Etude du comportement tribologique du graphite sous gaz inertes

Francis Robert

▶ **To cite this version:**

Francis Robert. Etude du comportement tribologique du graphite sous gaz inertes. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993. Français. NNT : 1993INPL153N . tel-01752376

HAL Id: tel-01752376
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752376

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

1993 INPL 153 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
en vue d'obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
Spécialité : Mécanique et Energétique

par

Francis ROBERT
Ingénieur E.S.S.T.I.N.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Bibliothèques
BU INGÉNIEURS BRABOIS

Sujet:

ETUDE DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DU GRAPHITE SOUS GAZ INERTES

Soutenue publiquement le 17 Décembre 1993,
devant la Commission d'Examen.

D 136 039442 0

Président : - J. FRENE Professeur

Rapporteurs: - T. MATHIA Directeur de Recherches
- D. GUERARD Directeur de Recherches

Examinateurs: - D. BILLEREY Professeur
- D. PAULMIER Professeur
- H. ZAIDI Maître de Conférences

AVANT-PROPOS

Le présent mémoire est la synthèse du travail de recherche que j'ai effectué au sein du Laboratoire d'Etudes et Recherches en Mécanique et Energétique des Surfaces à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur Daniel PAULMIER et en collaboration avec Monsieur Hamid ZAÏDI, Maître de Conférences à l'Université de Nancy II.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur le Professeur PAULMIER, pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés, ainsi que pour le soutien tant scientifique que matériel qu'il m'a apporté tout au long de ma recherche.

Que Monsieur Jean FRENE, Professeur à l'Université de Poitiers, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les tâches importantes qu'il assume en acceptant d'examiner ce travail et de présider ce jury.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Tadeuz MATHIA, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour les remarques judicieuses (et parfois douloureuses) qu'il m'a faites et pour avoir accepté d'honorer de sa présence ce jury.

Monsieur Daniel GUERARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S, dont j'ai parfois sollicité les judicieux conseils, a bien voulu examiner ce travail et participer à ce jury. Qu'il en soit cordialement remercié.

J'exprime ma sincère reconnaisse à Monsieur Dominique BILLEREY, Professeur à l'ENSEM, Délégué à la Direction Régionale de la Recherche et de la Technologie, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, ainsi qu'à son auteur et pour avoir accepté d'officier parmi les membres du jury.

Je remercie particulièrement Monsieur Hamid ZAÏDI, Maître de Conférences à l'I.U.T. d'Epinal, pour certaines idées originales, qu'il a pu me transmettre lors de nos nombreuses conversations, qui ont su affûter ma réflexion et m'ont permis de mener à bien ce travail.

Une bonne part de ma reconnaissance est adressée à Madame Josette LE CARDONNEL, Secrétaire du Laboratoire E.R.M.E.S., pour la gentillesse et la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard, ainsi que pour les confiseries qu'elle a toujours su mettre à notre disposition et qui ont été pour nous une source de réconfort moral.

Je remercie enfin tous les membres du Laboratoire, chercheurs et enseignants pour leur sincérité, leur amitié et la solidarité qu'ils m'ont apportées ainsi que pour l'ambiance agréable qu'ils ont fait régner autour de moi.

- SOMMAIRE -

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION GENERALE *5*

CHAPITRE I - GENERALITES SUR LES RESEAUX CARBONES.

I-1. Introduction. *10*

I-2. Les différentes structures. *11*

I-3. Les méthodes d'obtention des graphites de synthèse. *13*

I-4. Les propriétés physiques des graphites. *15*
I-4-1. Densité. *16*
I-4-2. Propriétés mécaniques. *16*
I-4-3. Propriétés thermiques. *17*
I-4-4. Propriétés électriques. *18*
I-4-5. Propriétés chimiques. *19*
I-4-6. Propriétés du graphite obtenu par pyrolyse d'hydrocarbones. *19*

I-5. Les différents centres d'intérêt - l'état actuel de la recherche. *20*

CHAPITRE II - ELEMENTS D'INTERPRETATION DE LA TRIBOLOGIE DU GRAPHITE.

II-1. Introduction. *23*

II-2. Physico-chimie des contacts mécaniques - Influence de l'environnement. *23*

II-3. Rappels élémentaires relatifs aux différents types de liaisons. *24*

II-4. Les propriétés du frottement appliquées au graphite. *27*

II-5. L'origine de la force de frottement du graphite. *28*

II-6. Le frottement d'autres matériaux lamellaires. *32*
II-6-1. Le bisulfure de molybdène. *32*
II-6-2. Le mica. *33*

II-7. Etude bibliographique sur la tribologie et l'usure des graphites. *34*
II-7-1. Mise en évidence des paramètres influençant la tribologie des graphites. *35*

II-7-2. Influence de la température et de l'environnement. 39
II-7-3. Interprétation de l'instabilité en frottement. 40
II-7-4. Etat de l'art - Remarques relatives à la bibliographie. 40

CHAPITRE III - DESCRIPTION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE.

III-1. Les échantillons. 43

III-2. Le dispositif expérimental. 42
III-2-1. Description et schémas du dispositif. 44
III-2-2. La mesure du coefficient de frottement - La précision des mesures. 44
III-2-3. La production de vide - le groupe de pompage. 47
III-2-4. L'introduction des gaz. 47
III-2-5. Le spectromètre de masse. 48
III-2-6. Le dispositif d'usinage sous vide. 48

III-3. Conditions de déroulement des expériences. 49

CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX EN FROTTEMENT ET USURE.

IV-1. Introduction. 51

IV-2. Essais de frottement sous vide. 52
IV-2-1. Le coefficient de frottement intrinsèque. 52
IV-2-2. Frottement contre un pion en inox et acier rapide. 54
IV-2-3. Frottement contre un pion en bronze. 55
IV-2-4. Remarques concernant l'usure. 56

IV-3. Essais de frottement sous environnement de gaz réactifs. 56
IV-3-1. Frottement en présence d'oxygène. 56
IV-3-2. Frottement en présence de vapeur d'eau. 59
IV-3-3. Conclusion relative à l'influence des gaz réactifs. 62

IV-4. Essais de frottement sous environnement de gaz inertes pur : hélium et argon. 62
IV-4-1. Influence de la pression. 65
IV-4-2. Evolution du frottement lors d'une phase de pompage. 68
IV-4-3. Essais en frottement de l'échantillon de Morganite MY3A. 69
IV-4-4. Analyse des gaz issus des réactions tribochimiques (MY3A). 71
IV-4-4-1. Déroulement de l'expérience. 71
IV-4-4-2. Conséquences d'un frottement sous argon. 71
IV-4-4-3. Conséquences d'un frottement sous hélium. 73
IV-4-5. Conclusion relative à l'action des gaz inertes. 74

IV-5. Comportement tribologique dans un mélange gaz inerte / oxygène. 74
IV-5-1. Influence des proportions du mélange - Caractère de superposition. 74
IV-5-2. Mise en évidence de la superposition des phénomènes. 76
IV-5-3. Conclusion relative aux mélanges gaz inerte / gaz réactif. 77

CHAPITRE V- ETUDE QUALITATIVE DES POUDRE D'USURE.

V-1. L'usure du graphite. 79
V-1-1. L'usure par fatigue. 79
V-1-2. L'usure abrasive. 79

V-2. Poudre d'usure obtenue sous faible charge normale. 79
V-2-1. Frottement sous vide. 80
V-2-2. Frottement sous gaz réactifs. 80
V-2-3. Frottement sous gaz inertes. 80
V-2-4. Influence de la charge normale. 81

V-3. Poudre d'usure obtenue sous forte charge normale. 81
V-3-1. Influence de l'environnement. 82
V-3-2. Réactivité des poudres d'usure - effet pyrophorique. 82
V-3-3. Mesure des temps de pompage. 83

CHAPITRE VI - DISCUSSION ET INTERPRETATION.

VI-1. Théorie de la passivation des liaisons pendantes. 86
VI-1-1. Frottement sous vide - Formation des liaisons pendantes. 86
VI-1-2. Comportement en présence de gaz réactifs - Passivation des liaisons pendantes. 88

VI-2. Comportement en présence de gaz inertes. 89
VI-2-1. Insuffisance de la théorie de la passivation. 89
VI-2-2. Hypothèse d'insertion des atomes de gaz inertes. 90
VI-2-2-1. Tenseur *contraintes-déformations* du graphite. 91
VI-2-2-2. Variation de la constante élastique C_{44} en fonction de la distance interplan. 93
VI-2-3. Modèle de Lennard-Jones appliqué au graphite. 94
VI-2-3-1. Identification de paramètre. 95
VI-2-3-2. Calcul de l'énergie de surface des plans graphitiques. 97
VI-2-3-3. Calcul de la distance r_1 correspondant au minimum de f. 97

VI-2-4. Modèle simplissime d'insertion d'atomes entre deux plans voisins de graphite. 97
VI-2-4-1. Modèle appliqué à l'argon. 98
VI-2-4-2. Modèle appliqué à l'hélium. 100

VI-3. Conclusion. 101

CONCLUSION. 104

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. 109

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS. 112

- INTRODUCTION GENERALE -

- INTRODUCTION GENERALE -

Le graphite est connu pour présenter de bonnes propriétés tribologiques sous air ambiant. La présence d'eau sous forme d'humidité suffit à maintenir un bas coefficient de frottement et un taux d'usure relativement faible. Cependant l'environnement humide, ou simplement la présence d'oxygène produit une oxydation plus ou moins importante qui peut dans certains cas altérer sérieusement les conditions de frottement et conduire à une usure prématurée des frotteurs.

Ce type de problème apparaît principalement dans le cas des collecteurs électriques que l'évolution de la technologie veut de plus en plus compacts et où le passage de courants électriques, dont l'intensité demandée est toujours plus importante, peut catalyser le phénomène d'oxydation et ses conséquences indésirables.

Le comportement tribologique du graphite est nettement influencé par la nature de l'environnement, et l'élimination de la vapeur d'eau dans le but de limiter l'oxydation a un effet néfaste sur les conditions de frottement.

Nous présentons dans ce mémoire les résultats en frottement de différents types de graphite sous environnement inerte d'hélium et d'argon. Il ressort principalement de notre étude que la présence de gaz inertes purs, sous des pressions voisines de l'atmosphère, peut conduire à un état superlubrifié du graphite avec un coefficient de frottement proche de 0,02.

Compte tenu de ces résultats, les gaz rares présentent un nouvel intérêt technologique pour le frottement des pièces en graphite. Leur caractère inerte empêche toute forme

d'oxydation des pièces frottantes sans altérer les conditions de frottement. L'intérêt est d'autant plus important que le comportement tribologique est bien meilleur que sous air ambiant (μ = 0,15 à 0,3) puisque le coefficient de frottement présente une valeur étonnamment faible de 0,02 à 0,05.

Ce travail de recherche présente, en plus de l'intérêt de dissocier le rôle des gaz actifs -qu'il serait préférable de qualifier de"réactifs" au sens chimique du terme - un intérêt physique lié à la présence d'un environnement inerte. Il s'agit en effet de rechercher l'origine du phénomène de lubrification du graphite qui s'opère dans ce cas sans passivation chimique de la surface.

La mise en évidence des mécanismes qui conduisent à la diminution du frottement permet d'apporter des éléments d'interprétation dans le cas du frottement du graphite en général, sous d'autres environnements.

L'étude expérimentale a été menée sur un tribomètre de type pion-disque classique placé dans une enceinte évacuée, ce qui permet de travailler sous des environnements spécifiques. Une partie de l'étude expérimentale concerne la production et l'analyse des poudres d'usures obtenues sous différents environnements.

Ce mémoire est la synthèse d'un travail de recherche qui a fait l'objet de trois publications dans des revues internationales (*Tribologia* et *Appl. Surf. Sci.*) et de neuf communications, dont six dans des congrès scientifiques internationaux. Leur liste figure à la fin de cet ouvrage, et les principaux articles et résumés figurent en annexe.

Le mémoire est structuré de façon logique et a conduit à une présentation articulée en six chapitres.

Les généralités relatives aux matériaux carbonés et leurs propriétés physiques sont exposées dans le premier chapitre.

Le second chapitre concerne les mécanismes qui interviennent dans le frottement du graphite ainsi que les paramètres qui l'influencent, dont notamment l'environnement gazeux. Nous exposons ensuite quelques notions sur la physicochimie des surfaces ainsi que les différentes liaisons qui peuvent exister au sein d'un contact mécanique qui nous permettent d'expliquer les variations d'énergie de surface du graphite. Nous considérons le frottement du graphite sous les deux composantes énergétiques que sont l'adhésion et la déformation. Le chapitre se termine par l'étude du frottement d'autres matériaux lamellaires comparé à celui du graphite, puis par une bibliographie relative au comportement tribologique du graphite.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour notre étude, ainsi que les différents types d'échantillon et le déroulement des expériences.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux en frottement que nous avons obtenus pour les trois types de graphite sous différents environnements gazeux. Nous traitons en premier lieu le frottement sous vide, qui permet d'accéder au coefficient de frottement intrinsèque de chaque échantillon. Puis nous présentons, à titre de rappel, des résultats obtenus dans le cas de frottement sous oxygène moléculaire et sous vapeur d'eau afin d'en dégager un comportement général sous environnement réactif. Ensuite nous abordons le frottement sous gaz rares. Cette partie débute par l'analyse au spectromètre de masses de la composition des deux gaz utilisés, puis sont présentés les résultats en frottement des trois types d'échantillon sous des pressions d'hélium et d'argon variables. Nous terminons cette partie par une analyse des spectres de masses des gaz issus des réactions tribochimiques et émis sous vide à l'issue d'un frottement sous argon et hélium. La fin de ce chapitre met en évidence l'indépendance des effets lubrifiants propres aux gaz réactifs et propres aux gaz inertes, par l'étude du frottement sous différents mélanges argon / oxygène.

Le cinquième chapitre concerne quelques remarques qualitatives sur l'aspect et les propriétés énergétiques des poudres d'usure qui ont été obtenues sous différents environnements. Nous présentons les deux formes d'usure que l'on rencontre dans le frottement du graphite : l'usure abrasive et l'usure par fatigue. Nous mettons en évidence la haute réactivité des poudres d'usure de graphite produites sous environnement inerte et en particulier leurs propriétés pyrophoriques.

Dans le sixième chapitre, nous présentons une interprétation des résultats expérimentaux et une discussion concernant les effets mécaniques des gaz inertes à la température ambiante sur les monocristaux de graphite, et notamment les possibilités d'insertion de tels atomes entre les plans graphitiques, ainsi qu'aux joints de cristallites. Nous présentons les résultats obtenus dans une modélisation d'insertion simpliste que nous appliquons à l'argon puis à l'hélium, et où nous comparons l'énergie disponible des atomes de gaz (énergie cinétique) au travail d'écartement des plans de graphite.

Ce travail s'achève par une conclusion dans laquelle nous rappelons les principaux résultats expérimentaux et les éléments d'interprétation issus de cette étude ainsi que son aspect novateur. Nous soulignons les différents intérêts technologiques et scientifiques liés au frottement sous environnement de gaz rares. Puis, après une synthèse des résultats déjà connus

et de ceux que nous apportons, nous présentons un histogramme des différents coefficients de frottement en fonction de l'environnement. Cette conclusion s'achève enfin par les perspectives de recherche relatives à l'emploi des gaz rares comme environnement tribologique du graphite, notamment l'étude de leur pouvoir lubrifiant aux grandes vitesses de glissement.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

- CHAPITRE I -

GENERALITES SUR LES RESEAUX CARBONES

CHAPITRE I - GENERALITES SUR LES RESEAUX CARBONES.

I - 1. Introduction.

Le carbone, extrait de la couche terrestre, existe essentiellement sous trois grandes formes allotropiques :

- Une forme amorphe, telle que l'anthracite,
- Deux formes cristallines, qui sont, le graphite lamellaire et le diamant.

De ces deux structures cristallines, le graphite est de loin la forme la plus répandue dans les conditions de température et de pression de la vie sur terre et sa structure lamellaire est l'élément de base de toutes les autres formes de carbones "noirs". Le diagramme thermodynamique représenté fig.I.1 [1] montre clairement que dans les conditions expérimentales accessibles au laboratoire, la structure graphite est stable, mais que l'on peut rencontrer la structure diamant sous forme métastable, c'est à dire qu'il subsiste dans ces conditions expérimentales après avoir été formé dans son strict domaine de stabilité.

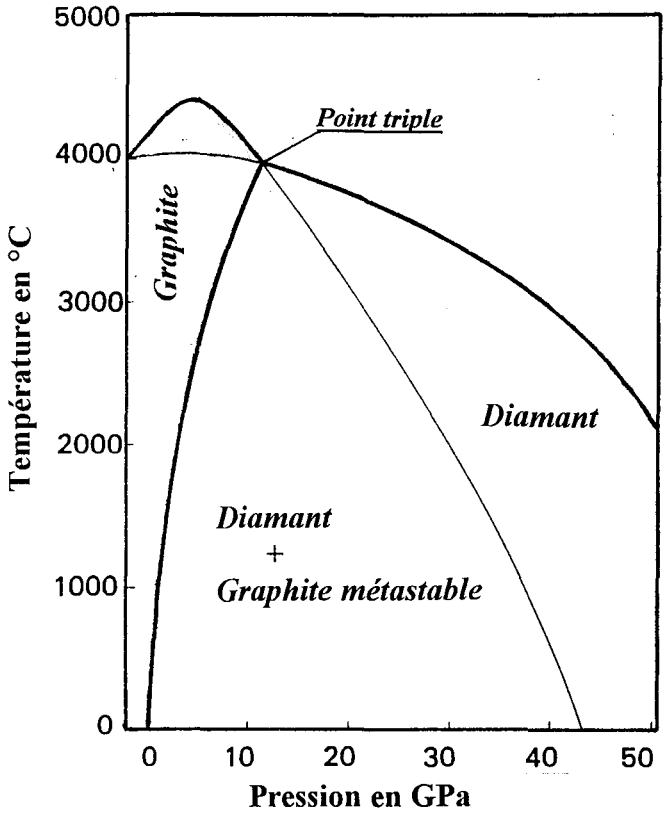


figure I.1 : Diagramme de stabilité du carbone.[1]

On réalise toutefois actuellement des structures de type diamant hors des conditions thermodynamiques d'équilibre par différents procédés qui apportent localement dans l'espace et ponctuellement dans le temps une énergie suffisante pour que la structure diamant puisse se développer.

I-2. Les différentes structures.

La structure cristalline du graphite correspond à l'hybridation sp^2 du carbone, dans laquelle chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes de carbone situés dans le même plan par des liaisons σ; la répétition de ce motif engendre un réseau hexagonal plan d'atomes de carbone, et le graphite est constitué d'un empilement de tels plans. Dans cette structure, les atomes de carbones ne mettent en commun qu'un électron avec chacun de leurs voisins ; les électrons π qui ne sont pas utilisés dans les liaisons, au nombre d'un par atome, forment un nuage électronique qui s'étend dans chaque plan et qui établit entre eux des liaisons faibles du type Van der Waals. [1]

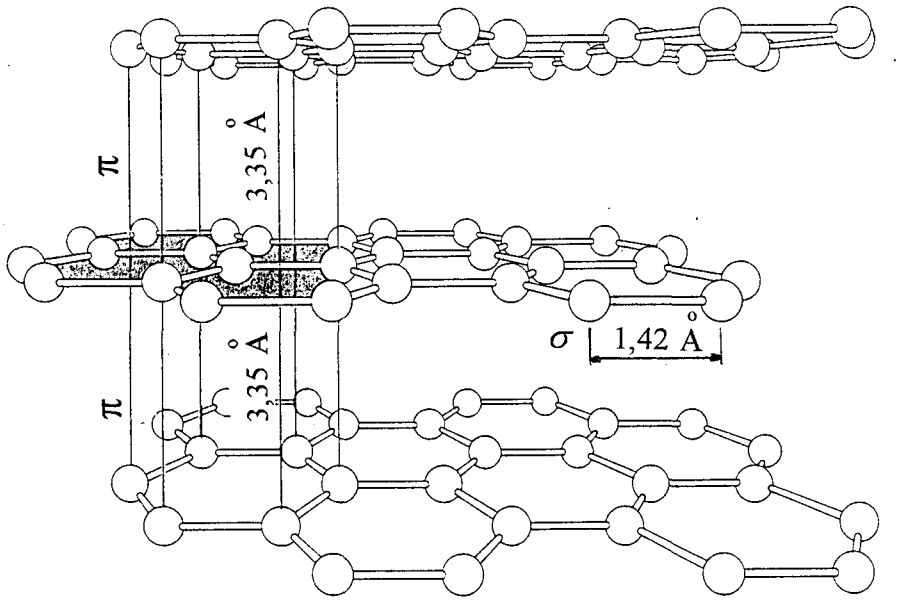


figure I.2 : Structure cristalline du graphite. [2]

La structure cristalline du diamant, quant à elle, correspond à l'hybridation sp^3, représentée par l'état du carbone dans la molécule de méthane CH_4 : dans cette molécule, le carbone est au centre d'un tétraèdre régulier et les liaisons que l'atome de carbone établit avec chacun des quatre atomes d'hydrogène ont pour axe des droites qui joignent le carbone central aux sommets du tétraèdre. Ces quatre liaisons σ, constituées par la mise en commun d'une paire d'électrons, sont symétriques autour de leur axe. C'est dans cette configuration que se

trouve le carbone dans le diamant, dans laquelle chaque atome de carbone est relié avec quatre congénères formant autour de lui un tétraèdre. La structure du diamant (fig. I.3) se ramène à un réseau de symétrie cubique très compact : le diamant est le matériau terrestre qui possède le plus d'atomes au centimètre cube. Ses propriétés remarquables sont principalement sa dureté, sa transparence dans une très large gamme de longueurs d'onde, ses propriétés d'isolant et de semi-conducteur au grand gap. C'est aussi le meilleur conducteur de la chaleur connu. Dans les conditions ambiantes, le diamant est dans un état métastable, correspondant à un minimum relatif d'énergie libre heureusement assez "encaissé".

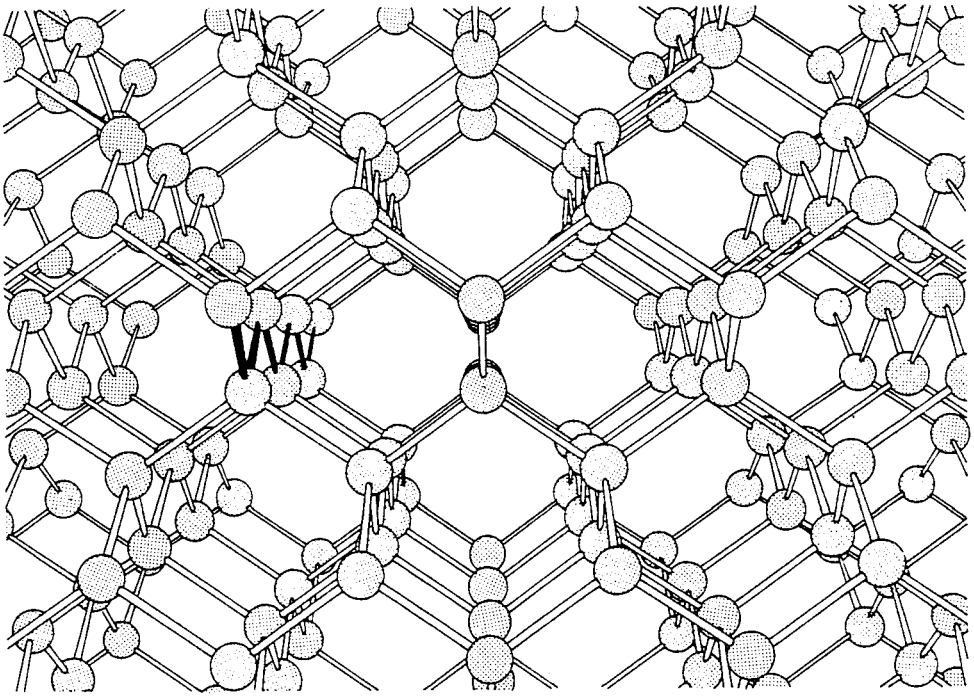


figure I.3 : Structure cristalline du diamant. [2]

Il a été récemment découvert cependant *une troisième forme allotropique du carbone*, qui est un des complexes moléculaires qui se forment dans les étoiles rouges géantes. Il s'agit d'une famille de complexes dont les structures cristallines sont constituées d'hexagones et de pentagones, rappelant la configuration d'un ballon de football, et dont le nombre d'atomes de carbone est très variable, avec comme limite inférieure de stabilité, le nombre 20. En 1985, Le chercheur anglais H. Kroto et le groupe de R. Smalley [4] au Texas parvinrent à reproduire en laboratoire cette forme de carbone et constatèrent que les structures contenant 60 atomes (fig. I.4) et 70 atomes étaient très stables. Kroto appela cette nouvelle forme allotropique "carbones fullerènes" au regard de la similitude qu'ils présentent avec les oeuvres de l'architecte R. Buckminster Fuller. Si le graphite est en pure hybridation sp^2 et le diamant sp^3, les fullerènes sont toujours en hybridation mixte du fait de la courbure de leur structure. En effet, si la

coordination sur les hexagones correspond à celle de l'hybridation sp^2 (120°), celle sur les pentagones est nettement sp^3 (108°). C'est le rapport entre le nombre des pentagones nécessaires à cette courbure, toujours douze, et le nombre d'hexagones qui régit les propriétés de chaque fullerène par rapport aux autres formes allotropiques. Les "petits fullerènes" (faible nombre d'atomes de carbone) tendront vers les propriétés du diamant, tandis que les "grands fullerènes" (grand nombre d'atomes de carbone) se rapprocheront du graphite en formant des "tubes graphitiques" pouvant atteindre 1μm de long et fermés par des demi-calottes de C60.[3]

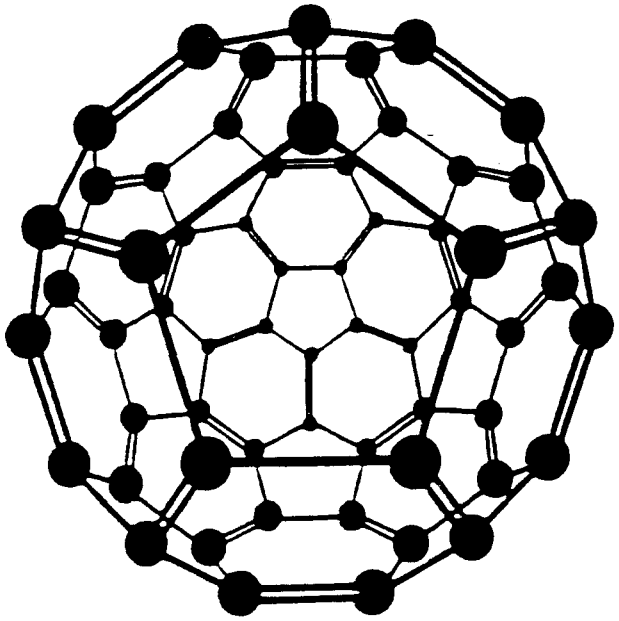


figure I.4 : Structure du fullerène C60.

I-3. Les méthode d'obtention des graphites de synthèse.

Bien que pouvant être extraits en des blocs de grande dimension, l'anthracite et les graphites lamellaires naturels sont peu employés en tant que matériau à cause de leurs faiblesses mécaniques dues à leurs défauts structuraux et de leurs propriétés variant d'un échantillon à un autre. Ceci est lié en général aux inclusions macroscopiques. Les produits finis solides de carbone et de graphite peuvent être obtenus de manière synthétique et produits dans un large éventail de formes et de dimensions et avec une plage de propriétés contrôlée. Pour la plupart, ces matériaux sont obtenus par des techniques similaires à celles employées pour la fabrication des céramiques plus conventionnelles. Les matériaux bruts sélectionnés sont classés par taille de grains et formés dans des moules. Néanmoins, du fait que le carbone ne fond que sous forte pression à une température avoisinant les 4000°C (voire le diagramme de stabilité), les procédés conventionnels de frittage ne sont pas applicables. Pour palier cette difficulté

technologique, il est donc nécessaire d'utiliser des liants qui donnent un carbone de bonne qualité après cuisson qui constitue un matériau de bonne technologie. Les matériaux de haute densité peuvent être élaborés sans l'utilisation de liants, par frittage à chaud, à des températures supérieures à 2000°C avec ou sans additifs. Un autre type de matériau peut être obtenu par mélange de graphite lamellaire et d'argile dans une proportion d'environ 20%. Les produits sont formés en mélange humide suivi d'un séchage et d'une cuisson comme dans la technique habituelle d'élaboration des céramiques. Les produits de carbone et graphite trouvent diverses applications liées à leur combinaison unique de propriétés. Parmi elles, on peut citer, une haute résistance à la compression qui croît avec la température, un faible module élastique, de hautes conductivités thermique et électrique, et un point de fusion très élevé permettant au matériau de supporter les très hautes températures. Ces produits ont aussi un bon pouvoir lubrifiant, une résistance à la soudure et au mouillage par certains métaux ainsi qu'une bonne usinabilité, ils sont non réactifs chimiquement. [5]

Tous les carbones solides, à l'exception du diamant, sont constitués d'un empilement de feuillets élémentaires carbonés bipériodiques à réseau hexagonal plan. Les longueurs des cristaux le long de chaque axe peuvent varier largement. Les cristaux sont rattachés ensemble par des liaisons faibles pour former des pseudo-cristaux ou des cristallites plus larges. La taille des cristallites peut varier de 1 à 100 nm. Ce sont les blocs élémentaires de construction du carbone et du graphite. Concernant la distinction de sens à apporter entre les deux termes "carbone" et "graphite", les définitions se rattachant à chacun d'eux divergent quelque peu. En effet, il est de coutume d'employer le terme générique "carbone" pour les matériaux contenant de petites cristallites tels que les noirs de charbon et les cokes. Quand les matériaux ont des cristaux dont la taille dépasse une valeur minimale (et arbitraire), on utilise le terme "graphite". Cependant, il est fréquent d'appeler "carbones non graphitiques", les matériaux carbonés dont la structure est caractérisée par un empilement désordonné de feuillets élémentaires, se justifiant par le fait qu'à la suite d'un traitement thermique qui aura des effets limites jusque vers 1600°C, le réseau de certains de ces carbones non graphitiques (carbone graphitable) se réorganise pour former du graphite. Il s'opère alors les phénomènes suivant : [6]

- disparition progressive de défauts d'empilement par rotation ou translation des feuillets bipériodiques, l'espacement moyen inter-feuillets passe ainsi de 0,3700 à 0,3354 nm, terme de l'évolution.

- croissance du diamètre moyen des feuillets plans qui s'accélère aux températures de traitement élevées (> 1600°C).

- disparition des défauts à l'intérieur des feuillets plans.

Ce traitement thermique de graphitisation (ou graphitation) a comme terme (au delà de 2500°C) le carbone graphitique ou graphite qui seul présente une périodicité tridimensionnelle, la maille élémentaire étant hexagonale. Nous appellerons, d'une manière générale, "graphites polycristallins", les échantillons de carbone dont les cristallites de graphite sont désorientées.

I-4. Les propriétés physiques des graphites.

Le graphite lamellaire et les formes associées du carbone sont dérivés de molécules dans lesquelles les atomes de carbone sont les sommets d'un hexagone. La distance entre ces atomes est de 1,42 Å, assurant une forte liaison. Les hexagones sont reliés entre eux formant des couches, et les cristaux sont alors composés de couches liées faiblement, distantes de 3,35 Å (fig. I.5). La nature de cette structure de cristal contribue fortement au propriétés spécifiques du graphite, c'est à dire à sa forte anisotropie qu'on peut résumer ainsi : le déplacement entre deux plans (d'électrons ou d'atomes) est aisé, tandis que la traversée d'un plan est difficile.

L'examen de la structure cristalline du carbone par diffraction de rayons X montre que, même dans les carbones dits "amorphes", la structure hexagonale est présente, mais dans ce cas, les plans hexagonaux comprennent un nombre très faible d'atomes et ne sont pas parallèles entre eux.

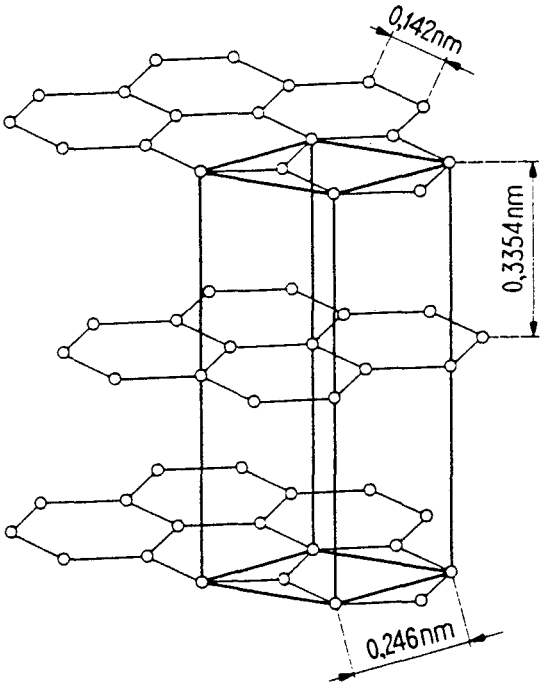


figure I.5 : Représentation du réseau cristallin bipériodique du graphite (*Techniques de l'ingénieur*) [6]

Au fur et à mesure que l'on élève la température de la masse carbonée les distorsions initiales disparaissent pour laisser la place à une structure de plus en plus ordonnée dans laquelle les plans deviennent parallèles et se regroupent en ensembles comportant plusieurs dizaines de plans s'étendant sur plusieurs dizaines à un millier d'atomes en surface. Cette réorganisation progressive de la structure est appelée graphitation.

Si les graphites naturels, comme ceux de Madagascar, présentent un taux de graphitation voisin de l'unité, il n'en est pas de même des graphites artificiels dont le degré de graphitation varie en fonction des matières premières utilisées et des températures de traitement. [7]

Un accroissement du degré de graphitation entraîne naturellement une augmentation de l'anisotropie du matériau.

I-4-1. Densité.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons quelques densités de graphite courant avec quelques densités de matériaux réfractaires [7]. La faible densité du graphite tient à la faible masse molaire du carbone (12.10^{-3} kg par mole).

Matériau	Densité
Graphite (cristal parfait)	2,26
Graphite pyrolytique	2,0 à 2,25
Graphite artificiel aggloméré	1,5 à 1,9
Carbone non graphité	1,3 à 1,8
Alumine frittée	3,0 à 3,5
Titane	4,5
Aciers réfractaires	7,8 à 8
Molybdène	10,2
Tungstène	19,3

I-4-2. Propriétés mécaniques.

La résistance mécanique du carbone est, quel que soit son degré de graphitation, fonction des liaisons entre les empilements cristallins. A la température ambiante, le graphite ne peut se déformer plastiquement, mais une élévation de la température a pour effet de relâcher les contraintes dans les défauts de structures jusqu'à la température de 2500°C où commence la déformation plastique et où la résistance décroît.

En raison de l'absence de déformation plastique, les mesures de résistance de traction pure sont difficiles à mettre en oeuvre et on leur préfère généralement, surtout dans des essais de routine, les mesures de résistance à la flexion qui sont beaucoup plus facilement reproductibles. En général, on admet que la limite de rupture à la traction est égale à 50 ou 60 % de cette valeur et que la limite de rupture à la compression est environ le double. Les valeurs usuelles de rupture à la flexion varient de 100 à 600 daN / cm^2 selon les qualités considérées.

La faible densité du graphite, liée à l'augmentation de résistance avec la température, lui permet de retrouver rapidement une supériorité comme matériau de structure en raison de sa grande résistance spécifique.

Notons également que le module d'élasticité (module d'Young E) du graphite est voisin de 900 daN / mm^2 soit 9 GPa.

I-4-3. Propriétés thermiques.

La conductibilité thermique globale du graphite varie de façon considérable selon son degré de graphitation et elle diminue lorsque la température augmente.

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs caractéristiques en comparaison avec celles d'autres matériaux. [7]

Conductivité thermique $W.cm^{-1}.°C^{-1}$	**Chaleur spécifique $Cal.g^{-1}$**	**Coefficient de dilatation moyen par °C**	**A température ambiante pour les matériaux**
1,24 à 1,68	0,18	$2 à 3.10^{-6}$	**Graphite**
0,041	0,20	$4 à 5.10^{-6}$	**Carbone (non graphité)**
3,83	0,1	17.10^{-6}	**Cuivre**
0,75	0,11	12.10^{-6}	**Fer**
4,13	0,05	19.10^{-6}	**Argent**
0,0012	0,2	$1 à 2.10^{-6}$	**Brique réfractaire**
0,0084	0,2	$5 à 10.10^{-6}$	**Verre dur**
1,46	0,06	5.10^{-6}	**Molybdène**
1,46	0,03	$4,5.10^{-6}$	**Tungstène**
0,0026	0,195	15.10^{-6}	**Amiante**

La capacité calorifique du graphite augmente avec la température. Ceci s'explique par la rigidité des plans hexagonaux auxquels correspondent des fréquences de vibrations élevées qui ne sont excitées qu'aux hautes températures.

Le coefficient de dilatation est lié à l'anisotropie, donc dépend du degré de graphitation du produit. Il est essentiellement fonction de la dilatation selon les plans hexagonaux qui est beaucoup plus importante que celle dans la direction perpendiculaire.

Le faible coefficient de dilatation thermique du graphite explique qu'il possède une excellente résistance aux chocs thermiques. Il est à noter également que le graphite se sublime sans fondre aux pressions usuelles. La fusion n'est possible que dans des conditions actuellement hors du domaine industriel (3900°C, 100 daN / cm^2).

I-4-4. Propriétés électriques.

La conductibilité électrique du graphite est essentiellement celle d'un semi-conducteur dont l'énergie d'activation dépend principalement du niveau d'organisation cristallin. Il en résulte que les carbones peu organisés ont une résistivité élevée, alors que celle des graphites évolués est beaucoup plus basse dans la direction des plans. La conductibilité électrique est la propriété la plus affectée par l'anisotropie du graphite puisqu'elle varie d'un facteur 10^4 suivant que la direction du courant est parallèle ou perpendiculaire aux plans hexagonaux.

En moyenne pour un graphite polycristallin, la résistivité diminue lorsque la température augmente jusqu'au moment où elle reprend le comportement d'une résistivité de métal et augmente avec la température.

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs comparatives à température ambiante. [7]

Matériaux	**Résistivité** $\Omega \cdot m \times 10^{-8}$
Graphite polycristallin	800 à 1300
Carbone (non graphité)	5000 (indicatif)
Cuivre	1,75
Constantan	50
Argent	1,63
Fer	10
Molybdène	5,7
Tungstène	5,5

I-4-5. Propriétés chimiques.

A température ambiante, le carbone est un des éléments les plus inactifs, mais cette caractéristique est très rapidement modifiée par une élévation de température, et l'on peut considérer qu'à haute température, le carbone est un des éléments les plus actifs.

Toutefois, dans cet examen, il ne faut pas perdre de vue que les impuretés présentes dans un graphite naturel ou artificiel peuvent avoir un rôle catalytique important dans les réactions considérées et l'on peut généralement admettre que l'activité du graphite de haute pureté est plus faible que celle d'un graphite impur.

D'autre part, l'activité chimique du graphite artificiel est affectée de façon sensible par sa porosité qui lui confère une surface spécifique plus ou moins grande; on peut donc également dire que les graphites dense à faible porosité (faible surface spécifique) seront moins actifs.

En l'absence de catalyseurs, tels que le nickel ou le platine, il n'y a pas de réactions appréciables avec l'hydrogène en dessous de 1200°C.

L'oxygène est absorbé à température ordinaire, mais l'oxydation en présence d'air commence à 350 °C pour les carbones dits amorphes et vers 450°C pour les graphites. Cette dernière température est sensiblement plus élevée pour les graphites denses et purs.

La perte de poids par oxydation dans l'air calme à 800°C peut varier de 50 à 200 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$. selon le graphite considéré.

Notons toutefois que dans le cas d'un frottement, ces réactions peuvent être activée par l'énergie de frottement et les température élevées des micro-contacts.

I-4-6. Propriétés du graphite obtenu par pyrolyse d'hydrocarbures.

Le graphite dit "pyrolytique" se rapproche le plus du graphite idéal, car sa méthode de fabrication qui consiste en la mise en contact d'une phase gazeuse contenant un hydrocarbure avec une paroi portée à une température comprise entre 800 et 2500°C, ne fait pas intervenir de liant organique. Il s'agit d'un pseudo-cristal de graphite dont l'anisotropie est très marquée. [7]

Ses principales propriétés physiques apparaissent dans le tableau suivant :

Propriété	unités	sens des plans	sens perpendiculaire
Densité 2,255 à 2,226			
Conductivité thermique (ambiante)	$W.cm^{-1}.°C^{-1}$	20	0,07
Coef. vrai de dilatation à 525°C	$10^{-6}.°C^{-1}$	0,35 à 0,50	28,50 à 28,60
Résistivité électrique	$10^{-8}.\Omega \cdot m$	35 à 45	24 à 50 . 10^4
Module d'Young à la traction	$daN . cm^{-2}$	102.10^5	

I-5. Les différents centres d'intérêt - l'état actuel de la recherche.

Le carbone a suscité dans le domaine de la recherche scientifique un intérêt croissant. Il possède des comportements et des propriétés physiques très variés propres à chaque forme allotropique. Ces propriétés sont parfois opposées : le graphite est opaque et bon conducteur de l'électricité, tandis que le diamant est parfaitement transparent et isolant. Si le carbone a été longtemps une source première d'énergie, il a su entrer progressivement dans les champs d'applications industriels. Le graphite est toujours utilisé pour ses propriétés lubrifiantes et de bon conducteur de l'électricité dans les collecteurs de machines électriques. Le carbone entre dans la conception de matériaux de haute technicité comme les fibres de carbones aux propriétés mécaniques remarquables. Mais à l'heure actuelle, le carbone fait l'objet d'un engouement tout particulier généré par deux pôles de recherche en pleine effervescence. Le premier concerne les revêtements de type diamant et le second, la découverte encore récente des fullerènes dont les propriétés étonnent le monde de la recherche.

Depuis que les chimistes français Clouet et Guilton montrèrent, au début du 19ème siècle, que, bien que fascinant, le diamant n'était constitué que d'atomes de carbone, il naquit dans les esprits, l'idée de transformer le carbone ou le graphite en diamant. Pour ce faire, il fallait reproduire les conditions très sévères de température et de pression nécessaires à sa formation. Les premières techniques qui furent mises au point pour la fabrication du diamant consistaient à transformer directement du graphite en diamant en utilisant soit des ondes de choc, soit en mettant en oeuvre des niveaux de pression / température très élevés. Il s'agissait de reproduire les conditions de transformations naturelles. Plus récemment, les techniques du vide et des plasmas ont permis de recréer localement, à la surface d'un substrat, les conditions thermodynamiques d'existence du diamant. Ces méthodes de déposition des films de type diamant se sont multipliées et améliorées au fil des dix dernières années. Elles utilisent le principe de la déposition en phase vapeur chimique (CVD) obtenue par la dissociation des

molécules d'hydrocarbure. On compte à présent une dizaine de méthodes de déposition (filament chaud, laser, arcs, jets de plasma, micro-ondes, radiofréquences, systèmes magnétiques...), ainsi que quelques méthodes hybrides, qui permettent de revêtir de façon régulière et reproductible des substrats solides métalliques ou non (verre, céramique...), de formes complexes. Ces films offrent les propriétés de résistances mécaniques et thermiques du diamant et trouvent naturellement des champs d'application dans les domaines de la tribologie; un revêtement contenant un certain pourcentage de graphite, donc une proportion sp^2/sp^3 non nulle, permet d'ajouter à la dureté du diamant des propriétés lubrifiantes et de concevoir ainsi des organes de contact, de roulement et de glissement d'une longévité exceptionnelle (billes de roulement, coussinets, glissières...). Ces films intéressent également le secteur des outils de coupe, ainsi que le domaine chirurgical où l'inertie chimique du diamant est un facteur d'hygiène (revêtement des lames de bistouri, revêtement des portées de prothèses de fémur...). Ils s'intègrent enfin dans les domaines de l'électronique, des communications grâce à leurs excellentes propriétés optiques et d'isolants électriques ainsi que les possibilités de dopage qu'ils offrent. L'intérêt que portent les secteurs de pointe au revêtements diamant et amorphes laisse entrevoir un aboutissement rapide des techniques de déposition qui autorisera une production industrielle généralisée [1].

Depuis Kroto, une méthode découverte par Krätschmer, à Heidelberg et Huffman [8], en Arizona a permis de produire des fullerènes, de manière sélective (nombre d'atomes complexés) et en quantité appréciable (plusieurs grammes). Elle consiste à faire passer un courant électrique entre deux électrodes de carbone dans une atmosphère d'hélium, produisant alors une suie contenant quelques pour cent de fullerènes qui sont ensuite extraits par dissolution dans du benzène. Les différents fullerènes, obtenus par cette méthode, sont étudiés individuellement car leur propriétés sont directement liées au rapport sp^2/sp^3, donc au nombre d'atomes de la structure. Les fullerènes possèdent des propriétés électroniques étonnantes. Les français Rassat, Fabre et Bernier [3] de l'univesité de Montpellier ont obtenu, en un an, un grand nombre de résultats. Tout comme le graphite, qui peut être intercalé avec divers types d'atomes et de molécules, et présenter des propriétés supraconductrices, les formes stables C60 et C70 peuvent être dopées aux électrons au moyen d'alcalins en phase vapeur et présenter des températures de transition supra conductrice élevées (33 K dans le cas de Cs3C60). Les fullerènes font aussi l'objet d'études de stabilité mécanique et des expériences ont montré que ces réseaux pouvaient supporter des pressions hydrostatiques très importantes (200 kbar), tandis qu'ils sont très sensibles à des compressions non homogènes qui peuvent conduire à leur transformation en graphite, carbone amorphe et même diamant. Les résultats obtenus présagent que l'étude des fullerènes peut déboucher sur un champ inconnu, riche en physique fondamentale d'une part, et d'autre part en conséquences technologiques.

- CHAPITRE II -

ELEMENTS D'INTERPRETATION DE LA TRIBOLOGIE DES GRAPHITES

CHAPITRE II - ELEMENTS D'INTERPRETATION DE LA TRIBOLOGIE DU GRAPHITE.

II-1. Introduction.

Ce chapitre étudie les mécanismes qui interviennent dans le comportement tribologique du graphite et les paramètres qui l'influencent dont notamment l'environnement gazeux. Après quelques rappels sur la physico-chimie des contacts mécaniques et des différentes liaisons qui peuvent exister entre deux corps en contact, nous considérons le cas du graphite. Nous considérons les deux composantes énergétiques du frottement que sont l'adhésion et la déformation et nous évaluons qualitativement leur contribution respective dans le cas du graphite. Le chapitre poursuit par l'étude du frottement d'autres matériaux lamellaires comparé à celui du graphite. Enfin nous présentons une étude bibliographique relative au comportement tribologique du graphite.

II-2. Physico-chimie des contacts mécaniques - Influence de l'environnement.

Dans un contact de corps physiques, en plus de l'aspect mécanique, il faut prendre en compte les interactions moléculaires interfaciales ainsi que les forces de surface qui agissent. Puisque ces phénomènes dépendent de la nature physique et chimique des surfaces en contact, une description des caractéristiques de la surface est nécessaire. Du point de vue de la physique des solides, les surfaces des corps cristallins représentent une rupture brutale de la périodicité du réseau. Comparées aux propriétés au sein du solide cristallin, on constate les modifications suivantes [9]:

- Réorientation de la structure (cristalline et énergétique),
- Interaction surface / environnement (physisorption, chimisorption, oxydation ou formation de films),
- Changement des propriétés physiques.

De manière à décrire la composition des surfaces réelles, Schmaltz [10], dès 1936, faisait une distinction entre la *couche interne de la surface*, comprenant le coeur du matériau et la couche écrouie, et la *couche externe de la surface*, composée d'une couche de contaminants, des couches adsorbées et des couches d'oxydes [11]. A la différence des métaux dont les oxydes sont solides, ceux du carbone sont gazeux. Néanmoins il peut subsister à la surface du graphite des radicaux CO et CO_2 condensés. L'oxygène dans ce cas est physisorbée. La couche écrouie présente dans la couche interne de la surface des métaux peut exister aussi dans le cas

des graphites polycristallins pour lesquels, les cristallites peuvent subir des changement d'orientation sous les contraintes mécaniques d'un contact.

II-3. Rappels élémentaires relatifs aux différents types de liaisons.

Nous rappelons dans ce paragraphe les différents types de liaisons qui existent au sein d'un contact mécanique. L'analyse des différentes liaisons intervenant dans le frottement du graphite (forces de liaison à l'interface et forces de cohésion) nous permettra d'expliquer, dans le chapitre VI, les variations d'énergie de surface et certaines variations du coefficient de frottement.

Si l'on considère le contact de deux corps solides pressés l'un contre l'autre par une force normale $\vec{F}_N$, les surfaces ne seront en contact qu'en quelques micro-secteurs discrets dont la somme forme l'aire réelle de contact A_r. Dans la phase de formation du contact, en plus d'une déformation élastique, les aspérités subissent une déformation plastique. A cause de ces déformations, un contact intime entre les corps s'opère assez intensément pour que les forces moléculaires de surface puissent agir à travers l'interface. De ceci résultent des liaisons interfaciales et la génération de jonctions adhésives. Ainsi, les différents types de forces moléculaires peuvent agir à l'intérieur de l'interface de deux corps en contact conduisant à l'adhésion, et il devient alors nécessaire de considérer l'énergie de ces liaisons. [9]

Théoriquement, les forces d'interactions attractives entre deux solides en contact incluent, au moins en principe, tous les types d'interactions qui contribuent à la cohésion des solides, telle que métallique, covalente et ionique, les liaisons chimiques primaires (forces à court rayon d'action), ainsi que les liaisons de Van der Waals (forces à long rayon d'action).

- liaison ionique : elle correspond à l'établissement d'une liaison par transfert complet d'un ou plusieurs électrons; ce transfert implique la création de charges et la cohésion du système se fait par attraction purement électrostatique.
- liaison covalente : elle s'explique par la mise en commun d'une paire d'électrons, associée à l'échange, par les deux protagonistes de la liaison, des électrons qu'ils mettent en commun. Ce dernier processus est énergétiquement plus solide que le premier et les liaisons atomiques plus stables que les liaisons ioniques.
- liaison métallique : propre aux métaux, elle n'est qu'une forme un peu particulière de la liaison covalente : la mise en commun d'électrons qui étaient limitée aux deux protagonistes dans la liaison covalente simple,

s'étend ici à une multitude de noyaux en éliminant le caractère dirigé de la liaison covalente de base.

Par exemple, deux pièces d'or parfaitement propres, placées en contact formeront des liaisons métalliques par dessus les régions de contact atomique et l'interface aura la force de l'or massif. Toutes celles-ci sont assez exclusivement des forces à court rayon d'action.

