

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

Spécialité : **Génie des Matériaux**

Par **Clotilde MINFRAY**
Ingénieur INSA

Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc

Soutenue le 28 septembre 2004 devant le jury composé de :

Pr.	Yuansheng JIN	
Pr.	Antonella ROSSI	
Pr.	Didier LEONARD	Rapporteur
D.R. CNRS	Pierre MONTMITONNET	Rapporteur
Pr.	Ton LUBRECHT	Président
Pr.	Jean-Michel MARTIN	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tous d'abord à remercier Jean-Michel Martin, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe pendant ces trois années et pour m'avoir permis de travailler librement avec des outils très performants.

Un grand merci à Ton Lubrecht pour son implication et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail pendant ces trois ans. J'ai beaucoup appris grâce à ses remarques.

Je souhaiterais aussi remercier les rapporteurs de ma thèse, Pierre Montmitonnet et Didier Léonard pour avoir accepté de lire un « big book » comme ils disent pendant leurs vacances. Je n'oublierai pas non plus de souligner la bravoure des autres membres du jury, Antonella Rossi et Yuansheng Jin, qui n'ont pas eu peur de faire des kilomètres pour venir à ma soutenance.

Un merci particulier aux trois « anciens » de l'équipe, Thierry Le Mogne, Michel Belin et Béatrice Vacher (vous m'en voulez pas pour le « anciens » j'espère ?). Leur aide quotidienne, sur le plan pratique et scientifique c'est toujours avéré très utile.

Merci à Fabrice Dassenoy pour son humour et sa disponibilité : c'est vraiment gentil d'avoir pris le temps de lire et de critiquer constructivement ma thèse ! Merci à Sandrine et Julien pour les discussions.

Vient le tour de remercier Linda, co-thèsarde pendant deux ans, ce n'est pas rien quand même ! C'était vraiment un plaisir de travailler ensemble. Et puis il y a Marlène, co-tarte-au-citron adorée (hum, miam miam) : ce fut un plaisir de partager un bout de bureau avec toi ! Merci également à Fabienne, Alexandra, les deux IR frisés, Hugues, Delphine, Vincent, Jean-Christophe, Gérard, Isabelle, Lucile...

Merci à Olivier pour avoir corrigé les fautes d'orthographe et pour m'avoir supportée les derniers mois...

Je voudrais remercier de manière générale toutes les personnes du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes : travailler dans la bonne humeur, c'est vraiment appréciable !

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	9
I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	19
<u>I.1. DECOMPOSITION DE LA MOLECULE DE ZDDP</u>	<u>20</u>
<u>I.2. ADSORPTION DE LA MOLECULE DE ZDDP ET FORMATION DE FILM THERMIQUE</u>	<u>22</u>
<u>I.3. FORMATION DU TRIBOFILM DE ZDDP</u>	<u>23</u>
<u>I.4. STRUCTURE DU TRIBOFILM APRES FROTTEMENT</u>	<u>24</u>
<u>I.5. MORPHOLOGIE ET PROPRIETES MECANIQUES DES TRIBOFILMS</u>	<u>27</u>
<u>I.6. SYNTHÈSE</u>	<u>34</u>
II. ANALYSES DE TRIBOFILM DE ZDDP	41
<u>II.1. LUBRIFIANTS ETUDIES</u>	<u>42</u>
<u>II.2. OBTENTION DE FILMS TRIBOCHIMIQUES</u>	<u>44</u>
<u>II.3. APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUES</u>	<u>49</u>
<u>II.4. CARACTERISATION CHIMIQUE DE TRIBOFILMS DE ZDDP</u>	<u>55</u>
II.4.1. Analyse d'un tribofilm de ZDDP	55
II.4.2. Influence de la longueur des chaînes alkyls du ZDDP	74
<u>II.5. DISCUSSION</u>	<u>83</u>
SYNTHÈSE	87

III. MODELISATION EXPERIMENTALE DES REACTIONS TRIBOCHIMIQUES AVEC LE DITHIOPHOSPHATE DE ZINC 91

<u>III.1. PRINCIPE DE DURETE CHIMIQUE ET PREVISIONS DANS LE CAS DES TRIBOFILMS DE ZDDP</u>	<u>92</u>
<u>III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE : TRIBOCHIMIE SUR TRIBOFILMS DE ZDDP</u>	<u>101</u>
<u>III.3. TRIBOMETRES</u>	<u>103</u>
<u>III.4. REACTION TRIBOCHIMIQUE POUR LE COUPLE ACIER / ACIER SOUS UHV</u>	<u>106</u>
<u>III.5. REACTION TRIBOCHIMIQUE ENTRE ACIER ET TRIBOFILM DE ZDDP</u>	<u>110</u>
<u>III.6. REACTION TRIBOCHIMIQUE ENTRE LE FER METALLIQUE ET LE TRIBOFILM DE ZDDP</u>	<u>123</u>
<u>III.7. DISCUSSION</u>	<u>129</u>

IV. EFFET DE LA TEMPERATURE 135

<u>IV.1. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT EN FROTTEMENT DU TRIBOFILM</u>	<u>136</u>
<u>IV.2. COUPLAGE ESSAIS DE FROTTEMENT ET ANALYSES AUGER DES PIONS</u>	<u>142</u>
<u>IV.3. ANALYSE DU TRIBOFILM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE</u>	<u>146</u>
<u>IV.4. DISCUSSION ET SYNTHESE</u>	<u>150</u>

V. ECOULEMENT DU TRIBOFILM DANS LE CONTACT	153
<u>V.1. APPROCHE « RHEOLOGIQUE »</u>	<u>154</u>
<u>V.2. MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE</u>	<u>155</u>
<u>V.3. RESULTATS</u>	<u>158</u>
V.3.1. Sous air	158
V.3.2. Sous ultravide	161
<u>V.4. SYNTHESE</u>	<u>167</u>
REFERENCES	168
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	169
ANNEXES	173

INTRODUCTION GENERALE

Les sociétés occidentales actuelles dépendent beaucoup des transports, à la fois pour les marchandises et les hommes. La majorité des gens y possède une voiture et le transport des marchandises se fait beaucoup par camion. Ceci n'est pas sans conséquence. Des problèmes de pollution considérables sont observés comme l'émission de NOx, de particules, de CO, les problèmes de recyclage des véhicules usagés et des huiles de vidange. La consommation d'énergie, et donc de carburant est elle aussi importante, le pétrole étant une énergie non renouvelable.

Afin de résoudre ces problèmes, différentes actions ont été et sont toujours menées à ce jour. Par exemple, la figure 1 présente l'évolution des limites d'émissions des véhicules légers imposées en Europe depuis 1996. Les constructeurs travaillent aussi sur l'espacement des vidanges afin de diminuer les volumes de lubrifiants usagés. Dans le cadre de la directive européenne sur les véhicules hors d'usage, les véhicules mis sur le marché en 2005 devront pouvoir être recyclés à 95 %. Pour ce qui est de limiter la consommation de carburant, une action possible est de diminuer les pertes par frottement dans le moteur.

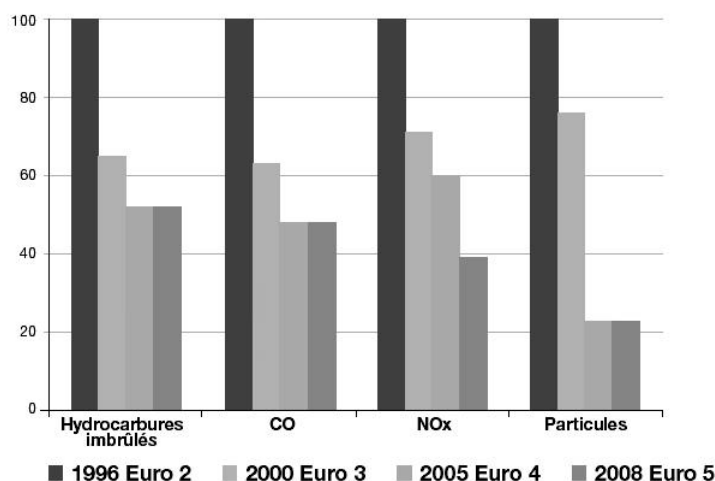


Figure 1 : Evolution des limites d'émissions pour les véhicules légers (indice 100 en 1996). Source : Les lubrifiants de demain - Total.

Le rôle du lubrifiant au sein du moteur consiste à diminuer les pertes par frottement en formant un film d'huile. L'épaisseur de ce film d'huile est reliée à la viscosité. Plus l'huile sera visqueuse, plus le film d'huile sera épais, et plus les frottements seront importants. Moins l'huile sera visqueuse, moins les frottements seront importants, donc moins le film d'huile sera épais, et les risques de rupture du film seront importants. Il faut donc trouver un optimum entre ces deux cas. L'huile de base n'est pas capable à elle seule de former un film d'huile dans les conditions de fonctionnement d'un moteur par exemple, car dans certaines zones, le film d'huile ne peut pas se former. C'est pour faire face à ce genre de problème que des additifs sont ajoutés à l'huile. Mais ils sont eux-mêmes à l'origine d'autres pollutions, comme l'empoisonnement des pots catalytiques par exemple. Nous détaillerons ceci plus précisément par la suite.

Le dithiophosphate de zinc (cf. figure 2), couramment représenté dans la littérature par les acronymes ZDDP, ZnDTP ou ZDTP, est un des additifs pour lubrifiant moteur le plus connu et le plus couramment utilisé. Ceci, depuis une soixantaine d'années dans pratiquement tous types de moteurs thermiques. Ce succès est principalement dû à ses bonnes propriétés anti-oxydantes et anti-usure et à son faible coût. Depuis une dizaine d'année, des problèmes de pollution ont relancé l'intérêt porté à cet additif en recherche. Les fabricants de lubrifiant essayent de le remplacer sans trouver de molécules aussi efficaces contre l'usure et si peu coûteuses. Voici donc de plus amples informations sur le contexte historique et économique de l'utilisation de cet additif.

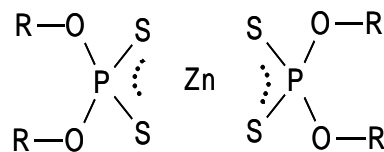


Figure 2 : Structure chimique du dithiophosphate de zinc (ZDDP). Le radical R est un groupement alkyl ou aryl.

Une des premières utilisations de lubrifiant remonte aux temps des Egyptiens, où, pour déplacer un colosse, un homme versait de l'eau ou du lait entre la statue et des planches de bois posées au sol pour faciliter son déplacement [1]. Depuis ce temps là, les lubrifiants ont bien évolué. On en compte trois grandes catégories : les huiles, les graisses et les lubrifiants solides pulvérulents [2].

Les huiles lubrifiantes, que nous allons détailler ici, sont composées d'une base lubrifiante (hydrocarbure) et de différents additifs. Les bases lubrifiantes peuvent être de nature minérale (fractionnement du pétrole), synthétique (transformation de composés organiques provenant du pétrole) ou semi-synthétique (mélanges de bases minérales et synthétiques). Pour la plupart des applications modernes, le pouvoir lubrifiant intrinsèque d'une base lubrifiante n'est pas suffisant et c'est pour cela que des produits chimiques de synthèse, les additifs, lui sont ajoutés afin d'améliorer ses performances.

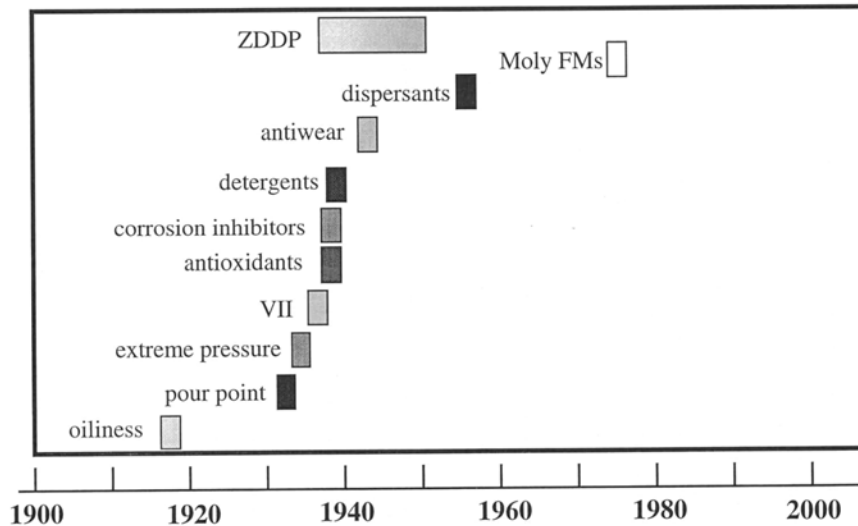


Figure 3 : Chronologie du développement des principales classes d'additifs pour lubrifiant d'après [3]

La figure 3 représente la chronologie du développement des principales classes d'additifs au cours du XXème siècle [3]. Notamment, les premières utilisations d'additifs remontent à 1918 [3] afin de réduire le frottement dans les moteurs marins. C'est entre 1930 et 1950 que les principaux additifs utilisés actuellement firent leur apparition. C'est plus tard que les additifs au molybdène (modificateur de frottement) sont apparus (années 70).

