

Comportement tribologique de polymères thermoplastiques chargés de lubrifiants solides

B. BEN DIFALLAH^{a,b}, M. KHARRAT^a, M. DAMMAK^a, G. MONTEIL^b

a. Laboratoire des Systèmes Electromécaniques, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Route de Soukra km 3.5, B.P. 1173, 3038 Sfax, TUNISIA

b. Laboratoire FEMTO-ST, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, 26 Rue de l'épître 25030 Besançon, FRANCE

Résumé :

Généralement les polymères thermoplastiques ne présentent pas des propriétés tribologiques très intéressantes. Afin de les améliorer il a été procédé à l'incorporation de lubrifiants solides, graphite et MoS₂ afin d'améliorer ces propriétés. Une évaluation tribologique de ces polymères chargés est présentée. Celle-ci a été effectuée sur un micro tribomètre alternatif en configuration bille plan et ce pour divers taux de chargement.

Abstract :

Actually, the tribological behavior of thermoplastic polymers is not so interesting. In order to improve it, the incorporation of solid lubricants such as MoS₂ and graphite was done. In this work, we aim to evaluate the actual capability of solid lubricant in improving the tribological properties of the polymers. Several sliding tests on a ball on disk microtribometer were carried out to elucidate the role of different filler contents in tribological behavior.

Mots clefs : polymères thermoplastiques, lubrifiants solides, propriétés tribologiques.

1 Introduction

Les polymères présentent un grand avantage dans plusieurs domaines industriels tels que l'automobile [1-2], l'aéronautique [3-4], l'électronique [5-6], le textile [7], non seulement pas à cause de leur facilité de mise en œuvre mais aussi à cause de leur faible masse volumique et leur moindre coût. Les propriétés des matériaux polymères peuvent être améliorées suite à l'association des charges et le renforcement par des fibres. Les études récentes dans le domaine de tribologie font ressortir l'intérêt des lubrifiants solides comme le graphite, le bisulfure de molybdène (MoS₂), le polytétra-fluoroéthylène. Les lubrifiants solides peuvent être incorporés aux polymères sous forme de charges particulaires et leur conférer des propriétés lubrifiantes intrinsèques [8-9]. Le polyméthylméthacrylate (PMMA) est parmi les polymères d'ingénierie de grand intérêt à cause de ses excellentes propriétés mécaniques et optiques. Ces particularités font de ce polymère amorphe un candidat intéressant pour des applications diverses telles que les optiques de voiture, les vitres, les lentilles, les adhésifs et en tant que couches de protection. Le PMMA présente aussi un bon degré de compatibilité avec le tissu humain lui permettant d'être utilisé dans plusieurs opérations dentales et orthopédiques.

Le but de ce travail consiste à étudier l'effet de l'addition de différents taux massiques de MoS₂ sur le comportement tribologique d'une matrice thermoplastique en PMMA. Dans une seconde partie, une caractérisation microstructurale des composites sera présentée afin d'investiguer les propriétés d'adhésion entre le polymère et les particules de lubrifiant solide.

2 Matériaux et méthodes

Une série d'échantillons à base de PMMA a été élaborée. Le MoS₂ leur est additionné à des taux

massiques de 2,5%, 5% et 10%. Le PMMA utilisé est fabriqué par *RÖHM GmbH Chemische Fabrik of Germany*, il est livré sous forme de granulés de diamètre moyen de 1,7 mm. La poudre de MoS₂ incorporée au PMMA est de granulométrie moyenne de 6 µm et d'une densité de 5,06 g/cm³ (Figure1). Le pré-mélange (PMMA/MoS₂) est mélangé dans un mélangeur bi-vis de type « *Brabender®-Plastograph EC W50EHT* ». Ce mélangeur est constitué de deux vis contrarotatives qui se situent dans une enceinte thermo-régulée avec une température maximale de 500°C. Les deux vis peuvent tourner jusqu'à une vitesse de 120 tr/min. Le mélangeur bi-vis permet de piloter la température et la vitesse de rotation pendant les essais (Figure2). La vitesse de rotation de la vis utilisée pour nos mélanges est de 120 tr/min et la température est de 200°C pendant 20 minutes. Par la suite, les mélanges sont injectés à l'aide d'une machine d'injection de type « *ARBURG Allrounder 220 S* » à une température d'injection de 250°C, une pression d'injection de 120 MPa et un débit d'injection de 20 cm³/s.