A coté de ces trois types d'association dont l'énergie de liaison est relativement importante, il faut encore considérer un dernier type de liaison basée sur l'interaction de dipôles et que l'on appelle liaison de Van der Waals : Toute molécule se comporte, en effet comme un petit aimant et peut ainsi s'associer à une autre particule. Ces forces de Van der Waals, à plus long rayon d'action, agissent dans le phénomène d'adhésion entre des matériaux de type lamellaire et entre les solides polymères. (figure II.4)

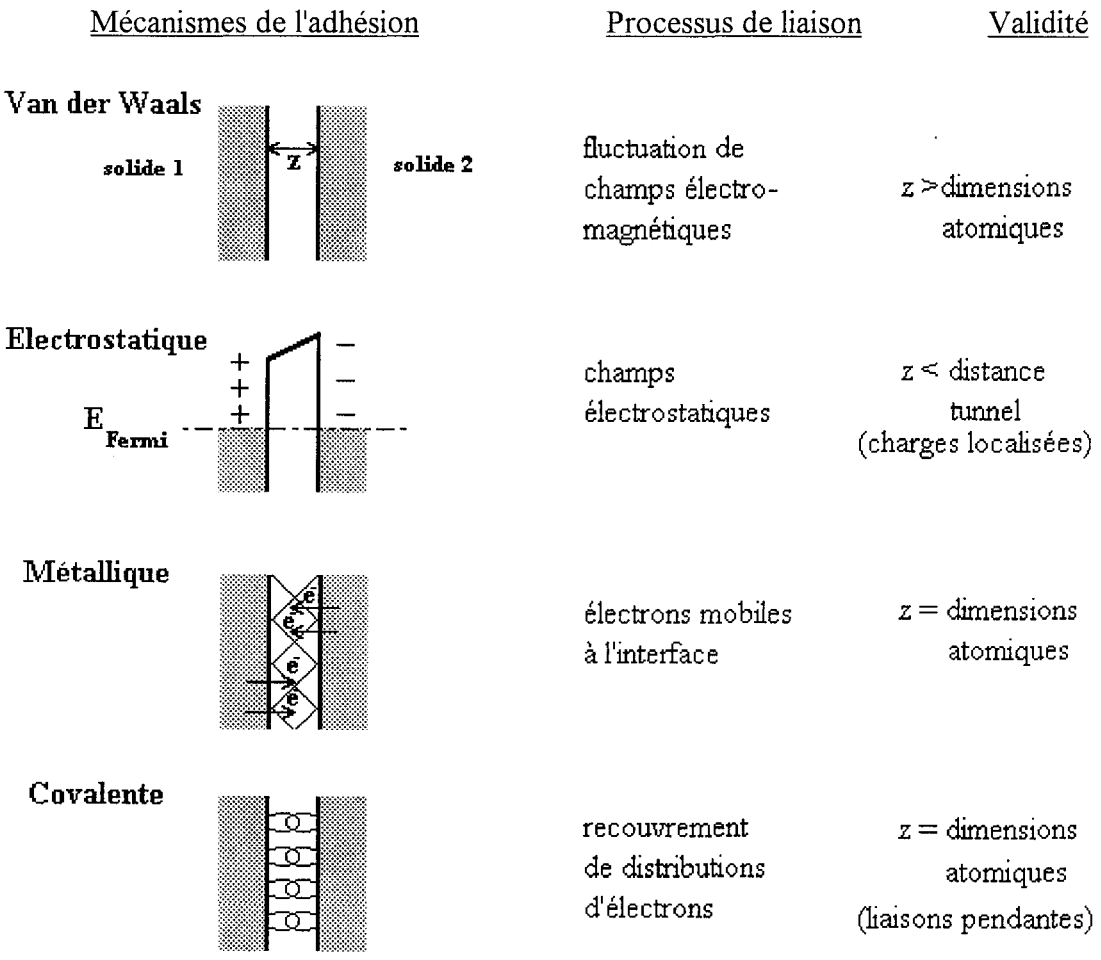


figure II.4 : Les différents types de liaison qui forment l'adhésion. [9]

Si deux solides sont maintenus ensemble, ils vont subir d'abord, des forces attractives dues aux interactions de Van der Waals. Ces forces découlent des distributions de charge fluctuante dans les atomes ou les molécules des deux corps. Il peut s'agir de l'interaction de deux dipôles permanents appartenant chacun à deux molécules voisines subissant alors une attraction mutuelle (interaction de Keesom) ou de l'attraction entre un dipôle permanent et le dipôle induit par le premier dans une molécule voisine (interaction de Debye). Il existe aussi une troisième forme d'interaction concernant les gaz atomiques (gaz rares) qui n'ont aucun moment dipolaire permanent. London en 1930 [12], en se basant sur la structure électronique des atomes, introduisit cette troisième forme de l'énergie d'interaction de Van der Waals, l'énergie de London ou énergie de dispersion qui s'ajoute à l'énergie d'orientation de Keesom et à l'énergie induite de Debye. On peut se faire une image de ce troisième type d'interaction. Si nous pouvions saisir la structure instantanée d'une molécule ou d'un atome qui n'a pas de polarisation permanente, nous trouverions des arrangements des noyaux et des électrons tels que l'ensemble présente, pendant un laps de temps très court, un moment dipolaire. Ceci est, par exemple, le cas pour un atome dont la distribution des charges présente une symétrie sphérique, comme les gaz rares. L'existence d'un dipôle temporaire ou instantané aura pour effet d'induire temporairement un autre dipôle dans les molécules ou les atomes voisins. En première approximation, pour un corps solide, on peut accepter que la force de Van der Waals entre chaque paire d'atomes ou molécules est extensive, de telle manière que la force totale pourrait être calculée par sommation de toutes les paires d'atomes ou de molécules des corps en contact.

Ces résultats conduisent à une importante généralisation : compte tenu du fait que les forces de Van der Waals agissent entre n'importe quel type d'atomes ou de molécules, on peut supposer que ces forces de Van der Waals s'exercent entre tous les matériaux qui sont maintenus en contact, en dessous de quelques nanomètres. En dessous d'1nm, aux dimensions atomiques, les forces de surface de différents types interviennent, dépendant de la nature des matériaux mis en jeu.

Les liaisons intervenant dans le graphite, qui est un matériau de type lamellaire et donc fortement anisotrope, sont de deux types. A l'intérieur des plans, les atomes sont fortement maintenus ensemble par des liaisons de covalente de type σ, tandis que les plans sont plus faiblement liés par des forces résiduelles de type Van der Waals provenant du nuage d'électrons délocalisés.

II-4. Les propriétés du frottement appliquées au graphite.

Dans le cas où, dans un contact sec, la force tangentielle excède la valeur limite du frottement "statique", le glissement des deux composants apparaît. Certaines règles macroscopiques ont été observées expérimentalement.[9]

a) La force de frottement $\vec{F}_T$ est toujours opposée à la direction du mouvement.

b) La force de frottement $\|\vec{F}_T\|$ est proportionnelle à la force normale $\|\vec{F}_N\|$

on définit alors le coefficient de frottement par la relation : $\mu = \frac{\|\vec{F}_T\|}{\|\vec{F}_N\|}$.

c) Cette force de frottement est indépendante de l'aire géométrique apparente de contact, à condition que celle-ci ne soit pas inférieure à la surface réelle théorique.

Ces règles sont connues sous le nom de "Lois d'Amontons-Coulomb" [13-14] d'un frottement glissant sec. Elles ont depuis longtemps été utilisées comme règles de base dans les applications d'ingénierie.

En plus de ces trois lois , il en est une quatrième, assez communément admise qui s'exprime de la manière suivante [11]:

d) la force de frottement est indépendante de la vitesse de glissement v. Ceci implique que, la force requise pour imprimer le glissement est la même que celle nécessaire à entretenir le glissement à n'importe quelle vitesse.

Si ces lois reste assez valables pour le frottement de matériaux isotrope, il est important de leur apporter quelques corrections dans le cas du graphite. Les graphites artificiels sont de type polycristallin, c'est à dire qu'ils sont constitués de monocristaux de graphite disposés de façon désordonnée. Ces matériaux ne peuvent être considérés comme isotrope qu'à l'échelle macroscopique et dans le cas où l'orientation des cristallites est très aléatoire. Sous l'action des efforts de frottement et de la température au point de contact, la morphologie de leur surface peut varier de manière sensible.

La loi (a) est toujours vraie quels que soient les matériaux. La deuxième (b), se vérifie assez bien dans le cas du graphite, à condition toutefois que la variation de la charge normale n'affecte pas trop la température de contact qui joue un rôle important sur la morphologie de la surface et sur la désorption des gaz adsorbés.

La troisième loi (c) n'est valable qu'en dessous d'un charge normale critique. Elle devient fausse lorsque la contrainte normale dépasse la limite d'élasticité du matériau, c'est à dire, lorsque la surface réelle s'étend jusqu'à la surface apparente.

Quant à la quatrième loi (d), elle est parfois controversée, car si, pour des plages de vitesses relativement faibles (quelques cm / s), le frottement reste constant, il existe en général une ou plusieurs vitesses critiques qui induisent des transitions du coefficient de frottement. La vitesse de déplacement a d'une part des effets sur la température des points de contact et d'autre part peut faire entrer en compte des forces d'inertie qui modifient la géométrie du contact. Les micro contacts qui forment la faible surface réelle de contact sont soumis à des contraintes mécaniques très importantes qui entretiennent une forte température locale qui est d'autant plus élevée que les contraintes sont importantes, donc la vitesse élevée. Cette élévation de la température a des effets très marqués sur les propriétés physiques des deux frotteurs et donc sur la force de frottement. Dans le cas de matériaux rugueux, la vitesse diminuera l'effet néfaste des aspérités qui sont autant d'obstacles au déplacement, car lors du choc de deux aspérités, les frotteurs s'écarteront sous l'effet de l'inertie. De plus, aux grandes vitesses, il peut s'interposer un coussin d'air qui réduira le contact et diminuera le coefficient de frottement.

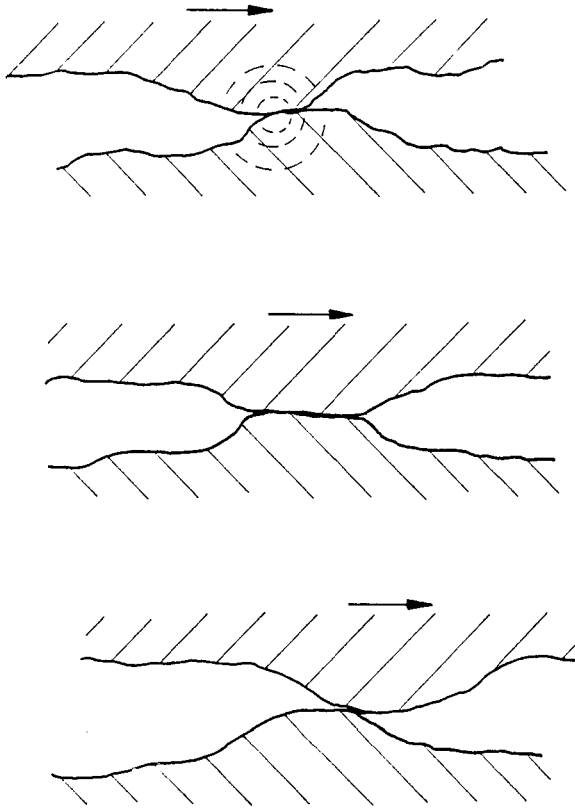
L'influence parallèle de la *charge normale* et de la *vitesse de glissement*, nous conduit à introduire la notion de *charge dynamique* qui s'exprime comme le produit des deux grandeurs précédentes et qui est un critère important appliqué au frottement du graphite.

II-5. L'origine de la force de frottement du graphite.

En conséquence des nombreux essais en frottement du graphite que nous avons effectués contre différents types de matériaux et notamment de métaux, nous pouvons faire la constatation suivante : Le coefficient de frottement du graphite dépend peu du matériau contre lequel il frotte, à condition que ce dernier soit suffisamment dur et que le frottement s'effectue dans des conditions de température qui n'affectent pas ses propriétés. La valeur du coefficient de frottement est donc essentiellement conditionnée par le graphite lui-même.

Cette remarque est vraie pour la plupart des métaux tels que les aciers. En revanche, elle ne l'est pas pour les métaux tendres comme le cuivre, l'aluminium, le bronze...qui sont labourés par les aspérités du graphite.

Nous pouvons considérer trois phases importantes qui font apparaître les différentes énergies fournies, dissipées et restituées entre les moments de formation et de séparation du contact. (fig. II.8). [9]



Phase I : Formation du contact
- déformation élastique,
- déformation plastique,

Phase II :
- création des jonctions adhésives.

Phase III : Séparation du contact
- cisaillement des jonctions,
- relaxation élastique.

figure II.8 : Représentation schématique des différentes phases d'un processus de frottement.

Pour résumer, nous pouvons considérer que, dans les différents stades de la formation et de la séparation d'un micro-contact, interviennent les principaux processus suivants :

- déformation élastique des aspérités,
- déformation plastique des aspérités,
- cisaillement des jonctions.

Les forces mises en jeu dans un contact sont d'une part, les forces de déformation des matériaux, donc des forces d'action mécanique et d'autre part des forces de liaisons qui s'établissent entre les différents constituants du contact et qui constituent l'adhésion.

Suivant les matériaux employés, une des deux composantes prédomine. Dans le cas d'un matériau dur comme le graphite, le travail des forces adhésives est prédominant par rapport à l'énergie perdue par déformation. Ces forces adhésives sont, soit des liaisons pendantes provenant de la rupture par abrasion de liaisons covalentes, soit des forces de Van der Waals issues des feuillets de graphite en surface. Nous comprenons déjà que la morphologie de la surface de glissement va avoir une influence marquante sur la composante adhésive du frottement.

Dans le réseau hexagonal du graphite, les atomes sont arrangés en série de plans ou feuillets parallèles qui sont relativement espacés (entre 3,35 et 3,40 Å), tandis que les atomes de carbone à l'intérieur des plans forment une matrice régulière hexagonale et la distance qui les sépare est de 1,42 Å. Cette distance C-C caractéristique est intermédiaire aux distances correspondant à une liaison C-C simple (1,54 Å) et une liaison C=C double (1,35 Å) et présente des analogies avec la liaison du benzène (1,40 Å). En revanche, la liaison entre les feuillets provenant des orbitales π est très faible. Suivant une estimation assez grossière, la liaison entre les atomes de carbone à l'intérieur de chaque feuillet individuel est d'environ 100 kcal / atome g, tandis que la force de liaison entre atomes de carbone dans deux feuillets voisins est seulement de quelques kcal / atome g. Ces deux valeurs permettent d'évaluer les énergies de surface, qui sont de quelques dixièmes de J / m^2 pour les feuillets et d'environ 5 J / m^2 pour les seuils (fig. II.8). Ce qui explique que le clivage s'opère toujours le long des plans.[15]

Dans ce cas de graphite polycristallin, où les grains sont totalement désorientés, il est logique de supposer que le mode de déformation principal consistera en une succession de clivages des feuillets dans les différents grains plutôt qu'en un véritable flux plastique.[9]

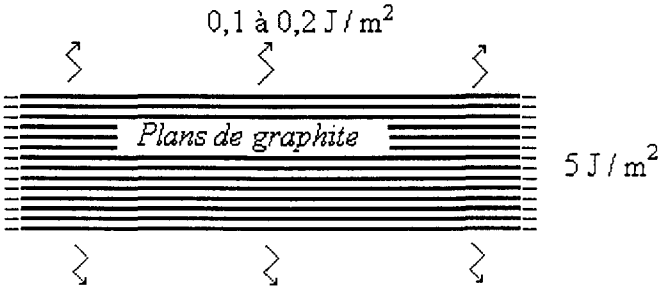


figure II.8 : énergies de surface du graphite.

Depuis les expériences menées notamment par Savage [16] dans les années 1950, il ressort que les propriétés lubrifiantes du graphite reposent sur deux phénomènes principaux étroitement liés, qui sont la passivation des liaisons pendantes et l'orientation des cristallites.

De nombreuses expériences ont été menées dans le but de caractériser le frottement des graphites. Il a été constaté que leurs propriétés tribologiques dépendent essentiellement de la nature chimique de l'environnement. Les propriétés lubrifiantes des graphites reposent comme nous venons de l'exposer sur la possibilité de clivage des feuillets les uns par rapport aux autres, cependant, lorsque les cristallites sont désorientées, il n'existe pas, au départ, de direction de glissement privilégiée (qui conduit au meilleur coefficient de frottement), pour l'échantillon. A priori, le frottement sera le même quelle que soit la direction du glissement. Dans de nombreux cas, on constate une certaine mobilité des cristallites en surface qui, sous l'effort de frottement, adoptent, pour certaines d'entre elles, une direction privilégiée. Ce phénomène d'orientation des cristallites parallèlement à la surface permet au graphite de présenter une surface de glissement de moindre énergie, d'un aspect lisse et brillant, qui conduira à une adhésion minimale avec l'autre frotteur et donc à un faible coefficient de frottement. Dans cette configuration, l'échantillon présente les mêmes propriétés tribologiques qu'un graphite dit "orienté", car les feuillets forment en surface une fine couche de graphite très orienté. L'angle que font les plans basaux avec la direction de glissement ne dépasse pas 5 degrés.(fig. II.9) [15].

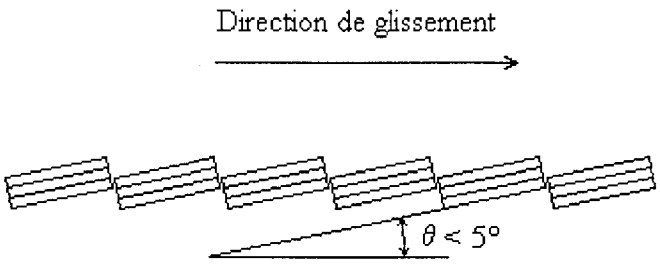


figure II.9 : schéma de l'orientation des cristallites de surface.

Les processus qui autorisent ce changement de structure superficielle ne sont pas, encore à l'heure actuelle, parfaitement déterminés. Nous savons, que lors d'un frottement sous vide ou sous faibles pressions de gaz actifs (faible taux de recouvrement), les cristallites d'un graphite désorienté restent figées et le coefficient de frottement prend des valeurs comprises entre 0,45 (valeur intrinsèque) et 0,6. Tandis qu'un glissement à l'air conduit à l'orientation des cristallites et à un faible coefficient de frottement de l'ordre de 0,15 à 0,3, fonction de l'humidité relative.

Le graphite polycristallin peut donc être considéré comme un matériau à structure variable, ce qui rend la modélisation de ses contacts difficile.

II-6. Le frottement d'autres matériaux lamellaires.

Les solides possédant une structure lamellaire, c'est à dire, dont le réseau cristallin est formé de couches superposées, sont connus depuis longtemps pour présenter de bonnes propriétés tribologiques. Dans cette catégorie, nous pouvons placer des corps non composés comme le graphite ainsi que des corps composés comme le mica, le bisulfure de molybdène, le nitrure de bore ou encore, l'iodure de cadmium. Ces substances sont assez différentes dans leur composition et dans le type des liaisons chimiques qu'elles utilisent, mais elles présentent toutes un point commun, elles possèdent une structure de type lamellaire. Cela signifie que leur structure cristalline est telle une superposition de feuillets dans le plan desquels, les atomes sont peu espacés et fortement liés. Ces feuillets sont, quant à eux, relativement distants et maintenus ensemble par des liaisons faibles. Ces matériaux présentent donc une très forte anisotropie mécanique, mais aussi électrique et thermique. Le pouvoir lubrifiant de ce type de structure repose, en partie, sur la possibilité d'un clivage des feuillets les uns parallèlement aux autres, autorisé par les faibles forces résiduelles qui les relient. De tels matériaux possèdent donc un faible coefficient de frottement lorsque le glissement s'effectue dans une direction parallèle aux feuillets, tandis que le frottement augmente quand la direction de glissement leur devient perpendiculaire.

II-6-1. Le bisulfure de molybdène.

Le bisulfure de molybdène se rapproche en bien des points du graphite. Il possède une structure lamellaire dans laquelle, les liaisons entre les atomes de molybdène et de soufre sont relativement courtes tandis que la séparation entre les couches d'atomes de soufre est relativement importante (fig. II.10). Les angles de la liaison S -- Mo -- S sont cohérents avec une structure covalente. Ceci a deux conséquences : Premièrement, la liaison entre les plans de soufre voisins est faible de sorte que le clivage s'opère facilement entre eux. Ces plans de clivage ont une faible énergie de surface, et Ballon et Ross [17] ont montré qu'ils sont hydrophobes. La deuxième conséquence est que la liaison dans les feuillets, contenant les mailles S -- Mo -- S, est forte. Les seuils du cristal ont une forte énergie de surface, et dans l'air, réagissent rapidement, essentiellement avec l'oxygène. Dans ces conditions, la composition des sites de bord ressemble à de l'oxyde de molybdène, qui est relativement stable.[15] (fig. II.10).

Malgré les points communs qu'il partage avec le graphite, le bisulfure de molybdène a des propriétés tribologiques différentes et même opposées. En effet, si le graphite présente un fort coefficient de frottement sous vide (μ = 0,45 à 0,6), le MoS_2, quant à lui, a un bon comportement tribologique avec un μ de 0,15 et ce jusqu'à la température de 800°C. Au delà

de cette valeur, le matériau se décompose, le soufre quitte le molybdène solide et est évacué par le dispositif de pompage. Le frottement augmente alors brutalement jusqu'à des valeurs proches de celles obtenues par le frottement des métaux. Au contraire, le graphite exfolié voit son coefficient de frottement diminuer au températures supérieures à 900°C.

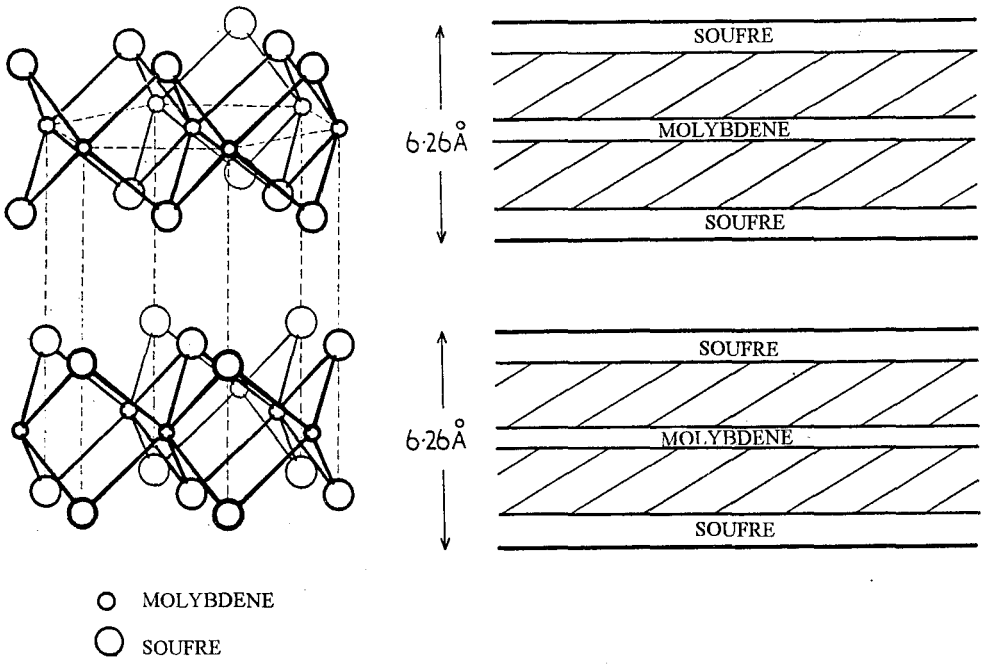


figure II.10 : Structure cristalline du bisulfure de molybdène.

De même, si la présence de vapeur d'eau (et d'autres vapeurs) conduit à une importante diminution du frottement du graphite (μ = 0,15), elle tend à augmenter celui du MoS_2. Pratiquement, la présence de vapeurs organiques ne réduit pas le frottement de ce matériau. L'explication donnée par Haltner et Oliver [18] est que la vapeur d'eau réagit essentiellement avec les atomes de soufre sur les sites de bord et crée du H_2S. En règle générale, la présence de gaz actifs diminue les propriétés lubrifiantes du bisulfure de molybdène.

II-6-2. Le mica.

Le mica est un matériau qui est connu depuis longtemps pour avoir un clivage très marqué. Les plans de clivage peuvent être considérés comme étant une matrice d'oxydes de silicium SiO_2 dans laquelle, sont emprisonnés des atomes ionisés de potassium. Quand le clivage s'opère, environ la moitié des atomes de potassium restent sur chacune des surfaces, laissant un nombre correspondant de trous dans la surface opposée (fig. II.11). L'énergie de

surface d'un plan de clivage est d'environ 4000 ergs / cm^2. Cette valeur est environ vingt fois plus élevée que celle des plans de clivage du graphite. Les surfaces de clivage du mica sont connues pour être très lisses ce qui signifie que les forces mises en jeu dans un contact seront essentiellement du type adhésif. [15].

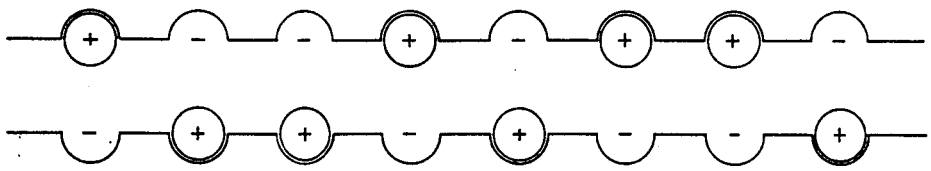


figure II.11 : répartition des ions potassium sur les faces de clivage du mica.

Lorsque deux surfaces de mica sont mises en contact sous une force normale, l'aire de contact augmente d'abord lentement puis plus rapidement quand interviennent les forces adhésives. Les micro-contacts sont à l'intersection de deux cylindres croisés qui peuvent se déformer sous la contrainte. L'aire de contact n'est pas proportionnelle à la charge et il a été remarqué que l'application d'une force tangentielle, diminue l'aire de contact jusqu'à une certaine valeur limite à partir de laquelle s'opère le glissement.

A cause de la haute énergie des surfaces de clivage, le mica présente un important coefficient de frottement qui dépend fortement de la charge normale. La force de frottement n'est pas proportionnelle à la charge. Aux très faibles charges, le coefficient est très élevé, puis diminue progressivement. L'exposition à l'atmosphère diminue, d'un facteur 10, le coefficient de frottement. Le talc a une composition et une structure qui se rapprochent de celles du mica, avec comme différence notoire qu'il ne contient pas d'ions potassium et que ses faces de clivage sont électriquement neutres. La liaison entre ces surfaces est donc exclusivement du type Van der Waals et le coefficient de frottement est faible $\mu = 0,1$.

II-7. Etude bibliographique sur la tribologie et l'usure des graphites.

La bibliographie relative à la tribologie et aux différentes propriétés des carbones (chimique, mécanique, thermique, électriques...) est très étendue. Cette production féconde d'articles est due en partie au fait que les nuances entre les composés graphitiques et non-graphitiques sont presque infinies. La texture de ces composés est caractérisée par le facteur "degré de graphitisation" qui demeure très subjectif. Toutefois, ces variations de texture n'affectent pas, de manière sensible, le comportement physique de ce type de matériau, à l'exception cependant des carbones très peu graphitiques.

C'est à partir des années quarante que l'étude des matériaux carbonés et la recherche d'interprétations de leur comportement en fonction de l'environnement ont principalement progressé. Cet évolution est apparue à la suite de problèmes techniques survenus pendant la seconde guerre mondiale, notamment dans les dynamos des avions militaires et qui ont remis en cause certaines idées reçues sur les propriétés lubrifiantes des graphites. Des études menées une dizaine d'années auparavant, il ressortait que le pouvoir lubrifiant du graphite était avant tout une propriété intrinsèque du cristal, résultant du caractère saturé ou de la faible cohésion de ses faces de clivage.

Suivant W. L. Bragg [19]: "*deux atomes voisins dans n'importe quel feuillet de graphite se tiennent plus rapprochés que deux atomes de carbone dans le diamant. Mais la grande distance entre les plans est naturellement associée à une grande faiblesse de leur attraction mutuelle. C'est seulement cette particularité qui fait du graphite un lubrifiant si parfait. Une couche peut glisser librement sur une autre.*" Cette conception a été légèrement modifiée par les travaux de Jenkins [20] et Holm [21]. En 1934, Jenkins montra par diffraction d'électrons que le polissage à l'air des surfaces de graphite produit une orientation des cristallites amenant le plan principal de clivage (001) dans une direction parallèle à la surface. Ceci, toutefois, ne contredit pas la conception de Bragg dans laquelle il précise que les couches glissent librement les unes sur les autres. Holm, plus tard, développa cette idée d'orientation des cristallites et attribua l'usure occasionnelle des surfaces de graphite à l'inclinaisons des cristaux qui, comme des lames, rasent les surfaces en contact. Il suggéra que les feuillets de graphite qui forment la surface de glissement sont liés à la base par un film d'eau très fin qui agit comme de la colle, et que si l'eau est éliminée par la présence d'air sec, les feuillets peuvent s'incliner de manière à produire une importante usure. Il ressort dans tout ce qui précède que le caractère supposé saturé des faces de graphite est considéré comme la base fondamentale de la lubrification. Mais lorsqu'il devint nécessaire d'expliquer pourquoi le graphite parfois ne présentait pas un faible coefficient de frottement, le phénomène d'orientation des cristallites, alors supposé essentiel au maintien d'un interface de faible cohésion, fut mis en avant. Il est apparu nécessaire de considérer les effets de l'environnement afin d'établir un nouveau concept sur la lubrification de ce type de matériau, à la différence du bisulfure de molybdène (Mo S_2) qui trouve son pouvoir lubrifiant dans sa structure cristalline hexagonale et présente ainsi un caractère autolubrifiant intrinsèque.

II-7-1. Mise en évidence des paramètres influençant la tribologie des graphites.

Les premiers travaux relatifs à l'influence des gaz sur le frottement et l'usure des matériaux carbonés concernent l'adsorption de films minces à la surface. Ces films trop minces pour être détectés par diffraction semblent pourtant jouer un rôle important sur la nature

glissante du graphite. Savage [22] reconnaît que lorsque ces films sont absents, lors d'un frottement sous vide par exemple, le graphite tend à gripper et se désintègre rapidement en une poudre noire dont le pouvoir d'adsorption est exceptionnel. Les propriétés de ces poussières d'usure fournissent des indications importantes concernant la nature du processus d'usure et du mécanisme de lubrification. Dans cet article, Savage conclue que les contaminants adsorbés en surface jouent un très grand rôle sur le frottement du graphite. En 1951, dans un article traitant de l'influence des films adsorbés sur la lubrification de graphite, Savage [23] constate également la haute réactivité des poudres d'usure qui possèdent une très grande surface spécifique évaluée entre 400 et 800 m^2/g. Savage évalue la surface d'adsorption de l'hydrogène sur du graphite en mesurant la diminution de pression de l'environnement et obtient des valeur supérieures à 10^4 cm^2 / g. Cette valeur représente environ 1 à 4 % de la surface spécifique totale. Afin d'étudier les processus d'adsorption, il considère trois principaux types d'atomes de carbone (fig. II.12).

(I) les atomes de bord qui résident à la frontière des hexagones et qui sont liés de manière covalente avec un seul autre atome de carbone,

(II) les atomes de bord qui sont liés de manière covalente avec deux autres atomes de carbone,

(III) les atomes des faces, ou ceux qui résident à l'intérieur du réseau hexagonal et qui possèdent trois liaisons covalentes.

Il trouve que le nombre d'atomes de type (I) et (II) représente guère plus de 0,01 % du nombre d'atomes de type (III).

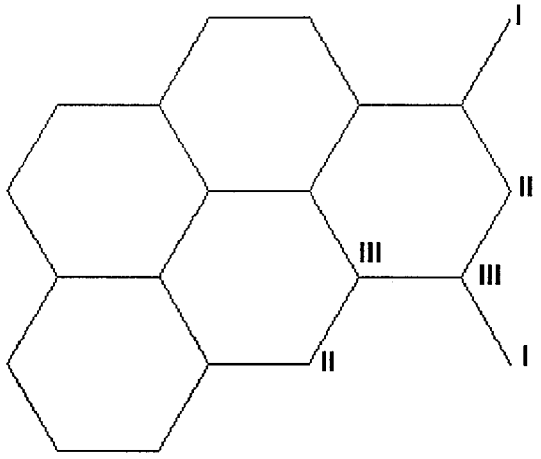


figure II.12 : les trois types d'atomes de carbone du réseau graphitique proposés par Savage.

En effectuant différentes mesures d'adsorption de gaz tels que l'hydrogène, la vapeur d'eau, l'oxygène, le méthane et les oxydes de carbone conduisent aux conclusions suivantes :

- les atomes d'hydrogène se fixent sur la totalité des sites de bord (I) et (II),

- les atomes d'oxygène se fixent en plus sur les atomes des faces (III) à raison d'un atome pour 4 atomes de carbone de surface.
- les atomes d'azote ne se fixent que sur les atomes de carbone les plus énergétiques (I).
- l'oxygène fixé facilite l'adsorption de la vapeur d'eau. La surface du graphite présente alors un caractère hydrophile, et les films de vapeur d'eau peuvent se physisorber le long des plans.
- l'hydrogène fixé gène l'adsorption de la vapeur d'eau. La surface du graphite présente dans ce cas un caractère hydrophobe.

Il présente les quantités adsorbées des différents gaz.

He, Ar :	non détectée.
N_2 :	0,18 cm^3 / g
CH_4 :	0,8 cm^3 / g
H_2 :	1,8 cm^3 / g
H_2O :	1,8 cm^3 / g
O_2 :	20,0 cm^3 / g

Dans le même article l'auteur constate qu'il peut exister une usure importante du graphite même quand les cristallites sont orientées, ainsi qu'une forte cohésion entre les couches. Il s'interroge alors sur la nature des forces s'exerçant entre les feuillets. "*Si ces forces sont à l'évidence bien plus faibles que celles qui existent à l'intérieur des plans, elles sont néanmoins plus fortes que de simples forces purement résiduelles (du type Van der Waals).*". Le russe Démidovitch et col. [24] publie en 1967 les résultats relatifs à l'interaction de la surface de fragments de graphite broyé sous vide avec l'oxygène et l'hydrogène ainsi que la vapeur d'eau. Il obtient des surfaces spécifiques pour les fragments utilisés de 200 à 300 m2 / g mesurées par la méthode B.E.T. mais il précise que cette valeur dépend de la finesse du broyage. Suite aux essais d'adsorption sur les particules d'usure, il constate qu'à la température de 300K, les atomes d'hydrogène sont fixés irréversiblement et que leur nombre par cm^2 de paroi prismatique est presque 13 fois inférieur au nombre d'atomes d'oxygène adsorbés dans les mêmes conditions. Le grand pouvoir de chimisorption de ces surfaces est du aux centres actifs constitués par les atomes de carbone dont les liaisons σ sont rompues (liaisons pendantes) et qui se trouvent sur la surface des parois prismatiques (sites de bord). Il ressort de ce travail que l'adsorption de l'hydrogène ne s'opère que sur les faces prismatiques des fragments, c'est à dire aux extrémités des feuillets (sites de bord) où les atomes de carbone possèdent des liaisons pendantes. Cependant il n'exclue pas le fait que les atomes d'oxygène surnuméraires puissent se fixer sur les plans. Parallèlement, des recherches magnétostatiques sur la chimisorption de NO

menées par Yu. A. Zarifyantz [25] ont montré que le nombre de sites possibles sur la surface hexagonale ne dépassait pas 5 % du nombre de centres d'adsorption, ce qui explique qu'il n'y a pas de radicaux libres sur les feuillets. Les atomes des gaz se fixent donc exclusivement sur les marches des plans hexagonaux.

L'étude du graphite a montré que le taux d'usure était intimement lié au coefficient de frottement et que l'étude conjointe des deux effets s'avérait nécessaire à la bonne compréhension et la caractérisation des propriétés lubrifiantes de ce matériau.

Il ressort de la majorité des articles que le facteur prépondérant, qui va diriger la valeur de la force de frottement, est la présence de vapeurs adsorbées, et notamment pour les usages les plus fréquents, la vapeur d'eau qui réside dans l'air sous forme d'humidité. Il existe une pression de vapeur d'eau critique pour laquelle le coefficient de frottement du graphite présente une transition de la valeur d'environ 0,15 vers 0,5. Cette pression limite de 3 mmHg, déterminée expérimentalement, est communément admise par les différents auteurs et permet d'expliquer les défauts de lubrification survenant sur les collecteurs des dynamo d'avions pour des hauteurs de vol dépassant 5000 m. La présence de vapeur d'eau dans l'air, sous forme d'humidité, est suffisante pour assurer la lubrification des graphites, pour une pression partielle supérieure à 3 torrs. Considérant que la pression totale de l'air humide (pression de vapeur + pression d'air sec) diminue de façon exponentielle en fonction de l'altitude, il existe une hauteur à partir de laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est trop faible (inférieure à 3 torrs) pour assurer la lubrification des pièces en graphite. Savage et Schaeffer [26] en 1956 mesurent la pression minimale de lubrification de l'eau et des différents contaminants et font apparaître que certaines substances agissent à des pressions très faibles de 0,25 μm Hg. Savage dès 1948 [22] avait publié certaines valeurs de ces pressions qui sont de 100 mmHg pour l'oxygène et d'environ 5 mmHg pour les vapeurs condensables comme l'ammoniac, l'acétone, le benzène et l'éthanol. Constatant que l'hydrogène moléculaire (mais aussi l'azote et le CO), même sous des pressions de 600 mmHg n'influençaient pas favorablement le coefficient de frottement ni l'usure, il s'intéressa aux aspects cinétiques des procédés de lubrification et notamment à la durée de vie des atomes adsorbés en surface. Il estima, par le calcul, une durée de vie moyenne des molécules d'eau sur le carbone de $0,7.10^{-6}$ s. Il montra expérimentalement que cette valeur était effectivement inférieure à 10^{-3} s. Il constata aussi que l'efficacité augmente quand le point d'évaporation est plus bas (facilité de condensation). Il ressort de cet article que le pouvoir lubrifiant est fonction de la durée de vie des espèces sur la piste de glissement. D'après Savage[26], l'hydrogène se fixe irréversiblement sur les atomes de seuil, mais que leur durée de vie sur les plans est tellement courte qu'il faudrait des pressions de plusieurs atmosphères (ou une température très basse du graphite) pour observer une diminution du coefficient de frottement.

II-7-2. Influence de la température et de l'environnement.

Rowe [27] et plus tard Lancaster et Pritchard [28-29] envisagent l'incidence de la température locale de contact sur les propriétés lubrifiantes du graphite. Quand la charge normale ou la vitesse de glissement (charge dynamique) augmente, l'énergie de frottement à dissiper aux micro-contacts, essentiellement sous forme de chaleur, s'amplifie et se traduit par une élévation de la température locale de contact. Cette élévation correspond souvent à une augmentation du frottement et de l'usure. Cette transition connue sous vide (Savage[30]), sous gaz inertes (Campbell et Kozak [31]) ou à haute altitude (Ramadanoff et Glass [32]) peut être provoquée aussi par une température trop importante au lieu de contact. L'explication la plus objective concernant la transition du frottement et de l'usure, à une température de contact critique est que la quantité de vapeur d'eau (ou autre) disponible dans l'environnement ne suffit pas à saturer les sites actifs. Lancaster conçoit donc que la pression critique dépend de la température locale de contact. La quantité d'eau physisorbée est contrôlée par sa pression de vapeur P relative à la pression de saturation P_0. Lancaster [33] trouve qu'à 170°C le rapport P/P0 = 0,0015 est 40 fois trop faible pour éviter l'abrasion sous vide. Les effets de l'environnement ont été d'abord étudiés par rapport au problèmes de la contrainte de haute température du graphite. Il est connu depuis longtemps que la limite élastique augmente avec la température (Malmstron [34]) et deux facteurs semblent être influents. Le premier est un effet direct de la température attribué de façons diverses, aux contraintes internes générées par la contraction anisotrope qui apparaît lors du refroidissement depuis la température de graphitisation, à l'occlusion de micro fissures, ou encore à l'augmentation de la plasticité qui réduit la concentration des contraintes aux pores et autres défauts. Le second facteur est un effet indirect de la température à travers l'environnement. Il a été remarqué par Rowe [27] et Diefendorf [35] que l'augmentation de la limite élastique du graphite aux hautes températures est maintenue en refroidissant sous vide jusqu'à la température ambiante, mais chute immédiatement dès l'admission d'air dont le constituant prépondérant est la vapeur d'eau contenue sous forme d'humidité. Diefendorf démontra expérimentalement que la diminution des forces de liaison par la vapeur d'eau ne concernait que la force entre les plans basaux, et Logsdail [36] suggère que l'adsorption de vapeur d'eau sur les plans basaux réduit leur énergie de surface et la force des liaisons de type Van der Waals qu'ils établissent entre eux. Rowe [27] suppose que la vapeur d'eau peut s'intercaler entre les plans basaux et réduire par la suite la liaison π. Bryant et col. en 1964 [37] ont démontré directement que l'énergie des liaisons interlamellaires est plus élevée sous vide qu'en présence de vapeur d'eau. Cependant, aucune variation du paramètre cristallin n'a jamais été observé au cours d'une adsorption d'eau ce qui ne confirme pas l'hypothèse précédente.

D'après Bowden et Tabor [15], le coefficient de frottement d'un graphite exfolié tend à diminuer avec la température. Cependant, dans le cas de certains frotteurs métalliques, tels que le tantale, l'acier ou le nickel, il existe une température de transition Tc (environ 1000°C) propre au matériau qui correspond à la formation de carbures à la surface du métal et qui s'accompagne d'une nette augmentation du frottement. A la température ambiante, le frottement dépend peu de la nature du frotteur. Sa diminution avec la température est du vraisemblablement à la mobilité croissante des cristallites. L'étude des structures des matériaux carbonés conduite par Oberlin [38] à montré que l'élévation de température conduit à une orientation des structures graphitiques désordonnées, et la transition d'un graphite polycristallin vers un graphite orienté. Cette transformation connue sous le nom de graphitisation (ou graphitation) possède plusieurs stades de transition correspondant à différentes plages de températures.

II-7-3. Interprétation de l'instabilité en frottement.

Lancaster [33] a constaté des larges fluctuations du coefficient de frottement et de l'usure lors d'expérience menées sous vide ou sous forte contrainte dynamique (forte charge ou grande vitesse). Il explique ce phénomène que nous avons aussi constaté (notamment avec l'emploi sous vide des électrographites) par la formation éventuelle d'un film constitué de débris d'usure qui restent en surface. Ils diminuent par leur présence l'adhésion entre les surfaces et conduisent à une diminution du frottement. Cependant ces fragments faiblement liés à la surface sont évacués assez rapidement et laissent apparaître à nouveau une surface fraîche active, provoquant alors la remontée du coefficient de frottement.

II-7-4. Etat de l'art - Remarques relatives à la bibliographie.

Les différents paramètres qui conditionnent le comportement tribologique des graphites sont à présent relativement bien maîtrisés. L'influence des gaz actifs et précisément des constituants de l'atmosphère a fait l'objet de nombreuses études. Récemment, le travail de recherche de H. Zaïdi [39] concernant l'influence de la vapeur d'eau sur le frottement, par une étude séparée des effets lubrifiants de l'oxygène et de l'hydrogène sous forme moléculaire ou dissociée a permis de mettre en évidence les caractères hydrophile et hydrophobe de la surface du graphite, déjà suggérée par Savage [23]. Actuellement, les travaux de recherche sur les graphites concernent principalement le comportement des contacts électriques glissants pour lesquels, les effets couplés de l'environnement et du passage d'un courant électrique sont encore mal expliqués.

Si la bibliographie met bien en évidence l'influence des gaz actifs sur les propriétés mécaniques du graphite ainsi que sur son comportement tribologique, elle ne traite pas de l'effet des gaz inertes. Les articles associant carbone et gaz rares ont pour objet l'adsorption de gaz tels que l'argon et le krypton aux basses températures à la surface du graphite et permettent néanmoins de conclure que la nature de ces gaz les empêche d'établir, à la température ambiante, toute forme de liaison avec les atomes d'un réseau cristallin comme celui du graphite. En effet, le caractère saturé des éléments de la colonne de droite du tableau de Mendeleiev n'autorise que des liaisons faibles du type Van der Waals, et seulement à des basses températures, dans des conditions telles que le ralentissement des électrons permette à chaque atome d'être considéré comme un dipôle temporaire. A la température ambiante, la distribution statistique moyenne des électrons autour du noyau est considérée comme parfaitement homogène, ce qui rend ces atomes chimiquement inertes. Cependant, si ces gaz ne peuvent être chimisorbés, ni même physisorbés à la surface du réseau graphitique, on peut toutefois envisager qu'ils aient une action mécanique en tant qu'élément matériel sur les cristallites de surface et par conséquent sur le comportement tribologique et l'usure du graphite. [40-42].

- CHAPITRE III -

DESCRIPTION
DE LA
PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III - DESCRIPTION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE.

L'étude expérimentale, que nous avons menée, a imposé certaines conditions auxquelles nous avons du répondre:

- la maîtrise de l'environnement gazeux (nature et pression).
- l'analyse des gaz.
- le contrôle de la vitesse de glissement.
- le contrôle de la charge normale.
- le choix d'échantillons aux propriétés différentes.

III - 1. Les échantillons.

Nous disposions pour nos essais de trois types de graphites, tous polycristallins :

- un graphite et un électrographite EG 42 fournis par la société "Le Carbone Lorraine".
- une *Morganite* MY 3A (imprégnée au cuivre) fournie par la société "Morgan"

Ces différents matériaux nous ont été délivrés sous forme de blocs parallélépipédiques de dimensions $5\,cm \times 15\,cm \times 15\,cm$ dans lesquels nous avons usiné des échantillons adaptés à notre dispositif expérimental.

Ces échantillons sont des disques de 60 mm de diamètre, épais de 10 mm, munis de trois trous ($\varnothing 6\,mm$) de fixation. (fig. III.1)

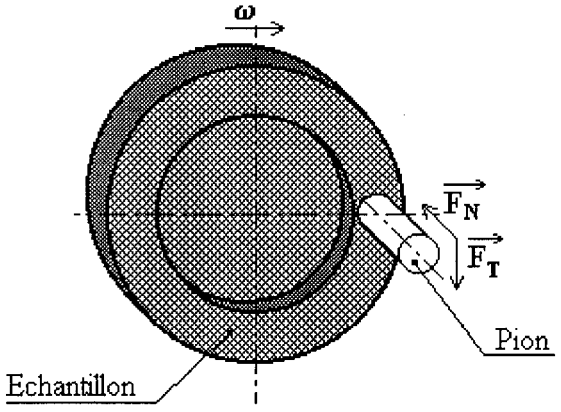


figure III.1 : Schéma de l'échantillon de graphite.

III-2. Le dispositif expérimental.

III-2-1. Description du dispositif.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un tribomètre du type pion-disque classique, placé dans une enceinte à vide. Un moteur-réducteur à courant continu disposé à l'extérieur de l'enceinte entraîne en rotation le disque échantillon en graphite par l'intermédiaire d'un passage magnétique assurant une transmission du mouvement sans fuite. Ce moteur comporte un variateur électronique permettant de couvrir une gamme de vitesses comprises entre 0 et 20 tr/mn. (fig. III.2 et III.3)

III-2-2. La mesure du coefficient de frottement - La précision des mesures.

Le coefficient de frottement est le rapport de la force tangentielle F_T (que l'on mesure) sur la force normale d'appui F_N (que l'on impose).

La force normale d'appui F_N est maintenue constante, en dépit des légères variations de position du pion, par un système de potence à laquelle est suspendue une masse connue de poids P. Un coefficient multiplicateur relie P à F_N qui tient compte de la différence de longueur des leviers de la potence.

La relation est la suivante : $F_N = 2{,}41 . P + C$

où C est un coefficient qui exprime le couple exercé par la potence seule par rapport à son axe de rotation; ladite potence n'étant pas en position d'équilibre. Compte tenu des faibles variations de position, on peut considérer une position moyenne qui conduit à la valeur de C (en terme de force normale d'appui) constante : $C = 3$ N

La mesure de la force tangentielle se fait par la déformation élastique d'une lame métallique, fixée à une extrémité à l'enceinte, l'autre extrémité supportant le pion et de part et d'autre de laquelle sont collées deux jauges de contraintes Vishay montées en demi-pont. l'une travaillant en compression, l'autre en extension. Le montage en demi-pont permet de s'affranchir de la dérive occasionnée par les variations de température. En effet, les jauges sont placées a proximité du pion dont la température varie avec les conditions du frottement. Elles sont reliées à un pont d'extensométrie dont les déviations, proportionnelles à la contrainte mesurée, sont transmises à un enregistreur graphique deux voies.