Actuellement, un lubrifiant complètement formulé est composé d'une base lubrifiante et d'un « cocktail » ou « package » d'additifs pouvant représenter jusqu'à 10 % du produit en masse. Les fonctions principales de ces additifs vont être de limiter l'usure des pièces (cas des additifs anti-usure), retarder l'oxydation de l'huile qui provoque la formation de vernis et augmente sa viscosité (antioxydants), maintenir les produits insolubles en suspension dans l'huile (dispersants), détacher les particules des surfaces (détergents), diminuer la variation de viscosité sur une plage de température donnée (améliorant indice de viscosité) et réduire la formation de bulle (antimousse). Le ZDDP, que nous allons étudier dans ce travail, est utilisé pour ses propriétés anti-usure, anti-oxydantes, extrême-pression et anti-corrosion. Les propriétés extrême-pression représentent la capacité de l'additif à empêcher le grippage lorsque les conditions sont très sévères. La figure 4 présente la composition d'un cocktail d'additifs.

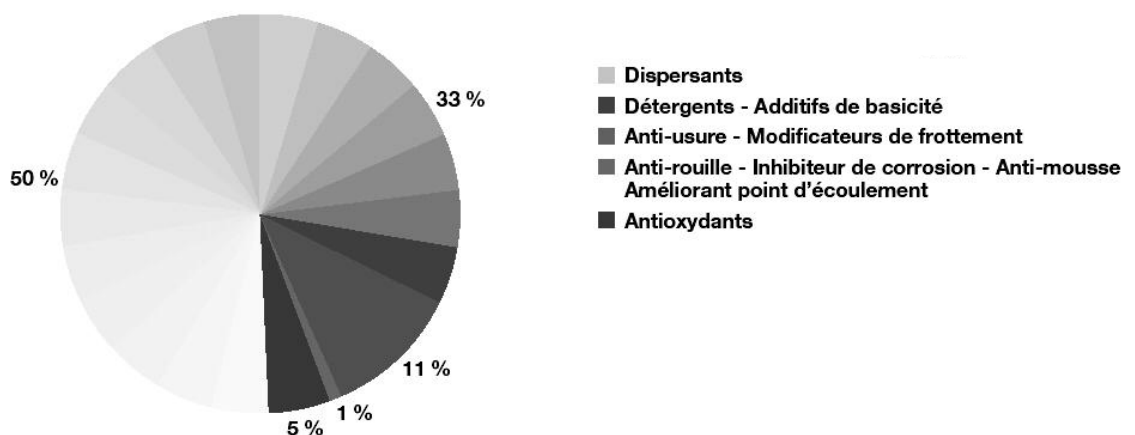


Figure 4 : Composition d'un cocktail d'additifs. Source : Les lubrifiants de demain - Total.

Lors d'un essai de frottement entre deux surfaces en vis-à-vis, suivant les conditions de fonctionnement et donc suivant l'épaisseur de film, on distingue trois régimes de lubrification. La courbe de Stribeck représentée sur la figure 5 présente l'évolution du coefficient de frottement et de l'épaisseur du film d'huile en fonction du paramètre de sévérité $\eta V/W$ (η : viscosité du fluide considéré, V : vitesse d'entraînement et W : charge appliquée).

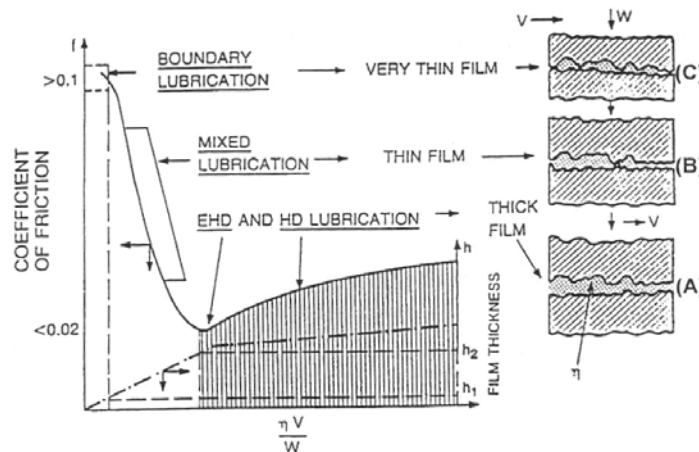


Figure 5 : Les régimes de lubrification par Stribeck d'après [4] (η : viscosité, V : vitesse et W : charge).

Dans le cas du régime de lubrification hydrodynamique (A), l'épaisseur de film entre les deux surfaces est importante par rapport à la rugosité des surfaces : il n'y a pas de contact entre ces deux dernières, c'est le film d'huile qui porte la charge (phénomène de portance hydrodynamique) et outre les conditions de fonctionnement de l'essai, c'est la viscosité du fluide qui va influencer ce phénomène de portance. Lorsque les conditions tribologiques deviennent plus sévères (augmentation de la charge, diminution de la viscosité, diminution de la vitesse par exemple), l'épaisseur du film d'huile diminue et il apparaît des contacts entre les surfaces : c'est le régime mixte (B). La charge du système est supportée à la fois par le film d'huile et par les aspérités. En régime de lubrification limite (C), l'épaisseur du film d'huile devient négligeable par rapport à la rugosité des surfaces. Il n'y a donc plus de film d'huile possible et les deux surfaces sont en contact. La viscosité de l'huile n'intervient plus, ce sont les additifs présents dans l'huile qui joueront un rôle prépondérant. C'est dans ces deux derniers régimes de lubrification que le ZDDP va agir. Il va réagir chimiquement avec les surfaces métalliques pour former un film protecteur appelé « tribofilm » d'épaisseur comprise entre 50 à 150 nm qui protège les pièces de l'usure [5]. C'est ce film tribochimique formé à partir de la molécule de ZDDP que nous allons étudier dans ce travail. On l'appellera plus communément tribofilm de ZDDP.

Les lubrifiants pour moteur sont des systèmes complexes devant faire face à de multiples problèmes de lubrification. Les différentes zones de contact du moteur ne sont pas soumises aux mêmes sollicitations, donc elles fonctionnent dans des régimes de lubrification différents. Par exemple, les paliers (contact vilebrequin / bielle) correspondent à des conditions de lubrification hydrodynamique et donc, au niveau du lubrifiant, il faut ajuster la viscosité en fonction de la température pour que la portance soit optimisée. Les conditions de lubrification mixte et limite vont se trouver dans les contacts segment / chemise et came / patin, où certains additifs vont agir. C'est dans ces deux dernières zones du moteur que l'action du ZDDP va être importante (cf. figure 6). On retrouvera des tribofilms sur les chemises des pistons car au changement de sens de vitesse (point mort bas et haut) la vitesse s'annule et les conditions deviennent alors très sévères.

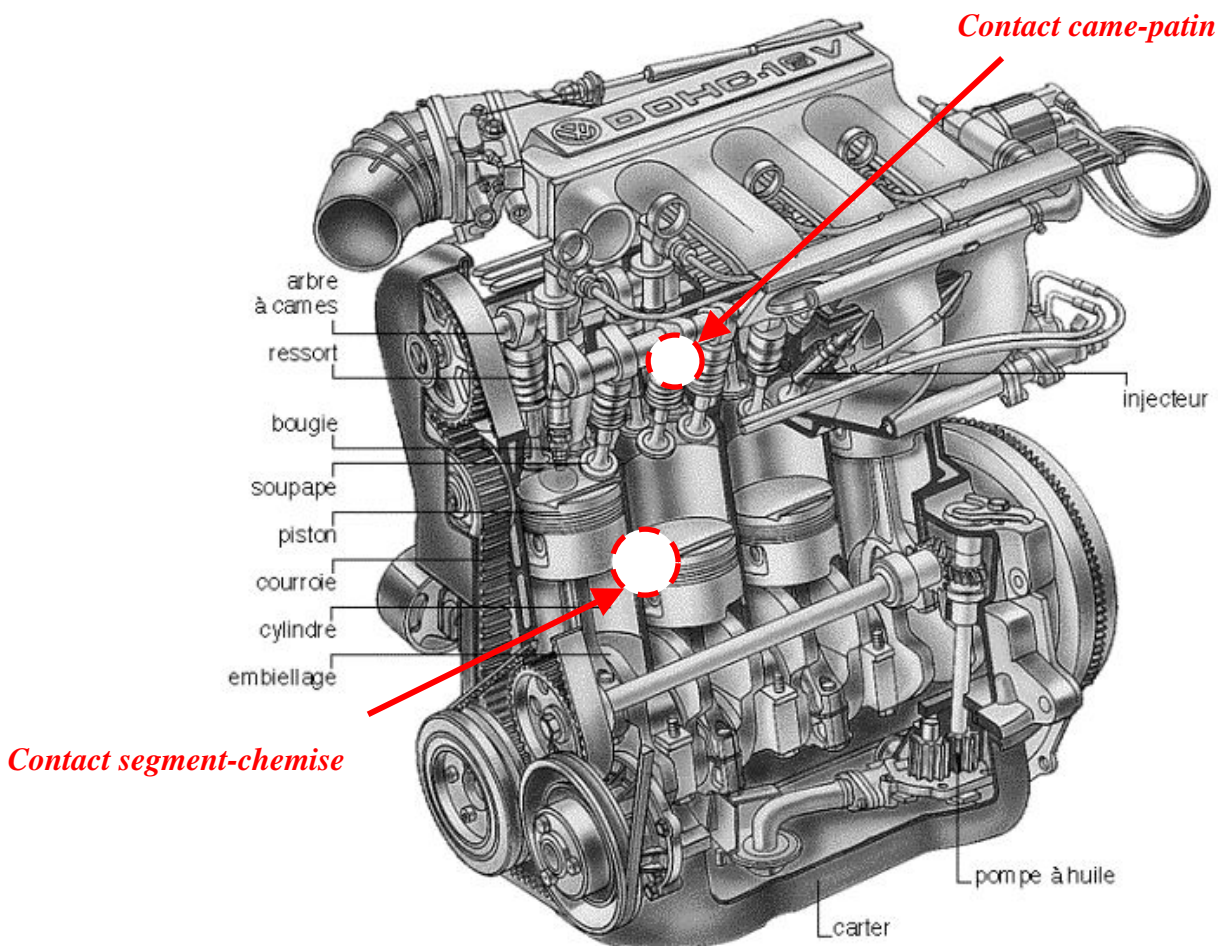


Figure 6 : Zones du moteurs soumises à des conditions tribologiques sévères

C'est à partir des années trente que les additifs contenant du soufre et du phosphore commencent à être utilisés (augmentation du nombre de brevets). Mais c'est en 1941 que la forme chimique du dithiophosphate de zinc (ZDDP) apparaît pour la première fois dans quatre brevets différents [3]. Au début il est utilisé comme antioxydant, puis ses propriétés anti-usure ainsi qu'extrême pression sont mises en évidence. Jusqu'au début des années 90, il y eu peu de changement dans les utilisations du ZDDP à la fois comme lubrifiant pour moteur et boîte de vitesse. C'est à partir des années 90 que l'introduction des pots catalytiques va relancer l'intérêt porté à cet additif en recherche. Le phosphore et le soufre, qui le composent, se retrouvent dans les gaz d'échappement (provenant d'une faible quantité d'huile consommée par le moteur) et empoisonnent les pots catalytiques [6, 7]. Il faut donc trouver une solution à ce problème...

Plusieurs choix se présentent [8] : le développement de pots catalytiques résistant au phosphore, la réduction de la consommation d'huile ou encore la réduction des concentrations en phosphore et soufre dans l'huile. Le premier point ne s'est pas avéré concluant ; la réduction de la consommation d'huile est toujours en progrès (cf. figure 7) mais elle est couplée avec la réduction des teneurs en soufre et phosphore. Dans un lubrifiant moteur, le phosphore provient uniquement du ZDDP, c'est pour cela que cet additif est directement mis en cause par les normes anti-pollution. Le tableau 1 montre l'évolution des normes depuis quelques années en Europe, USA et Japon [3, 9].

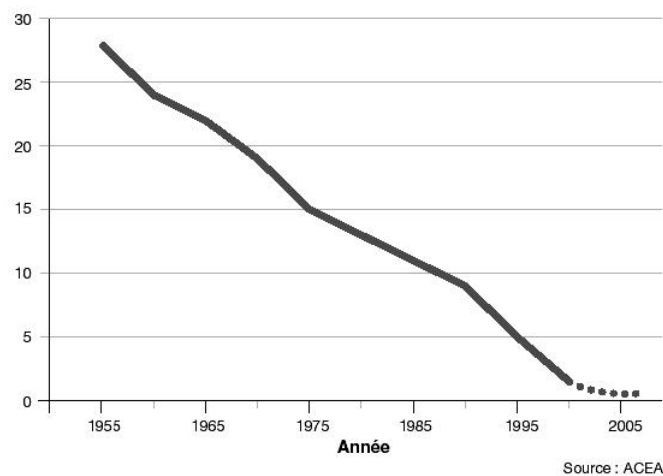


Figure 7 : Comparaison de la consommation huile / consommation de carburant pour les véhicules neufs (l huile / 1000 l carburant). Source : Les lubrifiants de demain- Total.