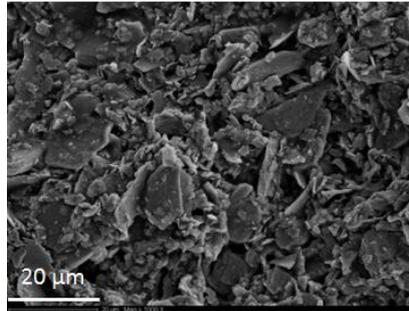


FIG. 1 – Micrographie MEB de la poudre de MoS₂

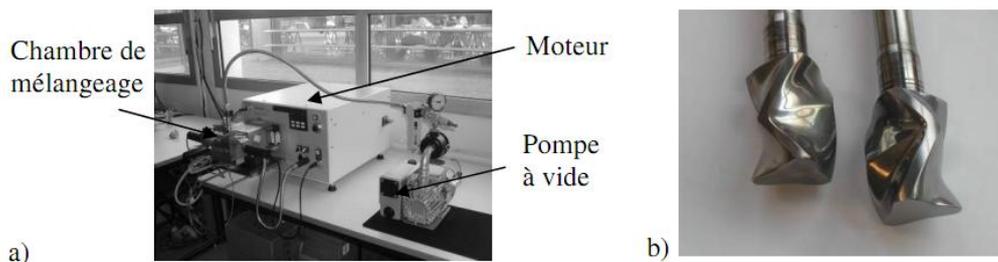


FIG. 2 – a) Mélangeur bi-vis de type Brabender®-Plastograph EC W50EHT, b) Vis de malaxage

2.1 Étude du comportement tribologique

Les tests de frottement sont conduits à l'aide d'un micro-tribomètre alterné de type bille plan. Une représentation schématique du montage expérimental des essais de frottement cyclique est représentée sur la figure 3. Le dispositif expérimental garantit un contact cyclique entre une sphère en acier chromé de diamètre 5 mm et l'échantillon composite par l'intermédiaire d'un arrangement mécanique. Cet arrangement mécanique assure aussi le mouvement cyclique entre les deux corps en contact à une amplitude de ±0,5 mm avec une fréquence de 1 Hz. L'effort normal appliqué est constant et de 0,5 N. Une tête de mesure sert à mesurer la force tangentielle entre l'échantillon composite et l'antagoniste. Un système d'acquisition permet de stocker en temps réel l'effort tangentiel au cours de l'essai. Le nombre total de cycles effectué est de 1000 cycles.

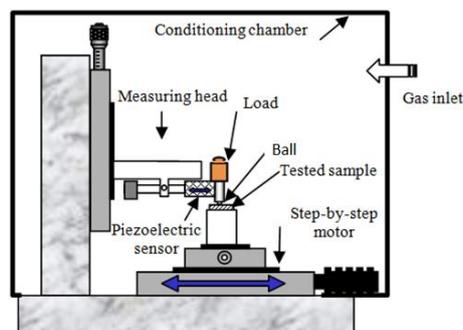


FIG. 3 – Représentation schématique du micro-tribomètre de type bille plan

2.2 Caractérisation microstructurale

2.2.1 Analyse fractographique

Cette technique permet de réaliser une empreinte topographique (réplique) après fracture d'un échantillon congelé. Des photos en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises. Une fracture de l'échantillon congelé est obtenue par une technique de congélation ultrarapide à l'aide d'un appareillage de type Oxford CT1500 HF. La réplique est extraite par dissolution de l'échantillon dans des solvants. Après ces attaques, les échantillons ont été métallisés par l'or. Le MEB utilisé est de marque JEOL et de référence JSM 6400 F.