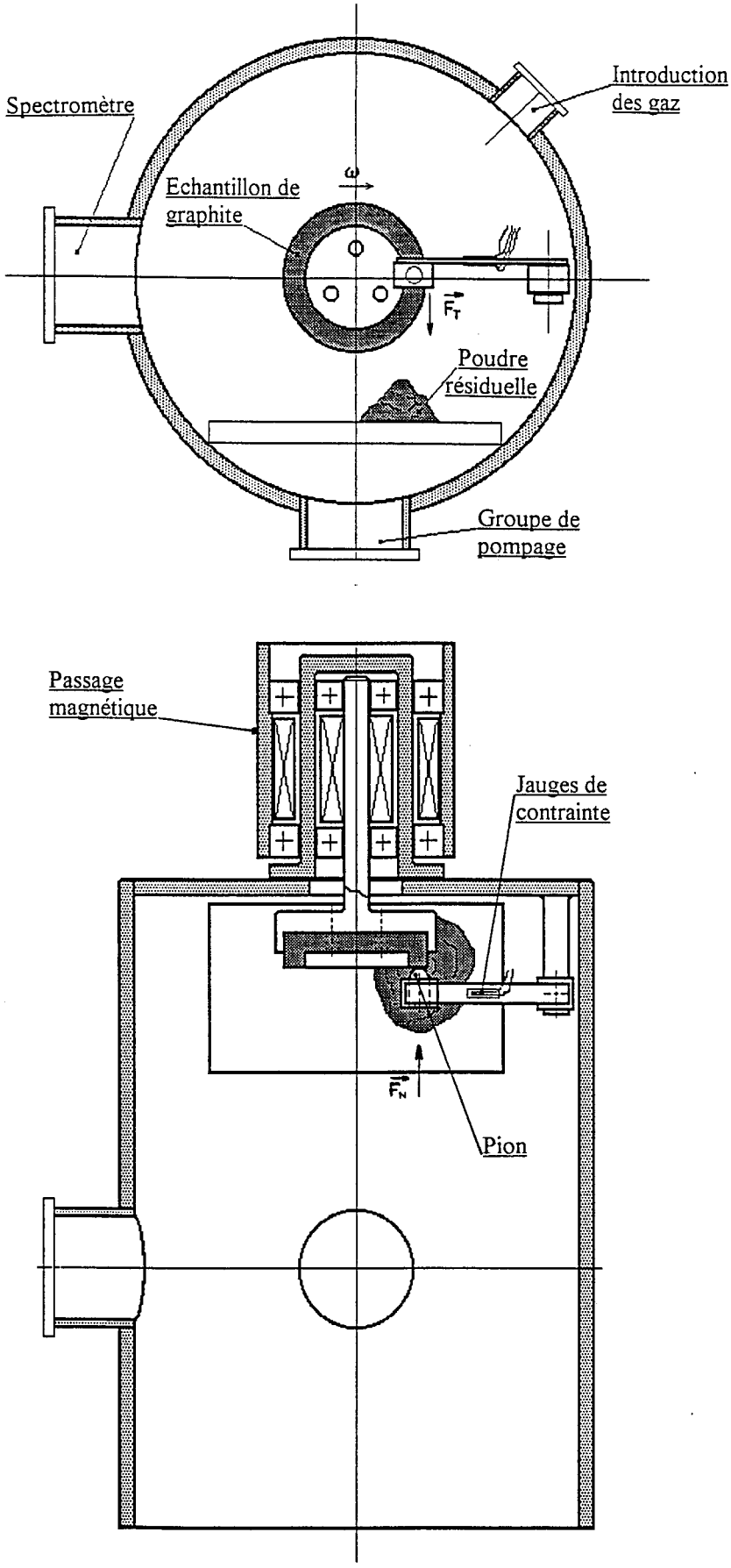
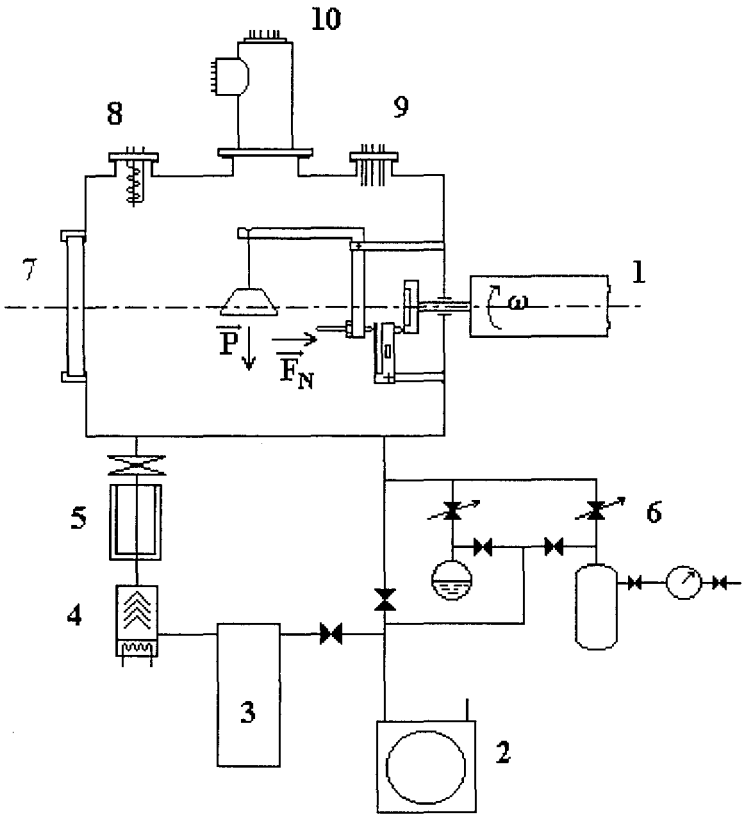


figure III.2 : schéma du dispositif expérimental.



1) Système d'entraînement du disque échantillon

moteur électrique + passage magnétique.

2) Pompe à palettes.

3) Ballon de prévide.

4) Pompe à diffusion.

5) Piège à azote liquide.

6) Dispositif d'introduction des gaz

7) Hublot d'observation.

8) Jauge à ionisation.

9) Passages électriques étanches (alimentation des jauges de contrainte)

10) Tête du spectromètre de masse.

figure III.3 : Schéma synoptique du dispositif expérimental.

Ce tribomètre, déjà éprouvé, est très satisfaisant et permet d'accéder au coefficient de frottement avec une précision de l'ordre de 2,5 %.

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta F_T}{F_T} + 2,41 \cdot \frac{\Delta P}{P}$$

Les courbes d'étalonnage de la force tangentielle indique une erreur de 2,5 % et l'erreur faite sur la masse suspendue à la potence est négligeable.

III-2-3. La production du vide - le groupe de pompage.

L'enceinte à vide et reliée à une pompe primaire à palettes permettant de descendre à 10^{-1} Pa. Le vide secondaire est obtenu par une pompe à diffusion de vapeur d'huile. Un by-pass permet de prévider l'enceinte sans arrêter la pompe à diffusion. Le vide atteint alors 10^{-4} Pa. Disposé au dessus de la pompe à diffusion, un piège à azote liquide évite la retro-diffusion d'huile et fixe les produits condensables.

Les mesures de pression sont effectuées par trois appareils adaptés aux différentes plages.

- de 2.10^5 Pa à $0,1.10^5$ Pa : Manomètre à membrane et aiguille.

- de $0,1.10^5$ Pa à 5.10^{-2} Pa : Jauge à thermocouple Pirani.

- de 10^{-1} Pa à 10^{-4} Pa : Jauge à ionisation du type *Bayard - Alpert*.

III-2-4. L'introduction des gaz.

Un dispositif différentiel à deux entrées permet l'introduction des différents gaz. Il comporte un ballon de prémélange qui peut être évacué dans les mêmes conditions que l'enceinte par le groupe de pompage primaire et secondaire. Les gaz utilisés ont les caractéristiques suivantes.

- Hélium : qualité C pur à 99,995 %
  impuretés [ppmv] :
  $H_2O < 3,\ O_2 < 2,\ CH_4 < 1,5.$
- Hélium : qualité C pur à 99,995 %
  impuretés [ppmv] :
  $H_2O < 3,\ O_2 < 3,\ C_nH_m < 1,5,\ N_2 < 50.$

Les proportions des gaz dans les mélanges binaires sont évaluées par la loi de Dalton en mesurant, d'abord la pression du premier gaz introduit (pression partielle), puis ensuite, la pression totale du mélange. Des vannes de fuite permettent d'introduire le mélange dans l'enceinte de façon très progressive (supposée quasi statique).

III-2-5. Le spectromètre de masse.

L'enceinte a été dotée courant 1992, d'un spectromètre de masse quadripolaire Balzers QMG 420. La tête de l'analyseur a nécessité la conception d'un montage permettant son adaptation sur l'enceinte. Ce matériel permet d'analyser les gaz résiduels à l'intérieur de l'enceinte ainsi que les gaz tribochimiques qui apparaissent à la surface de l'échantillon. Doté d'un dispositif de pompage différentiel (pompe à palettes et pompe turbo-moléculaire), il permet grâce à un tube capillaire d'analyser les gaz prélevés aux pressions voisines de l'atmosphère. Cependant l'utilisation de ce matériel en vue d'obtenir des résultats quantitatifs fiables n'est pas simple et nous considérons que les mesures que nous avons effectuées n'ont qu'un caractère qualitatif.

III-2-6. Le dispositif d'usinage sous vide.

Afin d'obtenir à l'issue des manipulations, des résultats comparables, ainsi que des évolutions reproductibles, il s'avère nécessaire de maîtriser les conditions initiales et notamment, d'offrir au niveau des échantillons, des conditions de frottement identiques d'une expérience à l'autre. Auparavant, les disques-échantillons étaient, à l'issue de chaque manipulation, sortis de l'enceinte, leur surface de frottement "régénérée" à la toile émeri, puis remontés pour la manipulation suivante. Il était alors difficile de considérer que chaque expérience débutait dans les mêmes conditions; il pouvait en effet apparaître d'un jour à l'autre des différences d'humidité contenue dans l'air et par conséquent une absorption plus ou moins importante d'eau dans l'échantillon, ainsi que des différences d'état de surface liées à l'application manuelle de la toile émeri. Nous avons réalisé un système permettant de produire, dans des conditions déterminées et reproductibles, une surface de frottement fraîche sous vide. L'appareillage disposé à l'intérieur de l'enceinte se compose d'un levier articulé à l'une de ses extrémités et muni d'un outil. Cet outil est manipulé de l'extérieur par l'autre extrémité du levier (fig. III.4), par l'intermédiaire d'un soufflet métallique autorisant des mouvements de faible amplitude sans fuite.

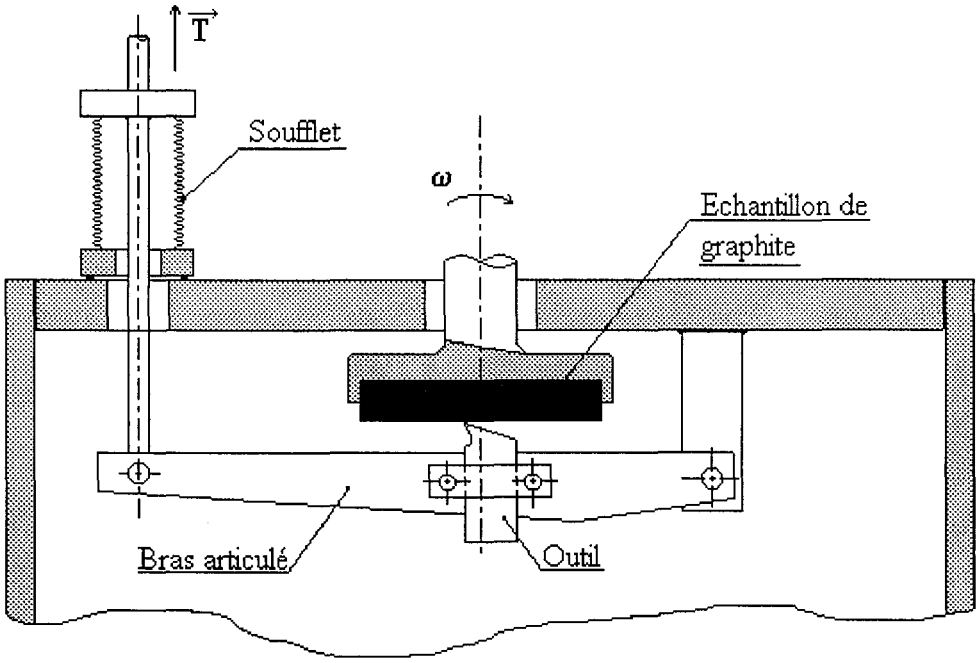


figure III.4 : Schéma du dispositif d'usinage.

Un système de vis et ressort disposé à l'extérieur permet de réguler la force d'application de l'outil. La poudre de carbone générée lors de l'usinage est récupérée en grande partie par un réceptacle placé dans l'enceinte à l'aplomb de l'outil. A présent, il n'est plus nécessaire d'ouvrir l'enceinte entre chaque expérience mais uniquement lors du remplacement des disques et des pions.

III-3. Conditions de déroulement des expériences.

La durée des expériences est comprise entre 5 et 48 heures (voire plus). Leur préparation est minutieuse afin de bien contrôler les conditions initiales.

Avant chaque expérience, l'enceinte est ouverte et nettoyée. L'échantillon et le pion sont disposés sur le tribomètre qui est alors étalonné. Après vérification des organes de mesure : jauges de contraintes, jauge Pirani et jauge à ionisation, l'enceinte est refermée et soumise à un pompage primaire. Les bouteilles des gaz choisis pour la manipulation sont raccordées à l'installation et, les canalisations de transfert sont évacuées sous vide primaire. Lorsque le vide atteint 10^{-4} Pa, l'échantillon est mis en rotation et l'opération d'usinage commence. La surface est observée par le hublot et lorsque son aspect devient uniforme et mât, l'outil est retiré et l'expérience peut commencer.

- CHAPITRE IV -

RESULTATS EXPERIMENTAUX
EN
FROTTEMENT ET USURE

CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX EN FROTTEMENT ET USURE.

IV-1. Introduction.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre sont relatifs à l'influence des gaz rares sur le frottement de différents types de graphite. La partie expérimentale de ce travail a duré trois années complètes. Elle a été conditionnée par la nature des manipulations qui, pour fournir des résultats significatifs, nécessitent la réalisation de conditions expérimentales précises qui se traduisent en particulier par des dégazages poussés conduisant à des temps de pompage de plusieurs heures. De plus, l'action en général très lente des gaz inertes sur les phénomènes que nous avons étudiés a conduit à des temps de mesure souvent supérieurs à la dizaine d'heures.

Les courbes, figurant dans ce chapitre, présentent des comportements physiques dont nous avons plusieurs fois vérifié la bonne reproductibilité.

L'étude tribologique des graphites et plus particulièrement de leur pouvoir lubrifiant en fonction de l'environnement gazeux a été discuté essentiellement dans le cas d'éléments réactifs adsorbés. Les nombreux résultats obtenus ont permis de mettre en avant la théorie de la passivation chimique des liaisons pendantes (donc présentant une forte réactivité) qui sont créées par abrasion lors du frottement, par rupture des liaisons σ. Ainsi, l'influence de la vapeur d'eau a été largement étudiée par l'équipe de D. Paulmier [39, 43-45], tout comme les effets des gaz actifs tels que l'oxygène moléculaire ainsi que l'oxygène atomique obtenu par dissociation sur un filament de platine porté à 1300 K, par effet Joule, et l'hydrogène atomique obtenu par dissociation sur un filament de tungstène porté à 2000 K.

La théorie de la passivation semblait relativement satisfaisante pour expliquer les variations du coefficient de frottement des graphites en fonction de l'environnement. Cependant, les expériences analogues que nous avons menées en présence de gaz inertes (hélium et argon), sous des pressions variables, provoquent, dans certains cas, une diminution importante du coefficient de frottement jusqu'à des valeurs étonnamment faibles proches de 0,02, pour des couples graphite / graphite et graphite / inox, qui ne peut être attribuée à aucun phénomène de passivation chimique.

Nous avons utilisé, pour notre étude, trois types de graphite polycristallin ayant des propriétés différentes. Un graphite et un électrographite EG42 tous deux non réactifs ainsi qu'une Morganite MY3A. Ces échantillons nous ont permis de mettre en évidence les différents comportements sous environnement de gaz rares ainsi que de vérifier les

comportements déjà connus sous environnement d'oxygène et de vapeur d'eau [39, 43-45]. Les échantillons issus du bloc de Morganite, plus sensible que les deux autres aux effets de l'environnement, nous ont, quant à eux, permis de vérifier les effets mécaniques des gaz inertes, et notamment de l'argon, sur les graphites en général et de mettre en avant l'hypothèse d'insertion d'atomes de gaz inertes entre les plans basaux de graphite. L'étude de la Morganite comprend notamment une analyse des gaz issus des réactions tribochimiques, à l'aide du spectromètre de masse, ainsi qu'une mesure des temps de pompage.

Les résultats expérimentaux qui suivent concernent *tout d'abord* le frottement sous vide. Ils mettent en évidence certaines instabilités des électrographites déjà constatées par Lancaster [33] et permettent d'évaluer le coefficient de frottement intrinsèque du graphite. *Ensuite* sont rapportés les résultats obtenus en présence de gaz actifs (vapeur d'eau et oxygène) montrant l'effet lubrifiant, à présent bien connu, de ces gaz sur les différents graphites utilisés. *Finalement*, nous présentons les résultats d'expériences menées sous différents environnements de gaz inertes (Hélium et Argon) purs ou mélangés dans différentes proportions à de l'oxygène.

IV-2. Essais de frottement sous vide.

Le frottement sous vide est primordial dans nos expériences, car il est le point de départ de chacune de nos mesures. Par ailleurs, l'allure du coefficient de frottement et celle de la poudre d'usure nous renseignent sur la réactivité et sur la résistance mécanique du matériau.

Les essais de frottement sous vide, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, comportent une phase d'usinage in-situ dont le rôle est de présenter au pion une surface fraîche, dans des conditions reproductibles. Cette phase d'usinage débute lorsque la pression à l'intérieur de l'enceinte atteint la valeur de 10^{-4} Pa, et se termine lorsque l'aspect de la piste de frottement, contrôlée visuellement à travers le hublot, est uniforme. Le coefficient de frottement est alors enregistré pendant plusieurs heures dans ces conditions. Le pion, appliqué depuis le début de l'expérience, permet de suivre l'évolution du frottement pendant la phase transitoire d'usinage. Les fragments produits par le travail de l'outil sont récupérés dans un réceptacle placé, dans l'enceinte, en dessous du disque.

IV-2-1. Le coefficient de frottement intrinsèque.

Le coefficient de frottement intrinsèque s'obtient en mesurant sous vide le frottement d'un couple dont les deux protagonistes, le pion et le disque, sont issus du même matériau. Nous avons menés deux expériences avec les couples EG42 / EG42 et Graphite / Graphite.

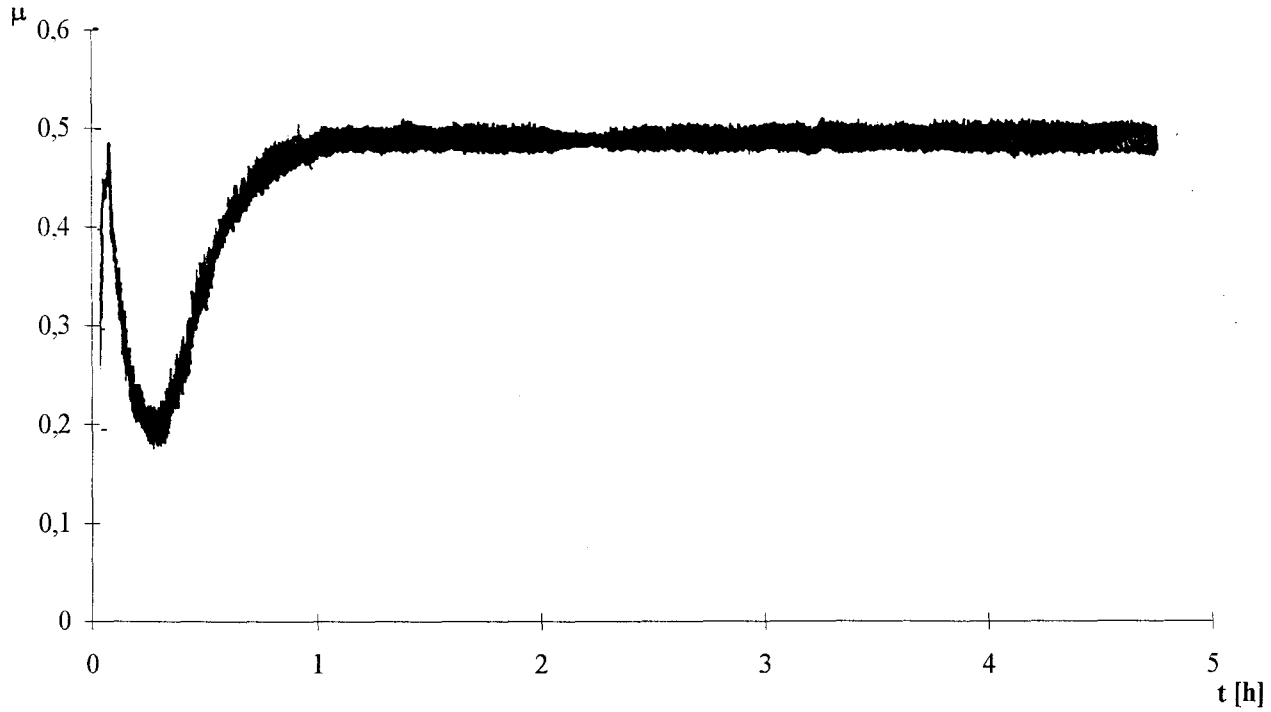


figure IV.1 : Coefficient de frottement intrinsèque du graphite sous un vide de 10^{-4} Pa.

F_N = 4N, V = 3 cm / s.

Ces graphites étant polycristallins, les échantillons peuvent être considérés comme isotropes dans l'état initial car les cristallites sont totalement désorientées.

Si l'échantillon de graphite présente une valeur du coefficient intrinsèque stable (figure IV.1), l'échantillon EG42 semble posséder deux valeurs limites de frottement sous vide, entre lesquelles, le coefficient intrinsèque oscille périodiquement. Lancaster [33] avait déjà remarqué ce phénomène dans les années 70 et donnait comme principale interprétation, l'orientation puis le détachement, sous l'effet d'une usure par fatigue, des feuillets de surface.

A l'issue de l'opération d'usinage, l'échantillon présente une phase transitoire de plusieurs heures pendant laquelle le coefficient de frottement varie de façon très aléatoire avant d'osciller périodiquement. Pour ce matériau, la période d'oscillation est de l'ordre de la demi-heure, tandis que celle de la révolution du disque est de 3 secondes (figure IV.2). Ce qui exclut donc tout artefact lié au défaut de planéité ou de centrage du disque. Cette période d'oscillation dépend principalement de la charge dynamique (*charge normale* × *vitesse de glissement*). L'augmentation de la charge normale ou/et de la vitesse de glissement conduit à une accroissement du taux d'usure, qui accélère le phénomène d'oscillation.

Nous avons testé la reproductibilité d'un tel comportement en reconduisant plusieurs fois l'expérience avec d'autres disques et d'autres pions issus du même bloc d'EG42 et nous avons

pu constater que l'instabilité réapparaissait systématiquement après la phase d'usinage et possédait la même période pour les mêmes conditions de travail.

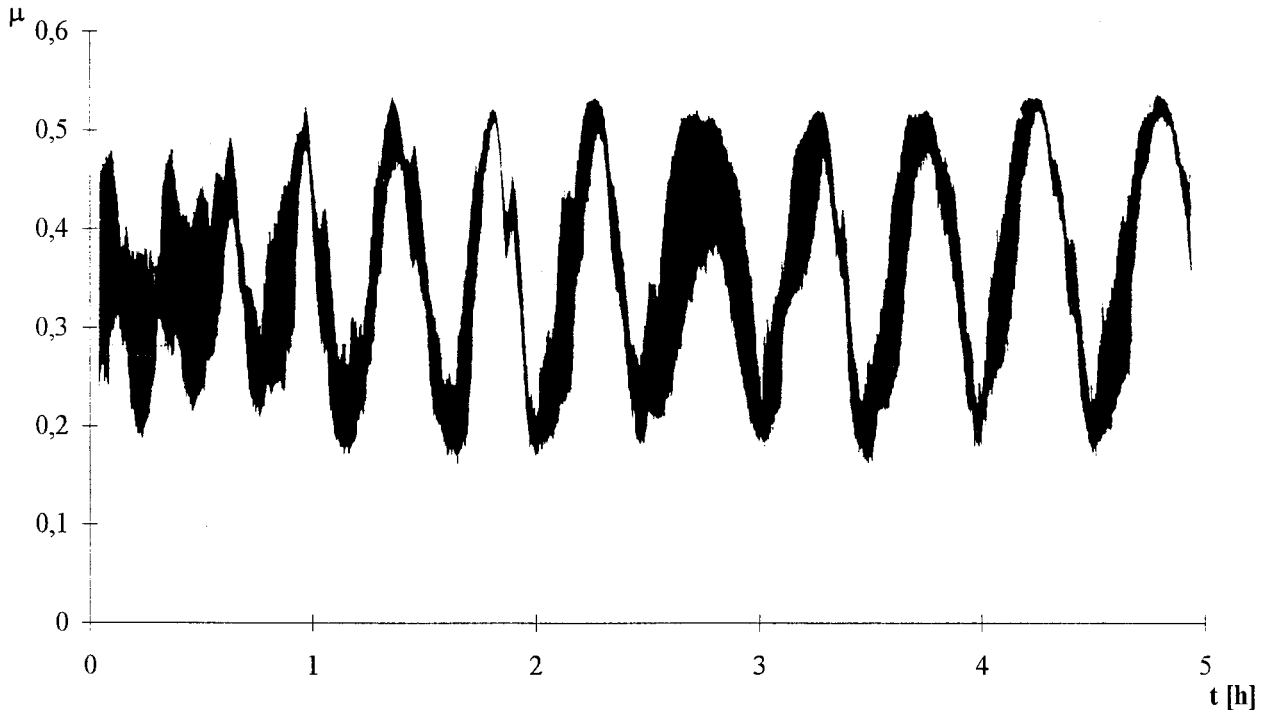


figure IV.2 : Coefficient de frottement intrinsèque instable de l'EG42 sous un vide de 10^{-4} Pa. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

L'aspect de la piste de glissement pour l'échantillon de graphite, pour lequel le coefficient est stable, est mat et rugueux. Les cristallites sont désorientées et présentent en surface leurs parties prismatiques.

La piste de l'électrographite EG42 possède quant à elle un aspect variable qui suit le comportement tribologique. Lorsque le coefficient intrinsèque est maximum, la piste présente un aspect mat analogue à celui de l'autre graphite, tandis que lorsque le coefficient est faible la piste devient lisse et brillante traduisant alors une orientation des cristallites. Nous constatons une fois de plus que la valeur du coefficient de frottement est corrélée à l'orientation des cristallites, car un aspect brillant de la piste correspond à une orientation des plans basaux superficiels parallèlement au plan de glissement.

IV-2-2. Frottement contre un pion en inox et acier rapide.

Les essais effectués dans les mêmes conditions avec un pion en inox ont conduit à des comportements identiques et aux mêmes valeurs des coefficients de frottement pour les deux échantillons respectivement. Nous avons pu constater toutefois un léger dépôt de carbone sur le pion en inox traduisant un transfert adhésif des particules de graphite provenant du disque.

Le frottement sous vide de l'échantillon MY3A contre un pion en A.R.E.S. (Acier Rapide Extra Supérieur) présente comme le graphite un coefficient de frottement moyen stable de 0,5. Cependant, autour de cette valeur moyenne de 0,5, le coefficient de frottement fluctue de façon brutale et désordonnée avec un écart à la valeur moyenne d'environ 0,05, soit 10%. (fig. IV.3)

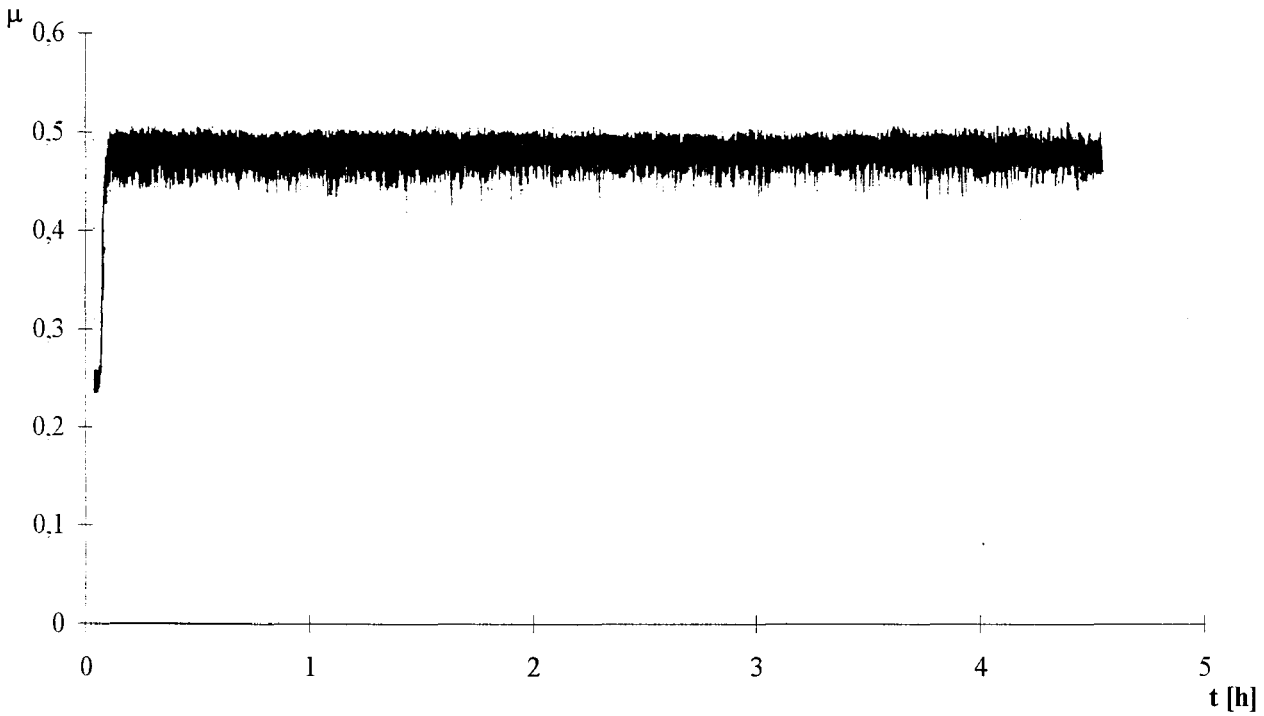


figure IV.3 : Coefficient de frottement du MY3A contre un pion en A.R.E.S sous un vide de 10^{-4}Pa. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

Les fluctuations brutales rappellent le comportement en frottement des métaux et traduisent vraisemblablement, dans ce cas, la présence du cuivre dans la composition de la Morganite. L'écart diminue quand la vitesse de glissement augmente.

Le coefficient de frottement est supérieur à celui des deux échantillons précédents et traduit une plus forte énergie de surface. Nous vérifierons cette remarque dans le chapitre V dans lequel nous mettons en évidence la haute réactivité des particules d'usure de la Morganite.

IV-2-3. Frottement contre un pion en bronze.

Les essais de frottement effectués avec un *pion en bronze* conduisent dans le cas du graphite comme celui de l'électrographite à un coefficient de frottement stable. En effet, les résultats obtenus avec le couple EG42 / bronze ne présentent plus d'instabilité comme les couples EG42 / EG42 et EG42 / inox. Dans les deux configurations, on constate, à l'inverse des résultats exposés au paragraphe précédent, la présence de bronze sur la piste de

glissement. Le bronze, qui est un matériau tendre, est labouré et arraché par les aspérités portantes des deux échantillons de graphite (parois prismatiques des cristallites désorientées) et se fixe par adhésion à la surface. Ce transfert est vraisemblablement à l'origine de la stabilité du comportement en frottement.

IV-2-4. Remarques concernant l'usure.

Nous avons pu constater que l'usure des graphites en général est intimement liée à l'orientation des cristallites en surfaces. En ce qui concerne les échantillons de graphite et de Morganite MY3A, le coefficient de frottement sous vide est important et les cristallites conservent leur caractère désorienté. Le glissement d'un frotteur en inox ou en graphite sur la surface rugueuse crée une usure abrasive assez importante. Dans le cas de l'électrographite EG42, l'instabilité du frottement contre un pion en inox ou issu du même électrographite se traduit par une surface dont les cristallites sont, de manière cyclique, désorientées, puis orientées, puis arrachées. L'usure est, dans ce cas, assez abondante et constituée en partie de feuillets détachés par fatigue dont la teinte est plus sombre, le reste étant formé de particules prismatiques plus claires provenant d'une usure abrasive identique à celle des deux autres échantillons.

Le frottement sous vide des échantillons de graphite et d'électrographite EG42 contre un pion en cuivre correspond dans les deux cas à une faible usure. La poudre contient quelques particules de cuivre qui étaient au départ transférées sur la piste de frottement.

IV-3. Essais de frottement sous environnement de gaz réactifs.

IV-3-1. Frottement en présence d'oxygène.

L'influence de l'oxygène sur le frottement des graphites a été longuement étudiée notamment par Savage[22, 23, 26], Lancaster[28, 29, 33] puis Démidovitch [24] et enfin par Zaïdi [39].

Nous avons pu mettre en évidence l'effet de l'oxygène moléculaire sur les trois échantillons de graphite frottant contre un pion en inox. Avant l'introduction du gaz, la surface frottante est usinée sous vide (10^{-4} Pa) et les conduits d'introduction sont purgés par plusieurs pompages successifs de façon à éliminer toute trace d'eau. La pression d'oxygène utilisée est de 10^5 Pa.

L'évolution du coefficient de frottement, observée pour les trois échantillons, présente, dès l'introduction de l'oxygène, une diminution rapide du coefficient jusqu'à la valeur 0,1 (valeur du coefficient de frottement sous vapeur d'eau) correspondant à une diminution de l'énergie de surface, puis amorce ensuite une remontée en deux temps vers la valeur finale voisine de 0,3, accompagnée d'une orientation progressive des cristallites. Cette caractéristique bilinéaire traduit certainement l'existence de deux cinétiques d'adsorption. La remontée du frottement peut être en partie expliquée par l'adsorption progressive des atomes d'oxygène entre les plans (Savage [23]) ayant pour conséquence d'augmenter la contrainte de cisaillement par les liaisons supplémentaires qu'ils créent entre les plans; d'où une augmentation du coefficient de frottement.

Les courbes que nous avons obtenues sont sensiblement identiques dans le cas du graphite comme dans celui de la Morganite MY3A. Une représentation commune est présentée sur la figure IV.4.

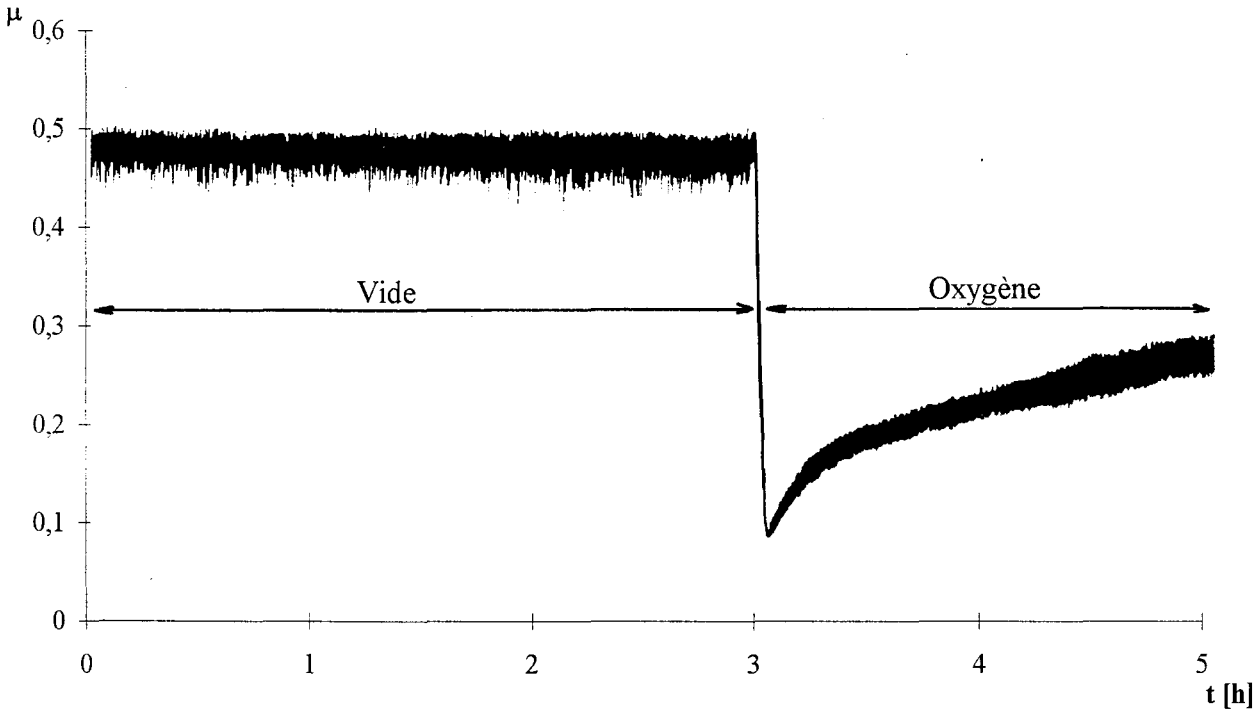


figure IV.4 : Evolution du frottement d'un couple graphite / inox sous environnement d'oxygène

$P_{O2} = 10^5$ Pa, F_N = 4N, V = 3 cm / s. (μ vide élevé).

L'effet de l'oxygène sur l'échantillon EG42 se traduit aussi par une diminution rapide du coefficient de frottement qui ne dépend pas de sa valeur initiale sous vide. Le comportement sous oxygène est similaire à celui du graphite et celui de la Morganite, avec une première diminution vers la valeur 0,1, puis une remontée en deux phases jusqu'au coefficient final de 0,3.

Rappelons que l'EG42 présente un coefficient de frottement oscillant sous vide compris entre deux valeurs limites. Les évolutions du frottement partant des coefficients haut et bas sont respectivement présentées figure IV.5 et IV.6.

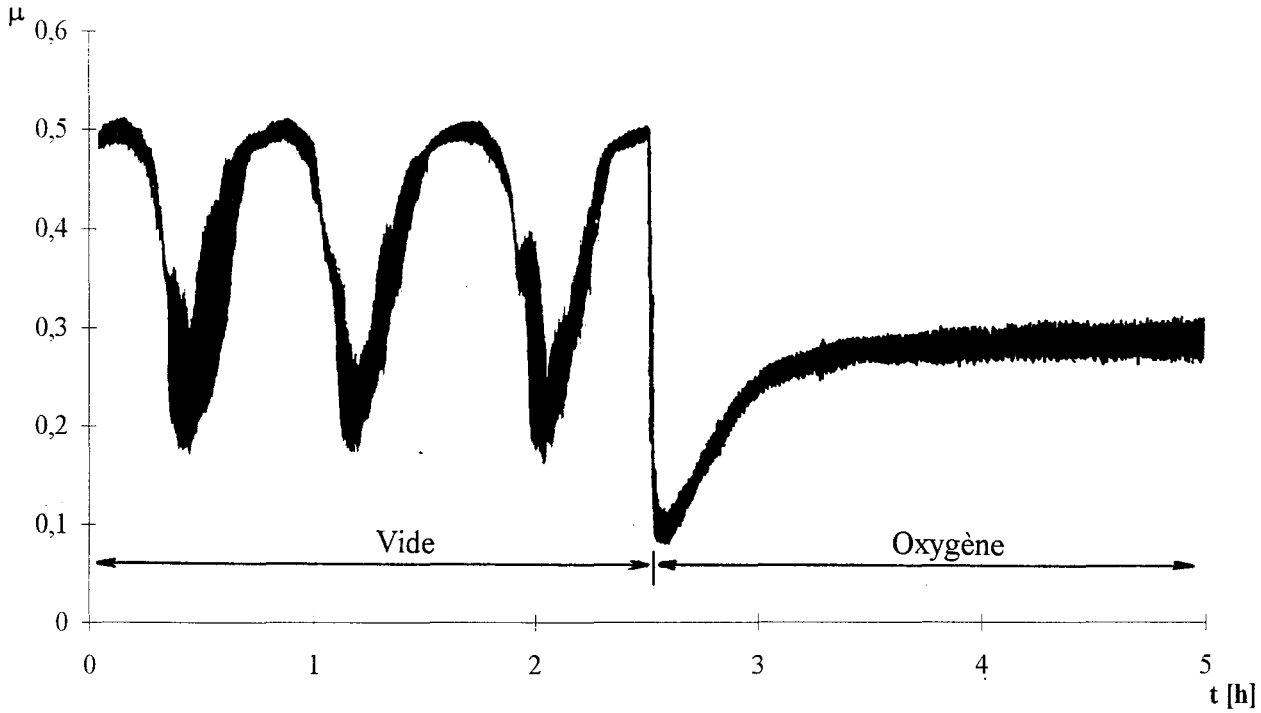


figure IV.5 : Evolution du frottement d'un couple EG42 / inox après introduction d'oxygène

$P_{O2} = 10^5$ Pa. $F_N = 4N$, V = 3 cm / s. (μ vide élevé).

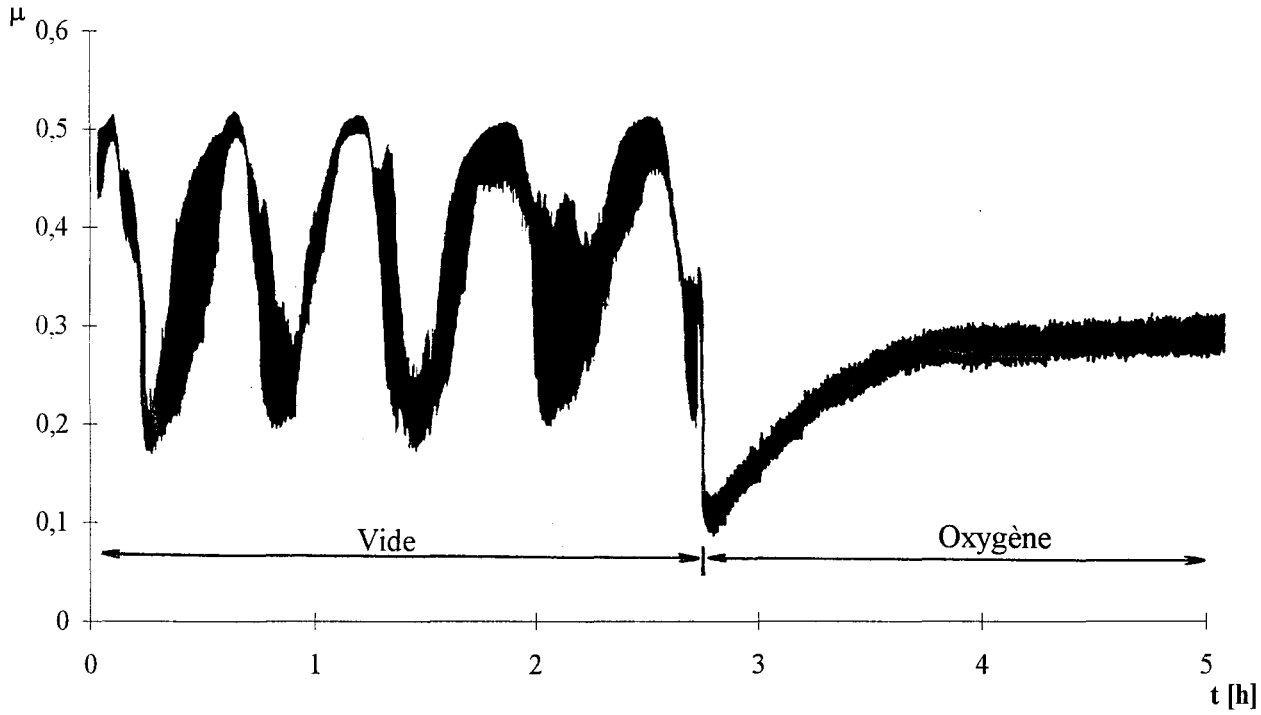


figure IV.6 : Evolution du frottement d'un couple EG42 / inox après introduction d'oxygène

$P_{O2} = 10^5$ Pa. $F_N = 4N$, V = 3 cm / s. (μ vide faible).

IV-3-2. Frottement en présence de vapeur d'eau.

La vapeur d'eau est un élément prépondérant dans la tribologie des graphites. Sa présence dans l'environnement influence favorablement le comportement en frottement de ces matériaux. Nous présentons les résultats d'expériences menées sous vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante correspondant à la température ambiante : T= 20°C, $P_{sat.}$ = 2000 Pa.

D'un point de vue pratique, la manipulation est réalisée en plaçant une faible quantité d'eau (quelques cm^3) dans un ballon connecté sur le dispositif d'introduction des gaz. L'enceinte est préalablement évacuée sous un vide de 10^{-4} Pa et la surface de l'échantillon est rafraîchie par usinage comme dans les autres expériences. Le ballon est soumis à plusieurs pompages séparés qui permettent d'évacuer l'air présent à l'intérieur au dessus de l'eau. L'enceinte est isolée du groupe de pompage et la vapeur d'eau est introduite par l'ouverture d'une vanne pointeau, jusqu'à l'équilibre des pressions (P_{sat}).

L'effet lubrifiant de la vapeur d'eau se vérifie sur les trois types d'échantillon frottant contre un pion en inox, avec une diminution rapide du coefficient de frottement vers une valeur comprise entre 0,1 et 0,15, et avec la formation d'H.O.P.G. L'évolution du frottement de la Morganite est représentée par la figure IV.7.

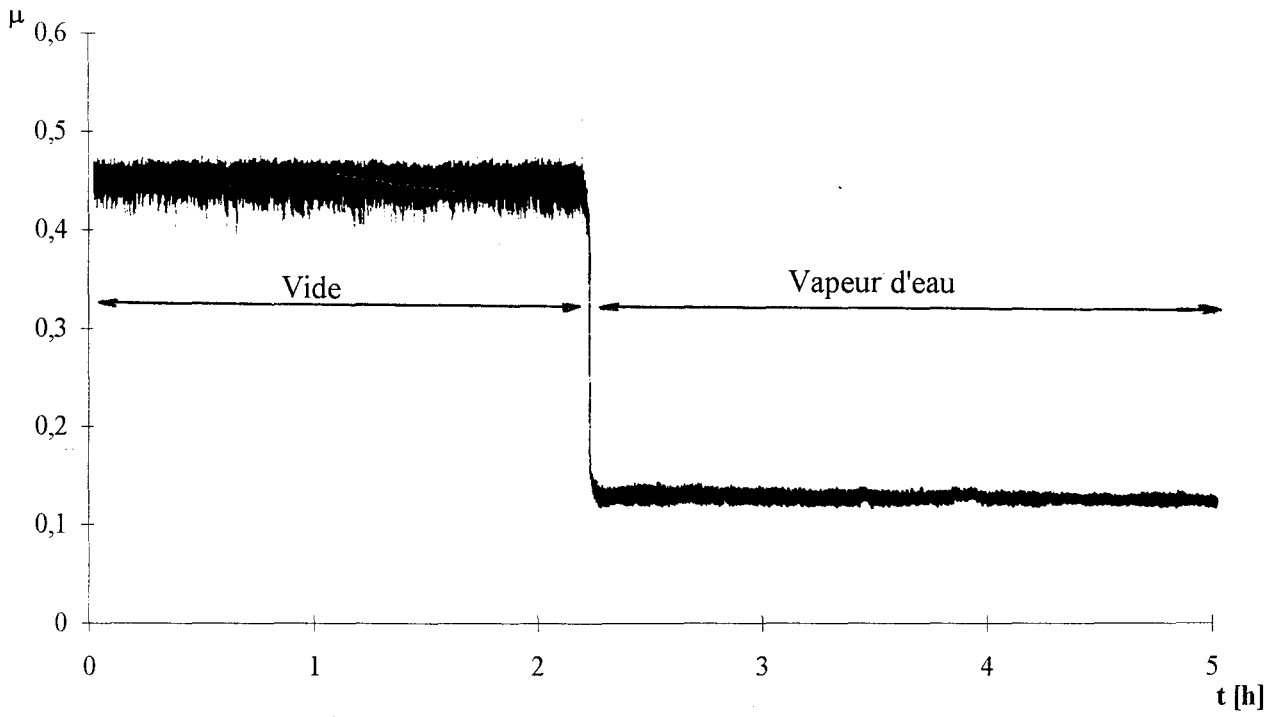


figure IV.7 : Evolution du frottement d'un couple graphite / inox en présence de vapeur d'eau sous P_{sat}(20°C). F_N = 4N, V = 3 cm / s.

Pour ce qui concerne l'électrographite EG42, présentant un coefficient de frottement oscillant entre deux valeurs extrêmes sous vide, l'introduction de vapeur d'eau à différents moments de l'évolution sous vide, conduit au même coefficient de frottement de 0,12. (fig. IV.8 et IV.9)

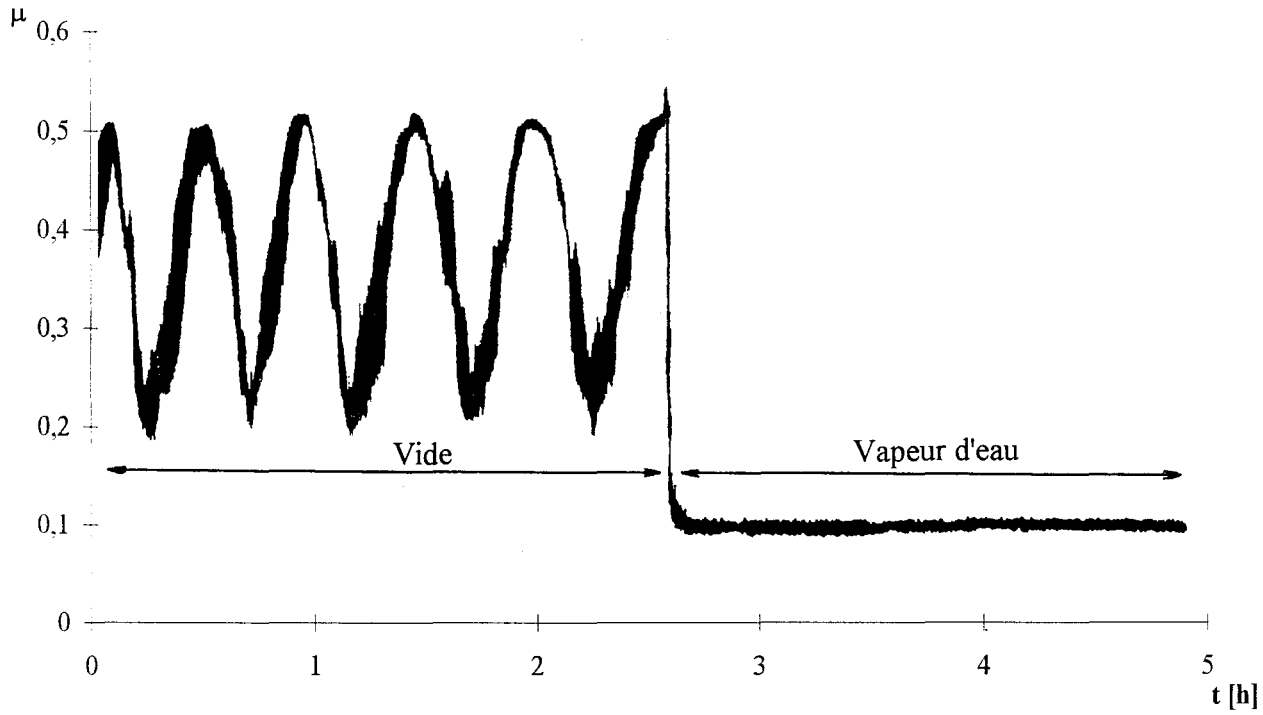


figure IV.8 : Evolution du frottement d'un couple EG42 / inox après introduction de vapeur d'eau sous P_{sat}(20°C). F_N = 4N, V = 3 cm / s. (μ vide élevé).

Ce comportement met en évidence, le rôle important de la vapeur d'eau sur le frottement des graphites. Dans tous les cas observés, la diminution du coefficient de frottement est quasi-instantanée et l'on constate aussi une diminution des fluctuations, notamment dans le cas de la Morganite. L'adsorption rapide de l'eau conduit à une passivation importante de la surface et à une diminution de la composante adhésive du coefficient de frottement. Contrairement au cas de l'oxygène, le coefficient de frottement ne subit quasiment pas de remontée; l'action de l'eau est directe.

Le frottement des graphites en général dans un environnement de vapeur d'eau conduit à une orientation des cristallites et à un taux d'usure très faible et non mesurable dans nos conditions expérimentales.

Cette couche superficielle qui présente les mêmes caractéristiques structurales que l'H.O.P.G. présente la particularité de subsister pendant un certain temps après évacuation de l'enceinte.