	Europe (EURO)	USA (GF 1-4)	Japon
1989		Pas de limite en S et P	
1994		$\leq 0,12\%$ en masse P	
1997		$\leq 0,10\%$ en masse P	
2000	$\leq 0,15\%$ en masse P	$\leq 0,10\%$ en masse P	
2004	$\leq 0,08\%$ en masse P $\leq 0,30\%$ en masse S	$\leq 0,08\%$ en masse P $\leq 0,50\%$ en masse S	

Tableau 1 : Limites des teneurs en phosphore et soufre des lubrifiants pour moteur imposées en Europe, au Japon et au Etats-Unis.

L'enjeu actuel des fabricants de lubrifiants pour moteurs est donc de trouver une solution pour limiter les teneurs de ces deux éléments, tout en maintenant l'action anti-usure. Ceci, soit en trouvant une autre molécule aussi efficace ne contenant ni soufre ni phosphore (cf. [10]), soit en essayant de comprendre le mieux possible le mécanisme de fonctionnement de cet additif afin d'agir sur sa concentration pour optimiser son action. C'est sur ce dernier point que notre travail s'appuie.

Le ZDDP est utilisé aussi dans les lubrifiant pour boîtes de vitesses automatiques B-CVT [11] (Belt-Drive Continuously Variable Transmission). C'est un système (figure 8) qui permet de modifier le ratio de démultiplication de manière continue et progressive afin de faire varier la vitesse du véhicule tout en gardant un régime moteur constant. Ceci grâce à deux poulies, une reliée au moteur et l'autre aux roues, et une courroie métallique, le diamètre utile des poulies étant ajusté en fonction du ratio recherché.

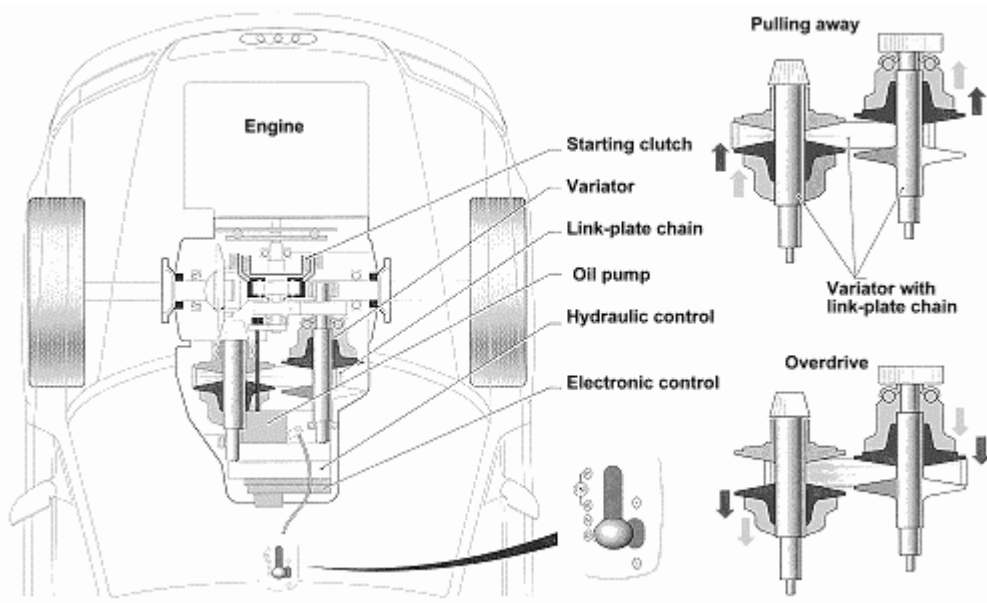


Figure 8 : Schéma d'une boîte de vitesse CVT (multitronic CVT de chez Audi) d'après http://www.sae.org/automag/techbriefs_01-00/03.htm.

Un frottement stable et élevé est recherché tout en maintenant une action anti-usure. Contrairement au moteur, où l'on recherche un frottement faible pour avoir le moins de pertes énergétiques possibles, dans une CVT, l'objectif est de transmettre un couple grâce à un frottement fort entre la courroie métallique de transmission et les poulies de transmission. La boîte de vitesse fonctionnant en circuit fermé, il n'y a pas ici de problème de pollution. Le problème est plutôt un problème d'efficacité de la molécule dans le temps (durabilité) car il n'y a pas ou très peu de vidange.

Les fabricants de lubrifiant pour moteur n'ayant pas trouvé de remplaçant au Dithiophosphate de Zinc, cet additif n'est pas près de disparaître des huiles vendues dans le commerce. C'est du moins l'avis de la plupart des pétroliers et fabricants de véhicules et d'additifs (cf. Conférence Additives 2003, Nottingham). Dans le cas des lubrifiants pour transmission, la problématique est nouvelle, car c'est la combinaison d'un frottement élevé et d'une action anti-usure qui est intéressante. Tous ceci justifie pleinement de nouvelles études sur le ZDDP.

REFERENCES

- [1] D. DOWSON, *History of tribology*, Longman, London, 1979.
- [2] J.-M. GEORGES, *Frottement, usure et lubrification*, CNRS, PARIS, 2000.
- [3] H. SPIKES, *The history and mechanisms of ZDDP*, Tribology Letters, 2004, 17, 3, 469-489.
- [4] C. KAJDAS, *Recueil des conférences*, International Tribology Conference, 1990, Esslingen.
- [5] J. M. GEORGES, J. M. MARTIN, T. MATHIA, P. KAPSA, G. MEILLE et H. MONTES, *Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate*, Wear, 1979, 53, 9-34.
- [6] L. XU, G. GUO, D. UY, A. E. O'NEILL, W. H. WEBER, M. J. ROKOSZ et R. W. MCCABE, *Cerium phosphate in automotive exhaust catalyst poisoning*, Applied Catalyst B: Environmental, 2004, 50, 2, 113-125.
- [7] M. D. TURNER, R. L. LAURENCE, K. S. YNGVESSON et W. CURTIS CONNER, *The effect of microwave energy on three-way automotive catalysts poisoned by SO₂*, Catalysis Letters, 2001, 71, 3, 133-138.
- [8] Z. PAWLAK, *Tribochemistry of lubricating oils*, ch.2, 2001.
- [9] K. INOUE, *Engine oils for environmentally friendly vehicles*, Japanese Journal of Tribology, 1998, 43, 9, 1101-1111.
- [10] L. CIZAIRE, *Lubrification limite par les nanoparticules*, Matériaux, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 2003, 147.
- [11] Y. MABUCHI, M. KANO, Y. ISHIKAWA, A. SANO et T. WAZIKONO, *The effect of ZDDP Additive in CVT Fluid on increasing friction coefficient between belt elements and pulleys of belt-drive Continuously Variable Transmissions*, Tribology Transactions, 2000, 43, 2, 229-236.

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<u>I.1. DECOMPOSITION DE LA MOLECULE DE ZDDP</u>	<u>20</u>
<u>I.2. ADSORPTION DE LA MOLECULE DE ZDDP ET FORMATION DE FILM THERMIQUE</u>	<u>22</u>
<u>I.3. FORMATION DU TRIBOFILM DE ZDDP</u>	<u>23</u>
<u>I.4. STRUCTURE DU TRIBOFILM APRES FROTTEMENT</u>	<u>24</u>
<u>I.5. MORPHOLOGIE ET PROPRIETES MECANIQUES DES TRIBOFILMS</u>	<u>27</u>
<u>I.6. SYNTHÈSE</u>	<u>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</u>

Nous avons vu précédemment que le dithiophosphate de zinc (ZDDP) est utilisé dans l'industrie depuis une soixantaine d'années. A ce jour, de nombreux travaux ont été réalisés afin d'éclaircir les actions anti-oxydante, anti-usure et extrême pression de cet additif.

Nous allons présenter dans ce paragraphe une synthèse non exhaustive de ce qui a déjà été réalisé. Tout d'abord, le comportement de la molécule en solution sera abordé ainsi que son adsorption et celle des produits de décomposition sur le substrat. Ensuite, la composition et la structure du tribofilm seront exposées, tout d'abord du point de vue analytique, puis mécanique.

Afin de comprendre comment un tribofilme de ZDDP se forme, il est tout d'abord nécessaire de s'intéresser au comportement de l'additif en solution : est-ce qu'il se décompose, si oui, comment, et quelle influence cela joue-t-il sur la formation du tribofilme ?

I.1. Décomposition de la molécule de ZDDP

Trois principaux mécanismes de décomposition de la molécule de ZDDP au sein du lubrifiant ont été identifiés à ce jour :

- par décomposition thermique de la molécule [1]
- par décomposition hydrolytique [2]
- et par décomposition oxydative (par réactions avec des hydroperoxydes et des radicaux peroxydiques présents dans l'huile) [3]

La décomposition thermique de cette molécule [1] a été observée à haute température, entre 130°C et 230°C [1, 4]. Le taux de décomposition augmente avec le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule (et donc de groupement alkyl) et diminue avec la taille du noyau du cation métallique. Les produits issus de ce processus comprennent des oléfines, des mercaptans (composé organique qui dérive d'un alcool dans lequel l'atome d'oxygène a été remplacé par un atome de soufre), du H₂S, des sulfures alkyls et des résidus polymériques. La Figure I.1 présente le mécanisme proposé par Dickert et Rowe [1].

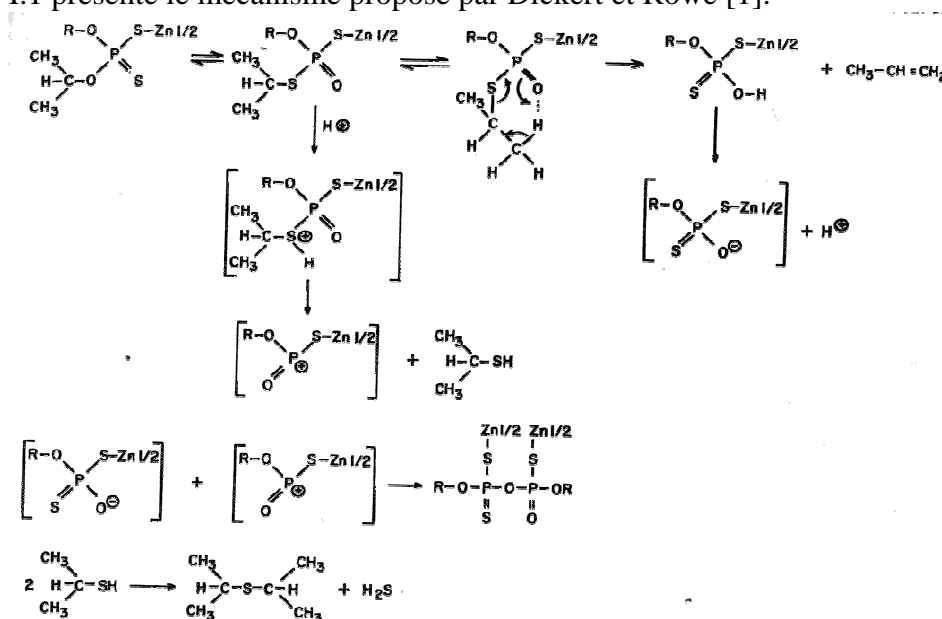


Figure I.1 : Mécanisme de décomposition thermique du O,O-diisopropylphosphorodithioate d'après [1].

Le principal phénomène noté par plusieurs auteurs [1, 5, 6] lors de cette décomposition thermique est la substitution, dans la molécule de ZDDP des atomes d'oxygène avec ceux de soufre. En d'autre terme, un groupement alkyl du ZDDP se déplace d'un atome d'oxygène vers un atome de soufre.

Spedding et Watkins [2] ainsi que d'autres [7], ont montré aussi l'influence de l'eau sur la décomposition de la molécule de ZDDP pour des températures supérieures à 160°C.

Le ZDDP fut tout d'abord utilisé pour son action anti-oxydante. Il a été montré que cette propriété vient de la capacité de la molécule à décomposer les hydroperoxydes et les radicaux peroxydiques présents dans l'huile et responsables entre autres de l'oxydation des hydrocarbures [3]. Lors de cette décomposition par oxydation de la molécule de ZDDP, de nombreuses réactions chimiques sont mises en jeu. Parmi les nombreux produits de décomposition formés, on compte l'acide thionique ((RO)₂P(S)OH) et le phosphorothioate ester ((RO)₂P(S)OR) qui sont des précurseurs selon [3] du tribofilm. Willermet et al. [3] a résumé les différents mécanismes d'oxydation (mais pas uniquement d'oxydation) du ZDDP dans le schéma de la Figure I.2.