2.2.2 Tomographie à rayons X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet à trois dimensions. La tomographie à rayons X permet d'accéder au cœur de la matière pour en apprécier les variations d'absorptions radiologiques et les différences de composition. Elle permet également de localiser très finement toute hétérogénéité, singularité, vide ou inclusion présents dans un objet, ainsi que de vérifier l'assemblage et le positionnement des ensembles mécaniques complexes [10]. Nous avons utilisé la technique de spectrométrie de Rayons X dispersive en énergie (EDS) pour caractériser nos composites d'étude.

3 Résultats et discussions

3.1 Étude tribologique des composites : matrice en PMMA/MoS₂

3.1.1 Essais de frottement

La figure 4 montre la variation du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles à différents pourcentages massiques de MoS₂ ajoutés au PMMA. À partir de la figure, il est clair qu'aucune variation positive n'est observée en comparant la courbe du PMMA net et celles des composites PMMA/MoS₂. L'addition de particules de MoS₂ n'apporte pas d'amélioration intéressante en termes de comportement en frottement du PMMA.

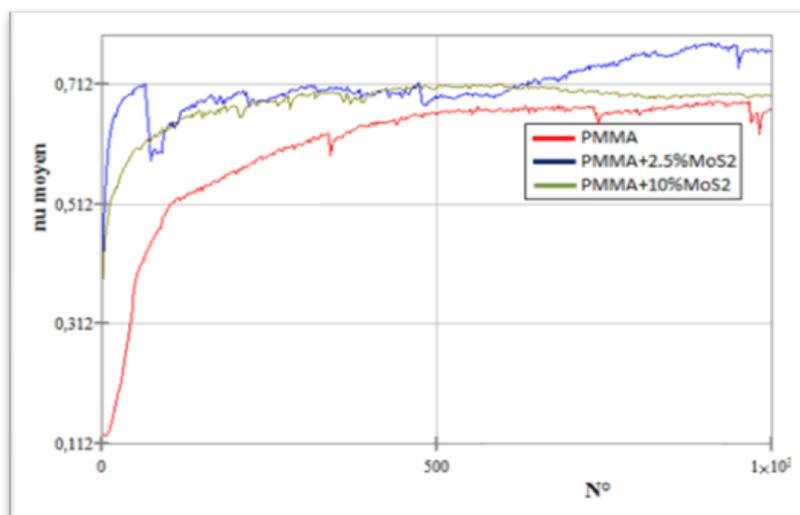


FIG. 4 – Évolution typique du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles pour les composites à matrice PMMA avec différents pourcentages massiques en MoS₂

3.1.2 Étude de l'usure

À l'aide de la microscopie optique à balayage (MOB), une image de la piste d'usure du PMMA net est construite séquentiellement point par point suite à la transmission d'un flux lumineux en chaque point de l'objet. La figure 5 montre que l'usure prédominante de la surface du PMMA frottée contre un antagoniste en acier chromé est une usure abrasive.