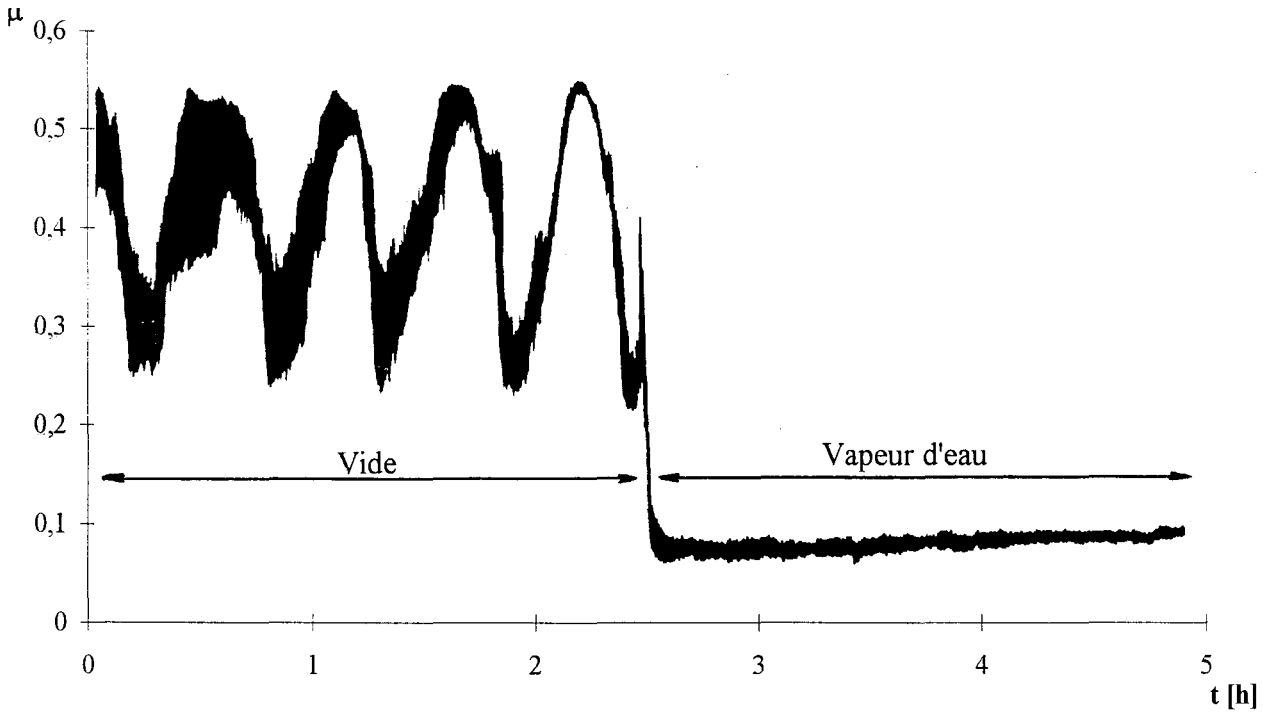


figure IV.9 : Evolution du frottement d'un couple EG42 / inox après introduction de vapeur d'eau sous P_{sat}(20°C). F_N = 4N, V = 3 cm / s. (μ vide faible).

La durée de vie sous vide de cette couche dépend notamment du temps d'exposition préalable sous vapeur d'eau. Le comportement en frottement lors de l'évacuation de la vapeur

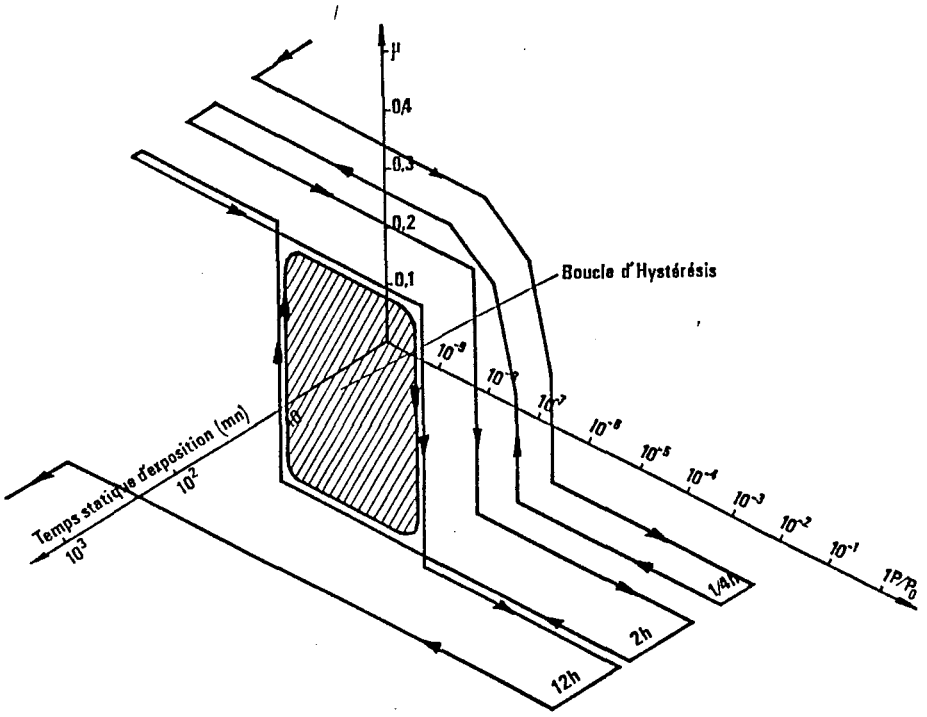


figure IV.10 : Phénomène d'hystérésis de la désorption d'eau sur le frottement du graphite (Thèse H. Zaïdi [39])

d'eau présente donc une propriété d'hystérésis qui a été vérifiée et mesurée par H.Zaïdi et D. Paulmier [39]. Elle est représentée par le schéma de la figure IV.10.

IV-3-3. Conclusion relative à l'influence des gaz réactifs.

D'une manière générale, l'action des gaz actifs se traduit par une diminution rapide du coefficient de frottement correspondant à une passivation de la surface de frottement, et dépend peu du type de graphite utilisé, ainsi que de la nature du frotteur.

L'effet d'autres gaz, tels que l'hydrogène moléculaire et atomique, a été étudié au laboratoire, notamment par H. Zaïdi [39]. Ils produisent tous une diminution rapide du coefficient de frottement, avec toutefois des valeurs finales propres à chacun.

IV-4. Essais de frottement sous environnement de gaz inertes purs : hélium et argon.

Il n'a pas été trouvé, dans la littérature, d'étude concernant l'influence des gaz inertes sur le comportement tribologique des graphites. Les résultats que nous exposons dans ce paragraphe correspondent donc une évolution en matière de recherche dans le domaine de la tribologie des graphites.

Les résultats présentés par la suite font apparaître une influence marquée de l'hélium et de l'argon (graphite et Morganite MY3A) conduisant à une nette variation du coefficient de frottement ou parfois plus discrète, se traduisant par une simple stabilisation du frottement (EG42).

Comme nous l'avons précisé précédemment, les gaz utilisés sont purs à 99,995 %. Afin d'identifier les espèces présentes sous forme d'impureté dans l'hélium C et l'argon C utilisés dans nos expériences, nous avons analysé leur composition traduite par les spectres de masses de la figure IV.11.

Le spectre d'hélium laisse presque exclusivement apparaître les espèces $He^{+}(4)$ et $He^{++}(2)$. Les quelques autres espèces présentes sous forme de trace ne dépassent pas quelques ppm. Le spectre de l'argon fait apparaître, en quantités comparables, les trois espèces principale $Ar^{+}(40)$, $36Ar^{+}(36)$, $38Ar^{+}(38)$ dont les proportions naturelles figurant dans le *Handbook of Chemistry* sont respectivement 99,60 %, 0,337 % et 0,063 %. Ces proportions se retrouvent dans le spectre présenté. La masse 20, dont le pic est important, correspond vraisemblablement à l'espèce $Né^{+}(20)$. En effet, Il ne peut s'agir d'argon 40 doublement ionisés

$^{40}Ar^{++}(20)$ puisque ne figurent pas, sur le spectre, les autres isotopes de l'argon doublement ionisé, dont le $^{36}Ar^{++}(18)$. Le néon présent dans l'argon, en quantité non négligeable, étant aussi un gaz inerte, ne remet pas en cause l'interprétation des résultats. Nous pouvons observer, en plus faible quantité, une espèce de masse 44 qui peut être du $CO_2^+(44)$. D'une manière générale, il est important de remarquer que les deux gaz utilisés ne contiennent pas de vapeur d'eau ni d'autres espèces réactives dont la présence dans l'environnement tribochimique pourrait remettre en cause les résultats. Cependant, la phase d'introduction des gaz inertes dans l'enceinte requiert le plus grand soin et nécessite notamment une purge très poussée des conduits d'introduction. Celle-ci est assurée par des pompages et introductions répétés du gaz dans le ballon de prémélange. Malgré toutes ces dispositions et l'efficacité du pompage, il subsiste de manière permanente dans l'enceinte, même après plusieurs jours de pompage, une infime quantité de gaz résiduels, et notamment de la vapeur d'eau, qui sont adsorbés dans les poussières de graphite déposées sur les parois de la chambre, ainsi que sur la surface de verre des hublots de contrôle. Néanmoins la pression partielle de vapeur d'eau résiduelle est bien inférieure à 400 Pa (3 Torr), valeur à partir de laquelle l'eau commence à agir sur les propriétés tribologiques des graphites.[40]

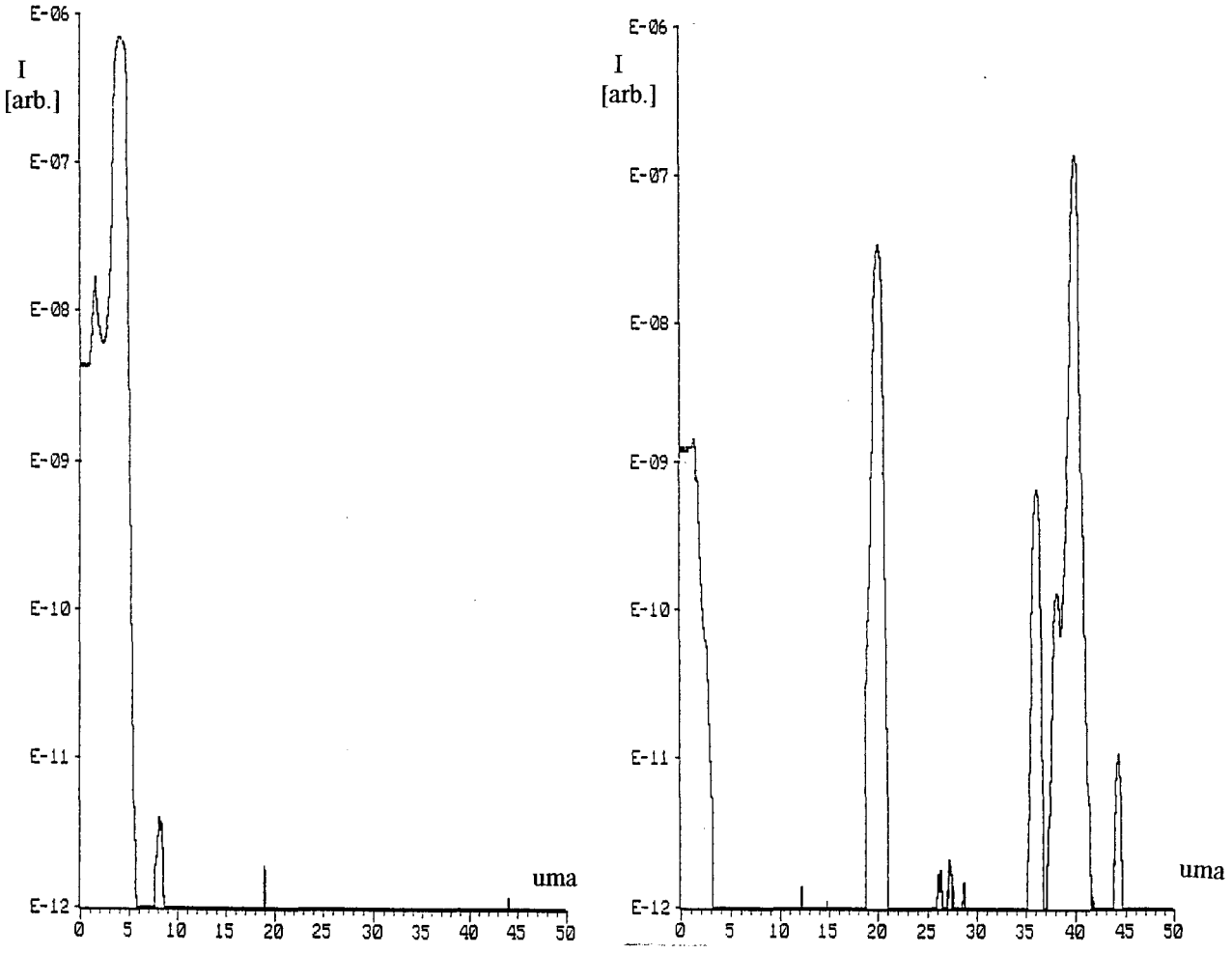
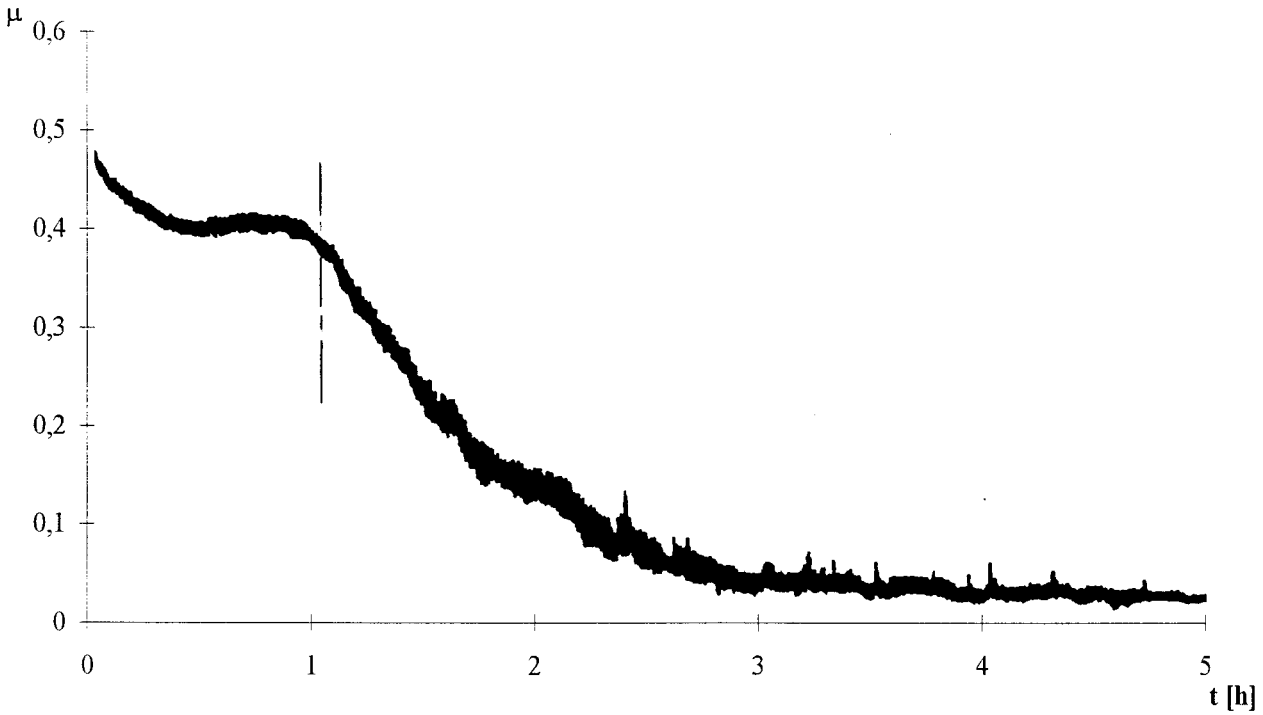


figure IV.11 : Spectres de masses des gaz utilisés.

Deux résultats obtenus avec l'échantillon de graphite sous hélium et sous argon sont présentés dans les figures IV.12 et IV.13. On observe deux phases dans le comportement du couple, l'une faisant apparaître une légère décroissance de μ immédiatement après l'introduction du gaz, suivie d'un palier à la valeur 0,4, la seconde traduisant une nouvelle diminution de μ plus prononcée et plus durable conduisant à de très faibles valeurs du coefficient de frottement de l'ordre de 0,02.



Evolution du frottement d'un couple graphite / graphite sous un environnement de 0,4 10^5 Pa d'hélium pur. F_N = 4N, V = 3 cm / s

L'introduction des gaz inertes dans l'enceinte se fait après une période de frottement sous un vide de 10^{-4} Pa, au début de laquelle la surface de l'échantillon a été rafraîchie par usinage et dont les cristallites sont non orientées. Le gaz est introduit progressivement jusqu'à une pression déterminée. Les essais ont été menés avec des pions en graphite et en inox.

En comparant les deux figures IV.12 et IV.13, on constate que, pour deux comportements sensiblement identiques, la pression nécessaire d'argon est environ 5 fois supérieure à celle de l'hélium.

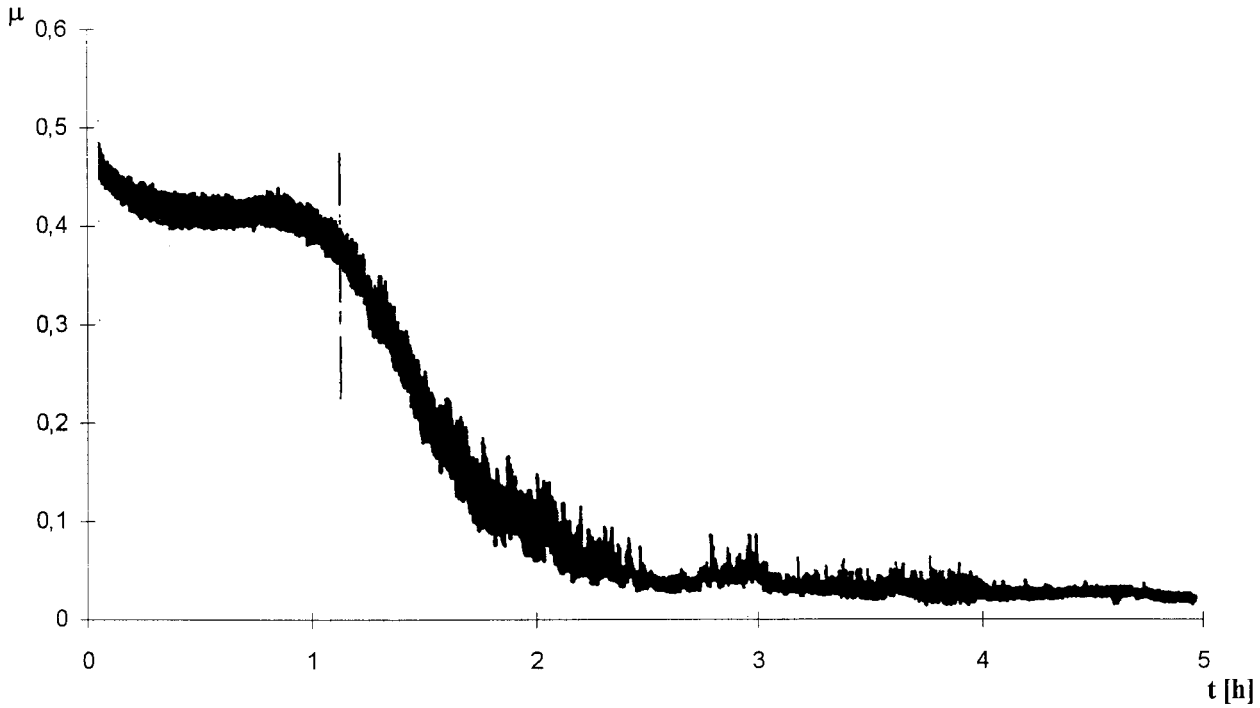


figure IV.13 : Evolution du frottement d'un couple graphite / graphite sous un environnement de 2 10^5 Pa d'argon pur. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

IV-4-1. Influence de la pression.

La figure IV.14 [40] est une compilation de cinq évolutions significatives du coefficient de frottement d'un échantillon de graphite sous différentes pressions d'hélium comprises entre $0,1.10^5$ Pa et $1,6.10^5$ Pa. Pour des raisons de clarté, les enregistrements originaux ont été synthétisés sur un tableur informatique.

On constate en examinant les courbes, que la diminution de μ est d'autant plus rapide que la pression de gaz est élevée. Cependant, le coefficient de frottement final demeure le même quelle que soit la pression du gaz. Cette valeur est nettement inférieure, à celle d'un frottement sous vapeur d'eau qui est de l'ordre de 0,1 dans le cas d'une structure de type H.O.P.G.

L'évolution du coefficient de frottement présente un palier vers la valeur 0,4 puis ensuite une descente continue vers la valeur finale de 0,02. Les essais que nous avons menés avec un pion en inox et un pion en graphite issu du même échantillon que le disque ont reflété un comportement identique. Le bronze n'a pas été utilisé pour les problèmes liés au transfert métallique survenant lors du frottement sous vide et conduisant à un frottement du type bronze / bronze.

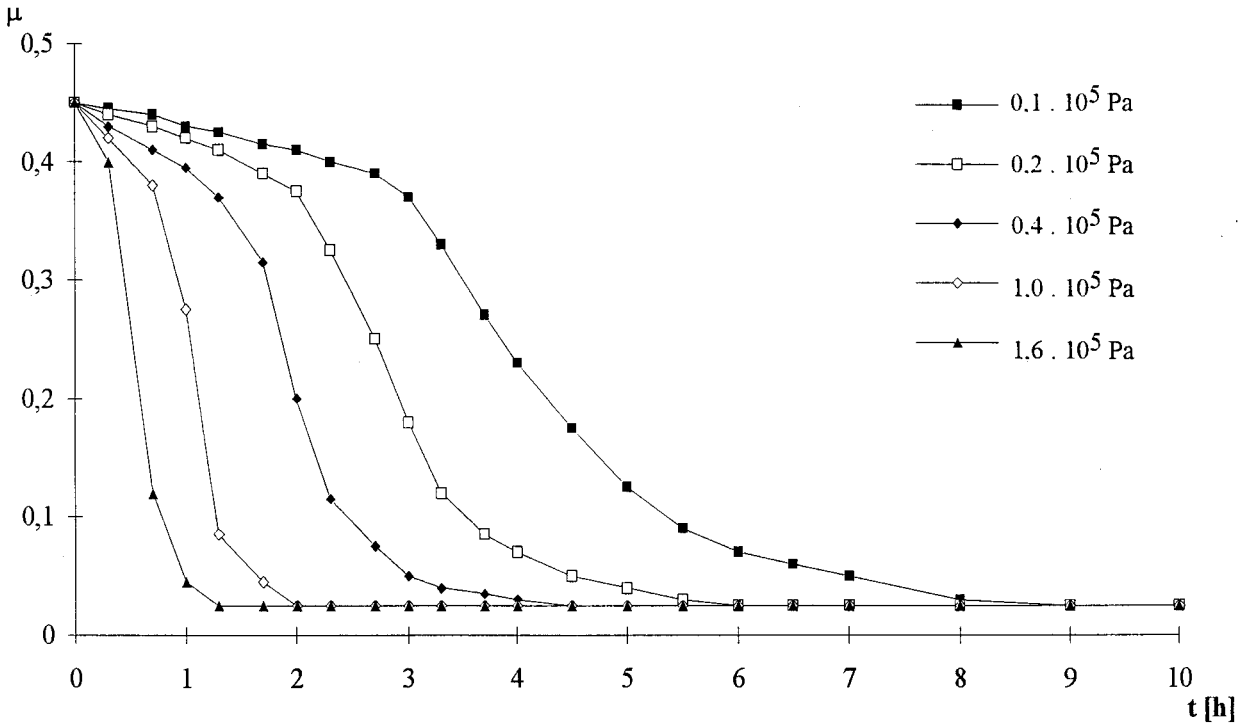


figure IV.14 : Influence de la pression d'hélium sur le frottement d'un couple graphite / graphite.

F_N = 4N, V = 3 cm / s.

Nous avons constaté, une fois encore, que la piste de glissement subissait un changement d'aspect lors de la diminution du coefficient de frottement qui s'accompagne d'une orientation des cristallites comme dans le cas des gaz actifs. La piste, à la fin de l'expérience, est extrêmement lisse et brillante. Les feuillets sont parallèles à la surface.

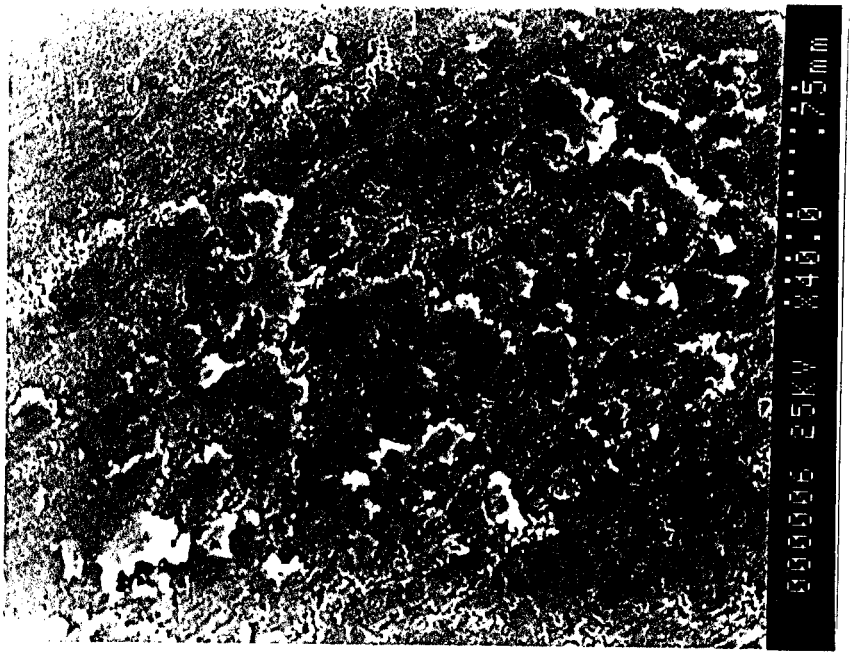


figure IV.15 : Photo d'une piste de glissement d'un graphite mettant en évidence l'orientation des cristallites.

En ce qui concerne les essais menés avec l'EG42, nous avons considéré deux états initiaux de l'échantillon au moment de l'introduction des gaz, ce type de graphite présentant une instabilité de frottement sous vide : le premier état correspondant à la valeur supérieure du coefficient de frottement (0,5), et le second à la valeur inférieure (0,2).

L'introduction d'hélium ou d'argon dans les deux cas conduit tout d'abord à une stabilisation du coefficient de frottement à une valeur commune de 0,45, indépendamment de la valeur du coefficient de départ. Le phénomène d'oscillation disparaît. (fig. IV.16)

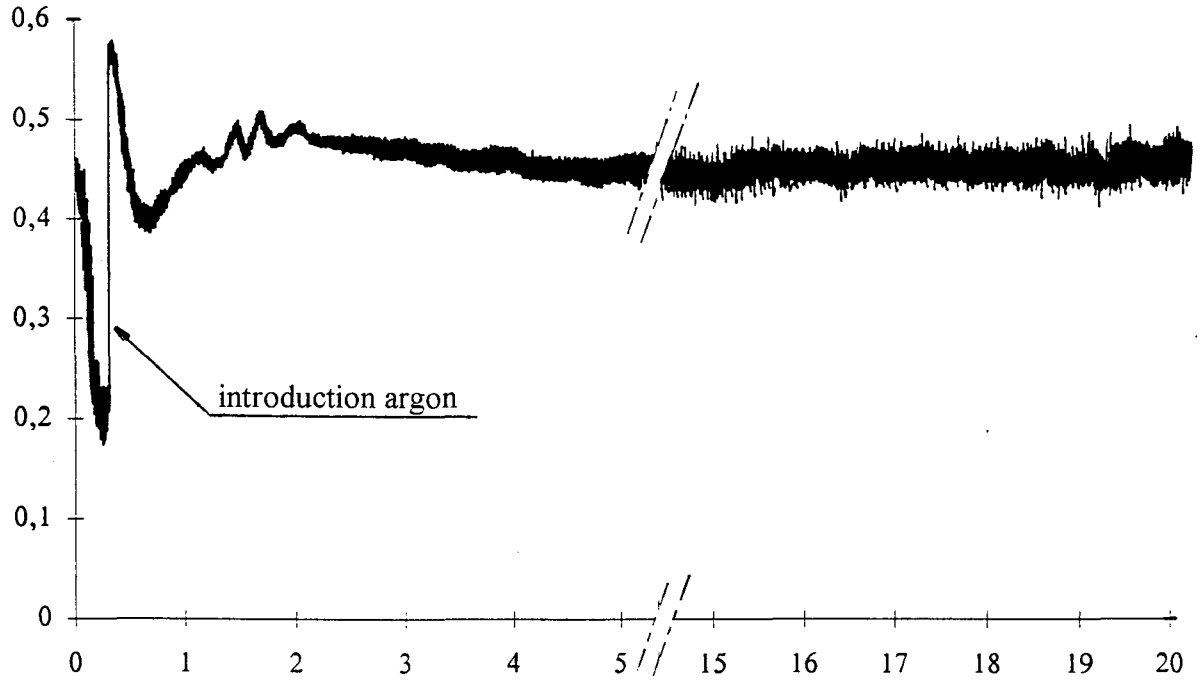


figure IV.16 : Evolution du frottement d'un couple EG42 / Inox sous un environnement de 1.10^5 Pa d'argon pur. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

Après quelques heures, nous avons constaté une évolution différente suivant le gaz présent. Dans le cas de l'argon, même sous fortes pressions (2 10^5 Pa), le coefficient ne diminue presque pas et reste stationnaire.

En présence d'hélium, l'évolution du coefficient de frottement présente une très lente diminution jusqu'à la valeur finale de 0,02 , après plus de 15 heures. (fig. IV.17)

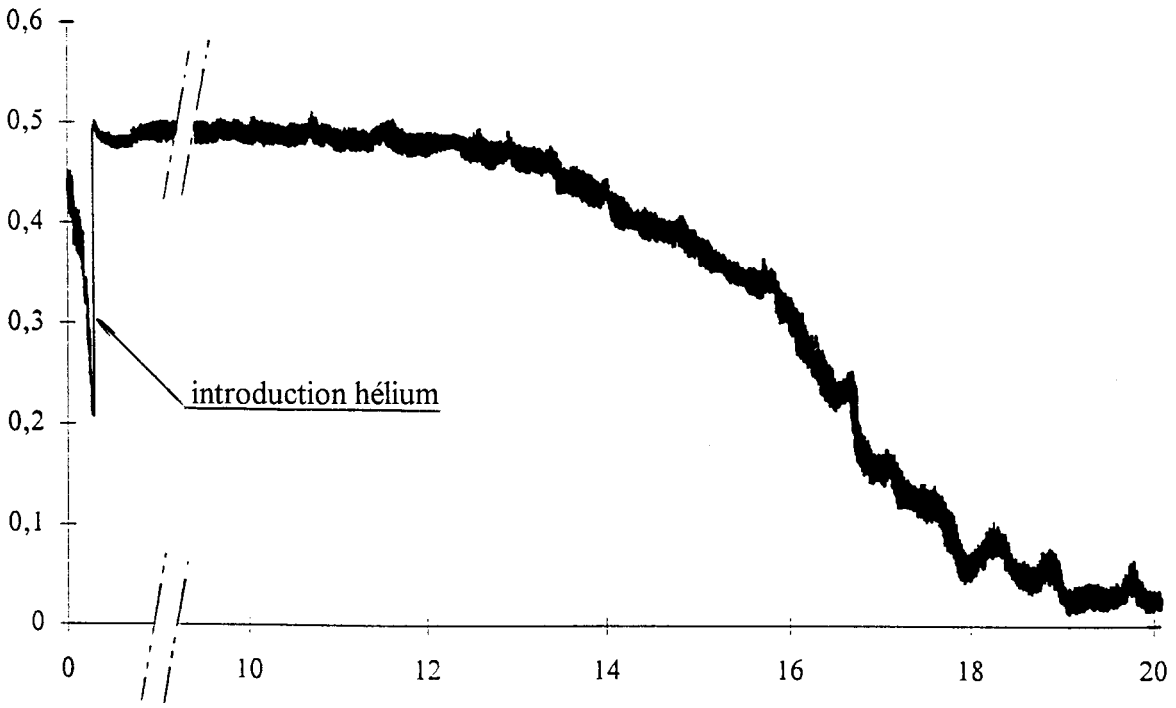


figure IV.17 : Evolution du frottement d'un couple EG42 / inox sous un environnement de 1.10^5 Pa d'hélium pur. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

IV-4-2. Evolution du frottement lors d'une phase de pompage.

Après avoir étudié le comportement des deux échantillons de graphite et d'électrographite lors de l'introduction de gaz inertes, nous nous sommes intéressés à l'évolution du frottement lors de l'évacuation de ces gaz. Partant de l'état lubrifié obtenu après un frottement d'une vingtaine d'heures sous hélium ou sous argon, l'enceinte est évacuée par le groupe de pompage et on enregistre l'évolution du coefficient de frottement.

On constate sur la figure IV.18 que l'évacuation du gaz induit une remontée très rapide du coefficient de frottement vers sa valeur initiale sous vide de 0,45. Ce comportement est à comparer à celui provoqué par la désorption de vapeur d'eau, qui est beaucoup plus lent [39]. Une évolution aussi rapide existe dans le cas de l'électrographite EG42 dont le coefficient de frottement passe par une nouvelle phase transitoire pour redevenir instable, et osciller entre ses deux valeurs limites initiales.

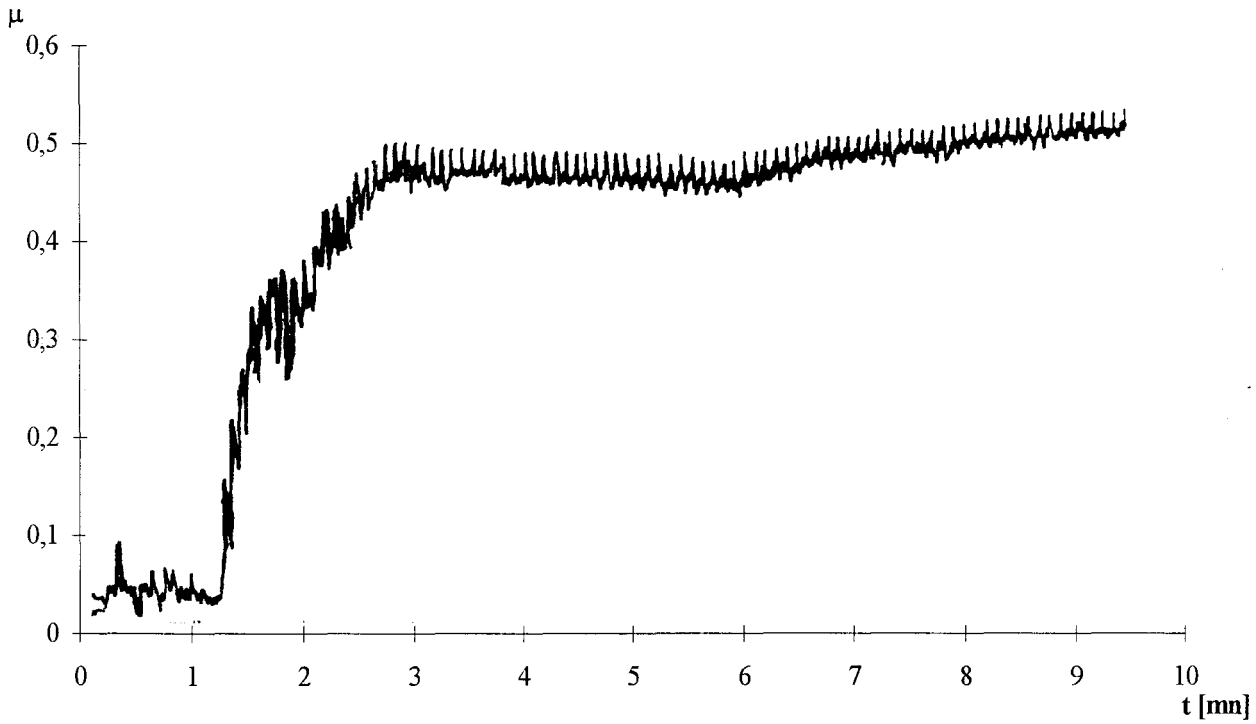


figure IV.18 : Remontée du coefficient de frottement lors d'une phase de pompage de l'hélium d'un couple graphite / inox. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

IV-4-3. Essais en frottement de l'échantillon de Morganite MY3A.

La Morganite est, des trois types de graphite testés, celui qui réagit le plus rapidement aux effets des gaz inertes. La sensibilité de son comportement nous a permis d'effectuer des analyses tribochimiques et d'apporter des éléments de réponse à l'interprétation de l'effet lubrifiant des gaz inertes sur les graphites en général.

L'échantillon MY3A frottant sous un vide de 10^{-4}Pa contre un pion en A.R.E.S. conduit à un coefficient de frottement d'environ 0,5 comme l'ensemble des graphites polycristallins. L'introduction d'argon sous la pression de $1,5.10^5$ Pa produit une chute brutale du frottement jusqu'à la valeur de 0,15 qui s'accompagne d'une orientation des cristallites puis à une lente diminution vers la valeur de 0,05.(fig. IV.19) [42].

Cependant, la phase de diminution du frottement, pour une pression donnée, dépend considérablement de la charge dynamique. Dans le cas d'une charge normale trop importante ou d'une trop grande vitesse, dès l'introduction du gaz, le coefficient va subir des diminutions puis des remontées brutales.

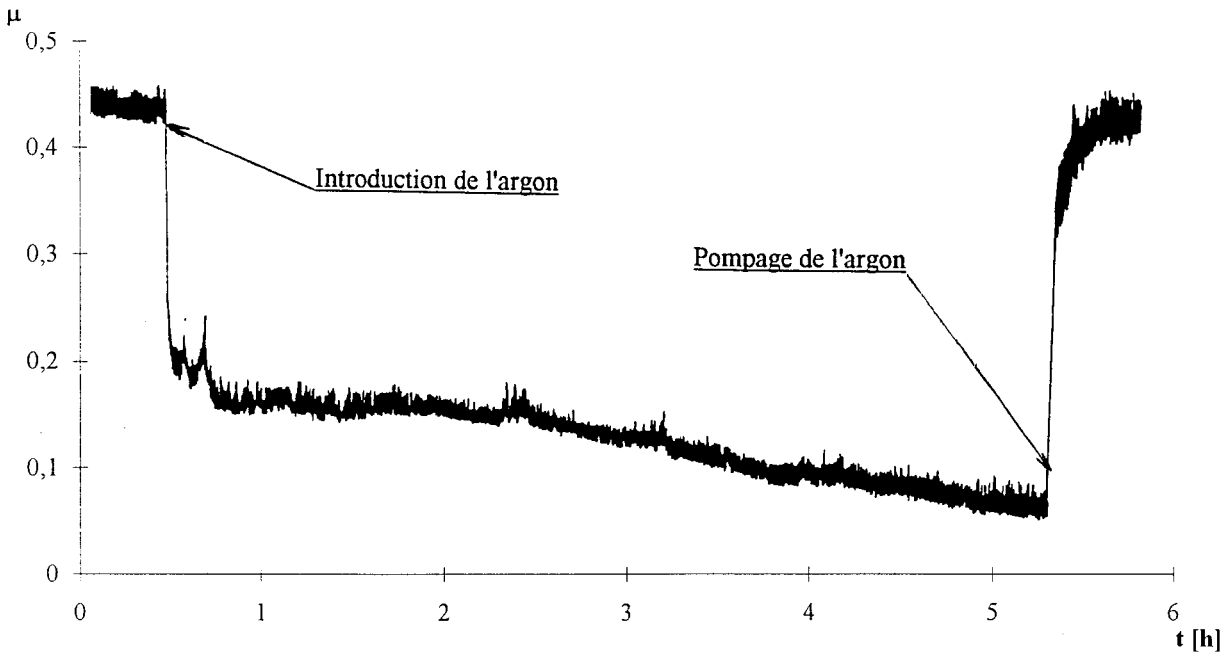


figure IV.19 : Influence de l'argon sur le frottement d'un couple MY3A / A.R.E.S.
Vide initial : 10^{-4}Pa , F_N = 4N, V = 2 cm / s, Ar :1,5.10^5 Pa

Ce comportement instable et désordonné peut subsister plusieurs heures avant que le coefficient de frottement diminue (fig. IV.20) et dans le cas extrême s'établir sans amorcer le processus de lubrification. Dans nos expériences, nous avons atteint la limite de l'effet lubrifiant, sous 2.10^5 Pa d'hélium, avec charge dynamique critique de 20 N et 3 cm/s.

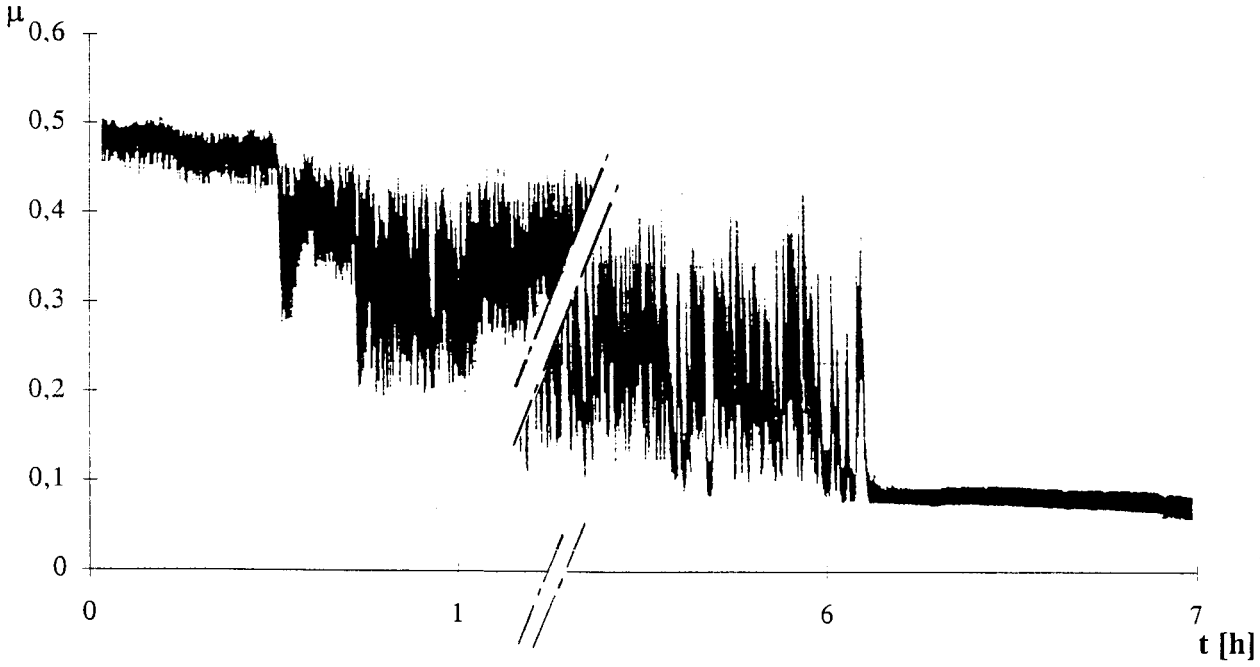


figure IV.20 : Evolution du frottement d'un couple MY3A / A.R.E.S sous 2.10^5 Pa d'hélium et sous forte charge normale. F_N = 20N, V = 3 cm / s.

IV-4-4. Analyse des gaz issus des réactions tribochimiques (MY3A).

A l'aide du spectromètre de masses quadripolaire dont est munie notre enceinte expérimentale, nous avons pu analyser les gaz résiduels persistant même après évacuation prolongée de l'enceinte, ainsi que les gaz qui se dégagent au point de contact lors du passage du pion. Les résultats de ces expériences n'ont qu'un caractère qualitatif et la hauteur des pics correspond à une intensité choisie arbitrairement. L'intérêt de ces résultats est de mettre en évidence l'action des gaz inertes à la surface de l'échantillon de Morganite MY3A.[41]

IV-4-4-1. Déroulement de l'expérience.

Après un temps de frottement sous un environnement de gaz inerte suffisant pour obtenir une valeur stable du coefficient de frottement de l'ordre de 0,02-0,05, le disque est arrêté et le pion est écarté de la surface. L'enceinte est alors évacuée jusqu'à son vide initial de 10^{-4} Pa. Le filament du spectromètre est allumé vers la fin du pompage, et un premier spectre (de référence) est enregistré, faisant apparaître les gaz résiduels subsistant dans l'enceinte. On opère ensuite un frottement sous vide dans les mêmes conditions de charge et de vitesse que celles retenues lors de l'exposition sous gaz rare et l'on enregistre le spectre qui révèle les gaz émis au passage du pion. Par soustraction du spectre de référence, effectuée automatiquement par le spectromètre de masse sur demande de l'expérimentateur, on obtient un spectre de masses relatif, lié au frottement du graphite sous vide.

IV-4-4-2. Conséquences d'un frottement sous argon.

L'expérience menée après un frottement sous 1,5 10^5 Pa d'argon pendant une dizaine d'heures nous a permis d'obtenir la série de spectres de masses relatifs (fig. IV.21) dans lesquels, il apparaît clairement que le passage du pion libère une quantité non négligeable d'argon (40) ainsi que de néon (20) (deuxième constituant principal du gaz contenu dans la bouteille), qui décroît progressivement dans le temps. Ces deux gaz semblent avoir un comportement analogue puisqu'ils varient dans les mêmes proportions.

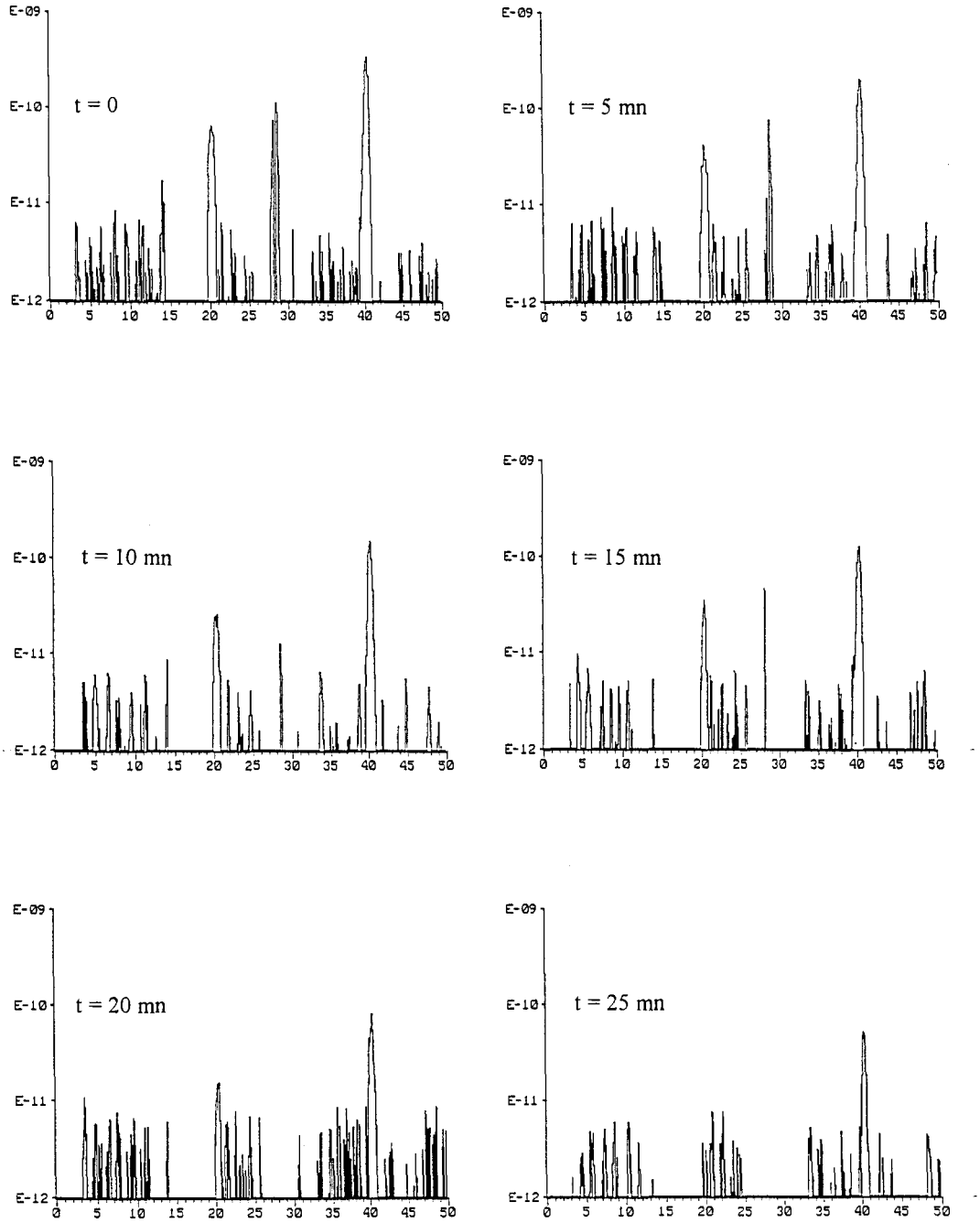


figure IV.21 : Evolution du dégagement d'argon en fonction du temps de frottement.
Vide : 10^{-4}Pa , F_N = 4N, V = 3 cm / s.

Les figures IV.22 et IV.23 montrent l'évolution conjointe des deux espèces considérées $Ar^+(40)$ et $Ne^+(20)$ en fonction du temps de frottement sous vide. La première met en évidence la relation instantanée qui existe entre l'application du pion et la production de gaz. La seconde permet de suivre la diminution d'émission du gaz et d'évaluer sa durée qui est d'environ 30 mn.

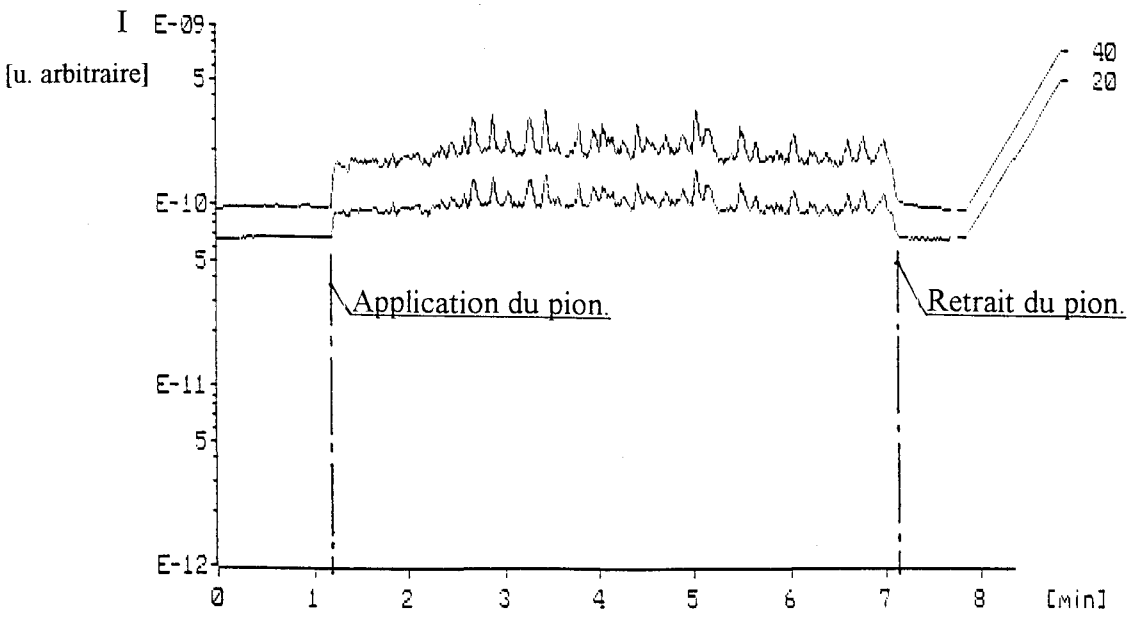


figure IV.22 : Mise en évidence de l'action du pion sur le dégagement d'argon et de néon.
vide : 10^{-4} Pa, F_N = 4N, V = 3 cm / s.