ZDTP: zinc dialkyldithiophosphate; [(RO)₂P(S)S]₂Zn
 HDTP: dithiolic acid; (RO)₂P(S)SH
 BZDTP: basic ZDTP; [(RO)₂P(S)S]₆Zn₄O
 DS: (RO)₂P(S)S-SP(S)(RO)₂; DS•: (RO)₂P(S)S•

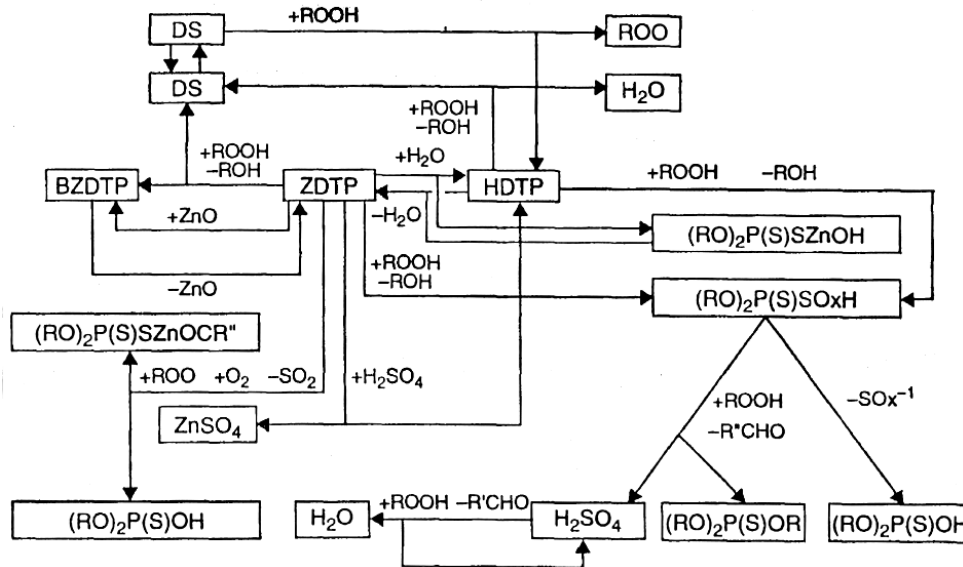
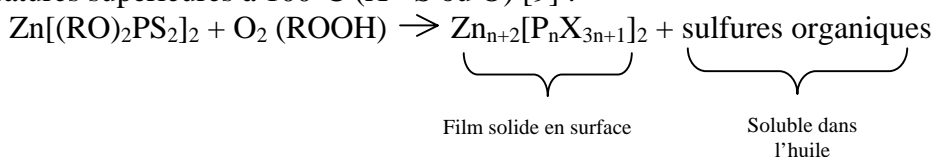


Figure I.2 : Schéma des principaux mécanismes d'oxydation du ZDDP d'après [3].

Selon Willermet et al., la décomposition du ZDDP se fait majoritairement par oxydation. Le processus thermique ne peut entrer en jeu, selon les travaux exposés précédemment, que pour des températures élevées (> 150°C). Il en est de même pour l'hydrolyse. Finalement, il semble que l'importance d'un processus par rapport à l'autre dépende des conditions de travail. Certains auteurs convergent surtout vers une action combinée thermo-oxydative [6, 8] où le lubrifiant s'échaufferait lors de l'essai de frottement. Martin a résumé cela par la réaction très simplifiée suivante en phase liquide à des températures supérieures à 100°C (X= S ou O) [9] :



On note la formation d'espèces soufrées, relâchées dans l'huile. En conditions de frottement très sévères, le fer métallique est mis à nu et réagit avec ces espèces pour former des sulfures de fer [10]. Ceci représente l'action de l'additif en situation très sévère qualifiée de situation extrême-pression.

I.2. Adsorption de la molécule de ZDDP et formation de film thermique

La première étape dans la formation du film thermique consiste en l'adsorption des molécules de ZDDP et/ou de produits intermédiaires de décomposition sur la surface métallique. La molécule de ZDDP semble s'adsorber sur l'acier par l'intermédiaire des atomes de soufre [11]. Ceci a été confirmé à l'aide de simulation numérique (Quantum Chemistry) par Armstrong [12].

On appellera **film thermique** le film présent sur un substrat après immersion de celui-ci dans une solution chauffée pendant une durée variable, et après nettoyage du substrat au solvant. Cette « couche » est à distinguer du **tribofilm** qui lui n'apparaît qu'en présence de frottement et surtout en glissement pur [13, 14].

Dacre et Bovington [15, 16] ont étudié l'adsorption et la désorption du ZDDP sur l'acier. En dessous de 40°C, le ZDDP se physisorbe (absorption réversible). Au dessus de 60°C, il s'adsorbe et le film adsorbé n'a pas la même composition que la molécule de ZDDP (moins de zinc). Au-delà de 150°C, on observe une décomposition thermique de la molécule de ZDDP. Le film n'est plus simplement physisorbé mais chimisorbé.

Mais quelle est en fait la nature de ce film thermique ? Est-ce seulement la molécule de ZDDP ou les produits de la décomposition qui s'adsorbent sur la surface métallique ?

Les résultats ne sont pas clairs. Fuller [6] montre cependant l'importance d'un composé intermédiaire qu'elle appelle LI-ZDDP (isomère de liaison du ZDDP avec substitution des atomes d'oxygène par ceux de soufre) (Figure I.3) dans le processus de formation des tribofilms. Dans son modèle, la molécule de ZDDP s'adsorbe sur le substrat ainsi que le LI-ZDDP. Ensuite, Fuller remarque que le LI-ZDDP est présent seulement dans le film thermique et pas dans le tribofilm, concluant ainsi que le LI-ZDDP est un précurseur à la formation du tribofilm.



Figure I.3 : Formules chimiques du ZDDP et LI-ZDDP.

Finalement, les films thermiques se forment à des températures bien plus faibles que celles de décomposition thermique de la molécule de ZDDP [6, 17].

La question qui se pose maintenant est comment se fait le passage du film thermique au tribofilm ?

I.3. Formation du tribofilm de ZDDP

Plusieurs scénarii ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer la formation de ces tribofilms. Souvent, ces scénarii sont basés sur les résultats obtenus sur le comportement du ZDDP en solution et sur la nature des films thermiques. Nous allons exposer ces différents mécanismes de manière très succincte afin de dégager les principales étapes.

Willermet [3] propose un mécanisme en quatre étapes :

- ✓ Adsorption du ZDDP sur la surface métallique
- ✓ Réaction du ZDDP avec la surface métallique
- ✓ Formation de produits précurseurs du film à partir de l'oxydation de la molécule de ZDDP.
- ✓ Condensation des phosphates et phosphotiates.

Yin [8] propose un mécanisme assez similaire en 3 étapes :

- ✓ Physisorption du ZDDP sur l'acier
- ✓ Décomposition du ZDDP par processus thermo oxydatif (la surface s'échauffe sous l'effet du frottement).
- ✓ Formation de phosphate avec de longues chaînes dont la longueur est ensuite réduite à cause d'échanges de cations métalliques.

Fuller [6] pour des températures supérieures à 150°C, propose un mécanisme en cinq étapes, proche de celui de Yin mais avec la présence du LI-ZDDP :

- ✓ adsorption du ZDDP sur le métal
- ✓ ZDDP en solution converti en LI-ZDDP par thermo oxydation
- ✓ Adsorption du LI-ZDDP
- ✓ Thermo oxydation du LI-ZDDP et du ZDDP pour donner des polyphosphates à longues chaînes.
- ✓ Hydrolyse des phosphates pour donner des chaînes plus courtes.

Martin [9] propose un mécanisme qui sera plus détaillé dans le paragraphe suivant.

- ✓ Décomposition thermooxydative du ZDDP
- ✓ Formation d'un film thermique
- ✓ Film modifié par le frottement et notamment en présence de particules d'oxyde de fer
- ✓ Réaction acide-base entre les résidus de la décomposition thermique à base de phosphate et l'oxyde de fer.

Même si nous observons des variantes dans ces différents scénarii, il y a des points communs. A chaque fois, le ZDDP ainsi que les produits de décomposition (LI-ZDDP par exemple), s'adsorbent physiquement ou chimiquement sur les métaux ou oxydes. On observe une décomposition de la molécule de ZDDP (surtout oxydative) qui produit des espèces soufrées libérées dans le lubrifiant ainsi que des espèces contenant du phosphore. Nous pouvons cependant noter que l'effet de la pression sur la décomposition de la molécule est rarement pris en compte [18]. La plus grande interrogation reste le passage du film thermique au tribofilm. Willermet suggère que les chaînes courtes de phosphate se forment d'abord et polymérisent ensuite. Fuller et Yin proposent plutôt l'inverse, avec tout d'abord, la formation de phosphate présentant de longues chaînes qui ensuite sont réduites par hydrolyse ou échange de cations. Nicholls confirme cela [19]. Pour résoudre ces interrogations, il faudrait arriver à identifier les réactions tribochimiques intermédiaires in-situ, pendant l'essai de frottement (d'après [4]).

I.4. Structure du tribofilm après frottement

Nous venons d'évoquer des travaux sur le comportement de la molécule de ZDDP en solution et sur la formation des films thermiques et tribochimiques. Une autre partie importante de la bibliographie est basée sur l'étude des tribofilms de ZDDP déjà formés (études *ex-situ*). On trouve des travaux à la fois sur la composition et l'organisation chimique des tribofilms ainsi que sur leurs propriétés mécaniques. Nous allons tout d'abord développer la caractérisation chimique de ces tribofilms.

Un très grand nombre d'outils d'analyse de surface ont été utilisés pour étudier les tribofilms de ZDDP. Les analyses peuvent être réalisées sur le tribofilm lui-même, *in situ* ou plus souvent *ex situ*, et parfois sur les particules d'usure récoltées après frottement. Parmi les techniques utilisées, on compte la spectroscopie d'électrons Auger (AES-Augur Electron Spectroscopy) [9], la spectroscopie de photoélectrons (XPS-X-Ray Photoelectron Spectroscopy) [20], les spectroscopies d'absorption de rayon X (XANES-X-ray Absorption Near Edge Structure et EXAFS-Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [8, 21], la spectroscopie d'ions secondaires avec ou sans détecteur de masse à temps de vol (ToF-SIMS, Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) [20, 22-24], la spectroscopie infra-rouge (FTIR-Fourier Transform Infrared Spectroscopy) [25], et la microscopie électronique à transmission (TEM-Transmission Electron Microscopy) [26, 27] ...

Nous allons synthétiser de manière non exhaustive, l'ensemble des informations sur la nature des tribofilms de ZDDP récoltées grâce à ces outils analytiques.

Tout d'abord, il a été montré, en étudiant les particules d'usure, que le tribofilm est principalement amorphe (par TEM [28] et par EXAFS [21]). Ce tribofilm de ZDDP est principalement composé de phosphore et d'oxygène (sous forme de phosphate), de zinc, de soufre (sous forme de sulfures) et parfois de fer [20]. Alors que la molécule de ZDDP contient des groupements alkyls, le cœur du tribofilm ne contient pratiquement pas de carbone [10, 25]. Certains auteurs notent la présence de carbone provenant des groupements alkyls de la molécule de ZDDP [29] en surface, dans une couche « mobile » qui s'enlève par nettoyage au solvant. Cette observation a pu être réalisée en congelant l'échantillon avant de l'analyser à l'aide de la spectroscopie d'ions secondaires ToF-SIMS sous vide.

Même si les analyses avec les spectroscopies XPS [20], FTIR [25], SIMS [30, 31] ont permis d'identifier la présence de phosphates dans le tribofilm, c'est vraiment la spectroscopie XANES qui a permis d'aller plus loin dans la caractérisation des phosphates. En comparant les spectres XANES obtenus sur différents types de phosphates, présentant différentes longueurs de chaînes, et en sondant à la fois l'extrême surface du film et son cœur, l'équipe de Kasrai [8] a pu mettre en évidence la présence de longues chaînes de phosphate en surface et de chaînes plus courtes dans le cœur du tribofilm.

Plusieurs auteurs notent la présence de zinc et de fer au sein de ce tribofilm donnant lieu à un phosphate mixte de fer et de zinc [8, 10, 25]. L'utilisation de l'EXAFS et de la spectroscopie Mössbauer a permis d'établir l'état d'oxydation du fer, sous forme Fe^{3+} , au sein du tribofilm [32, 33].

Le soufre, par rapport au phosphore, est présent dans le tribofilm mais en quantité bien moins importante que dans la molécule de ZDDP [31]. Il est quasi essentiellement présent sous forme de sulfures métalliques (ce n'est pas le cas des films thermiques), et ce qui a été identifié par XPS et XANES [8, 24, 25, 27]. L'étude des particules d'usure en TEM a permis d'identifier en partie leur nature : Hallouis [26] a noté la présence de petites particules cristallines de 5 à 10 nm de diamètre composées de sulfure de fer présentant la stoechiométrie

Fe_7S_8 (pyrotite). Des études XANES [8, 34] ainsi que TEM [27] ont montré aussi la présence de sulfure de zinc, ZnS.

La nature de la zone intermédiaire entre le tribofilm et le substrat semble être un point de désaccord entre différents auteurs. Bell et Smith [24, 31] notent l'existence d'une couche intermédiaire de soufre et/ ou d'oxyde, alors que Martin ne la trouve pas par analyses Auger et XPS [10].