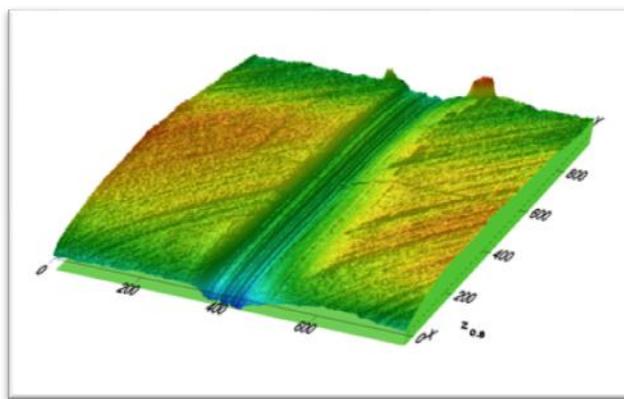


FIG. 5 – Image de topographie de la surface usée du PMMA net

Des investigations à l'aide d'un profilomètre optique montrent quelques traces typiques des pistes d'usure (figures 6 (a) et 6 (b)). Le profil de la surface usée du PMMA net est montré comme référence (Figure 6 (a)), il est comparé à celui du composite PMMA+10%MoS₂ (Figure 6 (b)). L'examen des deux relevés profilométriques montre des résultats similaires en termes d'usure. Le comportement en usure des composites PMMA/MoS₂ ne présente aucune amélioration attribuable à l'addition des particules de MoS₂. Ce résultat pourrait être expliqué par la pauvre adhésion interfaciale entre les particules de MoS₂ et la matrice en PMMA. Les cycles de déformations répétitifs peuvent causer l'extraction des charges en dehors de la piste d'usure.

La seconde partie concerne l'analyse de l'interface charge-polymère moyennant différentes microscopies (électronique à balayage et à rayons X).

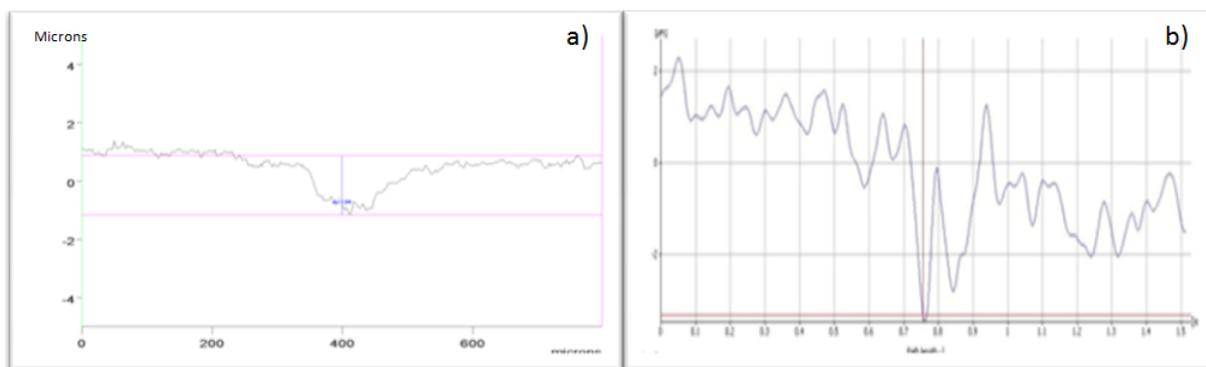


FIG. 6 – Exemples de traces profilométriques de quelques traces d'usures sélectionnés du, (a) PMMA net et (b) PMMA+10% MoS₂

3.2 Analyse microstructurale

3.2.1 Caractérisation des cryofractures

La figure 7 illustre les micrographies MEB des surfaces cryofracturées des composites PMMA/MoS₂. Les micrographies montrent une morphologie bi-phasique avec une phase continue en PMMA et une phase dispersée des charges. La matrice en PMMA présente des régions rugueuses. La densité de ces régions rugueuses augmente avec la fraction massique du lubrifiant solide.

Les figures 7(a) et 7(b) montrent la surface cryofracturée du composite à 2,5% massique de MoS₂. Un vide existe entre la particule de lubrifiant solide et la matrice signe d'une faible adhésion à l'interface [11]. Dans le même contexte, des études montrent que la morphologie des surfaces de craquelures est fortement dépendante des conditions interfaciales et qu'ils sont le résultat d'une rupture adhésive ou cohésive [12]. Les composites PMMA/MoS₂ montrent la présence de vides qui correspond à la place des particules arrachés de MoS₂. La densité des vides augmente avec la fraction massique du lubrifiant solide. Les vides sont le résultat d'une dilatation volumique de la matrice en PMMA, des contraintes de cisaillement sont initiées à

l'extrémité des craquelures [13].