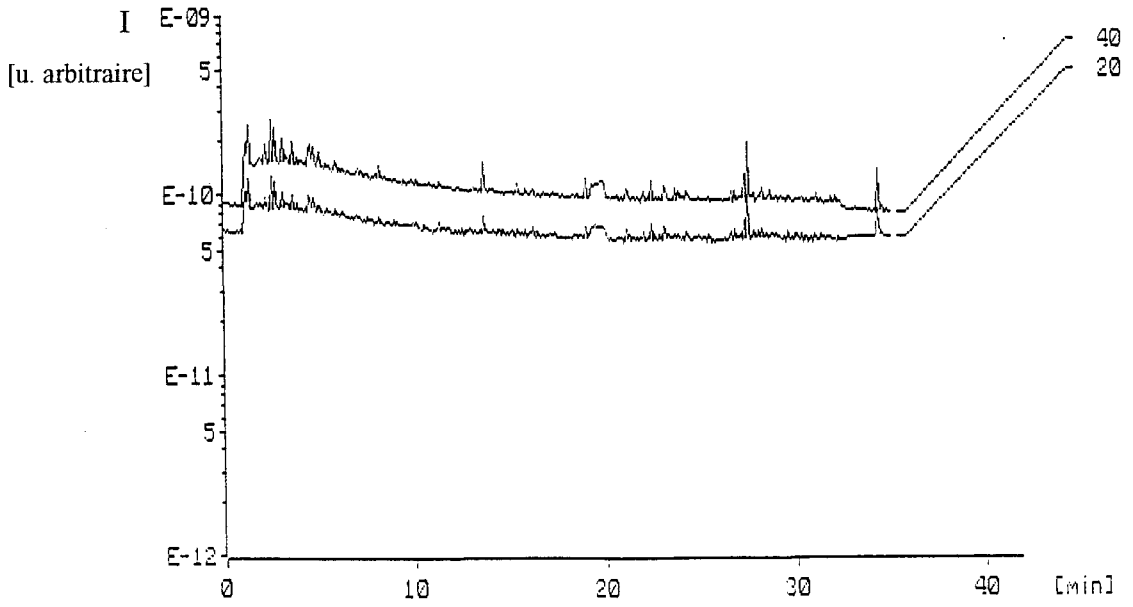


figure IV.23 : Evolution des espèces Ar+(40) et Né+(20) en fonction du temps de frottement sous vide. P = 10^{-4} Pa, F_N = 4N, V = 3 cm / s.

IV-4-4-3. Conséquences d'un frottement sous hélium.

L'analyse par spectromètrie de masses conduite de manière analogue, à l'issue d'un frottement sous $1{,}5.10^5$ Pa d'hélium, n'a pas présenté des résultats aussi probants que dans le cas de l'argon. En effet, le dégagement d'hélium que nous avons décelé lors du frottement, une

fois le vide rétabli, est très faible. Néanmoins, si ce n'est que d'un point de vue qualitatif, il apparaît que de l'hélium "résiduel" quitte la surface de l'échantillon de Morganite MY3A. La figure IV.24 fait apparaître une légère remontée d'hélium dès l'application du pion. Cette quantité émise décroît progressivement pendant la durée du frottement.

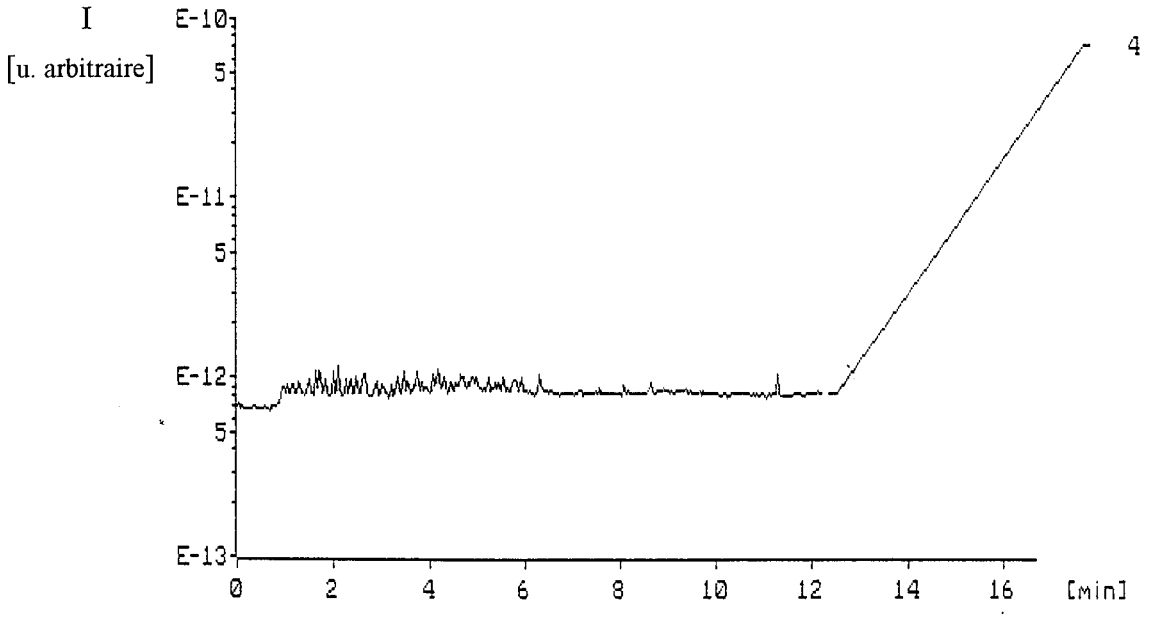


figure IV.24 : Evolution de l'hélium émis pendant le frottement sous vide.
$P = 10^{-4}$ Pa, $F_N = 4N$, $V = 3$ cm / s.

IV-4-5. Conclusion relative à l'action des gaz inertes.

L'action des gaz inertes, comparée à celle des gaz actifs, est en général moins rapide et surtout moins systématique. La diminution du coefficient de frottement dépend très nettement du type de graphite (de la taille des cristallites), ainsi que des conditions de frottement, et en particulier de la valeur de la charge dynamique. Dans ce type particulier d'environnement, la diminution du coefficient de frottement est due exclusivement au changement de la morphologie de surface qui s'opère par basculement des cristallites sous l'action du frotteur.

IV-5. Comportement tribologique dans un mélange gaz inerte / oxygène.

IV-5-1. Influence des proportions du mélange - Caractère de superposition.

Après avoir analysé séparément les comportements des gaz rares seuls d'une part, et des gaz actifs seuls d'autre part, nous avons effectué des expériences de frottement sous différents mélanges d'hélium / oxygène et d'argon / oxygène. Pendant l'introduction successive des deux

gaz dans l'enceinte, le frottement du pion est stoppé. Les proportions des deux constituants sont déterminées par leur pression partielle en appliquant la loi de Dalton. Une étude de sensibilité sur la pression partielle du gaz rare dans ces deux mélanges binaires nous a permis de faire apparaître un phénomène de superposition du comportement du gaz inerte et du comportement de l'oxygène dû à son caractère réactif. Ce phénomène de superposition est très important car il met bien en évidence le caractère indépendant des processus que sont l'effet lubrifiant du gaz inerte et l'effet lubrifiant du gaz réactif. En effet, si les gaz actifs tels que l'oxygène ou la vapeur d'eau agissent sur le frottement du graphite par des phénomènes de passivation, les gaz inertes quant à eux ne peuvent pas modifier la réactivité de surface du graphite mais agissent de façon mécanique.

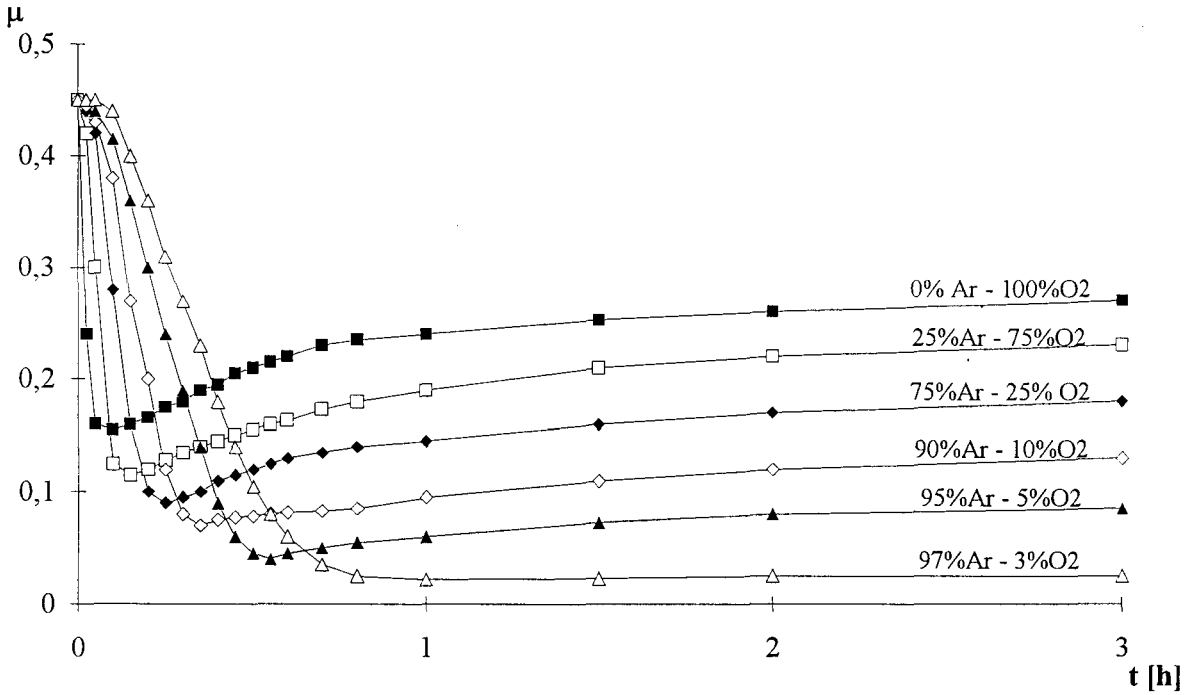


figure IV.25 : Influence combinée de l'oxygène et de l'argon dans un contact graphite / graphite.

F_N = 4N, V = 3 cm / s, P totale = $1{,}5.10^5$ Pa.

La figure IV.25 est une compilation des évolutions du frottement du graphite sous six mélanges différents d'oxygène et d'argon. Pour des raisons de clarté, comme dans la figure IV.14, les enregistrements originaux ont été synthétisés sur un tableur. Elle met en évidence l'influence du rapport argon/oxygène sur le frottement du graphite.

Cette série de courbes montre que le coefficient de frottement final est compris entre les deux valeurs propres à chacun des gaz, soit 0,02 pour l'argon seul et 0,3 pour l'oxygène seul, cette valeur intermédiaire dépend des proportions du mélange. La présence de l'oxygène produit une descente très rapide du frottement au début de l'expérience caractéristique du phénomène de passivation, puis diminution lente vers la valeur finale.

On observe que l'oxygène agit dès les faibles proportions. Dans la courbe correspondant au mélange 97% Ar et 3% O_2, on remarque que les 3% d'oxygène permettent de réduire d'un facteur 3 à 4 le temps de descente du coefficient de frottement par rapport à l'évolution sous gaz inerte seul de la figure IV.13, sans affecter sa valeur finale qui reste celle du gaz inertes [40]. Cette observation permet de tirer la conclusion suivante :

- l'effet lubrifiant des gaz inertes peut être accéléré par la présence, d'un gaz réactif, tel que l'oxygène ou la vapeur d'eau, qui, ajouté sous une faible proportion, ne modifie pas la valeur du coefficient final.

Si, lorsque la valeur finale du frottement est atteinte, le circuit de pompage est ouvert de manière à évacuer l'enceinte, le pouvoir lubrifiant du gaz inerte est inhibé instantanément, et le coefficient de frottement remonte dans un premier temps, rapidement vers la valeur 0,3 correspondant au frottement sous oxygène seul, puis croît lentement pour atteindre 0,45, valeur caractéristique du frottement sous vide.

IV-5-2. Mise en évidence de la superposition des phénomènes.

Le caractère de superposition peut aussi être mis en évidence par l'introduction d'oxygène après un frottement sous gaz inerte seul.

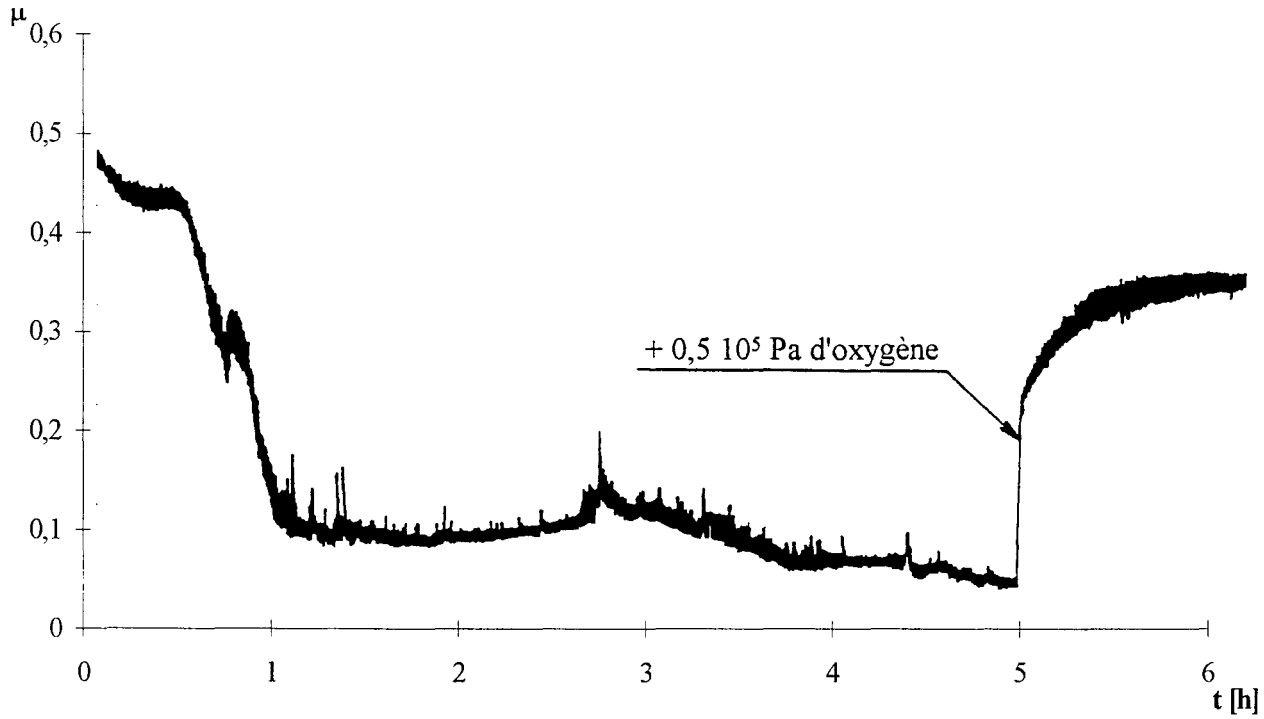


figure IV.26 : Evolution du frottement sous 1.10^5 Pa d'hélium d'un couple graphite / inox lors de l'introduction d'oxygène. F_N = 4N, V = 3 cm / s.

La figure IV.26 montre l'évolution du frottement lors de l'introduction d'oxygène à la suite d'un frottement sous 10^5 Pa d'hélium. La présence de l'oxygène conduit à une remontée rapide du coefficient de frottement vers la valeur 0,3 [40].

IV-5-3. Conclusion relative aux mélanges gaz inerte / gaz réactif.

Les gaz inerte et réactif conduisent chacun à des processus de lubrification différents et apparemment indépendants. Ces processus se superposent dans le cas d'un mélange de ces deux types de gaz. La présence du gaz réactif conduit à une diminution rapide du coefficient de frottement due à un phénomène de passivation, et celle du gaz rare permet d'obtenir un coefficient de frottement final très faible.

Dans la figure IV.25, on observe que la valeur finale du coefficient de frottement ne varie pas de façon linéaire avec les proportions du mélange binaire. Le coefficient de frottement final s'écarte d'abord rapidement de la valeur 0,02 (caractéristique du frottement sous gaz inerte), puis atteint lentement 0,3 (valeur caractéristique du frottement sous oxygène), quand augmente la proportion d'oxygène dans le mélange.

- CHAPITRE V -

ETUDE QUALITATIVE
DES
POUDRES D'USURE

CHAPITRE V - ETUDE QUALITATIVE DES POUDRES D'USURE.

Nous exposons dans ce chapitre les observations relatives à l'examen qualitatif des fragments de graphite obtenus soit par usure par fatigue, soit par usure abrasive. Nous expliquons les conditions de frottement qui conduisent à chaque type d'usure. Les poudres étudiées proviennent de l'échantillon de Morganite MY3A.

V-1. L'usure du graphite.

En fonction des conditions de frottement, le processus d'usure du graphite peut être principalement des deux types suivants.

- l'usure par fatigue,
- l'usure abrasive,

V-1-1. L'usure par fatigue.

L'usure par fatigue est générée par la propagation d'une fissure qui prend en général son origine sur un défaut de la structure superficielle. Les défauts à la surface d'un graphite polycristallin sont nombreux et notamment à chaque joint de cristallite. Le phénomène de propagation est provoqué et entretenu par l'application et la relaxation de contraintes en surface qui créent des déformations de compression et de détente dans une faible profondeur du matériau. L'usure par fatigue est souvent associée à des contraintes cycliques. Elle se matérialise dans le cas du graphite par le détachement des feuillets.

V-1-2. L'usure abrasive.

Ce type d'usure se produit lorsque la surface du graphite est rugueuse (frottement sous vide), c'est à dire que les cristallites sont désorientées et que le frottement s'effectue contre un matériau dur, tel qu'un acier. Les aspérités de la surface du graphite vont se rompre sous l'action de celles plus résistante du frotteur. Une telle usure génère une forte adhésion car la rupture des aspérités entraîne la formation de liaisons pendantes.

V-2. Poudre d'usure obtenue sous faible charge normale.

Les particules d'usure douce sont obtenues en faible quantité lors d'un frottement de glissement. Le passage répété d'un pion en inox sous faible charge dynamique engendre des micro-fissures qui fragilisent le matériau en surface et permettent le détachement de fragments.

L'examen de ces fragments en fonction de l'environnement gazeux permet de conforter les explications retenues pour le comportement en frottement. En effet, nous avons pu constaté que la teinte des poudres d'usure, donc que la taille des fragments dépendait de la nature du gaz présent lors du frottement. En fait, cette dépendance est indirecte, car l'aspect des particules résiduelles est fonction des propriétés du graphite en surface, donc de l'orientation des cristallites.

V-2-1. Frottement sous vide.

Les particules d'usure recueillies lors d'un frottement sous vide sont de la même teinte gris-clair que l'échantillon, ce qui signifie qu'elles sont d'une taille supérieure ou égale à celle des aspérités en surface. Le frottement, dans ces conditions, est élevé ($\mu = 0,45$), les cristallites qui restent désorientées possèdent donc une forte cohésion et présentent au pion, en partie, leurs faces prismatiques qui génèrent une forte adhésion. Elles proviennent vraisemblablement de la cassure des plans graphitiques (liaisons σ) à l'intérieur des cristallites. Elles ont la consistance du matériau massif mais possèdent de nombreux sites actifs qui dans le cas d'un frottement sous vide ne sont pas saturés.

V-2-2. Frottement sous gaz réactifs.

De façon générale, la présence d'un gaz actif (air ambiant, oxygène, vapeur d'eau) conduit à une diminution du coefficient de frottement qui s'accompagne systématiquement de l'orientation plus ou moins prononcée des cristallites parallèlement à la surface. Les particules d'usure recueillies dans ces conditions ont une teinte gris-foncé et sont produites en très faible quantité. Ces fragments sont donc de taille plus réduite que ceux obtenus dans le cas précédent d'un frottement sous vide. Il est légitime de penser que ces débris sont constitués de quelques feuillets parallèles libérés par une fatigue de la surface de l'échantillon provoquée par le passage répété du pion. Ces particules ne présentent pas de réactivité car les sites de bord des feuillets sont saturés par la fixation de molécules du gaz environnant.

V-2-3. Frottement sous gaz inertes.

Comme il a été remarqué précédemment, les gaz inertes sous des pressions suffisantes peuvent permettre l'orientation des cristallites et conduire à un très faible coefficient de frottement ($\mu = 0,05$ pour la Morganite). Dans ce cas, les particules d'usure recueillies sont franchement noires et donc de taille plus faible que dans les autres cas. Cette constatation trouve son explication dans l'interprétation qui est faite de l'influence des gaz inertes sur le frottement et notamment sur la théorie d'insertion des atomes de gaz entre les plans basaux. Ce

processus envisagé a pour conséquence d'accroître l'espace entre les plans, diminuant ainsi la force de liaison et de faciliter le détachement d'un ou plusieurs feuillets lors du passage du pion. Il s'agit encore d'une usure de fatigue de la fine couche de cristallites orientées, formée en surface. L'extraction des particules s'effectuant sous environnement inerte, les sites actifs ne sont pas saturés et la poudre est réactive.

V-2-4. Influence de la charge normale.

La valeur de la charge normale joue un rôle très important sur la quantité et la qualité de l'usure. Qualitativement, l'augmentation de la force de contact, au delà d'une valeur seuil, conduit à une transition de l'usure, d'un régime de fatigue à un régime abrasif. En dessous de la charge seuil, la qualité des débris reste indépendante de la charge, mais la quantité augmente avec la charge. Au delà de la charge seuil, les débris sont plus gros, d'aspect gris-clair et ont la consistance du matériau massif.

V-3. Poudre d'usure obtenue sous forte charge normale.

Ce type d'usure est obtenu pour une contrainte normale importante. Dans nos expériences, cette forte contrainte normale a été simulée par l'utilisation d'un outil de coupe, dont la surface portante est faible (il s'agit d'une ligne) et dont la charge normale a été portée à 40 N. Cette phase d'usure abrasive revient en fait à une opération d'usinage. (fig. V-1) [42].

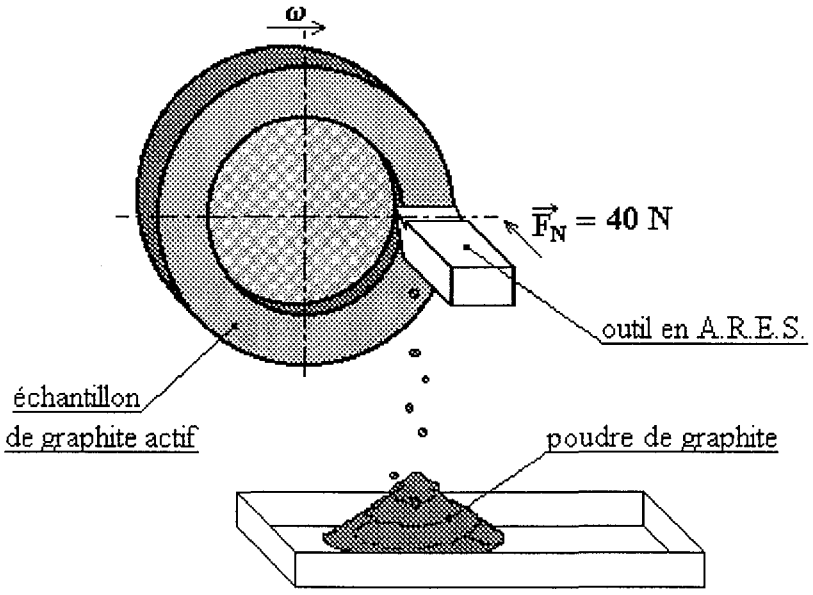


figure V.1 : Schéma du dispositif en phase d'usure abrasive. V = 2 cm / s

V-3-1. Influence de l'environnement.

Partant d'une surface dont les cristallites sont désorientées, l'outil est appliqué directement sous la charge normale de 40 N. Les particules obtenues sous différents environnements présentent toutes la même teinte claire et sont produites en grande quantité au passage de l'outil. Dans le cas de la Morganite MY3A, les fragments sont très divisés et possèdent une grande surface spécifique. Contrairement à l'usure par fatigue pour laquelle, le pion passe plusieurs fois sur la même particule avant de la détacher, l'usure abrasive se caractérise par un arrachement systématique des aspérités en contact avec l'arête de l'outil et par un renouvellement de la surface. L'extraction des fragments se produit sur une petite profondeur de la surface qui n'est pas affectée par la nature de l'environnement.

Les particules produites possèdent de nombreuses liaisons pendantes (sites actifs) qui proviennent de la rupture des liaisons σ à l'intérieur des plans lors du passage de l'outil. La réactivité de la poudre résiduelle va, quant à elle, dépendre de la nature de l'environnement sous lequel s'effectue l'usinage.

V-3-2. Réactivité des poudres d'usure - effet pyrophorique.

Quand une particule est arrachée, une rupture des liaisons covalentes σ se produit, créant des liaisons pendantes. Si l'usinage se déroule sous vide ou sous environnement de gaz inerte, ces liaisons ne peuvent se saturer. Par conséquent la poudre résiduelle est très réactive. De plus, dans le cas de la Morganite, les particules sont très divisées et le taux de radicaux libres est très important.

Lorsque cette poudre réactive est mise en présence d'oxygène, un processus de chimisorption s'opère, qui accroît la température. Si l'oxydation est rapide, la chaleur produite ne peut se dissiper suffisamment vite, la température s'élève au delà de 600°C et la poudre est le sein d'une combustion spontanée et devient incandescente. Ce phénomène est connu sous le nom d'"effet pyrophorique".

Lors d'une telle réaction, une petite partie du carbone est dégagée sous forme de CO et CO_2, le reste subsiste sous forme de fragments de graphite dont les sites de bord sont saturés principalement sous les deux formes suivantes [46]. (fig. V-2)

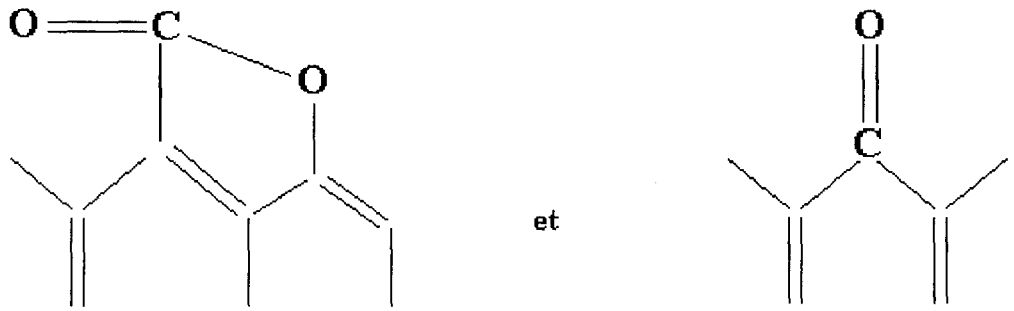


figure V-2 : Oxydation des sites de bord du réseau graphitique.

Quand la quantité d'oxygène introduite est faible, l'oxydation est très lente et la chaleur créée par la réaction se dissipe par conduction à travers la poudre et les parois du réceptacle, la température reste basse et de très faibles quantités de CO et CO_2 sont dégagées. La majeure partie de l'oxygène qui réagit est chimisorbée.

Si l'usinage se déroule sous un environnement de gaz actifs (air, oxygène, vapeur d'eau), chaque particule extraite est instantanément passivée par les molécules de gaz qui s'adsorbent sur les sites actifs.

V-3-3. Mesure des temps de pompage.

Parmi les différentes mesures et observations que nous avons faites concernant les poudres résiduelles de l'échantillon de Morganite, l'évaluation du temps de pompage nous a permis de constater une certaine influence de la présence de poudre de graphite résultant de l'usure ou de l'usinage sur l'évacuation des gaz inertes.

En effet, nous avons pu remarquer qu'à l'issue d'une phase d'usinage en présence d'argon, sous une pression de $1,5.10^5$ Pa, le temps nécessaire à évacuer l'enceinte pour revenir à 10^{-4} Pa était d'autant plus long que la quantité de poudre résiduelle contenue dans l'enceinte était importante. Le temps nécessaire à évacuer l'enceinte jusqu'à la basse pression, en présence de quelques grammes de poudre, est 5 à 10 fois celui nécessaire à évacuer l'enceinte sans poudre.

Le spectre de masse que nous examinons pendant la phase de pompage de l'argon (fig. V-3) montre une importante quantité d'argon qui se dégage continûment des fragments de graphite de manière constante pendant la quasi-totalité de la durée de pompage avec seulement une décroissance sur la fin.

I

[u. arbitraire]

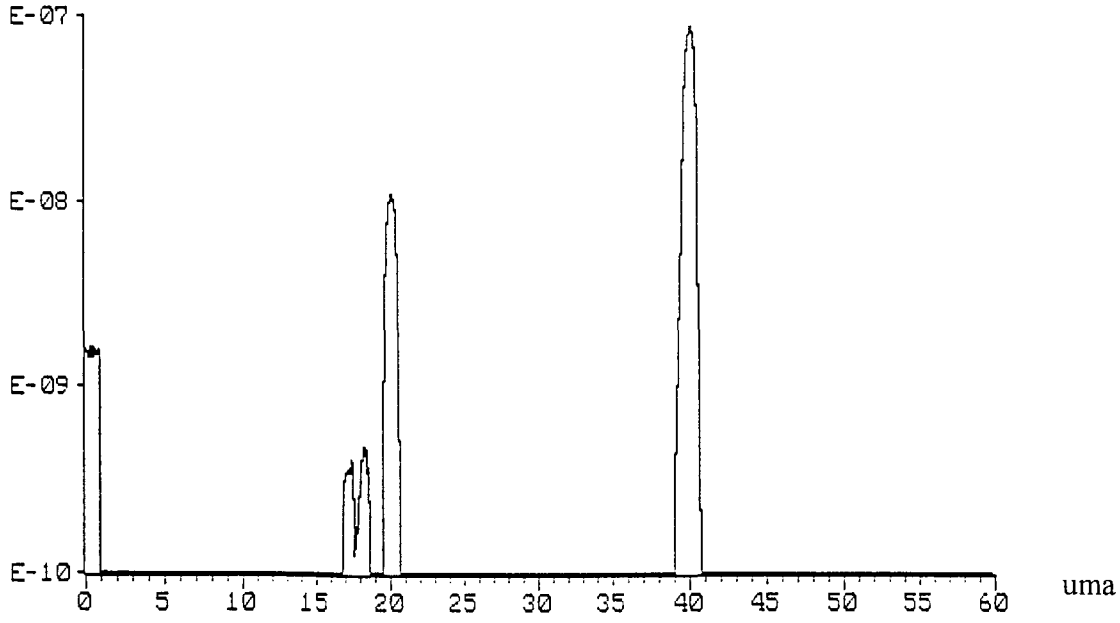


figure V-3 : Spectre de masse des gaz présents dans l'enceinte pendant la phase de pompage.

- CHAPITRE VI -

DISCUSSION
ET
INTERPRETATION

CHAPITRE VI - DISCUSSION ET INTERPRETATION

Nous présentons dans ce chapitre, une interprétation des résultats expérimentaux permettant de dissocier la nature d'un comportement sous gaz réactifs et celle d'un comportement sous gaz inertes. Il s'agit de mettre en évidence les phénomènes qui leur sont communs (orientation des cristallites) et ceux qui les différencient fondamentalement (phénomène de passivation chimique). Nous discutons les effets mécaniques des gaz inertes à la température ambiante, sur les monocristaux de graphite, et notamment les possibilités d'insertion de leurs atomes entre les plans graphitiques, ainsi qu'aux joints de cristallites. Nous proposons une modélisation d'insertion simpliste dont le but est de comparer l'énergie mécanique disponible au sein du gaz (*énergie cinétique des atomes*) au travail d'écartement des plans de graphite. Ce travail est calculé par un modèle de Lennard-Jones.

VI - 1. Théorie de la passivation des liaisons pendantes.

Les nombreux essais de frottement des graphites effectués, depuis les années 1940 et encore à l'heure actuelle, sous différents environnements gazeux, autres que les environnements inertes, ont montré principalement que la présence de vapeurs organiques sous des pressions suffisantes diminuait considérablement le valeur du frottement [22,23]. L'influence de ces vapeurs et de gaz actifs moléculaires ou dissociés, tels que l'oxygène et l'hydrogène, s'explique notamment par l'adsorption préférentielle des atomes sur les sites de bord et éventuellement sur les plans, dans le cas d'un gaz dissocié [23]. Ces processus de passivation s'effectuant à la surface d'un graphite polycristallin et notamment sur la piste de glissement, diminuent la réactivité de surface, donc la composante adhésive du frottement [39, 43-45]. En outre, la diminution du coefficient de frottement s'accompagne systématiquement de l'orientation des cristallites de surface qui se traduit par une surface lisse et brillante; nous expliciterons par la suite ce phénomène.

VI-1-1. Frottement sous vide - Formation des liaisons pendantes.

Nous avons vu précédemment que les liaisons σ à l'intérieur des plans hexagonaux du graphite sont très fortes comparées aux faibles liaisons π qui maintiennent les plans les uns parallèlement aux autres. Les premières sont du type covalent tandis que les secondes sont des forces résiduelles π du type Van der Waals provenant du nuage d'électrons totalement délocalisé qui flotte entre les plans et qui est aussi à l'origine de l'excellente conductibilité électrique du graphite dans les directions parallèles aux plans (cf. paragraphe I-4-6).

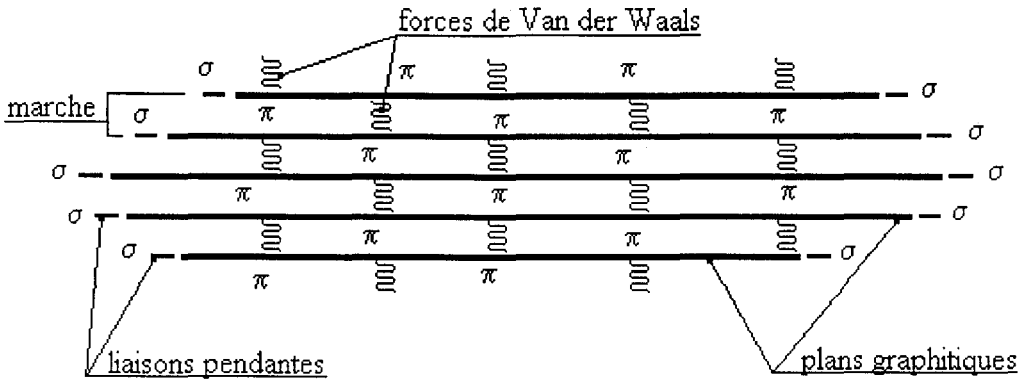


figure VI.1 : Représentation schématique d'une cristallite élémentaire

Considérant un monocristal formé de quelques plans de graphite parallèles, il apparaît que les limites des plans formant les faces prismatiques du monocristal, correspondent à une rupture des liaisons covalentes σ qui deviennent alors des liaisons pendantes (fig. VI.1). Ces liaisons pendantes sont aussi appelées sites actifs de bord ou sites de marche.

Dans le cas d'un graphite polycristallin dont les cristallites sont désorientées, sa surface présente en partie les faces prismatiques des cristallites qui ne sont pas parallèles à la surface (fig. VI.2).

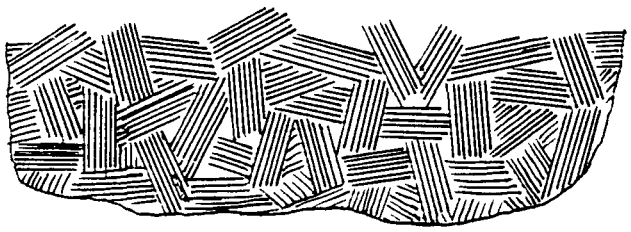


figure VI.2 : Schéma de la disposition désordonnée des cristallites en surface.

L'énergie de la surface de glissement est donc comprise entre deux valeurs extrêmes correspondant à deux cas idéaux (fig. VI.3) qui sont d'une part, celui où toutes les cristallites sont dirigées parallèlement à la surface conduisant à une énergie de surface minimale d'environ 0,1 à 0,2 J / m^2 et d'autre part, le cas opposé où toutes les cristallites sont perpendiculaires à la surface et présentent leurs faces prismatiques avec une énergie de surface maximale de 5 J / m^2 (cf. paragraphe II-4-1).

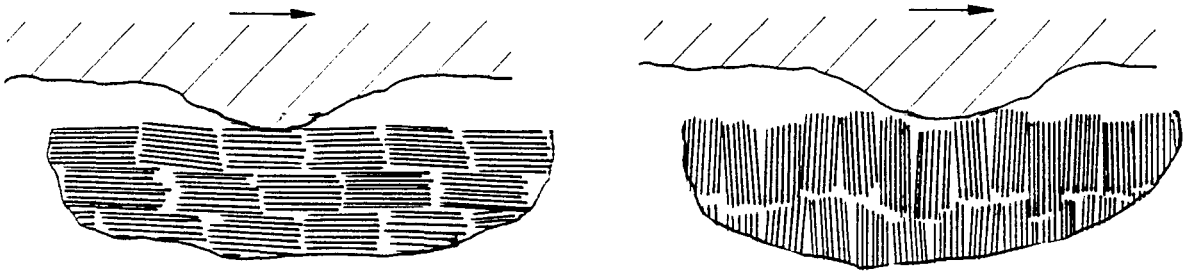


figure VI.3 : Illustration des deux dispositions des cristallites de surface conduisant aux deux valeurs extrêmes de l'énergie de surface.

Si le frottement s'effectue sous vide, il a été remarqué dans le cas d'un échantillon exfolié, que les cristallites conservaient leur orientation de départ et gardaient leur caractère désordonné. Celles d'entre elles dont les faces prismatiques débouchent à la surface de l'échantillon sont à l'origine d'un fort coefficient de frottement dû à la composante adhésive importante que génèrent les liaisons pendantes. De plus le passage d'un frotteur plus dur que le graphite crée une usure abrasive des cristallites formant les aspérités de la piste et par rupture de liaisons σ, crée de nouvelles liaisons pendantes.

VI-1-2. Comportement en présence de gaz réactifs - Passivation des liaisons pendantes.

Si à la suite d'un frottement sous vide, une vapeur organique ou un gaz actif est introduit, ses molécules ou atomes vont rapidement s'adsorber sur les sites actifs et saturer les liaisons pendantes. Il s'en suivra une baisse de l'énergie de surface et donc une diminution de la composante adhésive du frottement. En outre, la diminution du coefficient de frottement s'accompagne systématiquement d'un processus plus ou moins prononcé d'orientation des cristallites. Dans le cas d'un graphite frottant sous air humide, la pression de vapeur d'eau (humidité relative de l'air) va jouer un rôle important sur la valeur du coefficient de frottement. Si la pression partielle d'eau est inférieure à 400 Pa, la lubrification sera due essentiellement à l'oxygène de l'air qui se fixe sur les sites actifs mais aussi, d'après Savage [23] ainsi que Démidovitch [24], sur les plans hexagonaux du réseau graphitique. Cependant, la pression d'oxygène nécessaire à la lubrification est importante et proche de la pression atmosphérique. D'autre part, l'oxygène déjà fixé favorise l'adsorption de la vapeur d'eau. H.Zaïdi [39] a mis en évidence les aspects hydrophobes et hydrophiles du graphite dans les contacts plan / plan.

VI-2. Comportement en présence de gaz inertes.

VI-2-1. Insuffisance de la théorie de la passivation.

Dans les ouvrages traitant de la tribologie des graphites et notamment Bowden et Tabor [15] , la diminution du frottement est rattachée à deux processus étroitement liés qui sont : la passivation des liaisons pendantes et le passage d'une surface rugueuse à une surface lisse provoqué par l'orientation des cristallites. Le deuxième étant considéré comme une conséquence du premier, en ce sens que la saturation chimique des sites de bord peut libérer le mouvement des cristallites en surface et permettre leur orientation sous l'action du frotteur. De ce point de vue, seules les espèces réactives sont supposées jouer un rôle dans la lubrification des graphites. Cette idée fondée notamment sur les résultats obtenus par Savage et Lancaster dans les année 50, qui dans leurs expériences n'avaient constaté aucun effet sensible des gaz inertes, fut confortée et reçue comme un processus fondamental.

Les essais que nous avons effectués avec l'hélium et l'argon dont les résultats sont présentés dans le chapitre IV nous ont conduit à remettre en cause, du moins en partie, l'idée de corrélation "*passivation des sites de bord / orientation des cristallites*". En effet, lors de la diminution du coefficient de frottement en présence d'hélium ou d'argon, on constate systématiquement l'orientation des cristallites et peut-être la reconstruction de la surface plus ou moins importante qui peut conduire à une auto-passivation (fig. VI.4), sans qu'il s'opère de passivation des sites actifs par des éléments extérieurs.

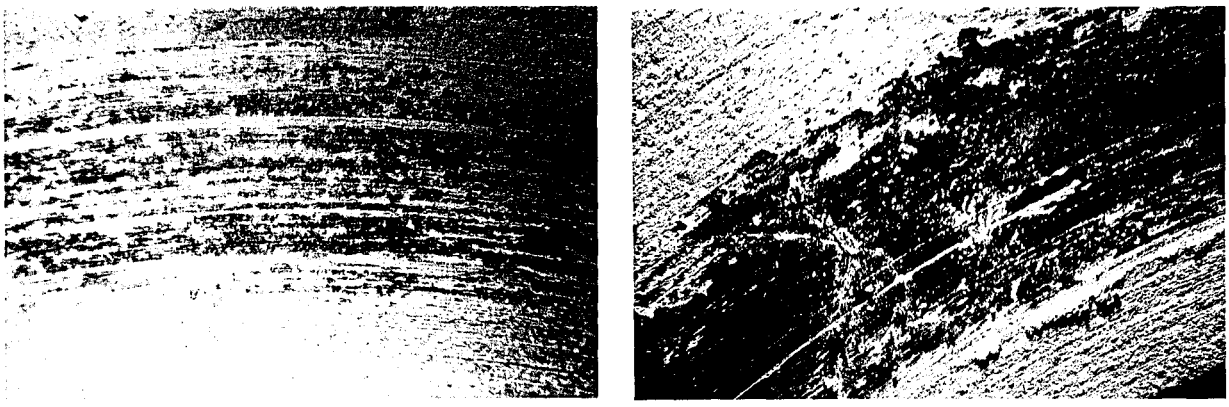


figure VI.4 : Photos des pistes de graphite frottant contre un pion en inox sous 10^5 Pa d'argon.
a) après 1h, b) après 13h. F_N = 4 N, V = 3 cm / s.

Le phénomène d'orientation des cristallites est donc à dissocier de celui de la passivation chimique. L'existence d'une passivation dans le cas des frottements sous gaz réactifs peut être considérée comme un phénomène supplémentaire de la lubrification.

En analysant les résultats connus, nous pouvons considérer que la diminution de la composante adhésive du frottement est due en grande partie à l'orientation des cristallites, qui exposent au frotteur leur surface de moindre énergie, et pour le reste, à la passivation partielle ou complète des sites actifs des cristallites de surface qui n'existe qu'en présence d'espèces réactives.

VI-2-2. Hypothèse d'insertion des atomes de gaz inertes.

Le phénomène essentiel d'orientation des cristallites a été observé, dans nos expériences, en présence de gaz réactifs comme en présence de gaz inertes. L'influence parfois flagrante des gaz rares sur le comportement tribologique des graphites ne peut s'interpréter que d'un point de vue mécanique. Les atomes d'hélium et d'argon ne semblent devoir, à la température ambiante, entretenir aucune forme de liaison forte (covalente) ni même faible (Van der Waals) avec les atomes du réseau graphitique. Le gaz, réactif ou inerte, vu sous un aspect matériel, est constitué de particules, molécules ou atomes, qui possèdent une certaine masse, une certaine vitesse, donc une certaine énergie cinétique, et suivant la théorie des sphères indéformables, un certain volume. Ces particules frappent parmi les parois de l'enceinte, la surface de l'échantillon. Si les cristallites en surface sont désorientées, (fig. VI.2), il n'est pas exclu d'envisager que les molécules ou atomes de gaz les plus énergétiques pénètrent sous l'action des chocs à l'intérieur de celles dont les parois prismatiques débouchent et s'insèrent entre les feuillets de graphite. L'insertion de corps étrangers a pour principale conséquence d'accroître la distance interplan et de diminuer la contrainte de cisaillement des feuillets. Le clivage rendu plus facile permet aux plans basaux de s'orienter sous l'action du frotteur. Par ailleurs, les atomes peuvent s'accumuler et migrer à l'intérieur des joints inter-cristallins, où la désorganisation des feuillets est importante et diminuer la cohésion entre les cristallites, permettant ainsi leur basculement.

Dans le cas des gaz rares, l'insertion est un phénomène purement mécanique qui ne doit son origine qu'à l'énergie cinétique des atomes qui frappent les cristallites. En revanche, dans le cas d'une vapeur ou d'un gaz réactif tel que l'oxygène ou l'hydrogène, les molécules ou atomes qui pénètrent entre les plans peuvent créer des liaisons supplémentaires avec les atomes de carbone voisins. Nous avons noté, à ce propos, des charges dynamiques critiques différentes sous gaz inertes et sous vapeur d'eau. Dans les différents essais que nous avons menés sous environnement d'hélium et d'argon, nous avons observé qu'au delà d'une charge dynamique de

20 N et 3 cm/s, le processus de lubrification s'établissait difficilement ou ne s'établissait pas. La présence de gaz inerte fragilise la surface et la charge dynamique admissible est plus faible que dans le cas d'un H.O.P.G. obtenu en présence de vapeur d'eau.

En fonction de la taille des particules de gaz, la distance interplan prend des valeurs plus ou moins importantes. Le paramètre c peut atteindre dans le cas de certains composés d'insertion radioactifs tels que le sulfate d'uranyle 8,55 Å [47] (contre 3,35 Å à l'équilibre).

Une approche simpliste de la théorie cinétique des gaz assimile les atomes et molécules à des sphères indéformables. Dans la réalité, ces particules ne sont pas de forme sphérique et n'ont pas de frontière précise, mais à partir du calcul du libre parcours moyen, il est possible de considérer des sphères solides équivalentes qui produiraient le même taux de collisions que les molécules ou atomes réels, et dont le rayon de certaines d'entre elles est donné ci-dessous [48]:

Hé	Né	**Ar**	H_2	N_2	O_2
1,1 Å	1,3 Å	**1,55** Å	1,4 Å	1,9 Å	1,8 Å

VI-2-2-1. Tenseur *contraintes-déformations* du graphite.

Le graphite idéal peut être considéré d'un point de vue mécanique comme un empilement de plans isotropes élastiques.

Dans un cas général, la loi de Hooke exprime l'élasticité linéaire et peut s'établir sous forme matricielle, avec comme notation simplifiée, la notation matricielle suivante :

notation tensorielle	xx	yy	zz	yz ou zy	xz ou zx	xy ou yx
notation matricielle	1	2	3	4	5	6

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ & & & & C_{55} & C_{56}\\ & & & & & C_{66}\end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix}e_1\\ e_2\\ e_3\\ e_4\\ e_5\\ e_6\end{bmatrix}$$

Cette matrice peut être réduite dans le cas du graphite, en considérant un réseau hexagonal, dans lequel, les plans (x,y) sont isotropes (isotropie transverse).

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}$$

utilisant les valeurs des constantes élastiques intrinsèques données par Blakslee et al. [49].

$C_{11} = 106 \pm 2$ $\quad C_{13} = 1{,}5 \pm 0{,}5$

$C_{12} = 18 \pm 2$ $\quad C_{44} = 0{,}018$ à $0{,}035$ $\quad [10^{10}\, N/m^2]$

$C_{33} = 3{,}6 \pm 0{,}1$

Il est possible d'exprimer dans cette matrice les modules d'Young et de Coulomb et les coefficients de Poisson pour les conditions intra-plan et inter-plan.

Il vient, par inversion de la matrice :

$$\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_p} & \frac{-\nu_{yx}}{E_p} & \frac{-\nu_{zx}}{E_z} & & & \\ \frac{-\nu_{yx}}{E_p} & \frac{1}{E_p} & \frac{-\nu_{zx}}{E_z} & & & \\ \frac{-\nu_{xz}}{E_z} & \frac{-\nu_{xz}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & & & \\ & & & \frac{1}{G_z} & & \\ & & & & \frac{1}{G_z} & \\ & & & & & \frac{1}{G_p} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

$$\text{avec : } E_p = \frac{(C_{11} - C_{12}) \cdot \left(C_{33} \cdot (C_{11} + C_{12}) - 2 \cdot {C_{13}}^2\right)}{C_{11} \cdot C_{33} - {C_{13}}^2} = 102,5 \cdot 10^{10}\ N/m^2$$

$$E_z = C_{33} - \frac{2 \cdot {C_{13}}^2}{C_{11} + C_{12}} = 3,56 \cdot 10^{10}\ N/m^2$$

$$\nu_{xy} = \frac{C_{33} \cdot C_{12} - {C_{13}}^2}{C_{33} \cdot C_{11} - {C_{13}}^2} = 0,165$$

$$\nu_{zx} = \frac{C_{13}}{C_{11} + C_{12}} = 0,012$$

$$\nu_{xz} = \frac{C_{13} \cdot (C_{11} + C_{12})}{C_{33} \cdot C_{11} - {C_{13}}^2} = 0,35$$

Tandis que les modules d'Young expriment la déformation associée à une contrainte dans une même direction, les modules de Coulomb expriment les effets de cisaillement et dans le cas du graphite la contrainte de clivage, donc la contrainte nécessaire à faire glisser un plan sur un autre.

La contrainte de clivage est : $\sigma_4 = G_z \cdot e_4$ où $G_z = C_{44}$.

La contrainte de clivage est directement proportionnelle à la valeur de la constante élastique C_{44}. Si cette constante diminue, le clivage des feuillets est plus facile.

VI-2-2-2. Variation de la constante élastique C_{44} en fonction de la distance interplan.

B. Ayasse [50], donne la variation relative de la constante C_{44} en fonction de l'accroissement de la distance interplan e_3 (fig. VI.5). La variation considérée, selon la thèse de B. Ayasse, est due à un effet de la température.