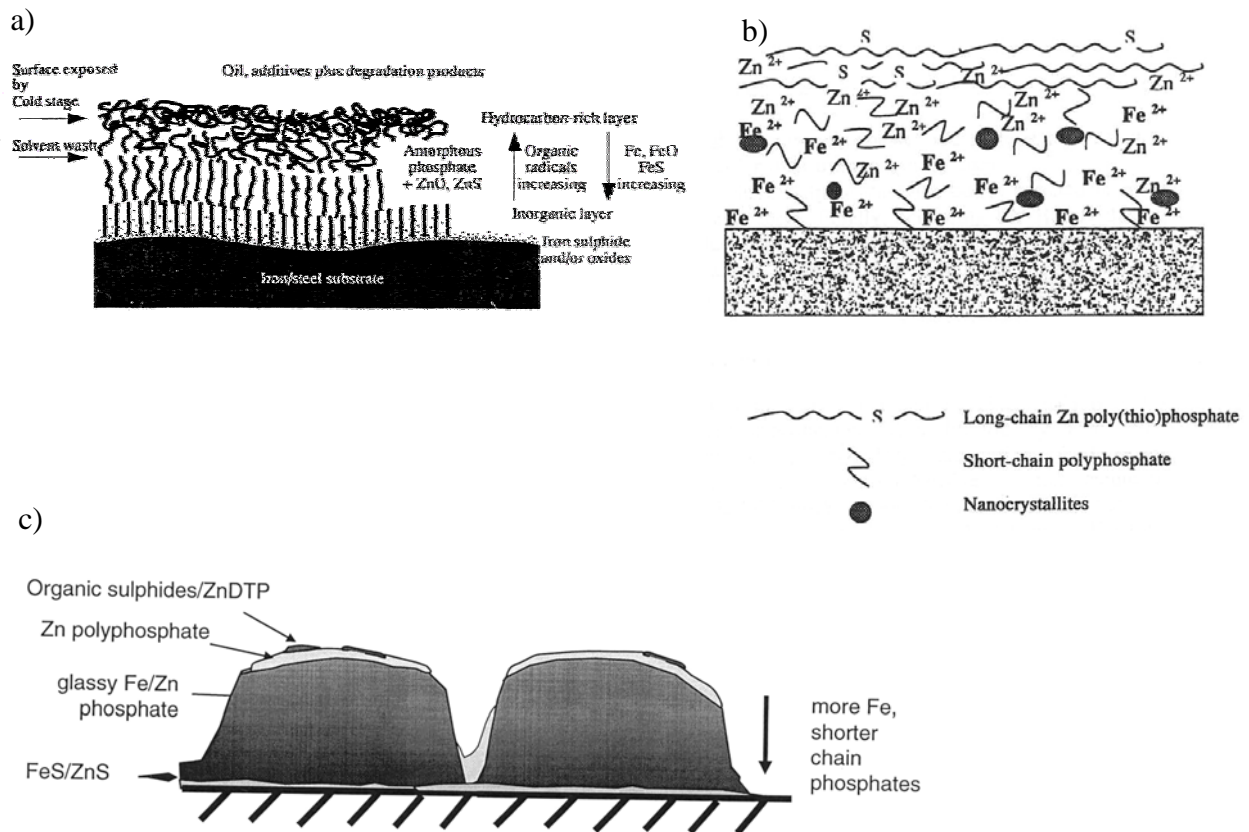


Figure I.4 : Schémas de la structure des tribofilms de ZDDP : a) d'après Bell [29], b) d'après Martin [10] et c) d'après Spikes [4].

La Figure I.4 présente différents modèles schématiques de tribofilms de ZDDP proposés dans la littérature. On note l'absence de couche d'oxyde et / ou de sulfure dans le modèle de Martin (Figure I.4.a) par rapport aux autres. Les trois modèles présentent le tribofilm comme un phosphate mixte de fer et de zinc possédant des chaînes plus longues en surface et de plus en plus de fer plus on se rapproche du substrat. Bell (Figure I.4.b) ajoute une couche riche en hydrocarbure qui est enlevée lors du nettoyage au solvant. Martin précise la présence de sulfures sous forme de nanocrystallites.

Des différences dans les conditions d'obtention des tribofilms et dans les techniques d'analyse utilisées pour les étudiées peuvent se traduire par des divergences dans la composition et l'organisation de ces tribofilms.

La température semble surtout avoir une influence sur la composition du tribofilm. Vers 200°C le ZDDP se décompose plus vite qu'à 100°C, ce qui entraîne une augmentation du taux de formation du film, mais vers 100°C il semble qu'il y ait plus de chaînes longues de phosphates [8].

Nicholls [19] observe une augmentation de la longueur des chaînes de phosphates avec la durée de l'essai de frottement.

La composition du tribofilm peut aussi dépendre de la pression de contact mais les résultats ne vont pas tous dans le même sens : Jahanmir [35] trouve une diminution de la teneur en sulfure avec la pression de contact alors que Hallouis trouve le contraire [26].

Après cette présentation des travaux réalisés sur la composition et l'organisation chimique des tribofilms, nous allons résumer les travaux réalisés sur la morphologie et les propriétés mécaniques des tribofilms de ZDDP.

I.5. Morphologie et propriétés mécaniques des tribofilms

Les tribofilms de ZDDP sont connus pour avoir une morphologie hétérogène [36, 37], composée d'îlots (pad en anglais) de tailles irrégulières (5-30 μm de diamètre suivant les conditions de formation) comme nous pouvons le voir sur la Figure I.5 d'après [38].

Cette Figure I.5 présente des images topographiques à différentes durées de formation du tribofilm de ZDDP sur un substrat en acier. Après 10 min de test (Figure I.5A), nous observons de larges îlots de 30 μm de diamètre environ et 200 nm de hauteur qui ne couvrent pas tout le substrat. Ensuite, après 40 min (Figure I.5B), le tribofilm couvre de plus en plus le substrat et les îlots sont allongés dans la direction du frottement. Après 60 min, nous observons un réseau dense de petits et de grands îlots allongés dans la direction du frottement. Après 120 min, la taille de certains îlots s'est réduite à environ 5 μm de diamètre. Aktary propose d'expliquer la morphologie de ces tribofilms en fonction de la durée du test par un modèle en trois étapes. Tout d'abord, le phénomène commence par une nucléation, en certains endroits de l'acier, du ZDDP ou des produits issus de sa décomposition thermo-oxydative (cf. travail sur film thermique [39]). Ensuite ces îlots coalescent jusqu'à des tailles d'environ 30 μm et s'allongent dans la direction du frottement. Après 60 min d'essai, la taille des îlots commence à diminuer (Figure I.5C). Selon Graham [36] ce sont les grands îlots qui supportent le plus la charge appliquée lors de l'essai de frottement car ils sont alignés dans la direction du glissement.

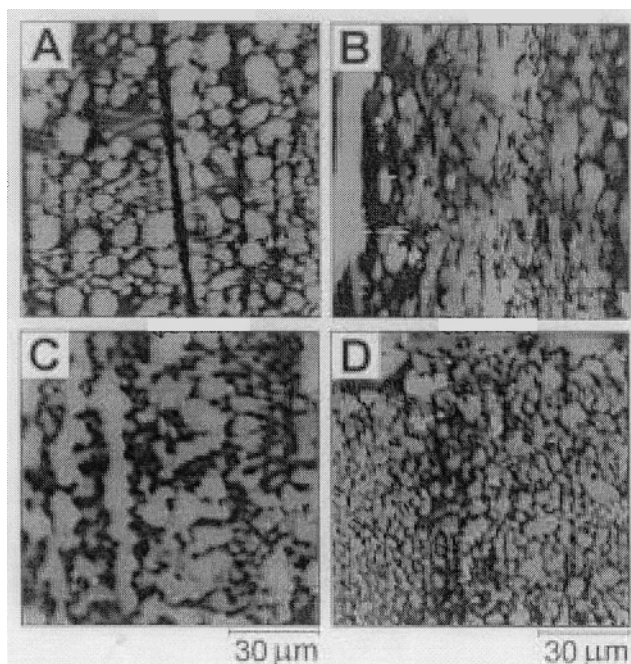


Figure I.5 : Images topographiques Surface Force Microscopy $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en mode contact de tribofilm formé sur un tribomètre Cameron-Plint en configuration pion-plan avec une solution contenant 1.5 % en masse de ZDDP après différents temps de manipulation : A) 10 min, B) 40 min, C) 60 min et D) 120 min. D'après Aktary [38].

Ces dix dernières années, plusieurs équipes [19, 36-38, 40] ont travaillé sur l'indentation des tribofilms de ZDDP. Les différents résultats sont difficilement comparables car les tribofilms n'ont pas forcément été réalisés avec les mêmes additifs, dans les mêmes conditions. Les essais de nanoindentation n'ont pas été réalisés avec les mêmes appareils, dans les mêmes conditions d'indentation et ne sont pas forcément interprétés de la même façon. Cela rend les comparaisons difficiles.

Pour réaliser un essai de nanoindentation sur un tribofilm de ZDDP un certain nombre de paramètres sont à prendre en compte, vu la faible épaisseur de celui-ci (de 50 à 150 nm). Tout d'abord, il est important d'évaluer correctement l'aire de contact lors de l'essai d'indentation afin d'estimer ensuite correctement le module d'Young équivalent E^* et la dureté H du tribofilm. Tous les auteurs ne le calculent pas de la même façon : certains évaluent l'aire projetée alors que d'autres calculent l'aire réelle. Dans le cas d'un indenteur de type Berkovitch, la pointe présente toujours un défaut en son extrémité (elle est arrondie) qu'il faut prendre en compte pour calculer l'aire. Il y a aussi la prise en compte d'éventuels bourrelets plastiques sur le bord de la trace qui peut modifier la valeur de l'aire de contact ainsi que la rugosité de l'échantillon. Soit beaucoup de paramètres à prendre en compte.

Ensuite, au niveau de l'exploitation des grandeurs mesurées lors de cet essai d'indentation, les différents auteurs ne procèdent pas de la même façon. La majorité de ces auteurs prennent en compte l'effet du substrat sur les valeurs mesurées afin de dégager les propriétés du tribofilm. Différents modèles existent, parmi lesquels celui de Gao [41], celui de Bec [42], et celui de Song et Pharr [43]. Un point important est l'estimation de l'épaisseur du tribofilm.

Chaque auteur interprète ses résultats de manières différentes. Nous avons cependant tenté de rassembler différents résultats de la littérature dans le tableau 1. Les valeurs de modules d'Young réduit E^* varient entre 15 et 200 GPa. La principale différence vient sûrement de la prise en compte du substrat dans les valeurs proposées. Bec, en prenant en compte le substrat, trouve sur un tribofilm nettoyé au solvant un module réduit de 15-40 GPa alors que Graham trouve un module de 209 GPa sur les grands îlots, soit un module très proche de celui du substrat.

Nous notons aussi une variation de propriétés chez un grand nombre d'auteurs en fonction de la position sur les îlots. Les grands îlots présentent un module souvent plus élevé qu'en dehors de ces îlots ou que sur les petits îlots. Récemment, Bec a montré l'inverse [44].

<i>Auteur</i>	<i>Nanoindenteur</i>	<i>Paramètres pris en compte</i>	<i>Module Young réduit $E_{Tribofilm}^*$ (GPa)</i>	<i>Dureté H(GPa)</i>	<i>Remarques</i>
<i>Bec [40, 42, 45, 46]</i>	Surface-Force Apparatus (SFA) Indenteur Berkovitch	- aire réelle - prise en compte du substrat : oui - épaisseur tribofilm calculée par le modèle	Charge appliquée $\approx 100 \mu\text{N}$, mais E^* déterminé au début de l'essai de nanoindentation ✓ Après nettoyage mécanique : $E^* \approx 15 \text{ GPa}$ $E^* \approx 27-30 \text{ GPa}$ $E^* \approx 40 \text{ GPa}$ ✓ Après nettoyage solvant : $E^* \approx 30-40 \text{ GPa}$	$H_0 \approx 1-1,5 \text{ GPa}$ $H_0 \approx 1-2 \text{ GPa}$ $H_0 \approx 1-2 \text{ GPa}$ $H_0 \approx 2 \text{ GPa}$	H et E augmentent avec la pression
<i>Nicholls [19]</i>	AFM + capteur de force Hysitron Indenteur Berkovitch	- aire projetée - prise en compte du substrat : oui (Song et Pharr) - épaisseur tribofilm évaluée par AFM	Charge appliquée $= 50 \mu\text{N}$ ✓ Après nettoyage solvant : $E^* \approx 67 \text{ GPa}$		Couplage analyses chimiques et mécaniques
<i>Aktary [38]</i>	Hysitron Triboscope Indenteur 90°	- aire projetée - prise en compte du substrat : oui (Song et Pharr)	Charge appliquée $= 100 \mu\text{N}$ ✓ Après nettoyage solvant : $E^* \approx 88-96 \text{ GPa}$	$H_0 \approx 2-5 \text{ GPa}$	Pas d'effet de la durée de l'essai de frottement sur les propriétés mécaniques du film
<i>Graham [36]</i>	Interfacial Force Microscopy (IFM)	- aire ? - prise en compte du substrat : non	Charge appliquée $= 80 \mu\text{N}$ ✓ Alkyl ZDDP Centre gros îlots: $E^* \approx 209 \text{ GPa}$ Bords gros îlots: $E^* \approx 87 \text{ GPa}$ Petits îlots: $E^* \approx 74 \text{ GPa}$ Hors îlots: $E^* \approx 37 \text{ GPa}$ ✓ Aryl ZDDP îlots: $E^* \approx 50 \text{ GPa}$ Hors îlots: $E^* \approx 27 \text{ GPa}$		Effet du type de ZDDP (alkyl/aryl)

Tableau I.1 : Tableau résumant différentes valeurs de module d'Young réduit et de dureté obtenues en nanoindentation sur des tribofilms de ZDDP.