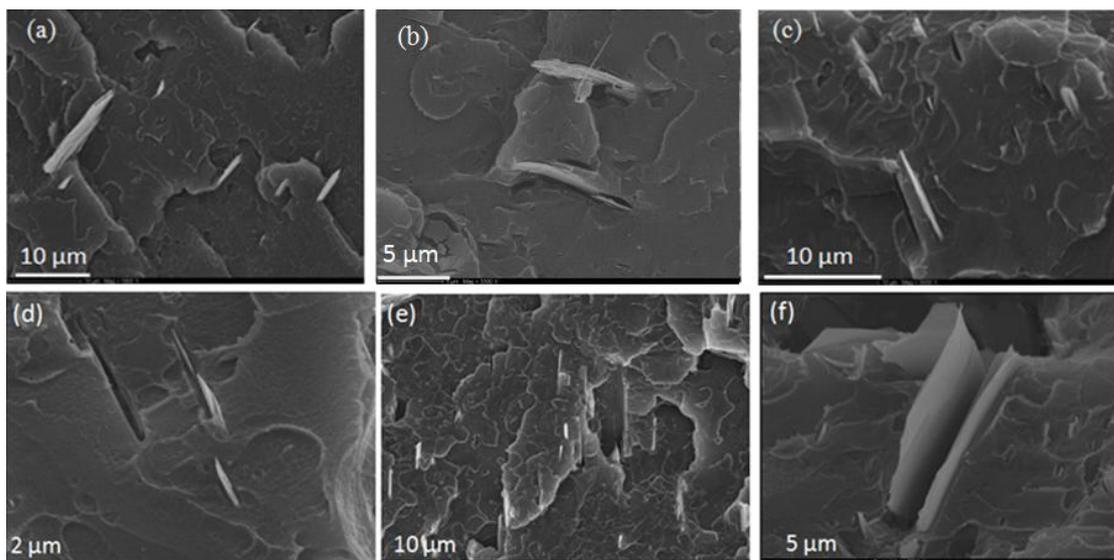


FIG. 7 – Micrographies MEB des surfaces cryofracturées des composites PMMA/MoS₂ contenant ; (a) et (b) 2,5% massique de MoS₂, (c) et (d) 5% massique de MoS₂, (e) et (f) 10% massique de MoS₂

3.2.2 Analyse de la tomographie X

La tomographie aux rayons X a fourni des images en coupe de l'échantillon composite à 5% massique de MoS₂ (Figures 8 (a) et 8 (b)). À partir de la figure 8(a), nous constatons que la répartition spatiale des particules de lubrifiant solide dans la matrice semble homogène. Les particules sont de forme et de taille variables. La figure 8(b) dévoile en plus des particules l'existence de porosité au sein du composite. Les porosités les plus grosses semblent situées préférentiellement à l'interface des particules. Ce dernier résultat valide l'analyse fractographique qui a montré une mauvaise adhésion à l'interface particule/matrice.

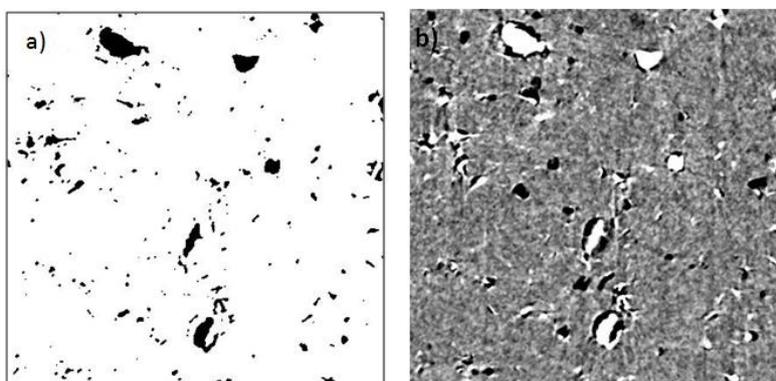


FIG. 8 – Coupe bidimensionnelle obtenue par tomographie X du composite PMMA+5% massique de MoS₂ (a) particules uniquement (noir), (b) particules (blanc) + porosités (noir)