La courbe montre que la relaxation des contraintes par l'élévation de la température conduit à une dilatation de l'espace entre les feuillets. Ce type de variation a aussi été étudié par Green et al. [51]. Nous considérons, par effet inverse, que l'accroissement de l'espace interplan par l'insertion d'éléments étrangers, et notamment d'atomes d'argon ou d'hélium, conduit à une diminution de la constante élastique C_{44}. La contrainte de clivage diminue de 5% quand la distance interplan augmente de 1%.

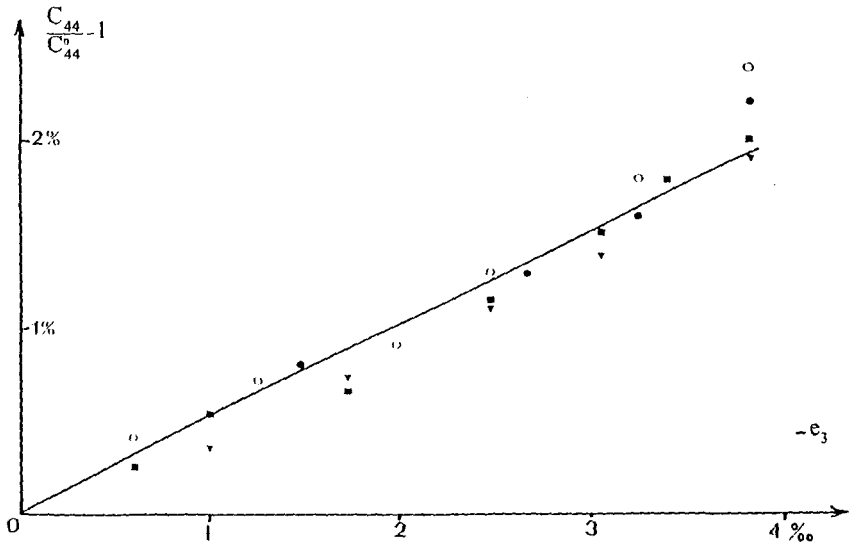


figure VI.5 : variation relative de la constante C_{44} en fonction de la déformation e_3.

Cette relation ne présente un aspect linéaire que pour des variations relatives de quelques pour-cent. Or, nous avons signalé plus tôt, que dans certains cas d'insertion, la distance c pouvait plus que doubler. Il est donc nécessaire de considérer d'une manière plus générale, la variation de la force de liaison des plans avec l'accroissement de leur espacement.

VI-2-3. Modèle de Lennard-Jones appliqué au graphite.

Le modèle de Lennard-Jones, qui tient compte des forces d'attraction et de répulsion en général, peut être étendu au cas des attractions de Van der Waals [2]. (fig. VI.6)

La force d'attraction s'exprime de la manière suivante :

$$f_A = -\frac{X}{r^a} \qquad \text{où} \quad 6 < a < 10$$

de même, la force de répulsion :

$$f_R = \frac{Y}{r^b} \qquad \text{où} \quad 10 < b < 13.$$

La résultante des forces agissant sur les deux particules voisines est donnée par la relation :

$$\mathbf{f} = \mathbf{f_A} + \mathbf{f_R} = -\frac{\mathbf{X}}{\mathbf{r^a}} + \frac{\mathbf{Y}}{\mathbf{r^b}}.$$

La relation entre **X** et **Y** est déterminée si on considère qu'à la distance d'équilibre $\mathbf{r_0}$, $\mathbf{f = 0}$ et $\mathbf{f_A = f_B}$.

$\mathbf{Y = X \cdot r_0^{(b-a)}}$ et donne l'expression suivante : $\mathbf{f(r) = \frac{X}{r^a} \cdot \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^{(a-b)} - 1 \right]}$

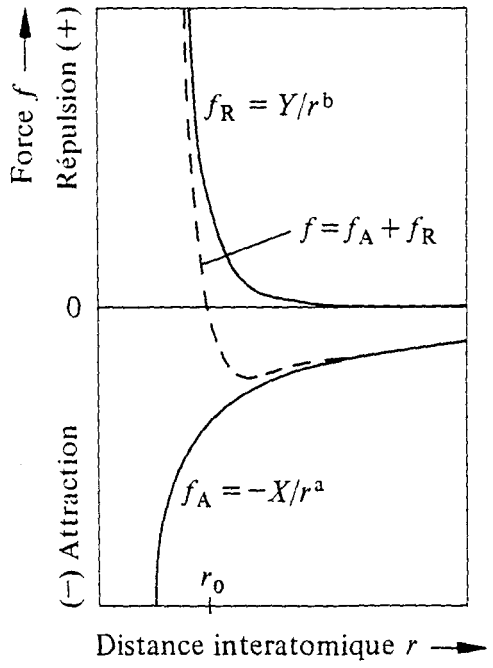


figure VI.6 : Courbe de la force d'attraction suivant le modèle de Lennard-Jones. [2]

VI-2-3-1. Identification de paramètre.

En prenant les valeurs communément admises a=7 et b=13 dans l'expression de la force, on obtient un potentiel en r^{-6} et r^{-12}. Afin d'utiliser la fonction **f (r)** pour des variations de **r** de plusieurs dizaines de pour-cent, pour lesquelles, la loi de linéaire de Hooke n'est plus applicable, il nous faut déterminer **X**. Le module d'Young E_z permet de relier la contrainte d'écartement des plans dans la direction de la normale avec l'écartement relatif proche de la valeur d'équilibre. Cela revient à considérer que la force f varie de manière linéaire au voisinage de la valeur $\mathbf{r_0}$ = **3,35** Å d'équilibre, ou encore d'assimiler **f (r)** à une droite passant par $\mathbf{r_0}$,

ayant pour pente la valeur de la dérivée $\mathbf{f'(r_0)}$. L'identification des coefficients facteurs de **r** dans les deux relations permet de déterminer **X** et par la suite d'appliquer la relation de Lennard-Jones pour des variations de **r** quelconques.

Reprenons l'expression de **f (r)** rapportée à l'unité de surface.

$$\mathbf{f(r) = X \cdot \left[\frac{r_0^6}{r^{13}} - \frac{1}{r^7} \right]}$$

La dérivée de **f (r)** s'écrit :

$$\mathbf{f'(r) = \frac{df(r)}{dr} = X \cdot \left[\frac{7}{r^8} - \frac{13 r_0^6}{r^{14}} \right]}$$

et $\mathbf{f'(r_o) = -6 \cdot X \cdot r_0^{-8}}$

exprimons **f*(r)**, expression linéaire de la force au voisinage de $\mathbf{r_0}$ telle que :

$$\mathbf{f^*(r) = -6 \cdot X \cdot r_0^{-8} \cdot r + cste} \qquad \text{(A)}$$

d'autre part :

$$\mathbf{e_3 = \frac{1}{E_z} \cdot \sigma_3} \qquad \text{ou encore,} \qquad \mathbf{\frac{r - r_0}{r_0} = \frac{1}{E_z} \cdot \sigma_3} \qquad \text{au voisinage de } \mathbf{r_0}.$$

il vient alors :

$$\mathbf{\sigma_3 = \frac{E_z}{r_0} \cdot r - E_z} \qquad \text{(B)}$$

En posant $\sigma_3 = \mathbf{f^*(r)}$ et en identifiant (A) et (B), on obtient :

$$\mathbf{X = -\frac{E_z \cdot r_0^7}{6}}$$

En remplaçant par les valeurs numériques :

$\mathbf{X = -\ 2{,}81.\ 10^{-57}}$ [J.m^5] avec : $\mathbf{E_z = 3{,}56\ .\ 10^{10}\ N / m^2}$

$\mathbf{r_o = 3{,}35\ .\ 10^{-10}\ m}$

La force a pour expression :

$$\mathbf{f(r) = -2{,}81 \cdot 10^{-57} \cdot \left[\frac{1{,}41 \cdot 10^{-57}}{r^{13}} - \frac{1}{r^7} \right]}$$

VI-2-3-2. Calcul de l'énergie de surface des plans graphitiques.

L'énergie de cohésion correspond au travail à fournir pour séparer deux plans. Elle s'obtient en intégrant la force **f(r)** de r_0 à l'infini.

$$E_{surf} = \int_{r_0}^{\infty} f(r) \cdot dr = -2,81 \cdot 10^{-57} \cdot \left[\frac{r^{-6}}{6} - \frac{r_0^6 \cdot r^{-12}}{12} \right]_{r_0}^{\infty}$$

$$E_{surf} = -2,81.10^{10} \cdot \left[-\frac{r_0^{-6}}{12} \right] = 0,166 \text{ J/m}^2.$$

Ce résultat est en accord avec les valeurs d'énergie de surface mentionnées par Bowden et Tabor [15] qui sont comprises entre 0,1 et 0,2 J/m², et celle trouvée par Bryant et col. [37] de 0,175 J/m².

VI-2-3-3. Calcul de la distance r_1 correspondant au minimum de f .

Le minimum de **f (r)** s'obtient pour la valeur r_1 qui annule la dérivée **f '(r)**. Il correspond à l'effort maximal d'écartement des plans.

$$f'(r_1) = 0 \qquad \text{implique} \qquad \frac{7}{r_1^8} - \frac{13 r_0^6}{r_1^{14}} = 0$$

$$\text{ce qui conduit à} \quad r_1 = \left(\frac{13}{7} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot r_0 = 1,11\, r_0 = 3,714 \text{ Å}$$

VI-2-4. Modèle simplissime d'insertion d'atomes entre deux plans voisins de graphite.

Ce modèle a pour but de comparer l'énergie disponible au niveau des atomes de gaz inertes, supposés être des sphères indéformables, et le travail d'écartement de deux plans de graphite nécessaire à l'insertion.

Hypothèses :

1) l'énergie cinétique des atomes de gaz qui frappent les faces prismatiques des cristallites de graphite sert comme travail d'écartement des plans.

2) les atomes de gaz se logent au centre des hexagones formés par les atomes de carbone. On compte donc 1 atome de gaz pour 2 atomes de carbone.

Démarche de calcul :

En se plaçant dans un cas défavorable où un atome de gaz inerte de rayon R_i rencontre deux atomes de carbone appartenant à deux plans voisins espacés de $r_0 = 3{,}35\,\mathring{A}$ et de rayon $R_c = 1{,}3\,\mathring{A}$, on calcule l'énergie nécessaire à l'écartement maximum des plans, correspondant au passage de l'atome de gaz inerte.(fig. VI.7).

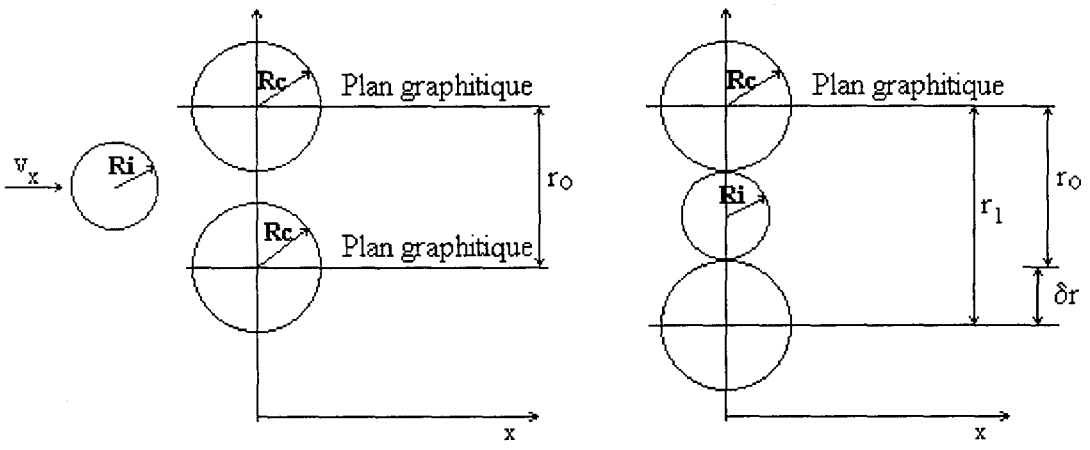


figure VI.7 : Schéma du modèle d'insertion.

VI-2-4-1. Modèle appliqué à l'argon.

Dans le cas de l'argon ($R_i = 1{,}55\,\mathring{A}$) , la variation de l'écartement des plans, suivant notre modèle, est égale à :

$$\delta r = 2R_i - (r_o - 2R_c) = 3{,}1 - (3{,}35 - 2{,}6) = 2{,}35\ \mathring{A}$$

Qui conduit à un nouvel espacement : $r_1 = 5{,}7\ \mathring{A}$.

En intégrant la force de Lennard-Jones entre r_o et r_1, on obtient le travail d'écartement de deux plans de surface unitaire.

$$W_{Ar} = \int_{r_0}^{r_1} f(r)\cdot dr = -2{,}81\cdot 10^{-57}\cdot\left[\frac{r^{-6}}{6} - \frac{r_0^6\cdot r^{-12}}{12}\right]_{r_0}^{r_1}$$

$$W_{Ar} = 0{,}152\ J/m^2$$

Or chaque hexagone comporte 6 carbones, mais chaque carbone appartient à trois hexagones différents, ce qui revient à dire qu'il y a en moyenne 2 carbones propres à chaque hexagone, pour une surface égale à :

$$6 \times 1,42 \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1,42}{2} = \quad 5,24 \, \text{Å}^2$$

La densité correspondante est :

$$\mathbf{n = \frac{N}{S} = \frac{2}{5,24 \cdot 10^{-20}} = 3,82 \cdot 10^{19} \, m^{-2}}$$

En supposant l'insertion d'un atome d'argon au centre de chaque hexagone, on obtient une densité 2 fois plus faible. Soit un nombre d'atomes d'argon par mètre carré de plan graphitique égal à :

$$\mathbf{\frac{1}{5,24 \cdot 10^{-20}} = 1,91 \cdot 10^{19} \, atomes \, d'Ar / m^2}$$

Le travail d'écartement par atome d'argon est donc de :

$$\mathbf{\frac{0,152}{1,91 \cdot 10^{19}} = 7,96 \cdot 10^{-21} \, J / atome \, d'Ar}$$

D'après notre hypothèse, le travail d'écartement provient de l'énergie des atomes d'argon qui frappent la face prismatique avec une énergie cinétique au moins égale à $\mathbf{7,96.10^{-21}}$ **J**.

$$\mathbf{E_{cx} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot c_x^2 \quad \Rightarrow \quad c_x = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{cx}}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{cx} \cdot N}{M}}}$$

d'où une vitesse **c** dont la composante suivant x est au moins égale à :

$$\mathbf{c_x = \sqrt{\frac{2 \cdot 7,96 \cdot 10^{-21} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{40 \cdot 10^{-3}}} \approx 490 \, m/s.}$$

Suivant la mécanique statistique, dans distribution de *Maxwell-Boltzmann*, la fonction de distribution des vitesses orientées s'exprime par la relation suivante :

$$\mathbf{f(c_x) dc_x = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\left(-\frac{m \cdot c_x^2}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)} dc_x}$$

La probabilité unidirectionnelle est une fonction paire. La fraction d'atomes dont la vitesse suivant x est supérieure à 490 m / s s'exprime par l'intégrale suivante :

$$F_{Ar}(c_x) = 2 \cdot \int_{490}^{\infty} f(c_x)\, dc_x$$

Nous avons calculé cette intégrale numériquement par la méthode de sommation des rectangles et obtenu le résultat suivant approché à moins de 0,01% :

$F_{Ar}(c_x) \approx 0,05$ soit **5%** des atomes d'argon présents.

Dans notre hypothèse, en faisant varier le nombre d'atomes d'argon insérés par hexagone, on peut établir le tableau suivant dans lequel apparaît pour chaque valeur de la densité d'atomes argon, la fraction correspondante.

Densité [Ar / hexag]	Travail [J / Ar]	c_x mini [m / s]	Fraction $F_{Ar}(c_x)$
1 / 1	$7,96 . 10^{-21}$	490	$5 . 10^{-2}$
1 / 2	$1,59 . 10^{-20}$	693	$5,57 . 10^{-3}$
1 / 3	$2,39 . 10^{-20}$	848	$6,82 . 10^{-4}$
1 / 4	$3,19 . 10^{-20}$	980	$8,81 . 10^{-5}$
1 / 5	$3,98 . 10^{-20}$	1095	$1,16 . 10^{-5}$
1 / 10	$7,96 . 10^{-20}$	1549	$5,68 . 10^{-10}$
1 / 100	$7,96 . 10^{-19}$	4898	$< 10^{-40}$

VI-2-4-2. Modèle appliqué à l'hélium.

Des calculs analogues effectués pour l'hélium ont conduit aux résultats suivants :

- rayon de l'atome d'hélium : $R_i = 1,1$ Å
- écartement des plans : $r_1 = 4,8$ Å
- travail d'écartement par m² : $W_{Hé} = 0,13$ J / m²

Densité [Hé / hexag]	Travail [J / Hé]	c_x mini [m / s]	Fraction $F_{Hé}(c_x)$
1 / 1	$6{,}79 . 10^{-21}$	1430	$7. 10^{-2}$
1 / 2	$1{,}36 . 10^{-20}$	2022	$1{,}05 . 10^{-2}$
1 / 3	$2{,}04 . 10^{-20}$	2477	$1{,}72 . 10^{-3}$
1 / 4	$2{,}72 . 10^{-20}$	2860	$2{,}95 . 10^{-4}$
1 / 5	$3{,}39 . 10^{-20}$	3198	$5{,}17 . 10^{-5}$
1 / 10	$6{,}79 . 10^{-20}$	4522	$1{,}04 . 10^{-8}$
1 / 100	$6{,}79 . 10^{-19}$	14301	$< 10^{-40}$

VI-3. Conclusion.

Il ressort de nos calculs que les probabilités d'insertion obtenues pour l'argon et pour l'hélium sont assez voisines, ce qui n'était pas intuitif compte tenu du rapport des masses et de la différence de taille des deux types d'atomes.

En règle générale, nous pouvons retenir que la probabilité d'insertion suivant notre modèle diminue rapidement avec la densité d'atomes considérée, et les résultats obtenus permettent seulement de conclure que les énergies mises en jeu - *l'énergie cinétique des atomes et le travail d'écartement des plans* - ne sont pas disproportionnées. L'hypothèse d'insertion n'est alors pas exclue.

Cependant, il semble plus probable que les atomes s'incrustent aux endroits des défauts superficiels et notamment aux joints des cristallites, où les défauts géométriques sont importants. De plus, les déformations des aspérités et principalement le basculement momentané des cristallites de surface liés au passage du pion, tendent à favoriser la migration des atomes à l'intérieur des microfissures qui s'ouvrent et se referment de façon cyclique (à chaque passage du pion). La quantité d'énergie mécanique apportée par le frotteur (pion) joue vraisemblablement un rôle important dans le processus de lubrification des gaz inertes.

La modélisation que nous avons choisie est simpliste dans le sens où l'on considère l'insertion uniformément répartie et synchronisée des atomes entre deux plans graphitiques, ce qui conduit à un travail d'écartement moyen par atome de gaz. La réalité est différente, car suivant toute logique, les atomes incidents pénètrent essentiellement aux frontières des plans, et ensuite migrent difficilement entre ces derniers, au gré de leur énergie de vibration. La migration à l'intérieur des cristallites ne semble possible que dans une direction parallèle au plan. En effet, si l'on examine l'espace occupé par les atomes de carbone à l'intérieur d'un hexagone du plan graphitique (fig. VI.8), en considérant en première approximation, la théorie

des sphères indéformables, on peut en déduire que la migration à travers les plans (direction perpendiculaire) est impossible compte tenu du faible espace disponible et de l'intensité des liaisons covalentes qui ne lui permettent pas de s'agrandir pour autoriser le passage d'un atome de gaz inerte. Le plus petit étant l'atome d'hélium dont le rayon équivalent est de $1,1\,\mathring{A}$.

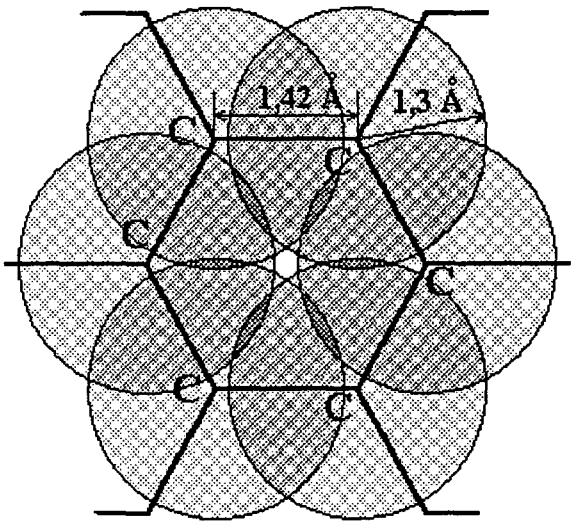


figure VI.8 : Espace occupé par les atomes de carbone dans un hexagone de graphite.

Une modélisation plus réaliste consiste à envisager le travail en flexion des plans qui se déforment aux frontières sous l'action des atomes qui s'incrustent. Cependant, les hypothèses de calcul assez grossières que nous devons adopter, concernant principalement les dimensions et la forme des cristallites, ne permettent pas d'accéder à des résultats précis et par conséquent ne justifient pas l'élaboration d'un tel modèle plus complexe.

- CONCLUSION -

CONCLUSION.

Nous pouvons conclure de cette étude expérimentale, que les gaz inertes ont une réelle influence sur le comportement tribologique des graphites. Cette influence se caractérise dans certains cas par une diminution importante du coefficient de frottement, vers des valeurs très basses comprises entre 0,1 et 0,02. Dans d'autres cas (électrographite), il s'agit seulement d'une stabilisation du coefficient de frottement.

L'analyse des spectres de masses des gaz tribochimiques a permis de vérifier que les deux gaz inertes utilisés, l'hélium mais principalement l'argon, étaient présents à la surface d'un échantillon de Morganite et qu'ils y subsistaient même sous vide. Cependant cet analyse n'a pas permis de localiser les atomes de gaz inertes par rapport au réseau graphitique des cristallites de surface. Pour vérifier notre hypothèse de l'insertion, il nous aurait fallu accéder à la valeur du paramètre c qui s'obtient généralement par diffraction de rayons X. Cependant, dans notre cas, une telle mesure posait deux difficultés technologiques qui n'ont pas été surmontées. D'une part, l'analyse de diffraction doit être menée in situ, c'est à dire sur un échantillon sous atmosphère inerte ou sous vide et d'autre part elle requiert, pour fournir des résultats fiables, un échantillon de graphite très bien orienté (H.O.P.G.).

Les résultats de calcul du modèle simpliste que nous avons considéré montrent que, d'un point de vue énergétique, rien ne s'oppose à l'insertion des atomes d'argon et d'hélium entre les plans du réseau graphitique. Ceci a pour conséquence de diminuer la contrainte de clivage.

Cependant, les atomes ne s'incrustent vraisemblablement que sur les bords des plans et ont peu de chance de diffuser entre ces derniers. Cela nous conduit à considérer que l'insertion des atomes s'opère en grande partie aux joints de grain, où les défauts sont nombreux et la probabilité de pénétration plus grande qu'entre les feuillets de graphite. L'agglomération aux défauts de surface, puis la migration des atomes inertes entre les cristallites de graphite, aurait pour effet de diminuer leur cohésion et donc de faciliter leur basculement lors du passage du frotteur. L'évacuation quasi-immédiate de l'hélium conforte cette hypothèse.

L'énergie mécanique apportée par le frotteur à la surface du graphite est un facteur important (voire primordial) dans le phénomène de lubrification des gaz rares. L'action cyclique du pion conduit à des contraintes et des relâchements de fatigue des microfissures qui favorisent le processus d'insertion.

L'orientation des cristallites qui est observée en présence de gaz ou de vapeurs réactives, l'a aussi été dans le cas de l'hélium et de l'argon. Dans ce dernier cas, il ne peut s'opérer de passivation de la surface par les éléments extérieurs, mais peut-être une reconstruction plus ou moins complète de la piste de frottement qui constitue une surface de faible énergie.

Compte tenu des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous pouvons retenir, d'une manière générale, les valeurs suivantes du coefficient de frottement en fonction de l'environnement (fig. C.1):

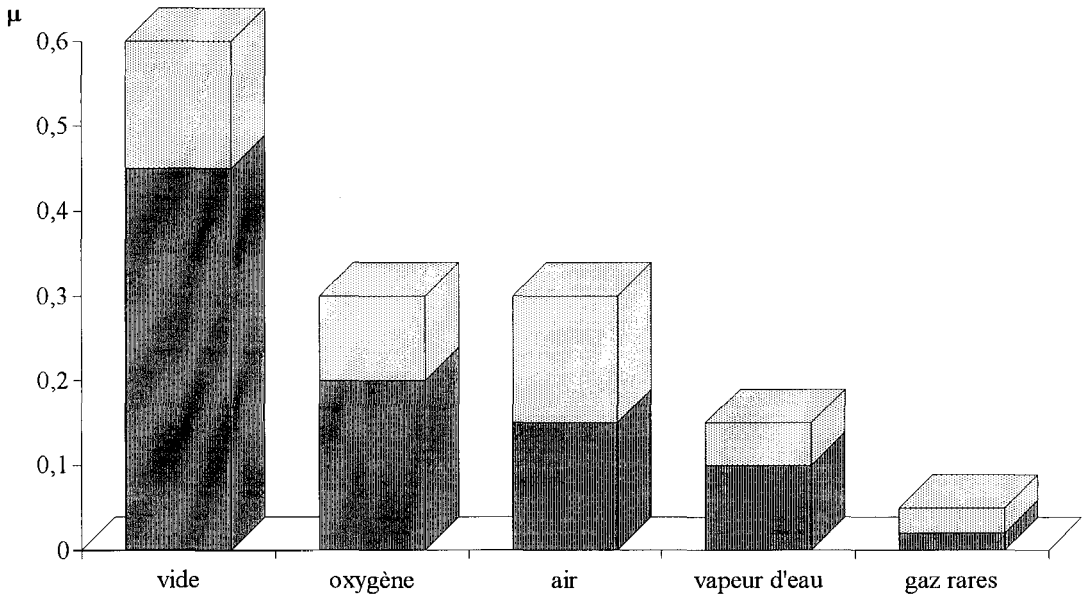


figure C.1 : Principales valeurs du coefficient de frottement sous différents environnements (en clair : plage de variation)

Dans un mélange de gaz actif et de gaz inerte, μ est compris entre les valeurs du coefficient de frottement propre à chacun des constituants, en fonction des proportions. Le régime de frottement solide superlubrifié dont les valeurs de μ sont comparables à celles obtenues en lubrification dynamiques, n'est possible qu'en présence de gaz rares de haute pureté. Les effets lubrifiants de l'hélium et de l'argon sont vraisemblablement d'origine mécanique, et leur faible taux d'insertion dans la structure du graphite explique le retard de leur action sur la lubrification du contact, même à haute pression. En décomposant la contrainte tangentielle de frottement en un terme d'adhésion μ_{adh} et un terme de déformation $\mu_{déf}$, on peut écrire :

$$\mu = \mu_{adh} + \mu_{déf}$$

- L'adsorption des gaz actifs diminue le terme μ_{adh} par passivation chimique du contact et augmente $\mu_{déf}$ par un renforcement de l'attraction entre les plans basaux. La somme des deux termes conduit au régime de frottement $\mu = 0,3$.

- L'insertion de gaz inerte entre les plans graphitiques diminue $\mu_{déf}$ par affaiblissement du clivage entre les plans basaux.

Le remplissage des pores et des défauts de surface du graphite par les atomes de gaz rares contribue à la réorientation des cristallites le long du plan de glissement. Ce phénomène réduit l'usure abrasive ainsi que la réactivité du contact. La somme des deux termes obtenus conduit à un très faible coefficient de frottement.

La faible contrainte de clivage sous environnement de gaz inerte contribue à l'usure par fatigue des feuillets causée par le passage répété du pion. Dans ce cas l'usure est plus abondante que sous environnement de gaz réactifs dont les atomes ou molécules adsorbés entre les plans créent des liaisons supplémentaires et augmentent la cohésion entre ces derniers.

Applications industrielles.

Le frottement sous environnement inerte présente un grand intérêt technologique, car il permet d'éliminer les problèmes liés à l'oxydation et à la corrosion, notamment dans les contacts électriques glissants où les gradients thermiques sont parfois très élevés, tout en préservant (voire en améliorant) les conditions de frottement. Ces champs d'application peuvent concerner en particulier les mécanismes ou les contacts électriques glissants évoluant habituellement dans des atmosphères confinés oxydants ou chargés en humidité. Ces applications potentielles sont donc nombreuses dans le domaine terrestre et maritime. On peut d'autre part envisager l'utilisation de tels environnement dans le domaine spatial où l'absence de vapeur d'eau interdit jusqu'à présent l'emploi du graphite comme matériau de frottement.

Un autre champ d'application industrielle, relatif à l'environnement inerte concerne la production de poudres réactives. l'usinage du graphite sous gaz inerte permet d'obtenir des poudres d'usure parfois très réactives par simple action mécanique. Par ailleurs, le broyage des noirs de carbones effectués sous vide ou sous environnement inerte peut conduire à des fragments de différentes réactivités fonction de leur taille.

Perspectives de recherche.

Le comportement en frottement des graphites sous environnement de gaz inertes est connu dans le cas des faibles vitesses (1 à 20 cm/s). Nous disposons à présent des éléments pour étudier ce comportement aux hautes vitesses, qui dans les contacts électriques glissants provoquent des arcs et conduisent à une usure par oxydation.

Il reste aussi à étudier le comportement du graphite sous environnement de gaz rares dans le cas d'un contact électrique glissant où les effets combinés des gaz inertes et du passage d'un courant électrique sont encore mal connus.

Nous pouvons finalement envisager l'étude de l'influence des gaz inertes sur les autres matériaux lamellaires, dont notamment le bisulfure de molybdène, qui présente des comportements tribologiques différents du graphite.

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

[1] P. L. MEUNIER, N. BLANCHARD, F. LE TEXIER, J. M. MACKOWSKY, Pour La Science, n°138 (Avril 1989) 78 - 86.

[2] W. KURZ, J. P. MERCIER, G. ZAMBELLI, Traité des matériaux, Presses Polytech. Romandes, 1 (1989).

[3] M. NUNEZ-REGUEIRO, Bulletin Soc. Fr. Phys., n°85 (1992).

[4] H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL et R. E. SMALLEY, Nature 318, 162 (1985).

[5] M. B. BEVER, Encycl. Materials Sci. and Engineering, 1 (1986) 495 - 500.

[6] Carbones et Graphites, Les Techniques de l'Ingénieur A 7400, 3 - 19.

[7] "Le Graphite", Brochure détaillée de la Soc. "Carbone Lorraine".

[8] W. KRÄTSCHMER, L. D. LAMB, L. D. FOSTIROPOULOS et D. R. HUFFMAN, Nature 351, 380 (1990).

[9] H. CZICHOS, Tribology, A Systems Approach, Elsevier, 1 (1978).

[10] G. SCHMALTZ, Technische Oberflächenkunde, Springer, Berlin, 1936.

[11] E. RABINOWICZ, Friction and Wear of Materials, Wiley, (1966).

[12] F. LONDON, Zeit. Phys. 63 (1930) 245.

[13] G. AMONTONS, De la Résistance causée dans les Machines, Histoire Acad. Roy. Sci., Paris, 12 (1699) 206.

[14] E. COULOMB, Théorie des Machines Simples, Mém. Math. Phys., Paris, 10 (1785) 161.

[15] F. P. BOWDEN, D. TABOR, The Friction and Lubrication of Solids, Clarendon Press, Oxford, 1964.

[16] R.H. SAVAGE, The Vapor Lubrication of Graphite in Relation to Carbon Brush Wear, Mechanical Wear, edit. J. T. Burwell, American Society for Metals (1950) 95 - 108.

[17] E. V. BALLON, S. ROSS, J. Phys. Chem., 57 (1953) 653.

[18] A. J. HALTNER, C. S. OLIVER, General Electric Lab., Report 58-RL-2018, Schenectady (1958).

[19] W. L. BRAGG, Introduction to Crystal Analysis, edit. G. Bell and Son, Ltd., London, (1968) 64.

[20] R. O. JENKINS, Phil. Mag. 17 (1934) 457.

[21] R. HOLM, Electrical Contacts, Hugo, Gerber, Forlog, Stockholm, (1946) 193.

[22] R.H. SAVAGE, J. Appl. Phys. 19, 1 (1948) 1 - 10.

[23] R.H. SAVAGE, Annals New York Academy of Sciences 53 (1951) 862 - 869.

[24] G. B. DEMIDOVITCH, V. F. KISELEV, N. N. LEJNEV, O. V. NKITINA, J. Chimie. Phys., 65, Nb. 6 (1968) 1072 - 1078.

[25] Y. A. ZARIFYANZ, V. F. KISELEV, N. N. LEZHHEV, Dokl. Acad. Nauk SSSR, 143 (1962) 1358.

[26]R. H. SAVAGE, D. L. SCHAEFER. J. Appl. Phys. 27, Nb.2 (1956) 136 - 138.
[27]G. W. ROWE, Wear, 3 (1960) 454 - 462.
[28]J. K. LANCASTER, J. R. PRITCHARD, J. Phys. D (Appl. Phys.). 13 (1980) 1551 - 1564.
[29]J. K. LANCASTER, J. R. PRITCHARD, J. Phys. D (Appl. Phys.). 14 (1981) 747.
[30]R. H. SAVAGE, Gen. Elect. Rev. 48 (1945) 13 - 20.
[31]W. E. CAMPBELL, R. KOZAK, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 70 (1948) 491 - 498.
[32]D. RAMADANOFF, S. W. GLASS, Trans. Am. Inst. Elect. Engrs. 63 (1944) 825 - 829.
[33]J.K LANCASTER, Wear, 34 (1975) 275 - 290.
[34]C. MALMSTRON, R. KEEN, L. GREEN, J. Apll. Phys., 22 (1951) 593 - 600.
[35]R. J. DIEFENDORF, Proc. 4th Carbon Conf. Buffalo 1959, Pergamon Press, Oxford, (1960) 483 -487 et 489 -496.
[36]D. H. LOGSDAIL, A.E.R.E. Report R5721 (1968).
[37]P. J. BRYANT, P. L. GUTSHALL, L. H. TAYLOR, Mechanisms of Solid Friction, Elsevier, Amsterdam, (1964) 118.
[38]A. OBERLIN, J. GOMA, J. N. ROUZAUD, J. Chimie Phys., 81, n°11/12 (1984), 701 - 710.
[39]H. ZAIDI, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1989).
[40]F. ROBERT, D. PAULMIER, H. ZAIDI, Tribologia, Finnish Jour. Trib, 11, 4 (1992) 65 -73
[41]F. ROBERT, D. PAULMIER, H. ZAIDI, Proc. Eurotrib'93, 2 (1993) 291 - 296.
[42] H. ZAIDI, F. ROBERT, D. PAULMIER, H. NERY, Appl. Surf. Sci., 70 / 71 (1993) 103 - 108.
[43]H. ZAIDI, A. MEZIN, M. NIVOIT, J. LEPAGE, J. Appl. Surf. Sci. 40 (1989) 103.
[44]D. PAULMIER, H. ZAIDI, Jour. Vacuum. 41 (1990) 1314 - 1316.
[45]H. ZAIDI, D. PAULMIER, J. LEPAGE, J. Appl. Surf. Sci. 44 (1990) 221 - 233.
[46]M. OTTERBEIN, Thèse, Université C. Bernard de Lyon. (1973).
[47]A. MOISSETTE, H. FUZELLIER, A. BURNEAU, J. DUBESSY, D. GUERARD, M. LELAURAIN, Materials Sci. Forum, 91-93 (1992) 95 - 99.
[48]BERKELEY, Physique Statistique, Collection U, Armand-Colin, 5 (1972).
[49]O. L. BLAKSLEE, D. G. PROCTOR, E. J. SELDIN, G. B. SPENCE, T. WENG, J. Appl. Phys., 41 (1970), 3373.
[50]B. AYASSE. Thèse, Université Médicale et Scientifique de Grenoble (1977).
[51]J. F. GREEN, P. BOLSAITIS, I. L. SPAIN, J. Phys., Chem. Solids, 34 (1973) 1927.

- LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS -

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS
DE FRANCIS ROBERT
au 15 Octobre 1993.

I) Publications dans des revues scientifiques internationales avec comité de lecture.

1) TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF DIAMOND-LIKE GRAPHITE COATINGS.
D. Paulmier, H. Néry, T. Le Huu, **F. Robert** and H. Zaïdi, (E.R.M.E.S.-INPL, FRANCE)
A. Alahelisten, O. Vingsbo (Uppsala University, SWEDEN)
Tribologia Finnish Journal of Tribology (acceptée, à paraître)

2) INFLUENCE OF ARGON AND HELIUM ON THE FRICTION OF A GRAPHITE-GRAPHITE COUPLE IN A PIN-DISC SYSTEM.
F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi.
Tribologia Finnish Journal of Tribology Vol. 11, N°4 (**1992**) p. 65-73.

3) CORRELATION BETWEEN THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF GRAPHITE AND ITS MECHANICAL PROPERTIES VERSUS THE INTERPLANE DISTANCE.
H. Zaïdi, **F. Robert**, D. Paulmier and H. Néry.
Applied Surface Science 70 / 71 (**1993**) 103-108.

II) Communications dans des manifestations et congrès scientifiques.

A) Avec comité de lecture et proceedings

1) COMPARISON OF THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOURS OF DIAMOND-LIKE COATING DEPOSITED BY PLASMA DISCHARGE ON METALS AND HIGH ORIENTED PYROLITIC GRAPHITE TYPE LAYER ON CARBON SUBSTRATE.
T. Le Huu, **F. Robert**, H. Zaïdi and D. Paulmier.
8th International Colloquium on Plasma Process-CIP, Antibes **1991**, proc., p.171 et seq.

2) INFLUENCE OF ARGON AND HELIUM ON THE FRICTION OF A GRAPHITE-GRAPHITE COUPLE IN A PIN-DISC SYSTEM.
F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi.
Nordtrib'92 Helsinki Finlande 8-10 J)uin **1992**, proc. tome 3, p. 65-73 et publication n°2.

3) TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF HARD COATINGS OF CARBON DEPOSITED ON STEEL SUBSTRATES BY CVD-PLASMA PROCESS, AGAINST COPPER.
T. Le Huu, E. Hounkponou-Csapo, **F. Robert**, H. Zaïdi and D. Paulmier.
Diamond 1992 Heidelberg Germany 31 Août-4 Sept. **1992**. Abst. : 13/128.

4) CORRELATION BETWEEN THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF GRAPHITE AND ITS MECHANICAL PROPERTIES VERSUS THE INTERPLANE DISTANCE.
H. Zaïdi, **F. Robert**, D. Paulmier and H. Néry.
IVC-12 ICSS-8 Den Hagen Nederland 12-16 Octobre **1992**, abst., p. 474 et publication n°3.

5) COMPARATIVE STUDY OF TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF GRAPHITES UNDER RARE GASES ENVIRONMENT.
F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi.
Eurotrib'93 Budapest Hungary 30 Août-2 Sept. **1993**, proc. vol. 2, p. 291-296.

6) ETUDE DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES GRAPHITES EN PRESENCE DE GAZ INERTES.
F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi.
11ème Congrès Français de Mécanique Lille Villeneuve d'Ascq 6-10 Sept. **1993**
proc. vol. 5, p. 229-232.

B) Avec comité de lecture, sans proceeding.

1) INFLUENCE DE L'ADSORPTION DE L'EAU SUR LES PROPRIETES MECANIQUES SUPERFICIELLES DU GRAPHITE.
D. Paulmier, **F. Robert** et H. Zaïdi.
Journées nationales Surfaces et Interfaces de la S.F.V. Nice 30-31 Janv. **1992.**

2) USINAGE DES SURFACES DE GRAPHITE POLYCRISTALLIN SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES.
F. Robert,H. Zaïdi, D. Paulmier et H. Néry.
Journées nationales Surfaces et Interfaces de la S.F.V. Strasbourg 28-29 Janv. **1993.**

3) REACTIVITY PROPERTIES OF WEAR GRAPHITE FRAGMENTS IN A SLIDING CONTACT STAINLESS STEEL/ GRAPHITE UNDER INERT GASES ENVIRONMENT.
F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi.
9th International Conference of Wear Of Materials San Fransisco, California U.S.A.
13-17 Avril **1993.**

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

de

Francis ROBERT

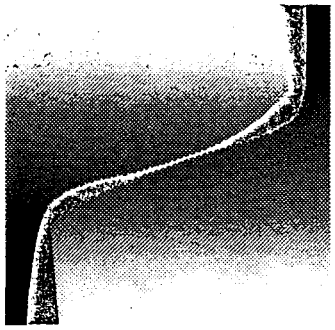
Sujet :

ETUDE DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DU GRAPHITE SOUS GAZ INERTES

- ANNEXES -

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Vol. 11/1992 No. 4



TRIBOLOGIA

FINNISH JOURNAL OF TRIBOLOGY

NORDTRIB'92

5th Nordic Symposium on Tribology

8 - 11 of June 1992
Helsinki
Finland

VOLUME 3

HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
LABORATORY OF MACHINE DESIGN

SUOMEN TRIBOLOGIAYHDISTYS — FINLANDS TRIBOLOGIFÖRENING

F.Robert, D.Paulmier, H.Zaïdi
Laboratoire E.R.M.E.S. - (E.N.S.E.M.- I.N.P.L.)
2, avenue de la Forêt de Haye, 54516 Nancy Cedex - FRANCE

INFLUENCE OF ARGON AND HELIUM ON THE FRICTION OF A GRAPHITE-GRAPHITE COUPLE IN A PIN-DISC SYSTEM.

I-Introduction :

The studies of the tribological properties of graphites and more particulary of their lubricating effects as a function of the gaseous environment has been discussed essentially in the case of reactive adsorbed elements, and explained by a chemical passivation phenomenon of the dangling bonds created by abrasion during the friction by covalent bonds cracking [4,5]. Thus, the influence of the water vapour has widely been studied, as well as the effects of more reactive gases like atomic hydrogen or atomic oxygen obtained by molecule cracking on a wolfram filament [5].

There too has been put forward the theory of hydrophilizing of graphite by oxygen, which is the capacity has graphite to adsorb water in the presence of oxygen.

The theory of dangling bonds passivation was supposed sufficient to explain the friction coefficient variation function of the environment, until new experiments was carried in the presence of inert gases (Helium or Argon) which , for pressure about 1 atm., can lead to very low values of the coefficient of friction near 0,02 in a graphite/graphite contact.

Those gases can not adsorb in graphite at the ambiant temperature, and can not lead to a chemical passivation. It is then advisable to envisage a new explanation. The interpretation we propose is the possibility of insertion for certain atoms or molecules of the gas in presence between the graphite basal plans by the only effect of the pressure. The insertion of external element leading to increase the distance between plans [7], then decreasing the bonding forces and offering the possibility of a cleavage --phenomenon on which is based the fondamental theory of the lubricating effects of graphite at the difference of compact structures --.

II-Experimental results and discussion :

II.1-Structure and mechanical properties :

Graphite is composed of hexagonal plan lattices, parallel and bonded by small forces of Van Der Waals type, inside of which carbon atoms are strongly bonded by covalent bonds corresponding to a sp^2 hybridation.

It presents then a high anisotropy, as well for electrical, thermic, or mechanical properties. Graphite can be considered as a molecular compound in which molecule is a complet basal plan.

In the most widespread structure, proposed by Bernal [fig. 1] in which the sequence of plans is A-B-A-B-... the distance A-A' between two nearest atoms in a plan is 1,46Å, whereas distance between plans is around 3,35Å, thus about 2,3 times more important.

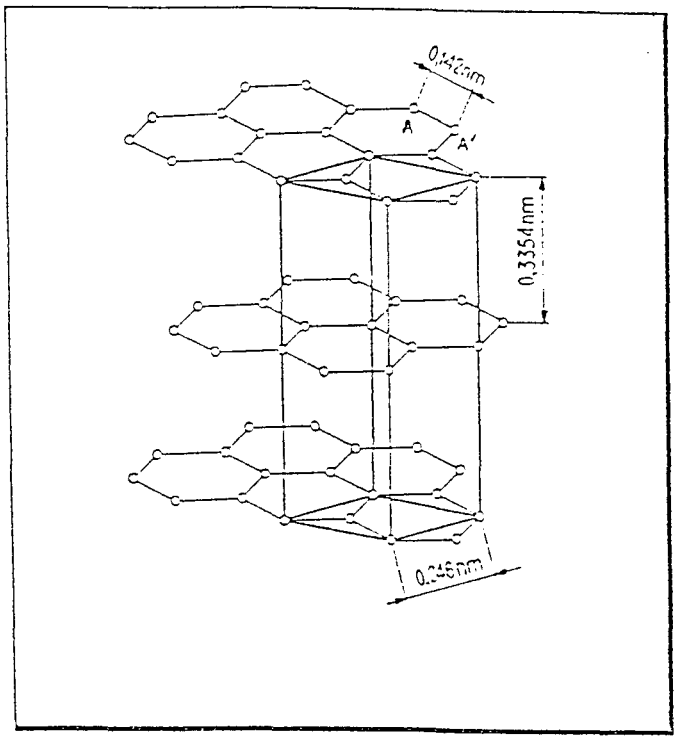


fig. 1 -Bernal lattice of Graphite

It is easy to admit the possibility of a cleavage between plans, notably if we enfeeble the bonds, increasing the inter-plans distance because of the insertion of Helium or Argon atoms.

Graphite can be considered through a mechanical aspect as a piling up of isotropic elastic plans distant of $C_0/2$.

II.2-Tensor of the graphite deformations :

Hooke's law expresses the linear elasticity and can be established under a matrix form.

NB: tensorial notation: xx, yy, zz, yz or zy, xz or zx, xy or yx.
matrix notation : 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}$$

Which can be reduced for graphite, considering the case of an hexagonal lattice, in which, plans (x,y) are isotrop --called transverse isotropy--

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}$$

using the values of intrinsec elastic constants given by *Blakslee and al.* [8]

C11 = 106 +2 C13 = 1,5 +0,5
C12 = 18 +2 C44 = 0,018 to 0,035
C33 = 3,6 +0,1 $10^{10}\ N/m^2$

It is possible to extract from this matrix, the Young and Coulomb moduli and Poisson coefficients for in-plan or out-plan conditions.

By the inversion of the matrix, it leads to the expression of the different moduli.

$$\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_p} & \frac{-\nu_{yx}}{E_p} & \frac{-\nu_{zx}}{E_z} & & & \\ \frac{-\nu_{yx}}{E_p} & \frac{1}{E_p} & \frac{-\nu_{zx}}{E_z} & & & \\ \frac{-\nu_{xz}}{E_z} & \frac{-\nu_{xz}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & & & \\ & & & \frac{1}{G_z} & & \\ & & & & \frac{1}{G_z} & \\ & & & & & \frac{1}{G_p} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

$$E_p = \frac{(C_{11}-C_{12}) \cdot (C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2)}{C_{11} \cdot C_{33} - C_{13}^2} = 102{,}5 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$$

$$E_z = C_{33} - \frac{2\,C_{13}^2}{C_{11} + C_{12}} = 3{,}56 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$$

$$\nu_{xy} = \frac{C_{33} \cdot C_{12} - C_{13}^2}{C_{33} \cdot C_{11} - C_{13}^2} = 0{,}165$$

$$\nu_{zx} = \frac{C_{13}}{C_{11} + C_{12}} = 0{,}012$$

$$\nu_{xz} = \frac{C_{13}\,(C_{11} - C_{12})}{C_{33} \cdot C_{11} - C_{13}^2} = 0{,}35$$

Whereas Young moduli express the deformation joined to the strain in the same axis, Coulomb moduli express the shearing effects and in the case of graphite the cleaving strain -- strain needed to make a plan slide on another.

Cleavage strain is : $\sigma_4 = G_z\, e_4$

The cleavage strain is directly proportional to the elastic constant C_{44}. It is clear that for a decreasing of C_{44}, cleavage becomes easier.

B. AYASSE [7], as well as *GREEN and al.* [9] give the relative variation of C_{44} versus the relative variation of inter-plans spacing e_3. [fig. 2]

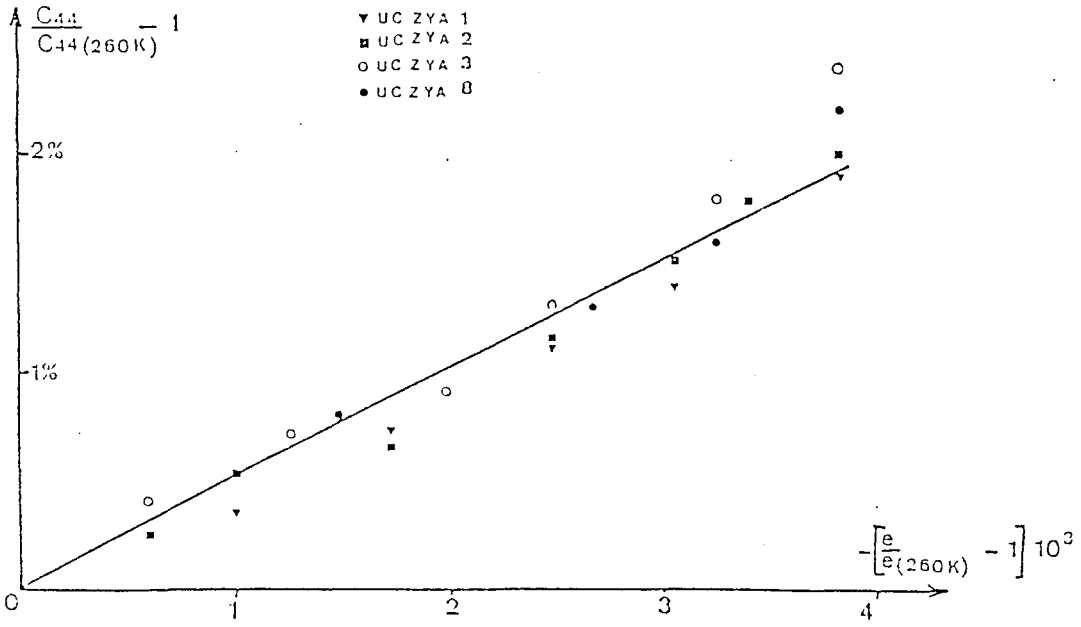


fig.2 -relative variation of constant C_{44} versus deformation e_3 [7]

C_{44} decreases of 5% when e_3 increases of 1%.

II.3-Gases insertion between graphite plans :

Van Der Waals spheres theory.

The distance between two plans of graphite is about 3,35 Å, whereas radius of an atom or molecule is around the Å, if they are assimilated as perfect spheres with radius r, having then a precise physical limit.

In reality, atoms and molecules do not have generaly spherical forme and never present a precise limit. Neverthless, case of inderformable spheres called Van Der Waals spheres can be considered, starting from the calcul of the number of chocs, considering equivalent spheres which produce the same ratio of chocs than the real molecules having the following radii [10] :

$$Ws - Wa = -a/r^6$$

$$\frac{\partial Ws}{\partial r} = \frac{6a}{r^7} \qquad \delta Ws = (6a/r^7)\delta r$$

if r increases, by the insertion effect, the attraction force $6a/r^7$ decreases.