Bec, avec la machine à force SFA permettant des mesures en CSM (Continuous Stiffness Measurement), peut mesurer la dureté et le module d'Young en continu lors de l'essai d'indentation. Avec son modèle pour décorrélérer le substrat, elle observe une augmentation du module et de la dureté avec la pression de contact (cf. Figure I.6).

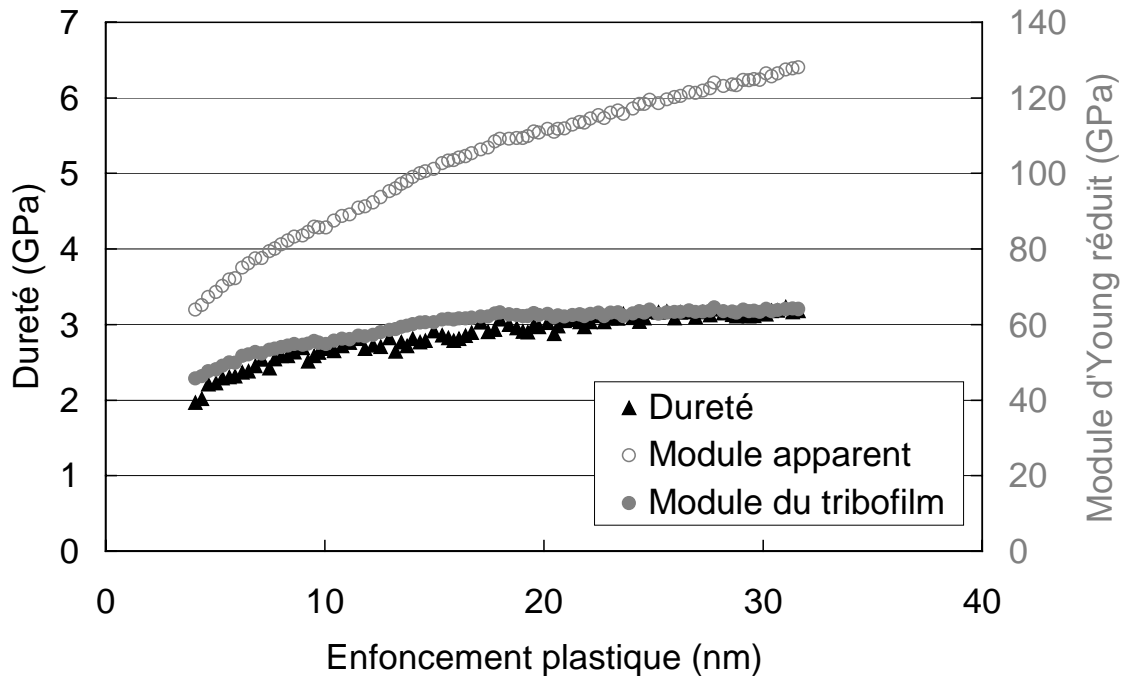


Figure I.6 : Courbes de dureté, de module d'Young apparent et de module d'Young du tribofilm, en fonction de l'enfoncement plastique, obtenues sur des tribofilms de ZDDP après nettoyage au solvant d'après [44].

Sur la Figure I.7, est présenté le modèle de tribofilm proposé par Bec [40] à partir de considérations mécaniques et du modèle analytique de Bell [29] (cf. Figure I.4). Elle distingue deux cas : a) le film sans nettoyage avec solvant et b) le film après nettoyage avec solvant. On note la présence d'un film mobile composé de précipités alkylphosphates d'au moins 150 nm d'épaisseur qui est enlevé après un nettoyage au solvant. En dessous il y a un film de polyphosphate d'épaisseur non homogène et aux propriétés mécaniques variables. Le module d'Young réduit varie entre 15 et 40 GPa pour l'échantillon non nettoyé et entre 27 et 40 GPa pour l'autre. En dessous, elle propose une couche d'oxyde ou de sulfure au module plus élevé (90 GPa) et à la dureté plus élevée (4,7 GPa).

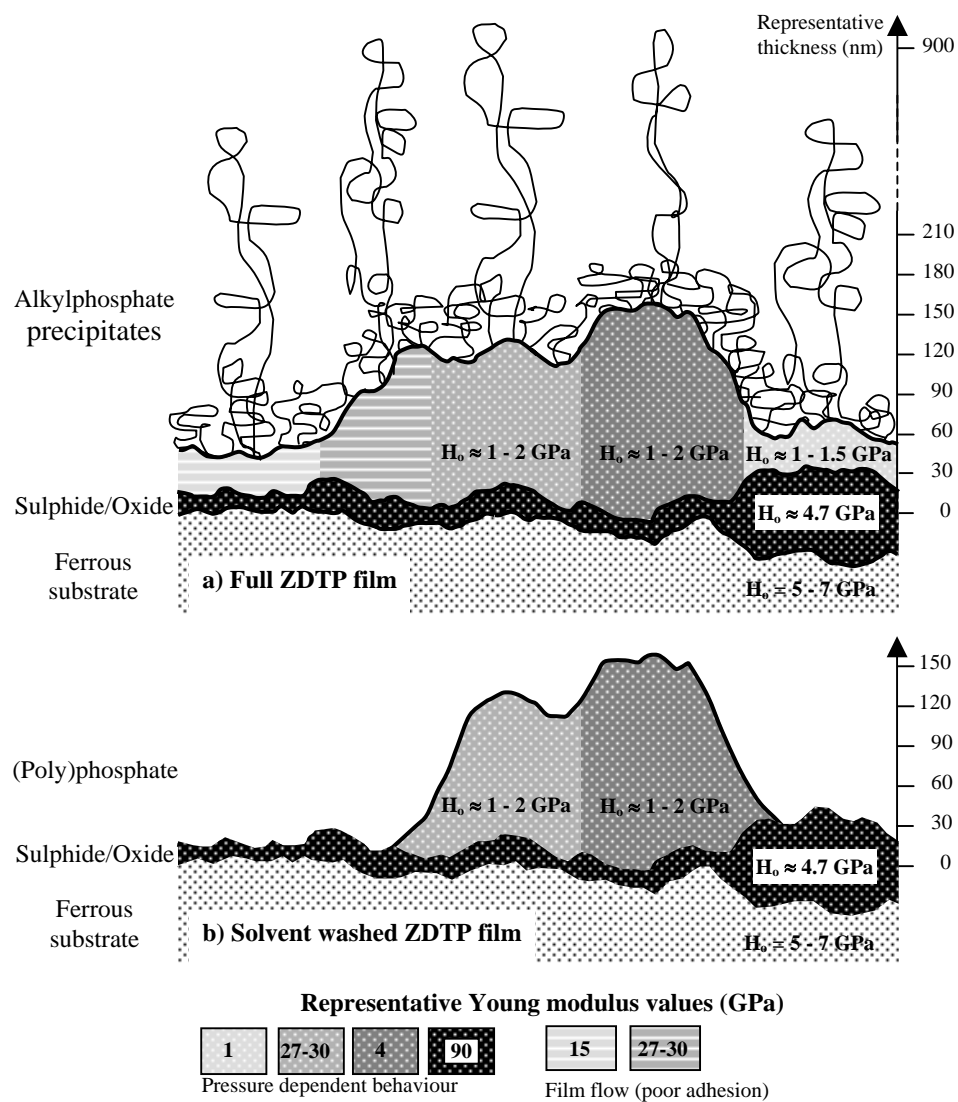


Figure I.7 : Schémas de la structure et des propriétés mécaniques d'après Bec [40] :

a) d'un film anti-usure complet formé avec du ZDDP,

b) du même film après nettoyage avec un solvant.

L'échelle latérale et la rugosité sont représentées arbitrairement. L'échelle d'épaisseur donne des épaisseurs représentatives de chaque couche qui constitue le film anti-usure. La couche de polyphosphate est hétérogène en épaisseur et en propriétés élastiques ce qui est représenté par l'échelle de gris. La dureté initiale H_0 est indiquée pour chaque zone.

Récemment Nicholls [19] a couplé des essais de nanoindentation avec de l'imagerie chimique X-PEEM. Cette dernière technique, basée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron, permet de dissocier spatialement (résolution d'environ 200 nm) des zones de natures chimiques différentes. Par exemple, il est possible de dissocier les zones possédant des chaînes longues de polyphosphates des zones possédant des chaînes plus courtes.

Les grands îlots contiennent une plus forte concentration de longues chaînes que les petits. Les petits îlots comme les zones hors îlots présentent des chaînes de phosphates courtes ainsi que du ZDDP non réagi. Le module d'Young réduit du tribofilm mesuré sur un large îlot a été évalué à 67 ± 5 GPa, ce qui correspond à une zone où la concentration en longues chaînes de phosphate est plus importante.

Des travaux ont aussi été réalisés sur des tribofilms formés avec du ZDDP et d'autres additifs (MoDTC, détergents...). Ceci change les propriétés des tribofilms.

Par exemple Ye [37] et Bec [46] ont travaillé sur les tribofilms obtenus avec du ZDDP et du MoDTC et leurs synergies. Sur la Figure I.8, on peut voir des images AFM topographiques de tribofilms de MoDTC/ZDDP et de ZDDP seul. Le tribofilm contenant du MoDTC est beaucoup plus rugueux ($R_a = 78$ nm) que le tribofilm de ZDDP ($R_a = 21$ nm). Il semble aussi que ces films soient plus fins. Ils n'ont d'ailleurs pas tout à fait les mêmes propriétés mécaniques mais les résultats sur ces propriétés mécaniques divergent.

Nicholls [19] a aussi travaillé sur les tribofilms formés à partir de détergents (sulfonates surbasés) et de ZDDP et Bec sur des mélanges contenant du ZDDP, des détergents et du MoDTC (additif réducteur de frottement) [46].

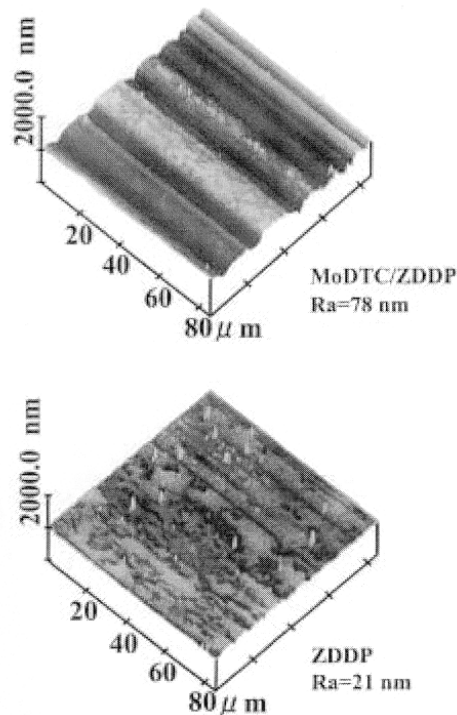


Figure I.8 : Images AFM typiques de tribofilms de ZDDP/MoDTC et ZDDP d'après Ye [37].

Il semble que du point de vue de la morphologie, tous les auteurs s'accordent à dire que les tribofilms sont composés d'îlots. Du point de vue des propriétés mécaniques, les résultats restent assez dispersés. De plus, il est intéressant de noter que ces propriétés mécaniques ne peuvent être complètement extrapolées au comportement du tribofilm dans le contact tribologique car elles ne représentent pas exactement le même type de sollicitations.

Formation et usure du tribofilm

Différentes méthodes ont permis de suivre la formation des tribofilm de ZDDP, par résistance électrique de contact (ECR) [30] et par interférométrie [13, 14].

En suivant la résistance électrique de contact lors de l'essai de frottement, il a été possible d'observer la formation du tribofilm qui est isolant [47, 48]. La Figure I.9 présente une courbe montrant l'influence de la température et du nombre de cycles sur la formation du tribofilm. On note que vers 200°C, ce tribofilm est généré plus rapidement qu'à des températures plus faibles.

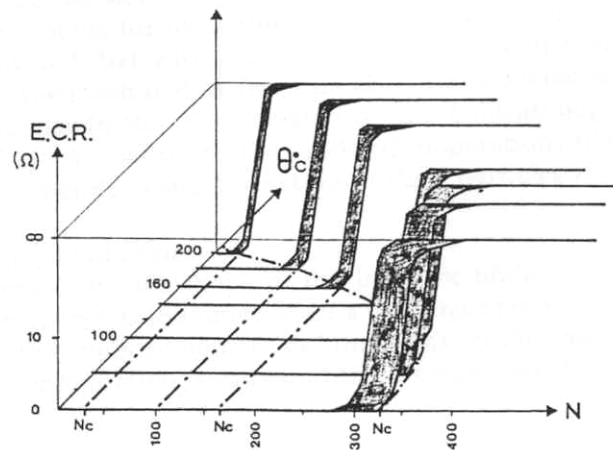


Figure I.9 : Influence de la température θ et du nombre de cycles N sur la formation du tribofilm de ZDDP (isolant) en suivant la résistance électrique de contact (ECR) d'après [48].