4 Conclusion

L'incorporation de faibles doses de MoS₂ dans la matrice PMMA n'a pas engendré d'amélioration notable du comportement en frottement et en usure de ce polymère. Un travail axé sur l'analyse par différentes microscopies (électronique à balayage et à rayons X) de l'interface charge-polymère a été réalisé. Ce travail a visé la compréhension du rôle de l'adhésion interfaciale charge-polymère au niveau de leurs propriétés tribologiques. L'analyse microstructurale a révélé une adhésion interfaciale très faible, voire inexistante, pour les composites obtenus. Les particules de lubrifiant solide sont entourées de bulles d'air. Au cours des tests de frottement, le lubrifiant est arraché en dehors de la piste d'usure suite aux cycles de déformations répétitifs.

Références

- [1] Wakeman, M.D., Eble, E., Norrey, C., Hemmann, T., and Manson, J.-A.E. Over-injection molding of stamped thermoplastic composite textile inserts – A process and property comparison of PP and petbased materials. In International SAMPE Symposium and exhibition (Proceeding). 2005.
- [2] Jansson, N., Wakeman, W.D., and Manson, J.-A.E., Optimization of hybrid thermoplastic composite structures using surrogate models and genetic algorithms. *Composite Structures*, 2007. 80(1) : p.21-31.
- [3] Bernet, N., Wakeman, M.D., Bourban, P.-E., and Manson, J.-A., An integrated cost and consolidation model for commingled yarn based composites. *Composites – Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002. 33(4) : p. 495-506.
- [4] Balta, J.A., Simpson, J., Michaud, V., Manson, J.-A.E., and Dcrooten, J., Embedded shape memory alloys confer aerodynamic profile adaptivity. *Smart Materials Bulletin*, 2001. 2001(12) : p. 8-12.
- [5] Doyle, M.A., Hagstrand, P.-O., and Manson, J.-A.E., Process-induced internal stresses in ph enol-formaldehyde cellulose composites. *Polymer Composites*, 2004. 25(2): p. 214-228.
- [6] Leterrier, Y., Medico, L., Demarco, F., Manson, J.-A.E., Betz, U., Escola, M.F., Olsson, M.K., and Atamny, F., Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays. *Thin Solid Films*, 2004. 460(1-2): p. 156-166.
- [7] Wakeman, M.D., Zingraff, L., Bourban, P.-E., Manson, J.-A.E., and Blanchard, P., Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites – A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system. *Composites Science and technology*, 2006. 66(1): p. 19-35.
- [8] Su F.-H., Zhang Z.-Z., Guo F., Wang K., Liu W.-M., “*Effects of solid lubricants on friction and wear properties of Nomex fabric composites*”, *Materials Science and Engineering A*, **424** (2006) pp 333–339
- [9] Zhang X.-R., Pei X.-Q., Wang Q.-H., “*Friction and wear studies of polyimide composites filled with short carbon fibers and graphite and micro SiO₂*”, *Materials and Design*, **30** (2009) pp 4414–4420
- [10] Gerstenmayer J. L., Thiery C., « *Tomographie à rayons X* », *Technique de l'Ingénieur*, Référence P950, 2002. [26] Pan T.Y., Robertson R.E. and Filisco F.E., Fractographic study of transverse cracks in a fibre composite, *journal of materials science* **23**, (1988), pp. 2553-2563.
- [11] Pan T.Y., Robertson R.E. and Filisco F.E., Fractographic study of transverse cracks in a fibre composite, *journal of materials science* **23**, (1988), pp. 2553-2563.
- [12] Chamis C. C., « *Composite Materials* », vol. 6, edited by E. P. Plueddemann (Academic, New York, 1974) pp. 40-3.
- [13] Man Z., A Review of the epoxy resin toughening, Department of Chemical Engineering and Materials Science Syracuse University, Syracuse, NY13244, (2003), <http://writing.syr.edu/~cslipson/419619/LiteratureReviewrevised.pdf>.