II.5-Inluence of inert gases on the friction and wear of graphite tracks :

Our experiments, carried in a shell vacuum (apparatus is descrided elsewhere [1]) shows that, starting from a tooled surface under vacuum leading to a no oriented graphite, friction under an inert gas environment for pressure around atmosphere leads to the orientation of superficial cristallites making the friction coefficient decrease.

The analyse by X-rays diffraction shows that a some ten micrometer thick cristallites layer presents all of its plans (0,0,l) inside an angle smaller than 2,5° with regard to the sliding plan.

The friction of a pin against a graphite surface in the presence of an inert gas after some hours leads to the establishement of a some micrometer thick H.O.P.G. layer involving a good lubricating effect.

The insertion of inert gas between the basal plans make their interaction decrease, because it causes a spacing (C_{44} and C_{33} decrease) and do not establish any supplementary chemical bond.

Because of the spacing, C_{44} decreases, then the Coulomb modulus or shearing modulus of the materials in a direction parallel to the plans, that means the cleaving strain v_c between plans decreases. The sliding between plans is favorized.

Actually, we have observed that in the presence of water vapour, the cristallites orientation is obtained and leads to a friction coefficient of 0,1 in a graphite/graphite contact, whereas in the presence of inert gases as Helium or Argon, μ decreases to very low values near 0,02. [fig. 4 and 5].

He : 1,1 Å

H_2 : 1,4 Å

Ne : 1,3 Å

Ar : 1,55 Å

N_2 : 1,9 Å

O_2 : 1,8 Å

II.4-Bonds between the basal plans of graphite :

Basal plans of graphite are parallel and bonded by Van Der Waals forces. The distance r_0 at the equilibrium, corresponds to the annulation of repulsion and attraction forces as shown in the following Lennard-Jones model [11]. [fig. 4].

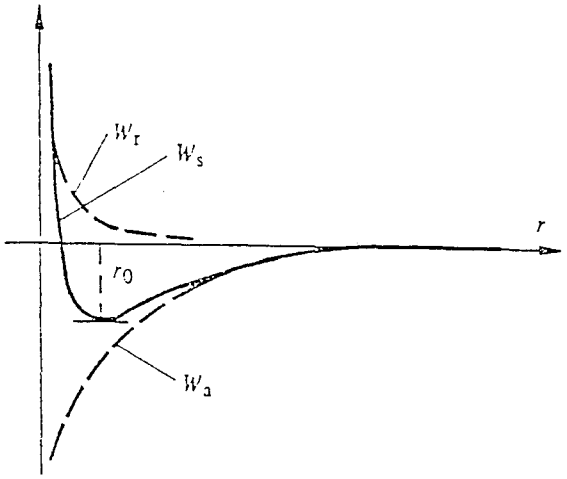


fig. 4 -Lennard-Jones model

Wr : repulsion energy $f(1/r^{12})$.

Wa : attraction energy of Van Der Waals $f(-1/r^6)$.

Ws : total energy.

r_0 : equilibrium distance, for graphite $r_0=C_0/2=3,35$ A.

Neglecting Wr over r_0, we can write :

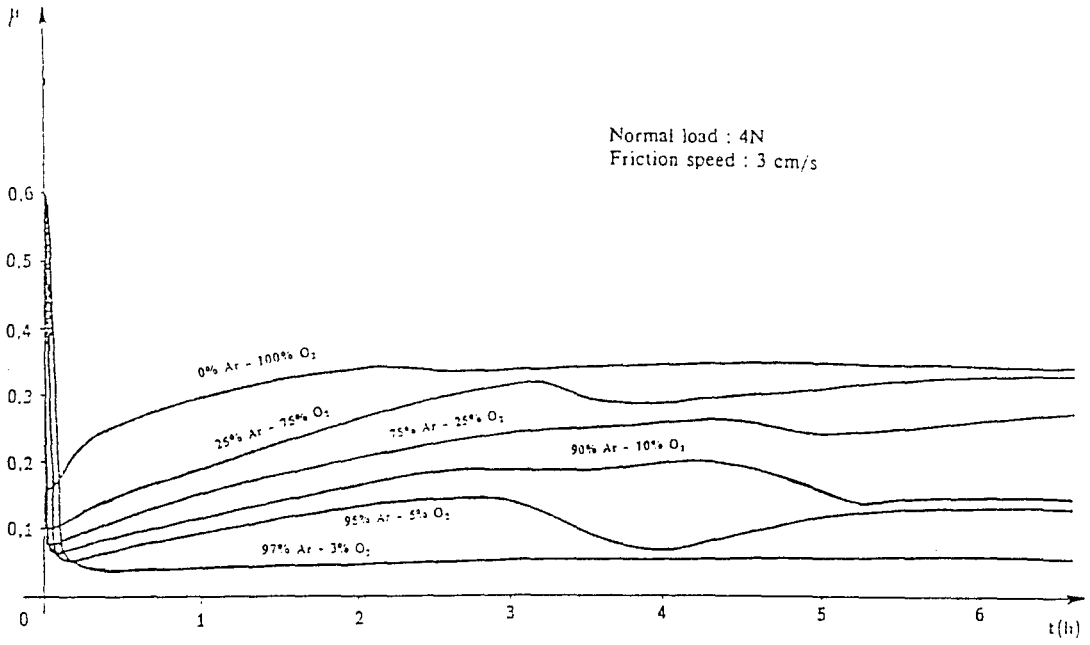


Fig. 4 Influence of Oxygen on the lubricating effects of Argon in a pin-disc contact (Graphite-Graphite)

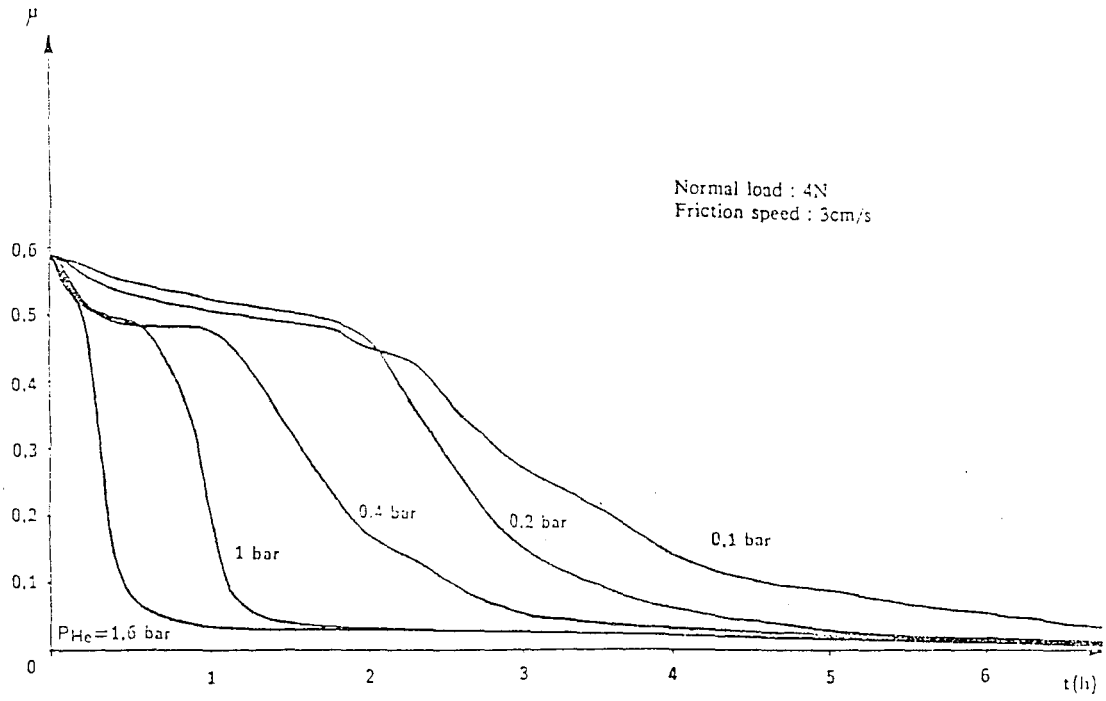


Fig. 5 Influence of Helium pressure on the friction coefficient in a pin-disc contact (Graphite-Graphite)

It can be explained by the fact that water vapour adsorption causes a graphite plans spacing, but creates baleful chemical bonds which do not appear in the case of inert gases.

III-Conclusion :

This model of spacing graphite plans because of insertion developed by B.AYASSE for the graphite cristallites has permitted to explained our tribological results. That means the appearence of the graphite lubricating properties in the presence of inert gases anable to lead to a dangling bonds passivation. This model completes the model of physisorbed water in the basal plans leading to the phenomenon of passivation.

However, we have now to determine experimentaly and to quantifie the spacing of the plans for each gas versus the pressure. The active gases insertion or adsorption as the water vapour establishes a bonding between plans, and the study of its influence on the cleavage of the material should complete the study of its passiving effect.

IV-References :

[1] D. Paulmier, H. Zaidi, Jour. Vacuum, 41, (1990) , 1314-1316.

[2] H. Zaidi, D.Paulmier, J. Lepage, J. Appl. Surf. Sci., 44, (1990), 221-233.

[3] J.K. Lancaster, J.R. Pritchard, J. Phys. D (Appl. Phys.), 13 (1980), 1551.

[4] J.K. Lancaster, J.R. Pritchard, J. Phys. D (Appl. Phys.), 14 (1981), 747.

[5] H. Zaidi, A. Mezin. M. Nivoit, J. Lepage, Appl. Surf. Sci., 40, (1989), 103.

[6] R.Ramboarina, Thesis, University Nancy I (1990).

[7] J.B. Bayasse, Thesis, Scientifical and Medical University of Grenoble (1977).

[8] O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Weng, J. Appl. Phys., 41, (1970), 3373.

[9] J.F. Green, P. Bolsaitis, I.L. Spain, J. Phys., Chem. Solids, 34, (1973), 1927.

[10] Berkeley, Physique Statistique, Collection U,Vol.5, Edition Armand-Colin, (1972).

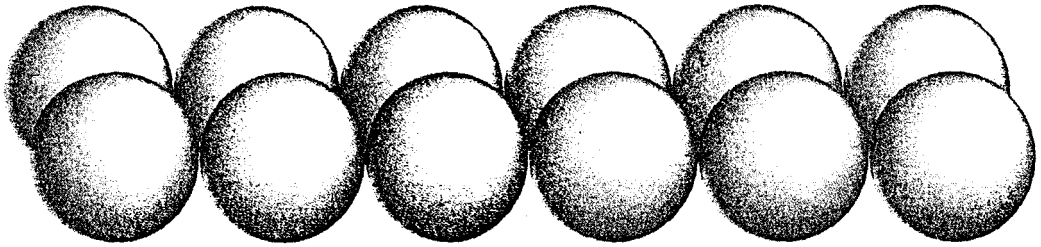
[11] P. Robert, Traité d'électricité de l'Ecole Polytechnique de Lausanne, Vol 2, Edition Georgi, (1979), 49-135.

[12] H. Zaidi, D. Paulmier,to be published.

Final Programme

12-16 OCTOBER 1992 THE HAGUE, THE NETHERLANDS

IVC-12 ICSS-8



Twelfth International Vacuum Congress

Eighth International Conference on Solid Surfaces

International Exhibition of Vacuum Equipment

Organized by the Netherlands Vacuum Society
on behalf of the International Union for
Vacuum Science, Technique and Applications
(IUVSTA)

Book of Abstracts

Co-sponsored by the International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP)

Applied Surface Science 70/71 (1993) 103–108
North-Holland

applied
surface science

Correlation between the tribological behaviour of graphite and its mechanical properties versus the interplan distance

H. Zaïdi, F. Robert, D. Paulmier and H. Néry
Laboratoire ERMES, ENSEM, CNRS, Université de Nancy II, 2 Avenue de la Forêt de Haye, 54516 Vandoeuvre, France

Received 31 August 1992; accepted for publication 18 November 1992

Lamellar materials as graphite are used in several technological fields. Because of its anisotropic properties, graphite is a good material of friction. Its covalent properties prevent jamming in a sliding contact and its lamellar aspect reduces shear strain. However, depending on the environment around the contact, its friction coefficient values range between 0.02 and 0.6 and specific wear varies in a ratio of 1000. This behaviour can be correlated to the crystal parameters variation (distance between basal plans) of the material.

From a compilation of our experimental results, obtained on graphite under different environments, we suggest a correlation between the elastic constants of the material considered like a composite material and its tribological behaviour.

1. Introduction

Good friction properties of graphites are attributed to a chemical passivation due to water vapour adsorbed on the material surface. The abrasive wear creates dangling bonds that lead to bad friction properties. Water vapour passivates these bonds situated on edge sites [1–5]. Nevertheless, experience has shown an important diminution of the friction coefficient after a several hours experiment in the presence of argon or helium (inert gases that cannot be chemically bonded), at low normal load [6]. At a same pressure, the exposure time necessary to observe the lubricating effects of helium is shorter than these of argon.

Graphite lattice has a high interlamellar binding energy under vacuum, that is reduced by insertion of inert gases under pressure. This improves the material behaviour under friction.

The research reported in this paper represents a preliminary study of the relationships between mechanical properties of graphite under inert gases and its lubricating properties in low dynamical load sliding (low normal load and low sliding speed).

2. Experimental results

Friction and wear tests are carried on a pin/disc tribometer located in a vacuum chamber. The experimental device is described elsewhere [5]. The ultimate pressure is in the range of 10^{-5} Pa. The radius of the pin hemispherical extremity is 4 mm and graphite samples are polycrystal electrographite.

2.1. Influence of pure inert gases on the tribological behaviour of a graphite surface

Starting from a graphite surface tooled under a 10^{-4} Pa vacuum, corresponding to an intrinsic friction coefficient of 0.45, inert gas helium and argon (purity N99.995%) is introduced into the chamber to a pressure around one atmosphere. The friction coefficient decreases slowly during several hours down to the final value of 0.02.

0169-4332/93/$06.00 © 1993 – Elsevier Science Publishers B.V. All rights reserved

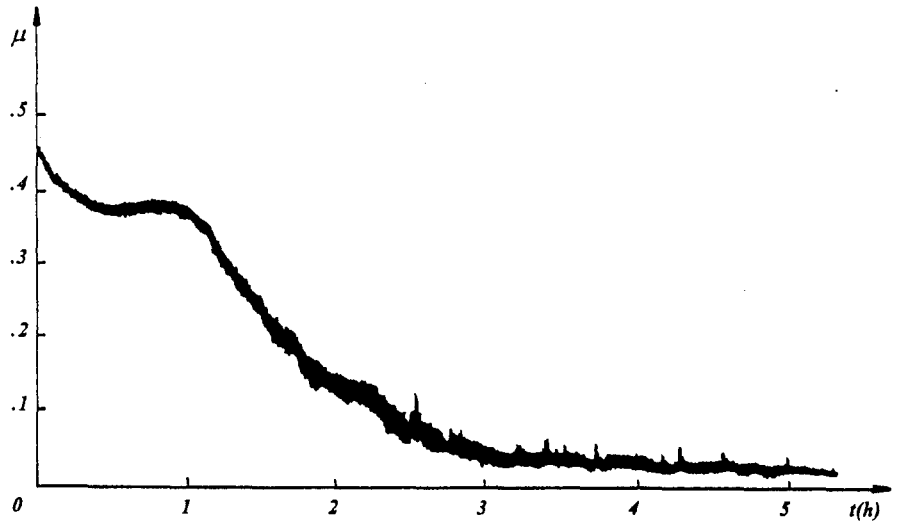


Fig. 1. Friction coefficient evolution under pure helium environment. Pin: Polycrystal graphite. Disc: Polycrystal graphite. Normal load: 4N. Sliding speed: 3 cm/s. Helium pressure: 0.4×10^5 Pa.

The decrease of the friction coefficient is not linear, it presents two remarkable phases. First, coefficient decreases rapidly down to an intermediate level during around one hour and after begins its longer decrease down to the value 0.02.

Time needed to obtain this lubricating effect depends essentially on the molecules or atoms size, and on the gas pressure. Both helium or argon lead to the same behaviour, however, at the same pressure, time needed to reach the low

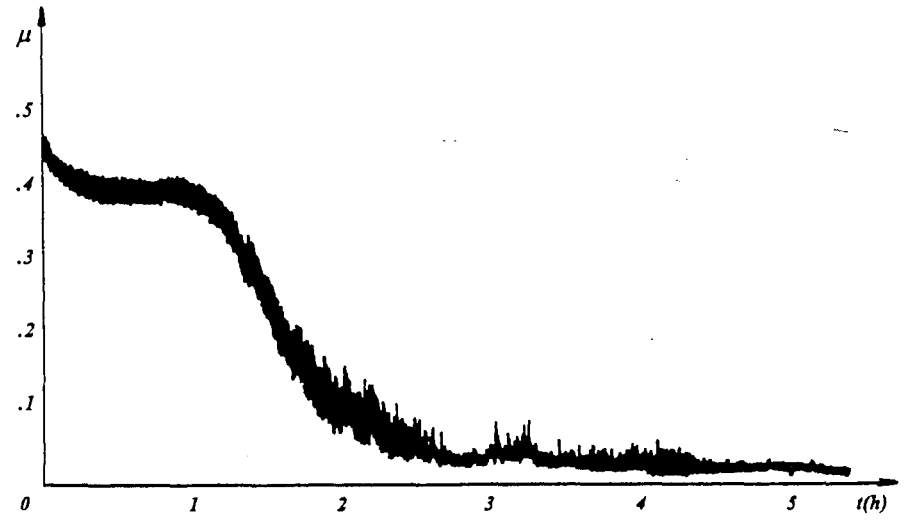


Fig. 2. Friction coefficient evolution under pure argon environment. Pin: Polycrystal graphite. Disc: Polycrystal graphite. Normal load: 4N. Sliding speed: 3 cm/s. Argon pressure: 2×10^5 Pa.

coefficient value is longer with argon than with helium (figs. 1 and 2).

When the pressure increases, the evolution is faster.

2.2. Evolution of the friction coefficient in the pumping phase

When the lowest coefficient is obtained, after a several hours friction under inert gas atmosphere, pumping to evacuate gas leads to an instantaneous increase of the friction coefficient to the intrinsic value of 0.45. This characterizes desorption of inert gases that cannot be chemically bonded in graphite.

2.3. Influence of inert gases on wear

The granulometry of wear fragments changes in the presence of inert gases. Tooled under vacuum, the graphite sample produces fragments of grey aspect. When tooled under argon, the sample produces dark-grey fragments, and under helium, black powder.

That means that fragments size is smaller under inert gases, and depends on the gas atoms size.

2.4. Influence of active gases, oxygen and water vapour mixed with inert gases

When gas introduced is mixed with an active gas (oxygen or water vapour), there seems to occur a superposition of the two separate behaviours of the inert gas and the active gas. The friction coefficient decreases almost instantaneously because of the active gas that passivates bonds, and the final value is ranged between 0.02 and 0.3 with oxygen and between 0.02 and 0.1 with water vapour. This depends on the mixture ratios.

When introducing the active gas alone, after the lubricating effect of inert gas is obtained, the friction coefficient increases instantaneously to a value below or equal (depending on the ratios) to the value obtained in the presence of pure active gas (0.3 for oxygen or 0.1 for water vapour) (fig. 3).

2.5. Evolution of the friction coefficient in the pumping phase

Pumping to evacuate mixed gases, leads to an instantaneous increase of the friction coefficient from the final value, obtained by the two mixed

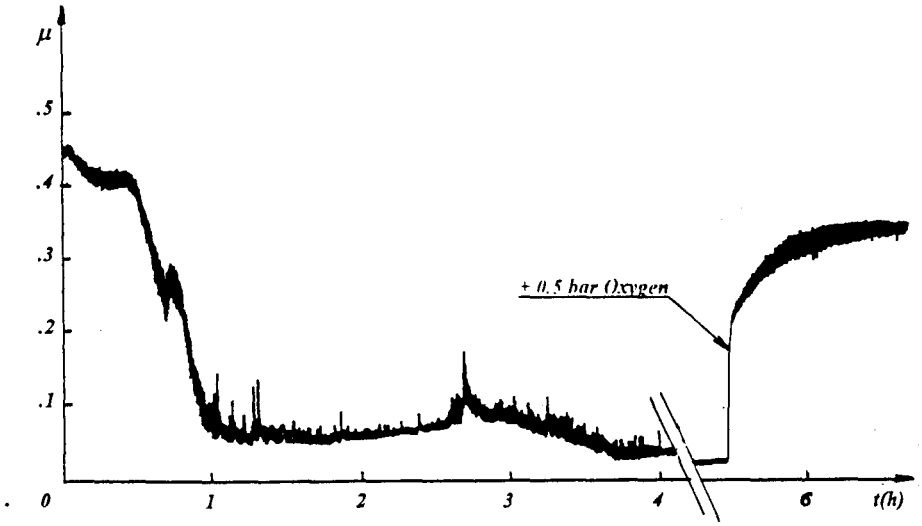


Fig. 3. Influence of oxygen on the lubricating effect of helium. Pin: Polycrystal graphite. Disc: Polycrystal graphite. Normal load: 4N. Sliding speed: 3 cm/s. Helium pressure: 1×10^5 Pa. Oxygen pressure: 1.5×10^5 Pa.

gases, up to the final value obtained by the active gas alone (0.3 for oxygen and 0.1 for water vapour) that keeps bonded in graphite.

3. Discussion

3.1. Lubricating phenomenon interpretation in the presence of inert gases

Under vacuum, graphite crystallites are disoriented and possess a strong binding energy, because the interplan distance is very small. Shear strain is then important and the friction coefficient value is high.

When introducing an inert gas, atoms insert, because of the pressure, between hexagonal plans of graphite crystallites, and space them. That leads to the decrease of the elastic constant C_{44} [7].

Considering graphite as a composite material, we have calculated its deformation tensor [6] that permits us to correlate the cleavage strain σ_{44} to the elastic constant C_{44} as following: $\sigma_{44} = C_{44} e_{44}$.

This constant decreases when the interplan distance increases [7]. In consequence, inert gas insertion leads to the decrease of the material cleavage strain [6].

3.2. Friction behaviour during insertion phase

When gas inserts between the graphite layers, cleavage strain decreases on the all layer, and material can exhibit good friction properties. Superficial crystallites are oriented parallel to the sliding track (figs. 4 and 5). We have previously presented [6] the study of mechanical properties, and expansion of graphite samples in the presence of inert gases, that confirms the hypothesis of its crystal elastic parameters modification. That explains the existence of a lubricating phenomenon without chemisorption or active edge sites disactivation (figs. 4 and 5).

3.3. Interlamellar binding energy of graphite

Bryant and coworkers [8] have calculated the binding energy from the measurement of the force required to initiate cleavage in a pyrolytic graphite sample under continuously applied stress. Measurements are carried out under controlled atmosphere in a vacuum chamber (10^{-9}

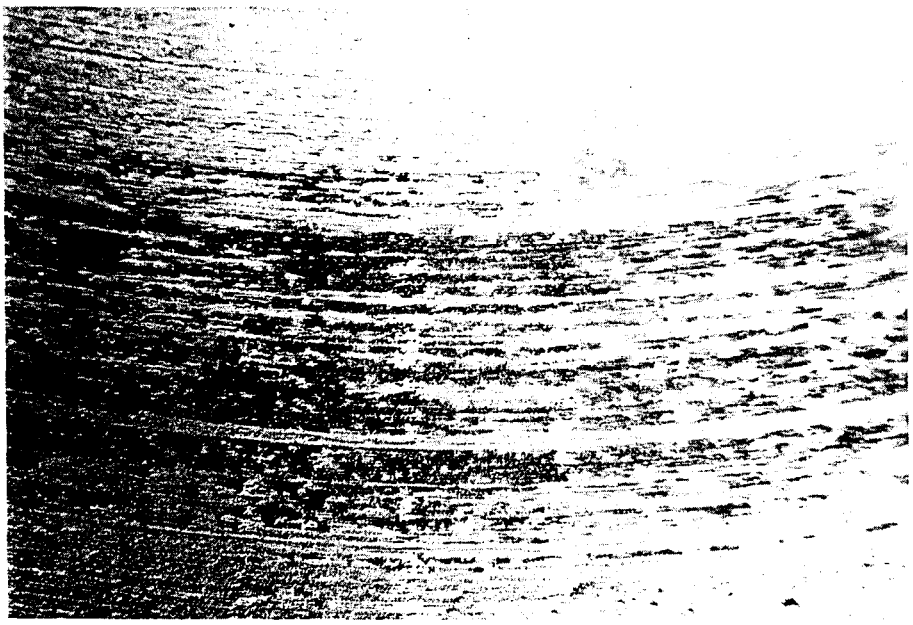


Fig. 4. Sliding track created by the friction of graphite pin under 10^5 Pa argon after 1 hour.

Pa). The measured binding energy for graphite under vacuum is 1.75 ergs/cm^2 and is 100 times higher than values obtained in the presence of air, oxygen or water vapour. Brennan's [9] theorical calculations lead to a value that agrees with Bryant's results.

The binding energy, the mechanical constants like elastic moduli, and shear coefficients of material change with the gaseous environment. They induce a modification of the elastic limit and the yield breaking strain [6,7].

3.4. Behaviour of material under pure or mixed inert gas at high normal load

The present results are obtained at low normal load (4N). In the case of a pure gas insertion, cleavage is favoured. However, because of the binding energy decrease, the material surface becomes fragile. Then, at high normal load, the oriented crystallites thin layer breaks and lubricating properties disappear. Wear rate is then important.

In the case of the insertion of inert gas mixed with an active gas as oxygen or water vapour, dangling bonds are partialy saturated, but binding energy keeps higher than in the presence of pure inert gas alone. The lubricating layer is then more resistant and permits good friction under higher normal load.

4. Conclusion

Due to its high interlamellar binding energy under vacuum, graphite does not behave like usual weakly bound lamellar materials, such as molybdenum disulphide, that exhibits an intrinsic lubrication phenomenon.

Graphite under various environments recovers the following lubricating properties:

(i) Under active gas environment, graphite presents a fast decrease of its friction coefficient because of a dangling bonds passivation phenomenon down to values ranging between 0.1 (water vapour) and 0.3 (oxygen). The superficial thin layer is resistant.

(ii) Under inert gas environment, graphite presents a slow decrease of its friction coefficient due to the atoms insertion between basal plan

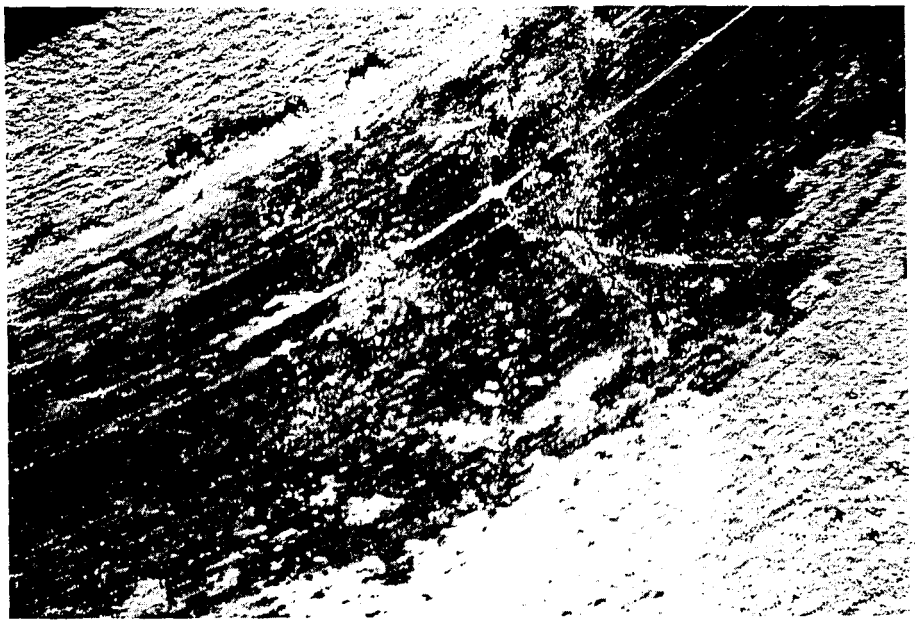


Fig. 5. Sliding track created by the friction of graphite pin under 10^5 Pa argon after 13 hour.

depending on the gas atoms size and on the pressure. The lubricating properties are remarkable with a final value of 0.02. Graphite binding energy is then low and the lubricating layer is fragile.

(iii) Friction in the presence of mixed gases (inert and active gases) leads to a superposition of the two single behaviours depending on the mixture ratios.

In molecular oxygen or water vapour, the non-binding electrons interact with the II-electrons of graphite. They prevent II-electrons from bonding between near-surface graphite layers and thus permit easy cleavage. Moreover, the adsorbed film mobility allows molecules to dissociate on the edge sites created by abrasion wear, and to passivate dangling bonds. This passivation acts in favour of graphite lubrication. The friction coefficient obtained from those to effects ranges between 0.1 and 0.3 [1–5]. However, inert gases insertion reduces only II-electrons binding in the interlayer and can not passivate dangling bonds. The friction coefficient then obtained is $\mu = 0.02$. It is lower than under active gas environment. We conclude that the inert gas effect on shear cleavage of material is higher than the effect of the active gas.

The results reported in this paper about inert gases provide evidence that a correlation exists between the interlayer binding energy and the friction properties.

References

[1] D. Paulmier and H. Zaïdi, Vacuum 41 (1990) 1314.
[2] H. Zaïdi, D. Paulmier and J. Lepage, Appl. Surf. Sci. 44 (1990) 221.
[3] J.K. Lancaster and J.R. Pritchard, Phys. D (Appl. Phys.) 13 (1980) 1551.
[4] J.K. Lancaster and J.R. Pritchard, Phys. D (Appl. Phys.) 14 (1981) 747.
[5] H. Zaïdi, A. Mezin, M. Nivoit and J. Lepage, Appl. Surf. Sci. 40 (1989) 103.
[6] F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi, Finnish J. Tribology 3 (1992) 65.
[7] J.B. Hayasse, Thesis, Scientifical and Medical University of Grenoble (1977).
[8] P.J. Bryant. P.L. Gutshall and L.H. Taylor, Mechanisms of Solid Friction (Elsevier, Amsterdam, 1964) p. 118.
[9] R.D. Brennan, J. Chem. Phys. 20 (1952) 40.

23-4335

COMPTES RENDUS DES TRAVAUX DU

CIP 91

8e COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LES PROCEDES PLASMA

organisé par le
Comité Couches Minces, Matériaux
et Technologie pour l'Electronique
de la SOCIETE FRANÇAISE DU VIDE

10 au 14 JUIN 1991
PALAIS DES CONGRÈS
Antibes - Juan-les-Pins, France

sfv
SOCIETE FRANÇAISE DU VIDE
19, rue du Renard - 75004 PARIS, France
Tél. : 33 (1) 42 78 15 82 - Télécopie : 33 (1) 42 78 63 20

Le numéro : ... 185 F TTC - Etranger : 975 F
...t à la Revue "Le ... Couches Minces" N° 256 - Mo...

Le Vide. Les Couches Minces - Supplément n° 256 - Mars-Avril 1991

COMPARISON OF THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOURS OF 'DIAMOND-LIKE' COATING DEPOSITED BY PLASMA DISCHARGE ON METALS AND H.O.P.G. TYPE LAYER ON CARBON SUBSTRATE

T. Le Huu, F. Robert, H. Zaidi and D. Paulmier.

Laboratoire E.R.M.E.S. (I.N.P.L.- E.N.S.E.M.- C.N.R.S.- NancyII)
2, Avenue de la forêt de Haye 54516 Vandoeuvre les NANCY Cedex FRANCE

ABSTRACT.

The aim of this paper is to compare the tribological behaviour of diamond-like' carbon coating obtained by plasma method on copper and aluminium surfaces, with the behaviour of a carbon structure of high-oriented-pyrolitic-graphite-type created from carbon substrates.

We have previously shown that the friction of graphite in the presence of water vapour leads to the elaboration of a H.O.P.G.type structure revealed by X-rays. The tribological properties of this coating are excellent: the friction coefficient is lower than 0.1 and the wear rate presents very small values [1]. But this layer only can be elaborated from and on a graphite substrate.

Diamond-like coatings obtained by plasma present too a great interest from a tribological angle with very low values of the wear rate and of the friction coefficient.

The major interest of this process is to create a layer on a metal substrate. The applications field is then much larger.

We have realised an apparatus to obtain a diamond-like coating on copper and aluminium targets, using plasma method with a 3.5 Kvolts discharge in gaseous flow under a pressure of 30 Pascals.

The compared results of tribological properties of diamond-like coating on metals and of H.O.P.G. type structure on graphite substrates are presented.

Nous avons réalisé un dispositif classique pour créer un plasma permettant d'obtenir la structure recherchée : un filament de tungstène chauffé par effet Joule émet des électrons extraits par une grille et qui ionisent de l'acéthylène de pureté 4N introduit en régime dynamique sous une pression de 30 Pascals dans une enceinte évacuée par un groupe classique de pompage. Les ions ainsi formés sont accélérés et frappent une cible métallique portée à un potentiel de -3,5 Kvolts. Sous l'effet du bombardement, la cible atteint une température de l'ordre de 300°C. L'interaction des ions avec la surface conduit à un revêtement de carbone de structure complexe et contenant de l'hydrogène.

L'étude du frottement et d'usure est réalisée sur un tribomètre de type pion-disque placé dans une seconde enceinte évacuée à 10^{-7} torr et dans laquelle on peut introduire des gaz de façon controlée ( ).

L'analyse par diffraction électronique des films déposés montre bien que la structure est composée de couches cristallines de graphite et de cristaux de type diamant. Le dépouillement des clichés représentant les anneaux de diffraction (figure 2) donne les résultats reportés sur le tableau ci-dessous:

plans hkl	paramètres du diamant	valeurs calculées à partir du cliché
111	2.06	2.06
220	1.261	1.261
311	1.075	1.073
400	0.891	-----
331	0.818	0.819
422	0.728	0.728
511	0.686	-----

Tableau des valeurs des paramètres cristallins selon les différents plans

Le rapport (diamant/graphite) dans la composition des films à structure diamant est fonction du taux d'hydrogène incorporé ou fixé pendant le bombardement. Cet hydrogène joue le rôle de stabilisateur des liaisons tétragonales sp^3 ([2-4]). Cependant les propriétés mécaniques du film telle que la dureté varient avec la teneur en hydrogène incorporé dans le dépot et présentent un optimum pour une valeur donnée.

Quant au comportement en frottement de ces films en présence de vapeur d'eau, il est opposé à celui du graphite seul ([1]) ou du diamant seul ([5]) dans les mêmes conditions. Pour les deux matériaux isolés, l'adsorption de vapeur d'eau sature les liaisons pendantes créees par usure abrasive, et réduit donc le frottement. En plus l'adsorption de la vapeur d'eau sur le graphite permet une forte déformation qui conduit à une réorientation des cristallites de surface sous l'action du frotteur. Les films amorphes à structure diamant présente un état de très faible frottement ([2]), caractérisé par un coefficient sous vide de l'ordre de 0.02 , alors que cet état n'est observé ni sur le diamant ni sur le graphite à structure lamellaire. Par ailleurs, l'adsorption de la vapeur d'eau sur ces films induit une transition du frottement de l'état pour lequel μ=0.02 à un état de frottement élevé avec μ=0.2. ([4])

Nous discutons les différents régimes transitoires lors de l'adsorption de la vapeur d'eau sur ces trois matériaux et leurs conséquences.

REFERENCES:

([1]) H. Zaidi et D. Paulmier soumis au Journal de Chimie-Physique

([2]) K. Enke, Thin Solid Films,40(1986)227-234.

([3]) R. Memming and H.J. Tolle, Thin Solid Films,143 (1986) 31-41

([4]) H. Tsai and D.B. Bogy, J. Vac. Sci. Techn. A(5)6 Nov/Dec (1987) 3287

([5]) D.H. Buckley, Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication, Tribology series, Elsevier (1981) 315-324

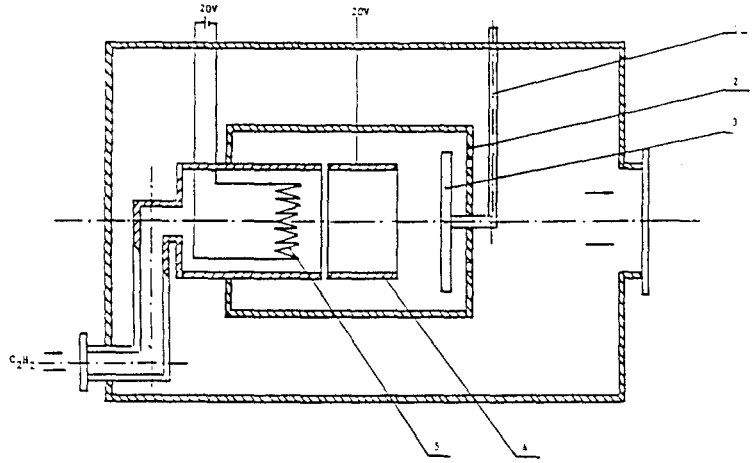


Figure 1: Chambre de déposition de films à structure diamant-graphite : 1)support isolant du substrat 2)enceinte du plasma 3)cible à recouvrir 4)grille d'extraction 5)filament émetteur.

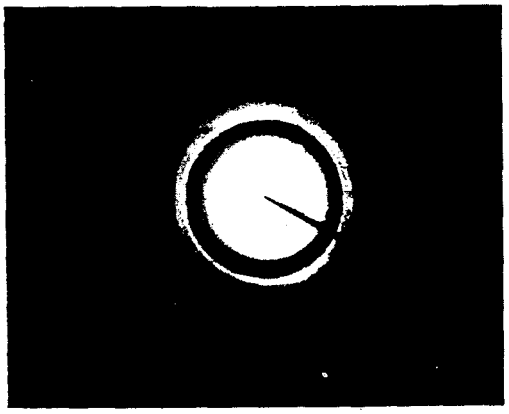


Figure 2: Figure de diffraction des électrons d'un film graphite "like diamond".

DIAMOND 1992

COVERING ALL ASPECTS OF DIAMOND AND RELATED MATERIALS

ABSTRACTS

August 31 - September 4, 1992
Convention Center "Stadthalle" Heidelberg, Germany

TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF HARD COATINGS OF CARBON,DEPOSITED ON STEEL SUBSTRATES BY C.V.D.- PLASMA PROCESS, AGAINST COPPER

T.LE HUU, E.HOUNKPONOU, F.ROBERT, H.ZAIDI, D.PAULMIER
Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Mécanique et Energétique des Surfaces
Institut National Polytechnique de Lorraine, Université de Nancy II, Centre National de la Recherche Scientifique.
2 , Avenue de la Forêt de Haye 54516 Vandoeuvre lès Nancy Cedex FRANCE.

We have tested tribological behaviour of steel probes with different diamond-like coatings in a vacuum shell and under various environments against copper. Experiments we leaded with the coatings obtained before by C.V.D. assisted by Plasma process show a good adhesion of the coating on the substrate and resistance to high shear stresses.

The tribological behaviour depends on the strusture of the coatings.

Coatings with a good electrical conductivity, meaning the presence of graphite, present very good tribological properties : low friction coefficients and very low wear rates.

Adsorbable gaseous environments lead to decreasing of the friction coefficient. The crossing of the electrical current through the pin-disc contact leads to lower friction coefficient.

Carbon coatings with low electrical conductivity or with amorphous structure have very different behaviours.

The aim of this paper is to present various experimental results of different diamond-like coatings permitting an identification of the tribological behaviour of each coating structure.

Prime novelty : Tribological behaviour of various coating structures.
Key words : Friction, wear, adhesion.

1. Introduction:

The study of the evolution of tribological properties of graphites under various environments (1,2) led us to take interest in the study of their thin films.

Inside a polycrystalline graphite exposed to active gases like water vapour, friction induces a change into superficial layers, down to any ten microns. These layers have a good behaviour under friction and wear, while the presence of weak hardness graphite into the deep layers is responsible to fatigue phenomenons under high loads.

In order to palliate this disadvantage, one can set down thin carbon layers on high hardness substrates, using a C.V.D. plasma process associated with a heating filament into a vacuum shell. In our case, the substrate lays into a plasma generated by a 3.5kV cathode, and is heated at 700°C; then, a carefully controlled mixture of hydrogen and acetylene is introduced.

Coatings obtained by this way have various structures according to experimental conditions, from graphitic carbon with high electric conductivity, to insulating pure diamond with very high electrical resistivity.

The aim of this paper is to compare the tribological properties of these different coatings according to their structures and deposition conditions; experiments are carried out with the help of pin-type steel sliding contact.

2. Experimental details.

2a. Coatings deposition.

Carbon films deposition is realized into a vacuum chamber which can be placed under controlled atmosphere. A classic vacuum system with a turbomolecular pump permits to reach a 10^{-4} Pascal vacuum. Continuous flows of hydrogen and acetylene are separately introduced, at various pressures in the range of 100 Pascal. The filament is heated at 1000°C and a -3.5kV cathode generates a plasma into the gas mixture.

2b. Tribometer.

The tribological study of coatings is done in the same way, into a controlled atmosphere chamber, which allows to see the effects of different environments, such as a moist atmosphere which modifies the tribological behaviours of graphite and diamond. The apparatus is a classical pin-on-disk tribometer with a stainless steel pin (NS 22 S - 304 L); the normal load value is 10 N and the sliding speed 0.3 ms^{-1}. (see figure 1)

3. Experimental results relating to coatings.

3.1 Characterization of the coatings.

The following parameters control the film deposition:

-Temperature T_f of the heating filament

$$900°C < T_f < 1000°C$$

-Cathode voltage V

$$-3.5\ kV < V < -3\ kV$$

-Ratio τ of acetylene volume to hydrogene volume.

$$0.01 < \tau < 0.03$$

-Duration t of the deposit process.

$$7\ h < t < 14\ h$$

-Substrate temperature T_s.

$$300°C < T_s < 700°C$$

3.2 Nature and properties of coatings.

After optimization of the parameters T_f, T_s, V and t in order to obtain coatings offering good properties for instance in the domains of adherence to the substrate or film rugosity, we have varied τ , which controls the structure.

At low values, i.e. $\tau < 0.05$, the coating consists of microcrystals of diamond type whereas at higher values, i.e. $0.05 < \tau < 0.5$, cone-shaped graphite and amorphous carbon grow (see figure 2).

The X-rays diffraction analysis of coatings obtained with $0.05 < \tau < 0.5$ indicates the existence of several carbon structures in addition to the diamond structure (figure 3). The identification and characterization of coatings obtained with $\tau < 0.05$ by election diffraction, clearly evidences a microcrystalline diamond-type structure (see figure 4). Figure 5 demonstrates the absence of any carbon structure except the tetraedric one.

3.3 Coating-substrate adherence.

This property strongly depends on the dilatation coefficient of the substrate. A large difference between the dilatation coefficients of the coating and of the substrate leads to important internal stresses due to the temperature gradient existing between ambient and deposition temperatures. This adherence depends also on the substrate's surface roughness and the cleaning conditions applied before the deposition.

Mechanical properties of coatings are characterized by tests using a Vickers-type microdurometer, and by tests using a microsclerometer.

In this case, the scratch is carried out with the help of a 20 µm diamond pin,whose displacements are controlled with a micrometric screw, and which is placed into the analysis chamber of a scanning electron microscope. A direct observation makes it possible to follow the breaking's evolution. The determinations of the critical breaking load, and of the tractable or brittle nature of the breaking are performed by applying a graduated normal load (5).

3.4 Tribological tests of coatings

The sliding in friction of coatings against a stainless steel pin with an apparent contact surface S = 4mm^2, at a 0.3 ms^{-1} speed and under a 10 N load lead to a friction coefficient whose values range between 0.1 and 0.2.

Under the previous conditions, the strengh wear of some coatings is almost unlimited. The track is not damaged, even after any thousand rotations.

In order to control this friction coefficient variation within the 0.1 - 0.2 range, we have carried out experiments under controlled atmosphere, especially moisture and oxygen.

We have noticed that the tribological behaviour of coatings depends significantly on its nature:

For coatings obtained at low τ values, i.e. with an in important hydrogen rate, the behaviour under dry atmosphere is characterized by a relatively weak friction coefficient μ = 0.15, while under moist atmosphere μ climbs to important values, up to 0.3 (see figure 6).

At the contrary, the friction coefficient of graphitic or amorphous carbon films (which are obtained with low hydrogen rate) has a more important value under dry atmosphere than under moist atmosphere (see figure 7).

We have shown in other paper (6) that the exposure of graphite coatings to atomic oxygen leads to a decrease of the friction coefficient. The exposure of diamond like coating in the same conditions has an opposite effect. We have measured the friction coefficient of a diamond stucture coating under vacuum, then molecular oxygen is introduced in dynamical flow under 10^{-2} Pascal without effect on the friction rate, the filament of the vacuum jauge is then switched on, immediately the friction slowly increases (see figure 8). After any minutes, le filament is switched off, immediately the friction coefficient decreases to the initial value.

4. Discussion.

4.1 Deposition mechanism.

The filament heated by Joule effect emits electrons, extracted from a grid and accelerated, that get an important energy in the gas plasma. These electrons ensure the hydrogen and acetylene dissociation.

The surface of the substrate is completely covered by a layer whose white colour differs from the violet colour of the plasma. We call this white layer by the name of matrix around the substrate. Inside this matrix, there exists an electric field arising from the electric potential difference between plasma and substrate.

The interaction between plasma and substrate takes place in this area, and the presence of this white matrix insures a three-dimensional deposition of coatings.

The collisions between acetylene gas and energetic electrons give mostly rise to C_2H_Y radicals. These radicals are known to prevent both nucleation and growth of diamond structures (7), which implicates a difficulty to obtain adamantine films from a pure acetylene plasma.

The diminution of acetylene rate and the introduction of hydrogen would facilitate the formation of CH_X radicals in the plasma, helping the apparition of diamond structure.

However, other authors (8) assume that nucleation and growing of diamond starts from graphitic side sites, previously deposited then submitted to atomic hydrogen erosion.

The structures of diamond and graphite are well known and show important differences : in diamond, the carbon structure is tetraedric and the interatomic distance carbon-carbon d_{cc} =1.54 Å, while graphite has a lamellar structure with hexagonal structure in the planes (d_{cc}=1.42 Å) and a distance of 3.35 Å between the parallel planes. The free energies of these two varieties are close to one another, but at thermodynamic equilibrium , drastic pressure and

temperature conditions are necessary to give rise to the tetraedric carbon structure from the graphitic one (9): $P > 3.10^5$ atm and $T > 3000°C$.

In a plasma, the gas is far from equilibrium and posesses a high energy, which allows CH_X radicals to cross the threshold of the sp^3 hybridization potential, and to remain in this excited state.

Starting from the hypothesis that sp^3 carbon sites grow from graphitic side sites under the influence of atomic hydrogen, we can imagine a two-step mechanism explaining the formation of diamond-type coatings:

First, formation of a graphite lattice on the substrate, which releases pending bonds under the effect of hydrogen erosion; then,relaxation of the C-C bonds.

Second, transition to excited state and nucleation of the diamond structure under the effect of sp^3 carbon atoms extracted from the plasma.

In the same way, the transformation of an hexagonal graphite lattice into a diamond-type cubic lattice at thermodynamic equilibrium can be imagined according to a mechanism where compression forces under the effect of high pressure (10^5 atm) would lead to a kind of buckling of the C-C chemical bonds in the hexagonal graphite lattice (see figure 9).

At last, it is noticeable that the erosion rate of a graphitic sites by hydrogen is 100 times as high as a tetraedric site's one. this fact allows diamond films to grow in the presence of hydrogen.

4.2 Interpretation of tribological results.

The high friction and wear rates of adamantine films under moist atmosphere results on one hand from the simultaneous presence of hexagonal and cubic structures, and on the other hand from the presence of hydrogene inside the structures.

These imbricate structures would prevent the reorientation of crystallites containing sp^2 carbon atoms, that is unfavorable to sliding.

The films containing a high hydrogen rate have a good adherence.In fact, the presence of hydrogen would facilitate the adsorption of polar molecules such as water; this increases the surface reactivity and leads to an higher friction coefficient. The effect of the easy adsorption of atomic oxygen is similar.

The amorphous carbon films and the graphitic ones contain much less hydrogen and then behave like graphite: in this case, water vapour desactivates the side sides where pending bonds are generated and it results a diminution of the wear and friction rates.

5. Conclusion.

The tribological behaviour of various carbon coating are very different with the structure of the coatings.

The diamond like coatings hve their lowest friction coefficient rates under vacuum. In presence of water vapour or atomic oxygen even under low pressure , or molecular oxygen in the range of atmospheric pressure, the friction coefficient significantly increases.

The behaviour of graphite coatings or amorpheous coatings containing graphite is the opposite.

That shows the very different surface properties like reactivity of these coatings and the consequence on the friction coefficient.

6. References.

(1) The influence of the environment on the friction and wear of graphitic carbons:
1) Action of atomic hydrogen.
H. Zaidi, A. Mezin. M. Nivoit and J. Lepage,
Appl. Surf. Sci.42 (1989) p.108-114.

(2) The influence of the environment on the friction and wear of graphitic carbons:
2) Gaz coverage of wear debris.
H. Zaidi, D. Paulmier and J. Lepage.
Appl. Surf. Sci.44 (1990) 221-233.

(3) H. Zaidi and D. Paulmier to be published.

(4) Surface effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication, D.H.Buckley, Tribology Series 5,ELSEVIER (1981)

(5) Behaviour in friction of diamond like and other carbon coatings
T. Le Huu, H. Zaidi, and D. Paulmier, to be published in Finnish Journal of Tribology n°12 (Oct.1992).

(6) Behaviour of the graphite in friction under various environments, connection with the reactivity. H. Zaidi, D. Paulmier, A.Jeanmaire and H. Nery.
Surface Science, 251/252 (1991) p. 778-781

(7) Dépôt de film diamant par C.V.D. assistée par plasma micro onde,
D. BOU. C.N.R.S. Internal Report.

(8) Dépôts de carbone dur, "CIP 91", Journées de formation.
Y. Catherine et A. Gicquel.
Société Française du Vide, Antibes (1991) p. 333-376

(9) P.L. Meunier, N. Blanchard, F. le Texier et J.M Mackowsky,
Pour la Science 138, (1989) p. 78-86.

Figure captions.