Pour expliquer l'action anti-usure du tribofilm d'un point de vue mécanique, celui-ci doit présenter une résistance au cisaillement suffisamment importante pour maintenir à la fois son intégrité et sa formation, mais aussi suffisamment faible pour que le plan de cisaillement se trouve dans le tribofilm lui-même et que ce soit le film qui s'use et pas le substrat.

Le tribofilm se forme et s'use continuellement lors de l'essai de frottement, et pour que celui-ci soit efficace contre l'usure, il faut trouver un équilibre entre les deux phénomènes [35, 40]. L'usure a été mise en évidence par la récupération des particules d'usure après frottement et leur analyse en TEM [26, 27].

Pour étudier l'enlèvement du tribofilm, différentes techniques ont été utilisées. Certains auteurs ont continué leurs essais de frottement uniquement avec l'huile de base, sans le ZDDP [14, 49]. Il semble que celui-ci s'enlève lentement et que ce phénomène soit fortement accéléré par la présence de détergent ou de suies [14]. D'autres ont réalisé des essais de frottement sur des tribofilms déjà formés. Ceci a été réalisé à différentes échelles : nanométrique [46, 50] et macroscopique [51]. Grossiord [51] a montré la présence d'un film de transfert sur le pion et l'a analysé chimiquement, mettant ainsi en évidence une contribution chimique au processus d'enlèvement du tribofilm.

Épaisseur des tribofilms

L'épaisseur des tribofilms a pu être estimée par de nombreuses techniques entre 50 et 150 nm suivant les conditions d'obtention des tribofilms. Parmi les techniques utilisées nous comptons entre autres l'interférométrie [14], la spectroscopie XANES [52], la spectroscopie Auger (profil) [27] et les méthodes de caractérisation mécanique [37, 40].

I.6. Synthèse

A partir de toutes ces informations, il semble que nous ne puissions expliquer que partiellement les actions anti-oxydante, anti-usure et extrême-pression du ZDDP.

Ses propriétés anti-oxydantes viennent sans doute de sa capacité à décomposer les radicaux peroxydiques et les hydroperoxydes présents dans l'huile.

Ses propriétés anti-usure semblent venir soit de la formation d'un tribofilm qui sépare les surfaces métalliques et s'use « à leur place », soit de la capacité de ce tribofilm à « digérer » les particules d'usure recouvertes d'oxyde de fer qui sont abrasives, soit de ces deux phénomènes à la fois.

Les espèces soufrées présentes dans l'huile peuvent réagir en conditions très sévères avec le fer métallique (conditions d'extrême-pression) mais nous ne détaillerons pas cet aspect par la suite.

Un certain nombre de questions, sur la formation du tribofilm, sur sa composition et son organisation chimique ainsi que sur ses propriétés mécaniques restent sans réponses. Voici les principales :

- ✓ Comment sont répartis les sulfures dans le tribofilm, quelle est leur nature exacte et quelle influence ont-ils sur les propriétés du tribofilm ?
- ✓ Il y a-t-il du thiophosphate dans le tribofilm ?
- ✓ Y a-t-il réellement une couche d'oxyde ou de sulfure à l'interface entre le tribofilm et le substrat ?
- ✓ Comment se réalise le passage du film thermique au tribofilm ? Quelles réactions chimiques sont mises en jeu ?
- ✓ Y-a-t-il vraiment une couche mobile visqueuse sur le tribofilm, et quelle est son influence sur le frottement ?
- ✓ Quelle est l'influence de la longueur des chaînes de phosphates et des cations métalliques présents dans le tribofilm sur le frottement et l'usure ?
- ✓ Quelle est l'influence de la pression sur la composition du tribofilm et sur ses propriétés mécaniques et la relation entre les deux ?
- ✓ Quelle est l'influence de la microstructure de l'acier sur la morphologie des îlots qui composent le tribofilm ?

- ✓ Quelle est l'influence de la forme des îlots formant le tribofilm sur son comportement en frottement ?
- ✓ Quel est le comportement du tribofilm formé en fonction de la température ? Car pour l'instant seule l'influence de la température sur la formation du tribofilm a été étudiée mais pas son comportement lui-même.
- ✓ Par quel mécanisme le tribofilm s'use-t-il lors d'un essai de frottement ?

Nous ne pourrions bien sûr pas répondre à toutes ces questions dans ce travail. Nous tenterons cependant d'éclaircir quelques points à travers trois parties.

La partie II est axée sur l'analyse des tribofilms par couplage de différentes techniques d'analyses de surfaces, afin de connaître leurs compositions et leurs organisations chimiques. Une attention particulière a été portée à l'étude de la nature de l'interface entre le tribofilm et le substrat et à l'étude des sulfures au sein du tribofilm.

La partie III porte sur la mise en évidence de réactions chimiques induites par le frottement (réactions tribochimiques). Nous tenterons de modéliser expérimentalement les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre le tribofilm et le substrat lors d'un essai de frottement suivant la sévérité de ces essais.

Nous aborderons l'influence de la température sur les propriétés tribologiques et mécaniques du tribofilm et sur sa composition chimique dans la partie IV.

Enfin, dans la partie V, nous tenterons d'étudier les mécanismes d'enlèvement du tribofilm (sa « rhéologie »), lors d'un essai de frottement sous vide et à l'air ambiant.

REFERENCES

- [1] J. J. DICKERT et C. N. ROWE, *The thermal decomposition of metal O,O-dialkylphosphorodithioates*, Journal of Organical Chemistry, 1967, 32, 647-653.
- [2] H. SPEDDING et R. C. WATKINS, *The antiwear mechanisms of ZDDP's Part I and Part II.*, Tribology International, 1982, 9-15.
- [3] P. A. WILLERMET, D. P. DAILEY, R. O. CARTER, P. J. SCHMITZ et W. ZHU, *Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkylphosphates*, Tribology International, 1995, 28, 3, 177-187.
- [4] H. SPIKES, *The history and mechanisms of ZDDP*, Tribology Letters, 2004, 17, 3, 469-489.
- [5] R. B. JONES et R. C. COY, *The chemistry of the thermal degradation of zinc dialkyldithiophosphate additives*, ASLE Transactions, 1979, 24, 1, 91-97.
- [6] M. L. S. FULLER, M. KASRAL, G. M. BANCROFT, K. FYFE et K. H. TAN, *Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-Ray absorption spectroscopy*, Tribology International, 1998, 31, 627-644.
- [7] A. J. BURN, I. GOSNEY, C. P. WARRENS et J. P. WASTLE, *Phosphorus-31 NMR investigation of the heterogeneous hydrolytic decomposition of zinc II bis(O,O dialkyldithiophosphate) lubricant additives*, J. Chem. Soc., 1995, II, 265-268.
- [8] Z. YIN, M. KASRAI, M. FULLER, G. M. BANCROFT, K. FYFE et K. H. TAN, *Application of soft X-Ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP Part I: the effects of physical parameters*, Wear, 1997, 202, 172-191.
- [9] J. M. MARTIN, *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*, Tribology Letters, 1999, 6, 1-8.
- [10] J. M. MARTIN, C. GROSSIORD, T. Le MOGNE, S. BEC et A. TONCK, *The two-layer structure of Zndtp tribofilms - Part I: AES, XPS and XANES analyses*, Tribology International, 2001, 34, 523-530.
- [11] E. S. YAMAGUCHI et P. R. RYASON, *Inelastic electron tunneling spectra of neutral and basic zinc dithiophosphates on native aluminium oxide surfaces*, Tribology Transactions, 1995, 38, 242-252.
- [12] D. R. ARMSTRONG, E. S. FERRARI, K. J. ROBERTS et D. ADAMS, *An examination of the reactivity of zinc di-alkyl-di-thiophosphate in relation to its use as an anti-wear and anti-corrosion additive in lubricating oils*, Wear, 1998, 217, 276-287.
- [13] L. TAYLOR, A. DRATVA et H. SPIKES, *Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive*, Tribology Transactions, 2000, 43, 3, 469-479.

- [14] H. FUJITA, R. P. GLOVNEA et H. SPIKES, *The cause of ZDDP tribofilm formation*, Proc. I. Mech.E Serie J., 2004, *submitted*.
- [15] C. H. BOVINGTON et B. DACRE, *The adsorption and reaction of decomposition products of zinc di-isopropylidiphosphate on steel*, ASLE Transactions, 1983, 27, 3, 252-258.
- [16] B. DACRE et C. H. BOVINGTON, *The adsorption and desorption of zinc di-isopropylidithiophosphate on steel*, ASLE Transactions, 1981, 24, 4, 546-554.
- [17] M. FULLER, Z. YIN, K. KASRAI, G. M. BANCROFT, E. S. YAMAGUCHI, P. R. RYASON, P. A. WILLERMET et K. H. TAN, *Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray adsorption spectroscopy*, Tribology International, 1997, 30, 4, 305-315.
- [18] C. WESTERFIELD et S. AGNEW, *IR study of the chemistry of boundary lubrication with high temperature and high pressure shear*, Wear, 1995, 181-183, 805-809.
- [19] M. A. NICHOLLS, *Micro-scale chemical and mechanical characterization of ZDDP antiwear films on steel and Al-Si alloys*, Chimie, London: The University of Western Ontario (Canada), 2004, 209.
- [20] A. ROSSI, M. EGLIN, F. M. PIRAS, K. MATSUMOTO et N. D. SPENCER, *Surface analytical studies of surface-additive interactions, by means of in situ and combinatorial approaches*, Wear, 2004, 256, 578-584.
- [21] M. BELIN et J. M. MARTIN, *In-Situ Structural changes of lubricated surfaces, as studied by EXAFS*, Leeds-Lyon, 1992, Leeds, D. Dowson, 413-418.
- [22] H. MONTES, J. M. MARTIN et P. BOUCHAIB, *Chemical composition of interface thin films formed during friction of metallic surfaces*, International conference on solid surface, 1977, Vienna, Austria, 1757-1760.
- [23] J. BELL, R. COY et H. SPIKES, *Cryogenic studies of zinc dialkyl dithiophosphate anti-wear films*, Japan International Tribology Conference, 1990, Nagoya, 505-510.
- [24] G. C. SMITH et J. C. BELL, *Multi-technique surface analytical studies of automotive anti-wear films*, Applied Surface Science, 1999, 144-145, 222-227.
- [25] F. M. PIRAS, A. ROSSI et N. D. SPENCER, *Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction*, Tribology Letters, 2003, 15, 3, 181-191.
- [26] M. HALLOUIS, M. BELIN et J. M. MARTIN, *The role of sulphur in ZDDP-induced reaction films formed in presence of ZDDP: Contribution of electron spectroscopic imaging technique*, Lubrication Science, 1990, 2, 4, 337-349.

- [27] C. GROSSIORD, *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au Molybdène.*, Matière condensée Surfaces et Interfaces, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1998, 146.
- [28] J. M. MARTIN, J. L. MANSOT, I. BERBEZIER et M. BELIN, *Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dialkyldithiophosphate*, Wear, 1986, 107, 355-366.
- [29] J. BELL et K. M. DELARGY, *The composition and structure of model zinc dialkyldithiophosphate anti-wear films*, Eurotrib, 1993, Budapest, 328-332.
- [30] J. M. GEORGES, J. M. MARTIN, T. MATHIA, P. KAPSA, G. MEILLE et H. MONTES, *Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate*, Wear, 1979, 53, 9-34.
- [31] J. C. BELL, K. M. DELARGY et A. SEENEY, *The removal of substrate material through thick zinc thiophosphate anti-wear films.*, Proc. 18th Leeds/Lyon Symp., 1992, 387-396.
- [32] M. BELIN, J. M. MARTIN et J. L. MANSOT, *Role of iron in the amorphization process in friction-induced phosphate glasses*, Tribology Transactions, 1989, 32, 3, 410-413.
- [33] J. M. MARTIN, M. BELIN, T. Le MOGNE et J. M. MILLET, *Towards the in situ analysis of tribological surfaces*, ECASIA 95, 1995, Montreux (Suisse), 9-13.
- [34] M. I. De BARROS, J. BOUCHET, I. RAOULT, T. Le MOGNE, J. M. MARTIN, K. KASRAI et Y. YAMADA, *Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses*, Wear, 2003, 254, 863-870.
- [35] S. JAHANMIR, *Wear reduction and surface layer formation by a ZDDP additive*, Journal of Tribology, 1987, 109, 577-584.
- [36] J. F. GRAHAM, C. McCAGUE et P. R. NORTON, *Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates*, Tribology Letters, 1999, 6, 149-157.
- [37] J. YE, M. KANO et Y. YASUDA, *Evaluation of local mechanical properties in depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP tribochemical reacted films using nanoindentation*, Tribology Letters, 2002, 13, 1, 41-47.
- [38] M. AKTARY, M. T. McDERMOTT et G. A. McALPINE, *Morphology and nanomechanical properties of ZDDP antiwear films as a function of tribological contact time*, Tribology Letters, 2002, 12, 3, 155-162.
- [39] M. AKTARY, M. T. McDERMOTT et J. TORKELESON, *Morphological evolution of films formed from thermooxidative decomposition of ZDDP*, Wear, 2001, 247, 172-179.
- [40] S. BEC, A. TONCK, J. M. GEORGES, R. C. COY, J. C. BELL et G. W. ROPER, *Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate anti-wear films*, Royal Soc. London, 1999, 455, 4181-4203.