Figure 1 : Pin-on-disk tribometer working under vacuum or controlled atmosphere

(1) Diamond - coated disk

(2) Permanent magnets

(3) To vacuum generation

(4) Strain gauge

Figure 2 : Amorphous carbon growing in the following conditions:

Ts = 600°C ; V = -3.5kV ; τ = 0.43

Figure 3 : X-rays diffraction spectrum of a coating deposited in the following conditions:

Ts = 600°C ; V = -3.5 kV ; τ = 0.43

Figure 4 : Electron diffraction on coating deposited in the following conditions:

Ts = 600°C; V = -3.5 kV ; τ = 0.05

(a) Electron diffraction pattern ; (b) image on the bright field

Figure 5 : Electron dispersion spectrum showing characteristic diamond peak at 0.28 keV (the other peaks come from copper target)

Figure 6 : Friction coefficiton μ evolution during the following sequence :

(1) Vacuum (10^{-4} Pascal)

(2) Under saturated water vapour

(3) Pumping back

Figure 7 : Tribological test of coating deposited in the following conditions :

Ts = 600°C ; V = -3.5 kV ; τ = 0.43

(carbon coating containing graphitic structure)

(1) under dry environment

(2) under moist environment

Figure 8 : Effect of atomic oxygen on the friction coefficient of diamondlike coatings

(1) under vacuum
(2) in presence of molecular oxygen under 10-3 Pascal (filament off)
(3) in presence of molecular and atomic oxygen under 10-3 Pascal (filament on)
(4) in presence of molecular oxygen under 10-3 Pascal (filament off)
(5) in presence of molecular and atomic oxygen under 10-3 Pascal (filament on)
(6) filament on and the chamber is evacuated

Figure 9 : Deformation of hexagonal graphitic structure, resulting from antagonist side compression forces F , F'.

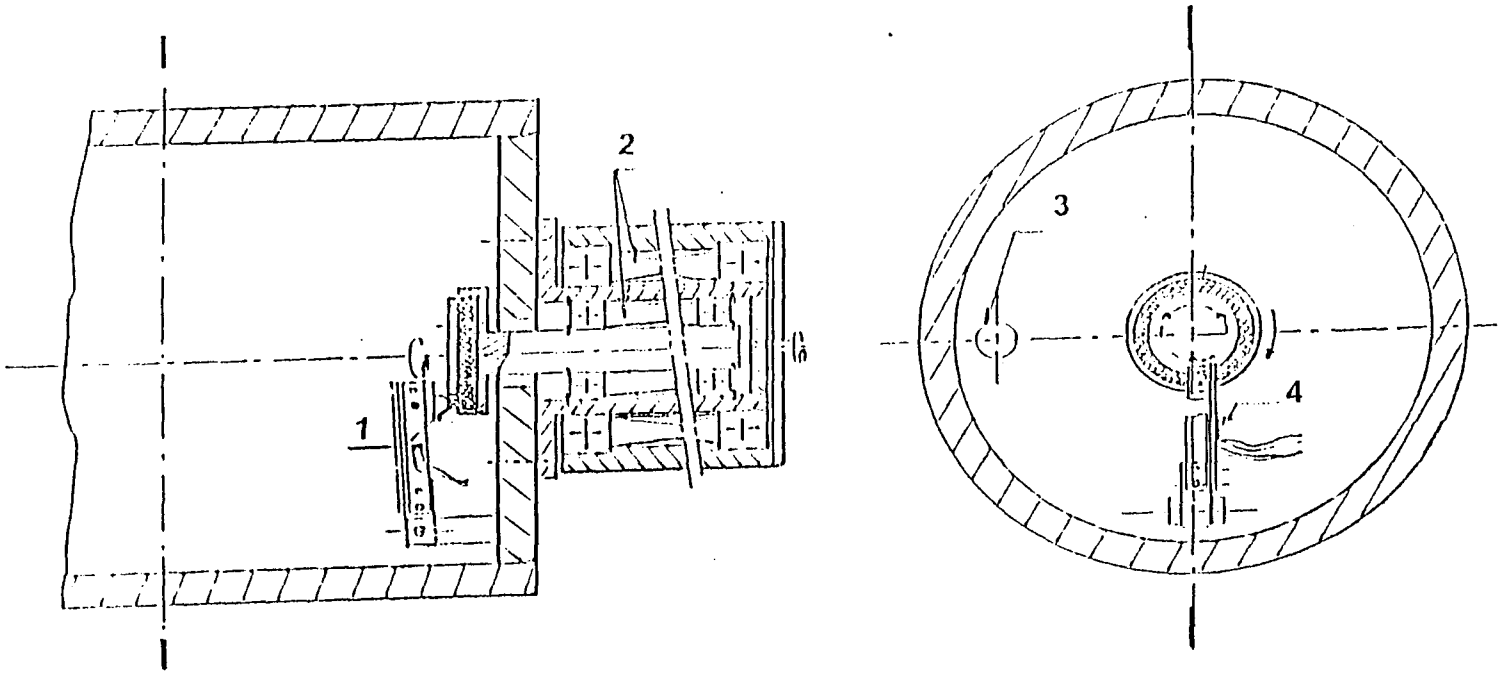


Figure1 : Pin-on-disk tribometer working under vacuum or controlle atmosphere. (1) Diamond-coated disk. (2) Permanent magnets. (3) To vacuum generation. (4) Strain gauge.

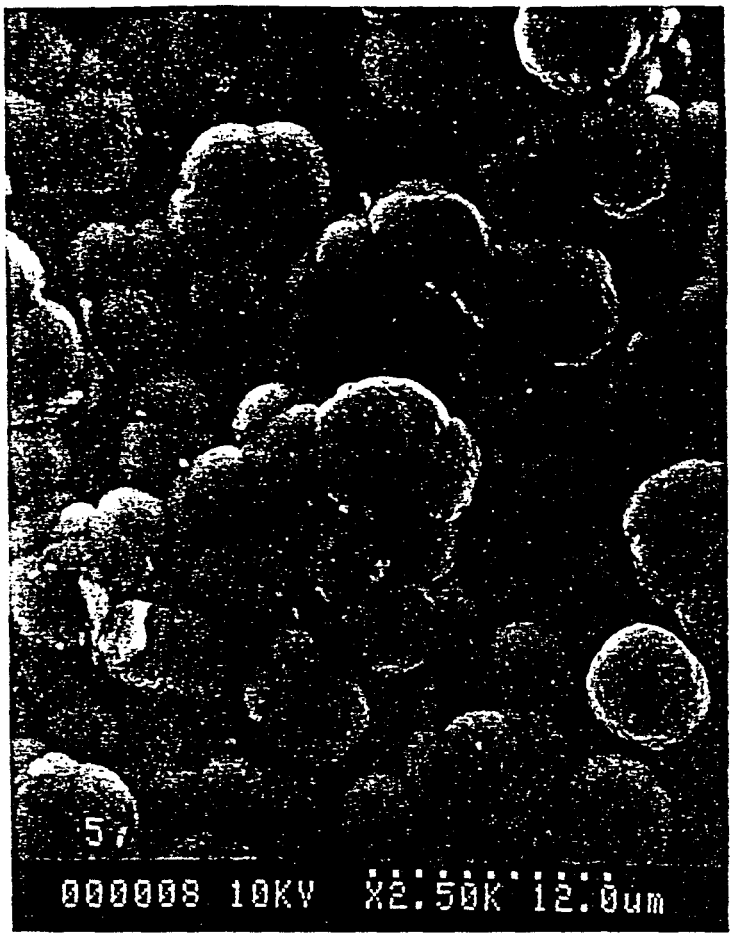


Figure 2 : Amorphous carbon growing in the following conditions :

Ts = 600°C ; V = -3.5 kV ; τ = 0.43

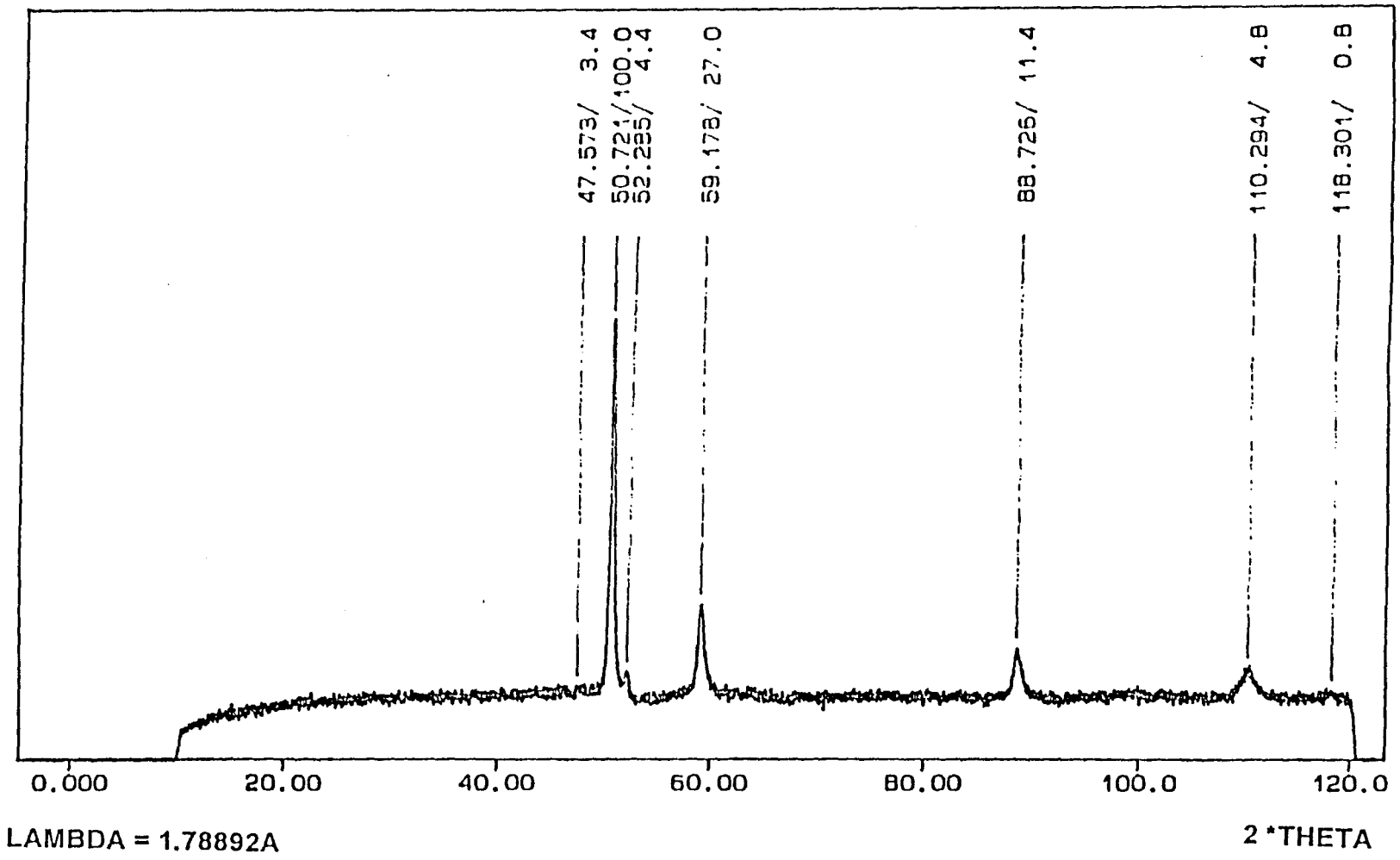
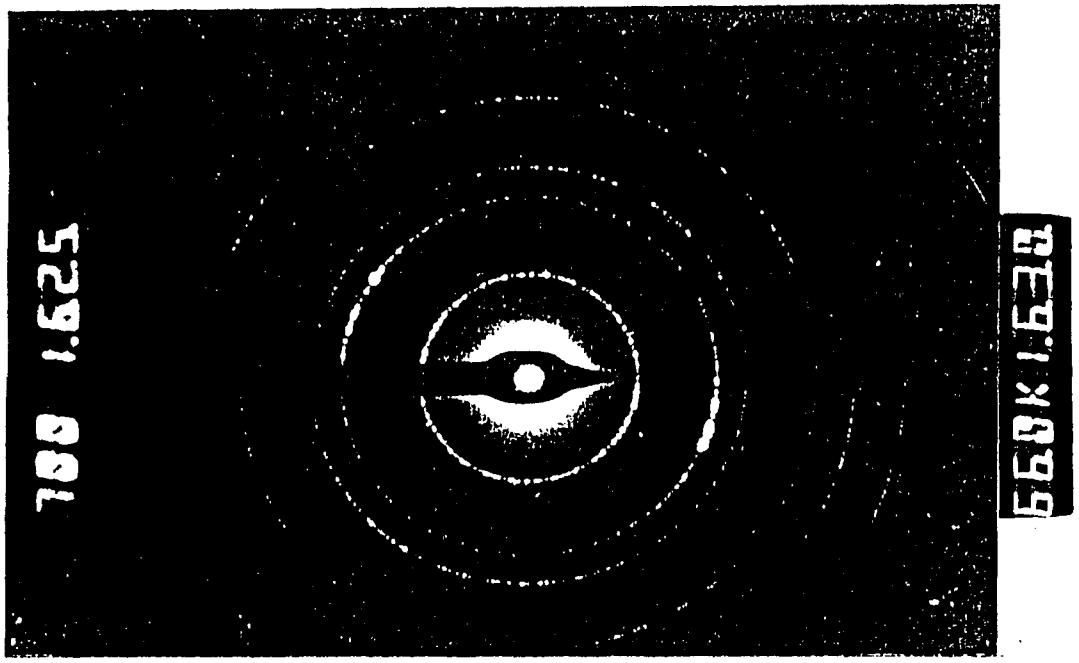


Figure 3 : X-reys diffraction spectrum of a coating in the following condition :

Ts = 600°C ; V = -3.5 kV ; τ = 0.43



(a)

(b)

Figure 4 : Coating deposited in the following conditions :

Ts = 600°C ; V = -3.5 kV ; τ = 0.05

(a) Electron diffraction pattern ; (b) Image on the bright field

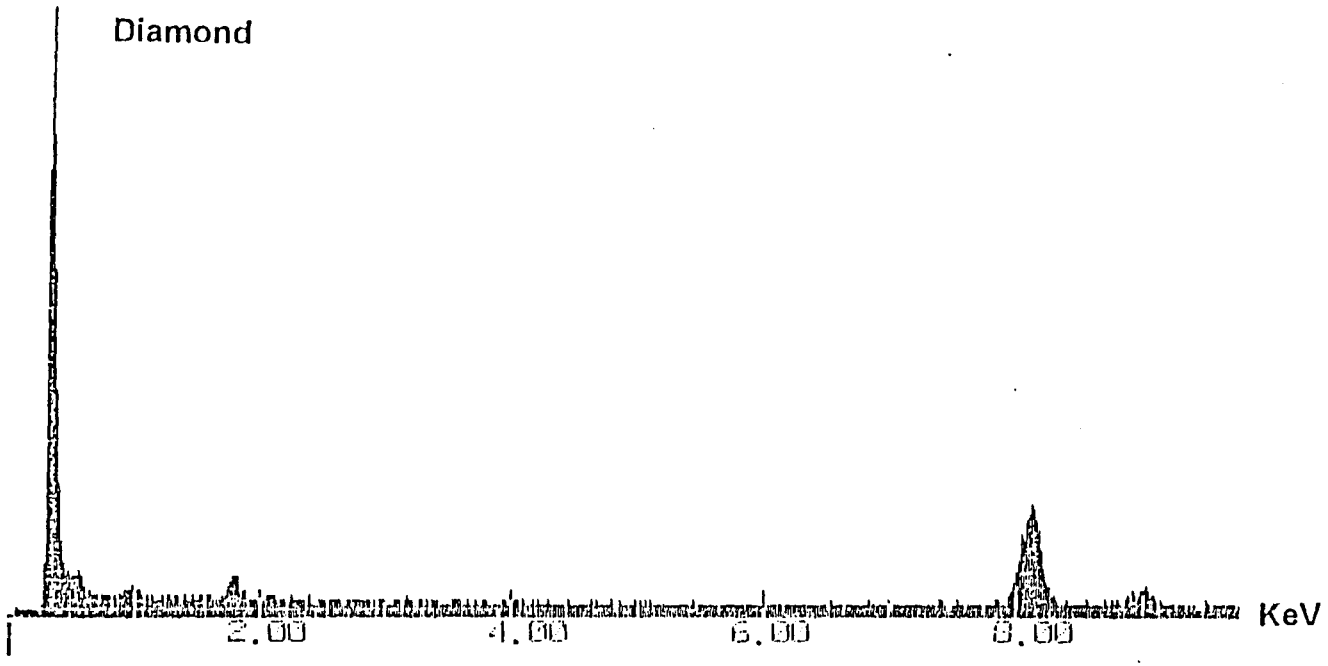


Figure 5 :Electron dispectrum showing charateristic diamond peak at 0.28keV

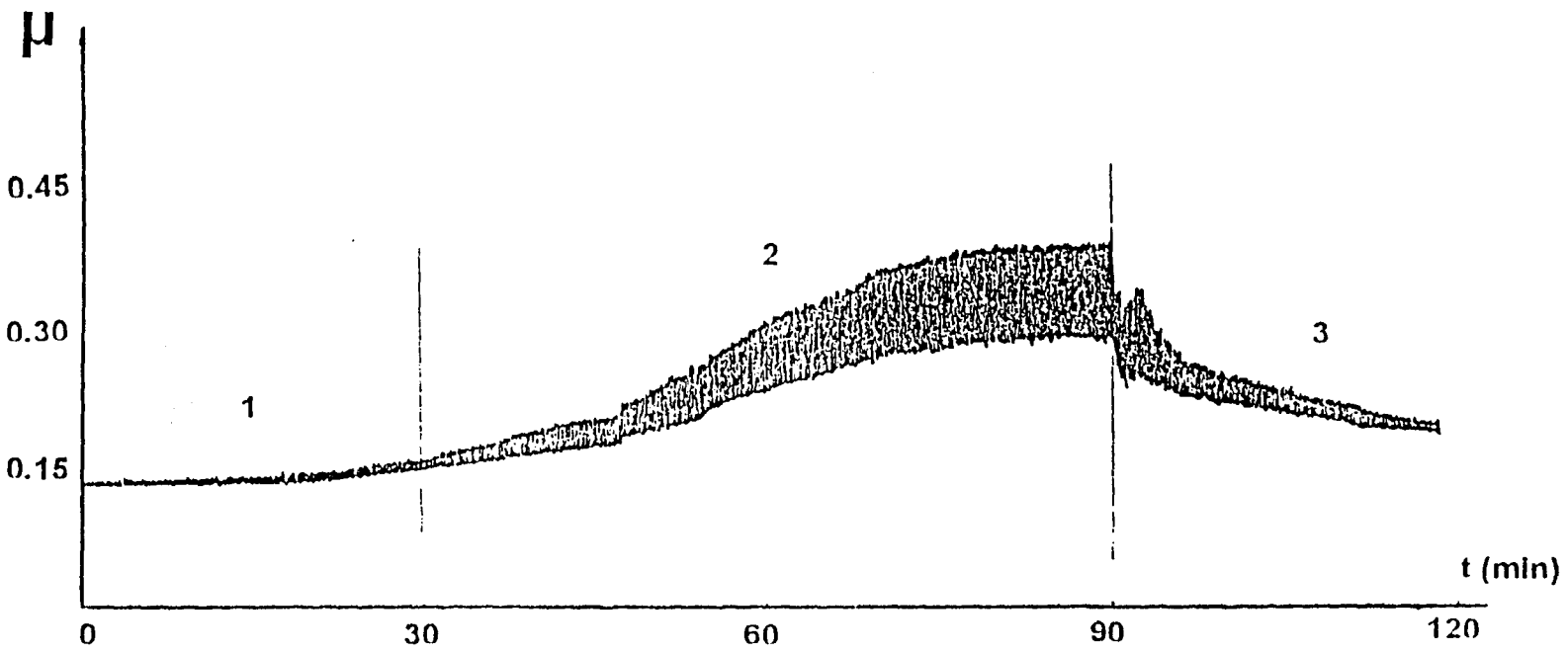


Figure 6: Frition coefficion μ evolution during the folowing sequence :

(1) vacuum(10^{-6} torr)

(2) Under saturated water vapour

(3) Pumping back

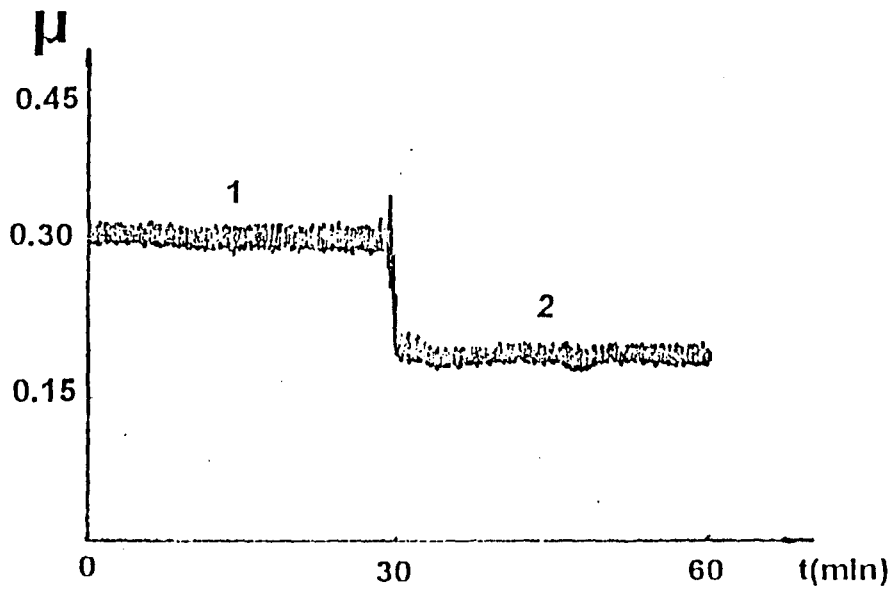


Figure 7 : Tribological test of coating deposited inthe following conditions:

Ts = 600°C ; V = -3.5 kV ; τ = 0.43

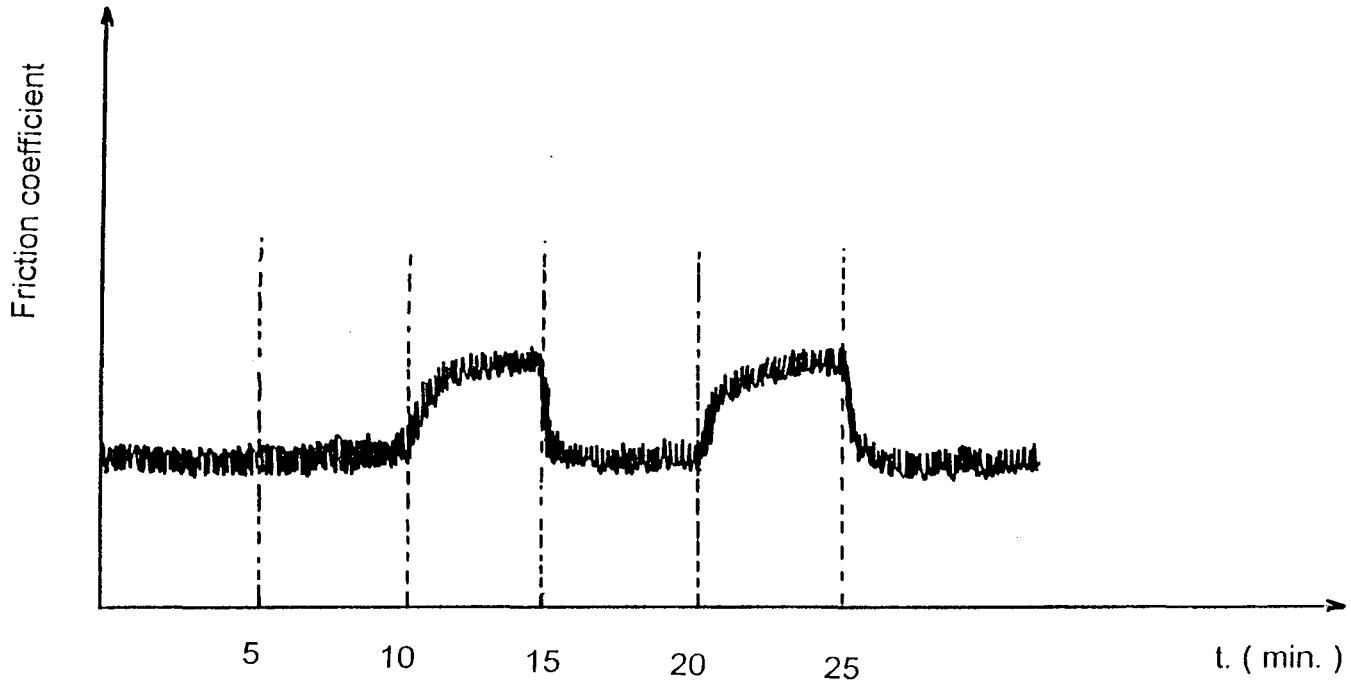


Figure 8 : Effect of atomic oxygen on the friction coefficient of diamond like coatings.

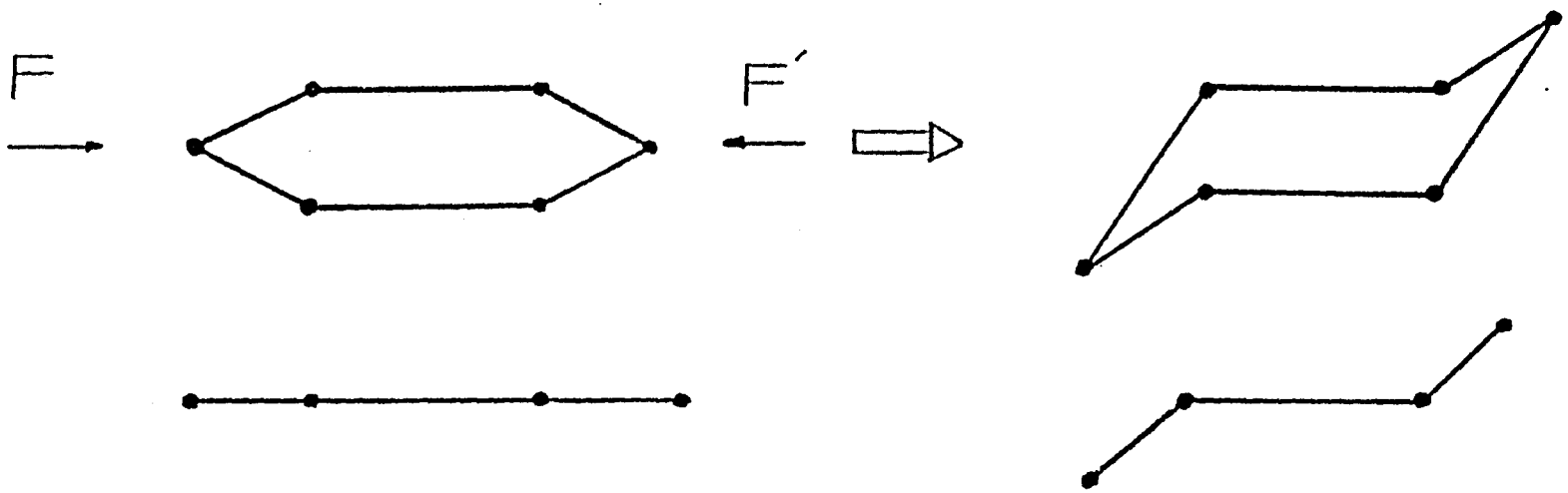


Figure 9 : Deposition of hexagonal graphitic structure, resulting from antagonist side compression froces F ,F'.

PROCEEDINGS

6TH INTERNATIONAL CONGRESS ON TRIBOLOGY

VOLUME 2

EUROTRIB'93
BUDAPEST

FRICTION - WEAR - LUBRICATION - DESIGN

Theory and practice of tribology

August 30 - September 2, 1993

COMPARATIVE STUDY OF TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF GRAPHITES UNDER RARE GASES ENVIRONMENT.

Robert F, Paulmier D, Zaidi H.

Laboratoire E.R.M.E.S. - (E.N.S.E.M.- I.N.P.L.)
2, avenue de la Forêt de Haye, 54516 Nancy Cedex - FRANCE

I - ABSTRACT :

The tribological behaviour of polycrystalline graphites depending on the gaseous environment has formed the subject of many studies and gave rise to many papers dealing with reactive gases (water vapour, molecular oxygen and hydrogen) or active gases (atomic oxygen and hydrogen).[1-5]

The decrease of the friction coefficient, which falls from the intrinsic value 0.45 - 0.6 (under vacuum) down to 0.3 (oxygen) or 0.1 (water vapour) is explained by a chemical passivation of dangling bonds, created by abrasion, which leads to a diminution of adhesion at the interface, as well as the crystallites orientation parallel to the surface.

Nevertheless, experiments carried out in the presence of inert gases such as argon and helium have shown an important decrease of friction after several hours under pressures around the atmosphere. μ decreases from 0.45 - 0.6 down to a very low value ranging between 0.1 and 0.02 [6-7]. In this case, this behaviour cannot be explained by a passivation phenomenon because rare gases are not able to be chemically bonded. It may be supposed that gases atoms inserted between the crystallites graphite planes under the mechanical action of the pressure. This insertion could lead to increase the interplane spacing, then to decrease the interaction between basal planes and, in consequence, to reduce the cleavage strain.

II- EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION :

II.1 - Results obtained with a polycrystalline graphite.

Friction experiments carried out with a polycrystalline graphite sample have shown lubricating effects of inert gases : argon and helium.

Starting from a fresh surface, tooled under vacuum with a friction coefficient value of 0.45 - 0.6, argon or helium is rapidly introduced up to different pressures.

We can note that the final low friction coefficient of 0.02 does not depend on the gas pressure, but time needed to obtain the lubricating effect is shorter when pressure is higher.(fig.1)

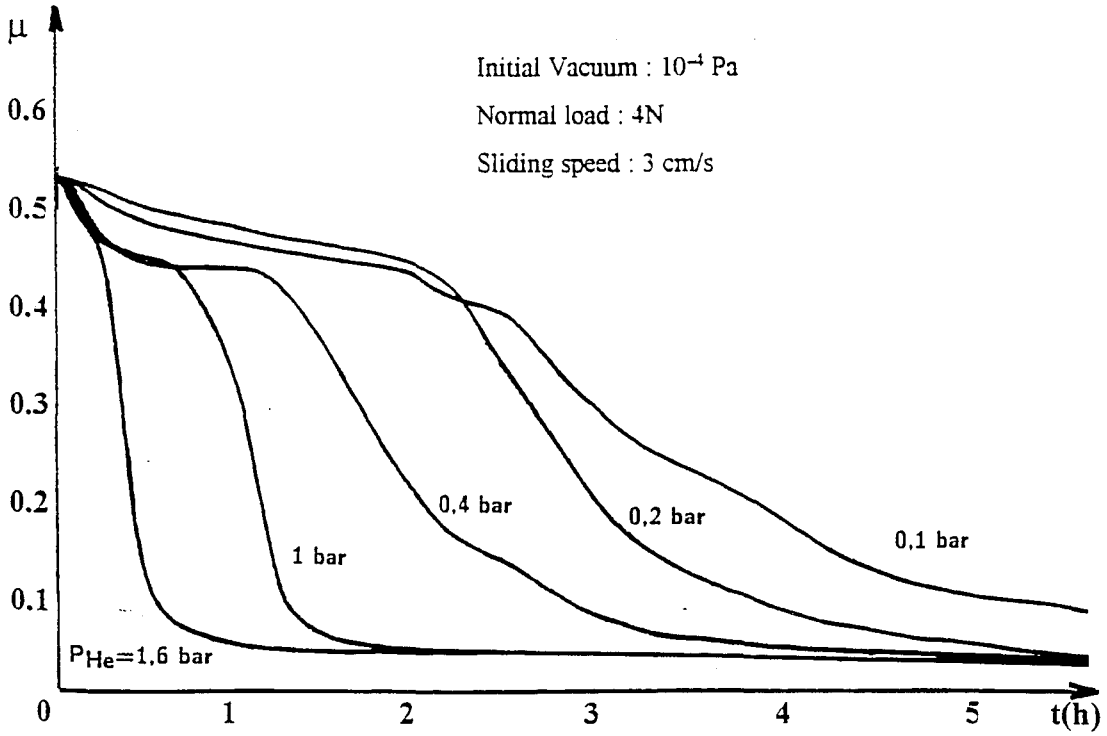


Fig 1 :Influence of helium pressure on the friction coefficient in a pin on disc contact
Disc : polycrystalline graphite. pin : polycrystalline graphite.

Similar experiments carried out in the presence of different argon and oxygen mixtures have shown the superposition of phenomena, peculiar to the active and inert gas. With a sharp decrease of the friction due to the active gas (oxygen) and a final coefficient ranging between the final value 0.3 (peculiar to oxygen) and 0.02 (peculiar to argon), depending on the mixture ratio[7].

II.2 - Properties of Graphite :

Graphite is made up of hexagonal planes, parallel and weakly bonded by Van der Waals type forces, inside of which carbon atoms are strongly bonded by covalent bonds (sp2 hybridation)

Graphite presents an important anisotropy espacially concernig for thermal, electric or mechanical properties, according to directions parallel or perpendicular to the basal planes.

Lubricating properties of graphite are based on the possibility that basal planes have to cleave, one parallel to the other.

The deformation tensor of graphite can be expressed as follows :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}$$

with
$C_{11} = 106 \div 2$
$C_{12} = 18 \div 2$
$C_{13} = 1.5 + 0.5$
$C_{33} = 3.6 + 0.1$
$C_{44} = 0.018$ to 0.035
$[10^{10}\ N/m^2]$

The cleavage strain is given by $\sigma_4 = G_z . e_4$ where G_z is the shear modulus and, in this matrix, corresponds to the elastic constant C_{44}.

B.AYASSE [8] gives the variation of the constant C_{44} as a linear function of the interplane relative spacing e_3.

An **1%** increase of the distance between planes leads to a **5%** decrease of C_{44}.

II.3 - Behaviour of an active polycrystalline graphite in the presence of inert gases :

a) Tribological behaviour :

Friction experiments carried out with an active polycrystalline graphite MY3A against a HSS pin have led to similar results to those presented at the begining of this paper. Starting from a sample placed under a 10^{-4} Pa vacuum, with totally disoriented crystallites (μ=0.45), the introduction of argon under 1.5 10^5 Pa pressure leads to a noticeable decrease of the friction coefficient. At the start, the decrease is very sudden but then very slow, as shown in fig.2

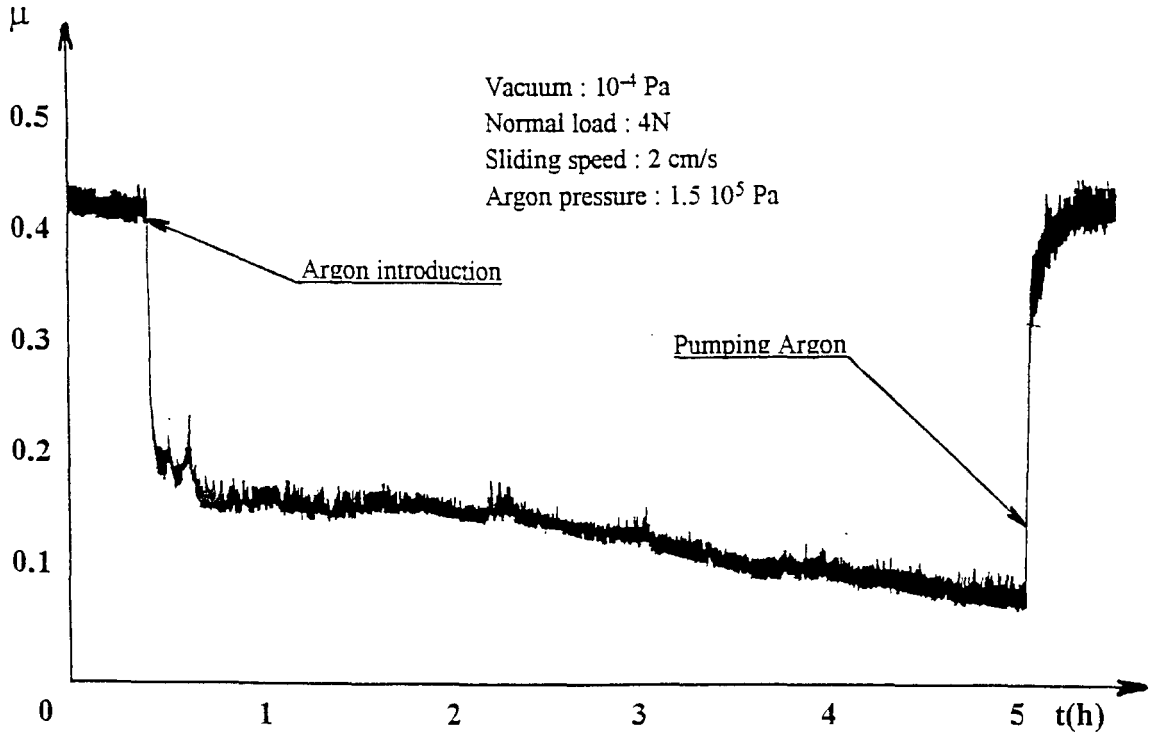
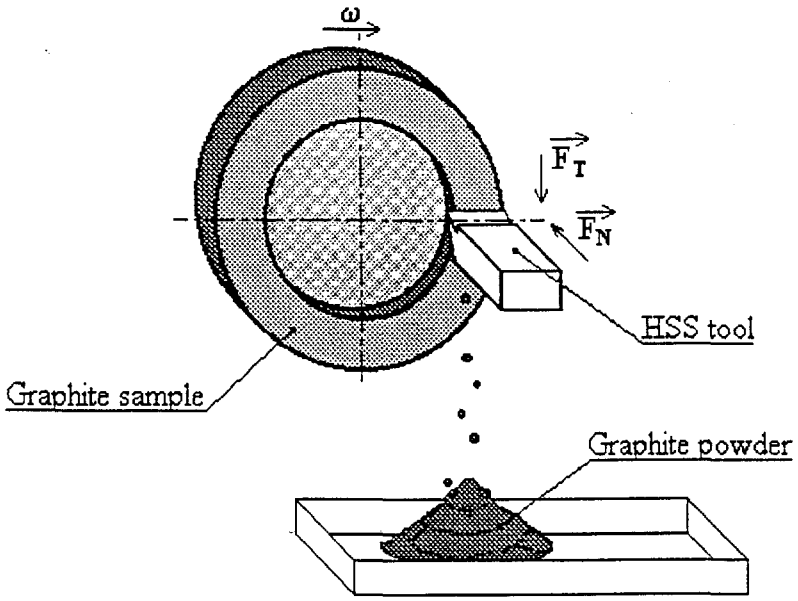


Fig 2 :Influence of argon on the friction coefficient in a pin on disc contact
Disc : active polycrystalline graphite, pin : H S Steel

When pumping to evacuate the gas, the friction coefficient increases instantaneously, up to the initial value of 0.45.[5]

b) Hard abrasion friction experiments :



Schematic representation of the experimental device.

We obtain an important wear rate by hard abrasion, replacing the pin by a HSS tool as shown above. The normal force F_N is constant and equal to 40 Newton.

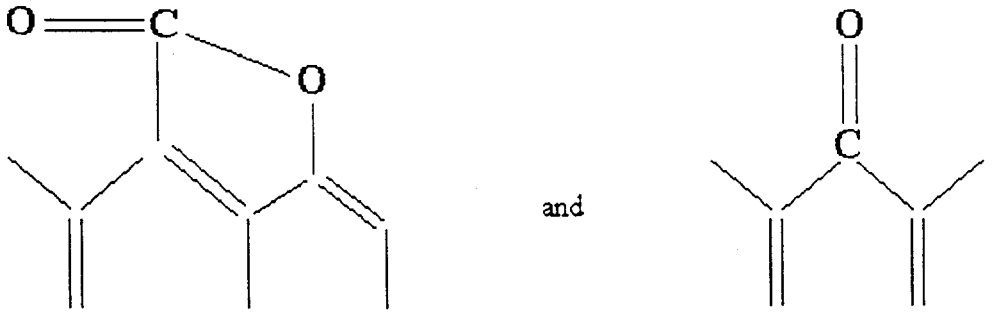
During the experiment, particles of graphite are extracted from the sample surface and form a residual powder that falls in a receptacle placed under the tool.

c) Reactivity of wear particles and pyrophoric effect :

When a particle is extracted, a break of the σ bonds occurs, leading to dangling bonds [2]. If experiment is carried out under vacuum or in presence of inert gases, these dangling bonds cannot be saturated. In consequence, the residual powder is highly reactive. Moreover, if the particle size is very small, the rate of free radicals is very high.

When this reactive powder is placed in the presence of oxygen, a chemisorption phenomenon occurs and leads to temperature increase. If the quantity of oxygen is sufficient, oxidation is rapid, and the heat produced can not be evacuated. Temperature increases over 600°C, and the powder becomes incandescent.

During such a reaction, a small part of carbon is given off as CO and CO_2 gases, the other part remains under powder form in which active edge sites are saturated, essentially under the two following forms [9]:



When oxygen is introduced very slowly, the heat created by the reaction is dissipated by conduction through the powder and the receptacle, the temperature remains low, very few quantities of CO and CO_2 are given off. Most of the oxygen that reacts is chemisorbed.

d) Tribochemical gases analysis :

The gases analysis, using a quadripole spectrometer, seems to show that argon inserts between the basal planes or in superficial losses of an active graphite. After a friction experiment, in hard abrasion conditions (tooling), under 1.5 10^5 Pa argon pressure, for about 10 hours, tooling is stopped and vacuum is reestablished.

When vacuum reaches its initial value of 10^{-4} Pa, we tool again, under vacuum and we analyse gases that are given off by the sample surface.

The observation of the spectra shows that argon leaves the graphite surface in important quantities, for almost half an hour, to decrease slowly afterwards.

If the tool is kept away from the surface, the escape of argon stops and starts again when the tool works again.

Figure 3 shows the relative mass spectrum (difference between the spectrum obtained before tooling and during tooling).

It appears that mass 2 (H_2^+), 16 (O^+), 17-18 (HO^+ and H_2O^+) and 32 (O_2^+) are absent because the negative difference cannot be recorded. Nevertheless, that means these active gases present in the residual vacuum are adsorbed by the very reactive graphite sites created by abrasion and staturate them in few quantities.

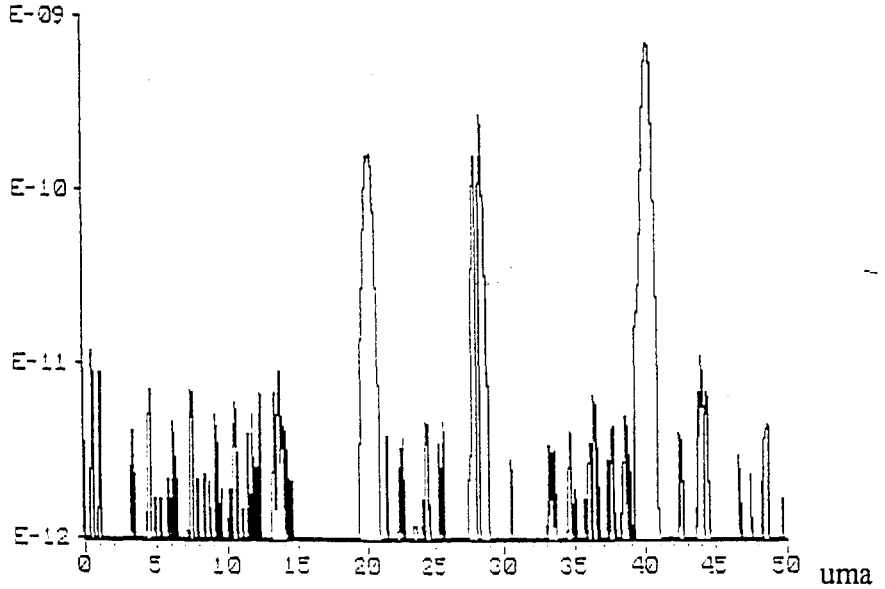


Fig.3 : Relative mass spectrum during hard abrasion friction under vacuum

e) Pumping phase :

We have noticed that the time needed to reestablish vacuum after a tooling phase under 1.5 10^5 Pa was longer as the quantity of residual powder produced in the chamber was important.

The required time to evacuate the shell down to the initial vacuum pressure, in the presence of a few grammes of powder was 5 to 10 times as long than the time needed to evacuate the shell without any powder.

The spectrum that we examine during the pumping phase shows an important quantity of argon that is continuously given off by the graphite fragments.

This verification shows on the one hand that graphite stocks argon, and on the other hand, that argon has difficulties to leave the material.

Similar experiments have been carried out with helium and led to analogous behaviours.

Argon and helium, being inert gases, are not able to create strong bonds of covalent type with carbon atoms. Moreover, at ambient temperature, rare gases atoms cannot behave like temporary dipoles, they cannot establish weak Van der Waals bondings.

Considering basal planes as isotropic elastic planes, if inert atoms are inserted, pumping leads to evacuate first, peripherical atoms which reside on the edges. In consequence, because of π–bonding, edges of two neighbouring planes can get nearer by flection deformation and keep the gases atoms bottled up. This interpretation permits to explain that argon does not easily leave the graphite surface and fragments.

III - CONCLUSION :

Inert gases cannot be bonded of any conventional manier with the graphite lattice. Nevertheless, their effects on the friction are undeniable. The diminution of the friction coefficient can not be attributed to impurities such as water vapour which the presence would not permit to observe the pyrophoric effect and would lead to a more important final friction coefficient. The spectrum analysis has shown that inert gases atoms, after a several hours exposure, stock in the graphite but did not permit to localize the position of the gases atoms in the graphite lattice.

IV - REFERENCES :

[1] J.K. Lancaster and J.R. Pritchard, Phys. D (Appl. Phys.) 13 (1980) 1551.
[2] J.K. Lancaster and J.R. Pritchard, Phys. D (Appl. Phys.) 14 (1981) 747.
[3] H. Zaïdi, A. Mezin, M. Nivoit and J. Lepage, Appl. Surf. Sci. 40 (1989) 103.
[4] H. Zaïdi, D. Paulmier and J. Lepage, Appl. Surf. Sci. 44 (1990) 221.
[5] D. Paulmier and H. Zaïdi, Vacuum, 41 (1990) 1314.
[6] F. Robert, D. Paulmier and H. Zaïdi, Finnish J. Tribology. 3 (1992) 65.
[7] H. Zaïdi, F. Robert, D. Paulmier and H. Nery, Appl. Surf. Sci. (1993)
[8] J.B. Ayasse, Thesis, Scientifical and medical University of Grenoble. (1977).
[9] M. Otterbein, Thesis, University C. Bernard of Lyon. (1973).

JOURNÉES SURFACES ET INTERFACES

FACULTÉ DES SCIENCES

30 et 31 janvier 1992

PROGRAMME

RÉSUMÉS DES COMMUNICATIONS

INFLUENCE DE L'ADSORPTION D'EAU SUR LES PROPRIETES MECANIQUES SUPERFICIELLES DU GRAPHITE

D. PAULMIER, F. ROBERT et H. ZAIDI
Laboratoire d'Etudes et Recherches en Mécanique
et Energétique des Surfaces (E.R.M.E.S.)
E.N.S.E.M.-I.N.P.L.- C.N.R.S. et Université de NANCY 2
2, avenue de la Forêt de Haye
54516 VANDOEUVRE LES NANCY CEDEX

L'adsorption de la vapeur d'eau par les surfaces de graphite modifie leurs réactivités et leurs propriétés mécaniques telles que la contrainte limite de cisaillement ou l'énergie de rupture. Elle rend l'interface moins fragile, ce qui lui confère des propriétés tribologiques plus importantes: faible coefficient de frottement $\mu = 0.1$ et faible taux d'usure.

L'exposition aux gaz rares tels que l'argon ou l'hélium des surfaces de graphite modifie également leurs propriétés mécaniques. Les couches superficielles du graphite deviennent plus fragiles. Par contre, elles acquièrent des caractéristiques lubrifiantes remarquables à faible charge normale. Nous avons obtenu un coefficient de frottement $\mu = 0.02$.

Des essais de résilience sur des éprouvettes désorbées à 300°C, ou qui ont adsorbé un gaz, ont montré de légères variations de l'énergie de rupture en fonction des conditions d'exposition ce qui indique une corrélation entre propriétés surfaciques et volumiques.

Les essais tribologiques ont été effectués sur un tribomètre de type pion / disque placé dans une enceinte évacuée pour permettre un bon contrôle des conditions d'exposition.

JOURNÉES SURFACES ET INTERFACES

STRASBOURG

28 et 29 Janvier 1993

PROGRAMME

RÉSUMÉS DES COMMUNICATONS

USINAGE DES SURFACES DE GRAPHITE POLYCRYSTALLIN

SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES

F. ROBERT, H. ZAIDI, D. PAULMIER et H. NERY

Laboratoire ERMES
2, av. de la Forêt de Haye 54516 Vandoeuvre les Nancy Cedex
Tél: 83 59 56 15 Fax: 83 59 56 17

Lors d'une étude du frottement et de l'usure des graphites polycrystallins sous différents environnements gazeux, nous avons constaté une variation de teinte des débris d'usure selon l'environnement de travail. La couleur est nuancée entre le noir de carbone et un gris cendré.

L'usinage du graphite polycrystallin dépend de la nature du gaz environnant. La granulométrie des débris d'usure est différente selon que l'usinage est effectué sous atmosphère de gaz inerte (comme l'argon ou l'hélium), sous atmosphère libre ou sous vide.

Cette granulométrie dépend également de l'activité de l'échantillon de graphite et de la pression du gaz environnant. L'analyse et la détermination quantitative des surfaces de BET des différents débris d'usure permet de faire une classification des débris obtenus ainsi que de confirmer l'existence d'effets physico-chimiques des gaz inertes (hélium et argon) sur les carbones, déja constatés lors d'essais de frottement .

La fragilisation du graphite dans la direction de son plan de clivage sous gaz inerte et l'ancrage entre plans sous l'effet des gaz actifs, sont les causes de ce changement de granulométrie des débris d'usure.

CONFERENCE PROGRAM

9th International Conference on

WEAR OF MATERIALS

April 13 -16, 1993, San Francisco,
California, U.S.A.

REACTIVITY PROPERTIES OF WEAR GRAPHITE FRAGMENTS IN A SLIDING CONTACT STAINLESS STEEL / GRAPHITE UNDER INERT GASES ENVIRONMENT.

F. ROBERT, D. PAULMIER and H. ZAIDI.
E.R.M.E.S. Laboratory, ENSEM - INPL
2, avenue de la Forêt de Haye, 54516 NANCY Cedex. - FRANCE
Phone : (033) 83 59 56 15 Fax : (033) 83 59 56 17.

ABSTRACT :

After many studies that we have carried out about the friction of polycrystalline graphites, and notably, the analysis of the tribological behaviour versus the gaseous environment, we interested in the characteristics of wear fragments obtained by soft abrasion (friction) and hard abrasion (tooling).

We have noticed, in the case of a soft abrasion, a variation of the residual powder tint depending on the nature and the pressure of the gas in presence. This tint that varies from grey to black corresponds to different granulometries.

During a tooling experiment (hard abrasion), the particles granulometry does not vary, but the powder can exhibit energetic properties depending on the graphite sample activity and the gas activity.

The decrease of the cleavage strain of the graphite planes in the presence of inert gases and its increase under the active gases effects can explain the variation of the wear particles size.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur MATHIA Tadeuz, Directeur de Recherches, Ecole Centrale Lyonnaise ECULLY,
Monsieur GUERARD Daniel, Directeur de Recherches, Université de Nancy I.

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ROBERT Francis

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :
"Etude du comportement tribologique du graphite sous gaz inertes"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"MECANIQUE & ENERGETIQUE"**

Fait à Vandoeuvre le, **3 Décembre 1993**
Le Président de l'I.N.P.L.,
M. LUCIUS

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55