- [41] H. GAO, C. H. CHIU et J. LEE, *Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials*, International-Journal-of-Solids-and-Structures, 1992, 29, 20, 2471-2492.
- [42] S. BEC, A. TONCK, J. M. GEORGES, E. GEORGES et J. L. LOUBET, *Improvements in the indentation method with surface force apparatus*, Philosophical Magazine A., 1996, 74, 5, 1061-1072.
- [43] A. RAR, H. SONG et G. M. PHARR, *Assessment of new relation for the elastic compliance of a film-substrate system*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2002, 695, 431-436.
- [44] S. BEC, *Nanoscale mechanical Characterization of thin films by nanoindentation*, STLE, 2004, Toronto.
- [45] S. BEC et A. TONCK, *Nanometer Scale Mechanical Properties of tribochemical Films*, The Third body, 1996, Leeds, D. e. al., 173-184.
- [46] S. BEC, A. TONCK, J. M. GEORGES et G. W. ROPER, *Synergistic effects of MoDTC and ZDTP on frictional behavior of tribofilms at the nanometer scale*, Tribology Letters, 2003, *in press*.
- [47] E. S. YAMAGUCHI, RYASON, P.R., and HANSEN T.P., *Electrical contact resistance studies on zinc dithiophosphates*, Tribology Letters, 1997, 3, 27-33.
- [48] J. M. MARTIN, *Contribution à la tribologie: étude du mécanisme d'action d'un additif anti-usure en régime de lubrification limite. Aspects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques.*, Matériaux, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1978, 153.
- [49] G. M. BANCROFT, M. KASRAI, M. FULLER et Z. YIN, *Mechanisms of tribochemical film formation: stability of tribo- and thermally-generated ZDDP films*, Tribology Letters, 1997, 3, 47-51.
- [50] J. YE, M. KANO et Y. YASUDA, *Friction property study of the surface of ZDDP and MoDTC antiwear additive films using AFM/LFM and force Curve methods*, Tribotest Journal, 2002, 9, 1, 13-21.
- [51] C. GROSSIORD, J. M. MARTIN, T. LE MOGNE et T. PALERMO, *UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates*, Tribology Letters, 1999, 6, 171-179.
- [52] M. L. S. FULLER, L. R. FERNANDEZ, G. R. MASSOUMI, W. N. LENNARD, M. KASRAI et G. M. BANCROFT, *The use of X-Ray absorption spectroscopy for monitoring the thickness of antiwear films from ZDDP*, Tribology Letters, 2000, 8, 187-192.

II. ANALYSES DE TRIBOFILM DE ZDDP

II.1. LUBRIFIANTS ETUDIES	42
II.2. OBTENTION DE FILMS TRIBOCHIMIQUES	44
II.3. APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUES	49
II.4. CARACTERISATION CHIMIQUE DE TRIBOFILMS DE ZDDP	55
II.4.1. ANALYSE D'UN TRIBOFILM DE ZDDP	55
II.4.2. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES CHAINES ALKYLs DU ZDDP	74
II.5. DISCUSSION	83
SYNTHESE	87

Le but de cette partie est d'identifier la composition chimique et l'organisation d'un tribofilm de ZDDP généré sur de l'acier. A partir des questions soulevées dans la partie bibliographique, nous allons essayer d'aller plus loin dans la connaissance de sa composition en couplant différentes techniques d'analyse de surface (approche multi-techniques).

Acronymes :

AES : Auger Electron Spectroscopy
XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy
ToF-SIMS : Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry
XANES : X-Ray Absorption Near Edge Structure
TEY : Total Electron Yield
CEY : Converted Electron Yield
FY : Fluorescence Yield
TEM : Transmission Electron Microscopy
FIB : Focused Ion Beam
EDX : Energy Dispersive X-ray Analysis
FEG : Field Emission Gun

II.1. LUBRIFIANTS ETUDIES

La base synthétique utilisée

La base utilisée dans cette étude est une base synthétique qui fait partie de la famille des polyalphaoléfines hydrogénées (PAO). La structure chimique est représentée sur la figure II.1.

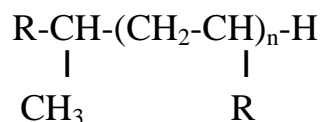


Figure II.1 : Structure chimique des polyalphaoléfines (avec n>4).

Le chiffre situé après le sigle PAO (PAO6 par exemple) correspond à la viscosité cinématique de l'huile en mm²/s à 100°C.

Ces bases lubrifiantes [2] sont caractérisées par une absence totale de composés aromatiques et d'impuretés. Leurs points d'écoulement sont relativement bas (-73°C pour la PAO 2 et à -20°C pour la PAO 100). Elles sont aussi très résistantes à la thermo-oxidation. Un de leurs défauts est cependant leur faible pouvoir solvant, ce qui limite la solubilité des additifs dans ce type de base.

Les additifs utilisés dans cette étude ont tous été dilués dans une PAO6 à 1 et / ou 3 % en masse.

Le dithiophosphate de zinc

Le dithiophosphate de zinc (ZDDP) est l'additif étudié dans ce travail. Sa structure chimique, déjà évoquée précédemment, est la suivante (figure II.2.) :

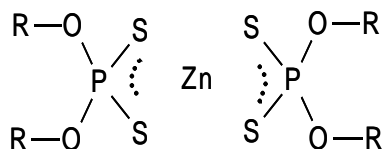


Figure II.2 : Structure chimique du ZDDP.

Ce type d'additif est obtenu généralement par réactions chimiques en deux étapes [3]. Tout d'abord, un alcool réagit avec du pentasulfure de phosphore (P₂S₅), ce qui produit H₂S et de l'acide dialkyldithiophosphorique (DTPH). Ensuite, ce produit intermédiaire est converti en sel par réaction avec de l'oxyde de zinc.

Selon le type d'alcool utilisé pendant la synthèse, la nature du groupement alkyl (-R) change. Les ZDDP peuvent ainsi être classés en trois catégories. Les ZDDP primaires sont obtenus à partir d'alcools primaires, les secondaires à partir d'alcools secondaires et les aryls à partir d'arylphenols. Les ZDDP primaires et secondaires sont aussi appelés alkyls.

Dans notre étude, nous avons étudié cinq ZDDP alkyls purs fournis par Asahi Denka Co., Ltd., dont le détail des molécules est présenté sur le tableau II.1. Il y a trois ZDDP primaires et deux ZDDP secondaires avec un nombre d'atomes de carbone variant de 5 à 12. Il semble que la nature de la chaîne alkyl ainsi que la nature de l'alcool utilisé puisse avoir un

rôle sur le pouvoir anti-usure ou anti-oxydant de l'additif. Plus la chaîne alkyl est longue, plus le ZDDP est connu pour être stable plus il sera anti-oxydant et moins il sera anti-usure.

Quel que soit l'additif, dans notre cas le ratio massique Zn/P obtenu par analyses élémentaires est proche de 1 et le ratio massique P/S est proche de 0,5, comme l'indique le tableau II.2.

Dénomination du ZDDP (nom de l'alcool utilisé)	Nature du groupement alkyl (-R)	Détails
1-pentanol	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Primaire C ₅
2-pentanol	-CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CH ₃	Secondaire C ₅
2-ethyl hexanol	-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ C ₂ H ₅	Primaire C ₈
1-dodecanol	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	Primaire C ₁₂
4-methyl 2-pentanol	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃	Secondaire C ₆

Tableau II.1 : Nature des cinq ZDDP utilisés fournis par Asahi Denka Co., Ltd.

Voici le détail des teneurs en zinc, phosphore et soufre des solutions étudiées (tableau II.2.) :

Echantillons (% en masse dans la PAO6)	Zn% _m	P% _m	S% _m	Zn/P	P/S
1% (1-pentanol)	0,11	0,1	0,2	1,1	0,5
1% (2-pentanol)	0,1	0,1	0,19	1	0,53
1% (2-ethyl hexanol)	0,09	0,09	0,16	1	0,0,56
1% (1-dodecanol)	0,08	0,08	0,13	1	0,615
1% (4-methyl 2-pentanol)	0,1	0,09	0,16	1.1	0,56
3% (1-pentanol)	0,32	0,29	0,51	1.1	0,57
3% (2-pentanol)	0,31	0,31	0,55	1	0,56
3% (2-ethyl hexanol)	0,28	0,25	0,48	1.12	0,52
3% (1-dodecanol)	0,2	0,19	0,35	1.05	0,54
3% (4-methyl 2-pentanol)	0,29	0,29	0,49	1	0,59

Tableau II.2 : Détails des compositions en zinc, phosphore et soufre des différentes solutions utilisées fournis par Asahi Denka Co., Ltd.

II.2. OBTENTION DE FILMS TRIBOCHIMIQUES

Nous allons maintenant détailler la génération des tribofilms de ZDDP que nous avons réalisé avec le tribomètre Cameron-Plint TE77.

Cet appareil est un tribomètre alternatif utilisé ici en configuration cylindre-plan. Il existe d'autres configurations possibles comme bille-plan, plan-plan, et segment-chemise.

Pendant l'essai, le cylindre, fixé sur un bras mobile, glisse de manière alternative sur le plan fixé dans le bac. Ce dernier est rempli de la solution lubrifiante étudiée et peut être chauffé à l'aide de résistances (cf. figure II.3 et 4).

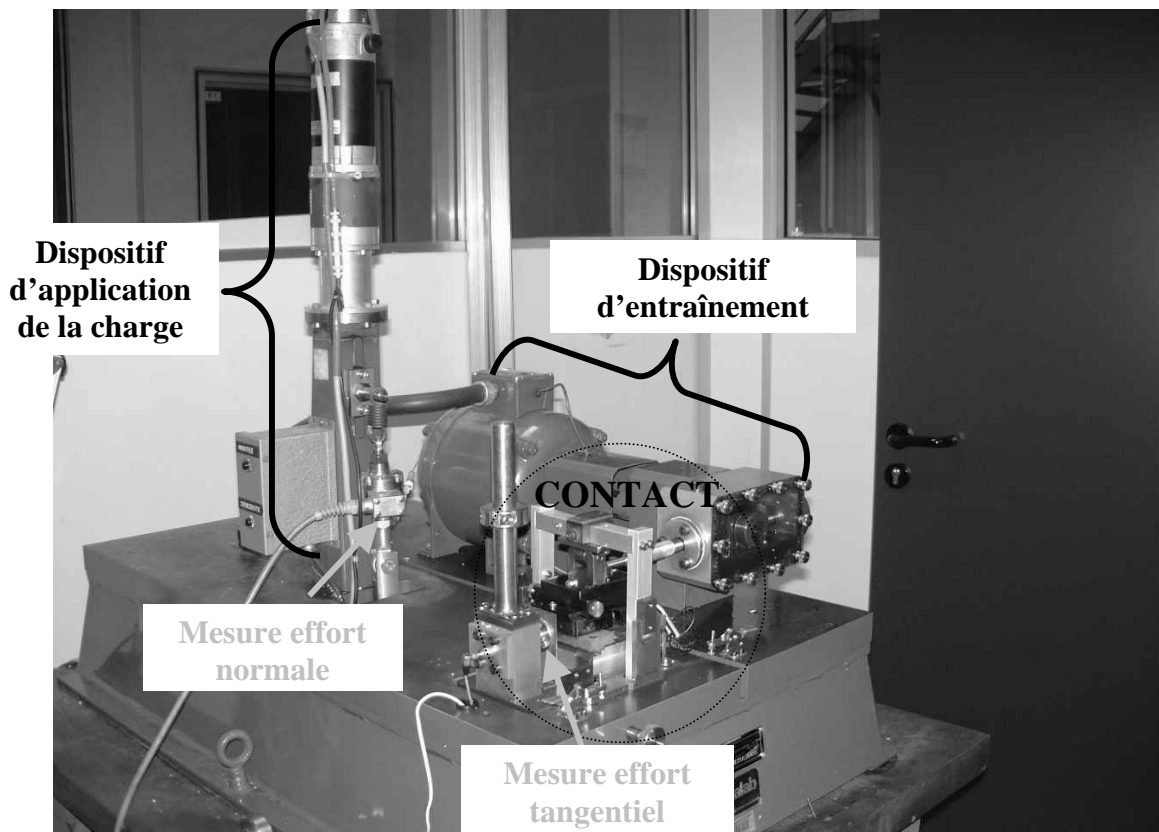


Figure II.3 : Vue générale de la Cameron-Plint.

Voici les différentes conditions de fonctionnement possibles avec ce tribomètre :

Charge	20 → 450 N
Température	Ambiante → 600°C
Fréquence	1 → 70 Hz
Amplitude	2 → 15 mm
Dimensions	
- du plan	10x8x2 mm
- du cylindre	∅= 6 mm, L= 6 mm mais ajustables

Tableau II.3 : Conditions de fonctionnement possibles avec le tribomètre Cameron-Plint TE77.

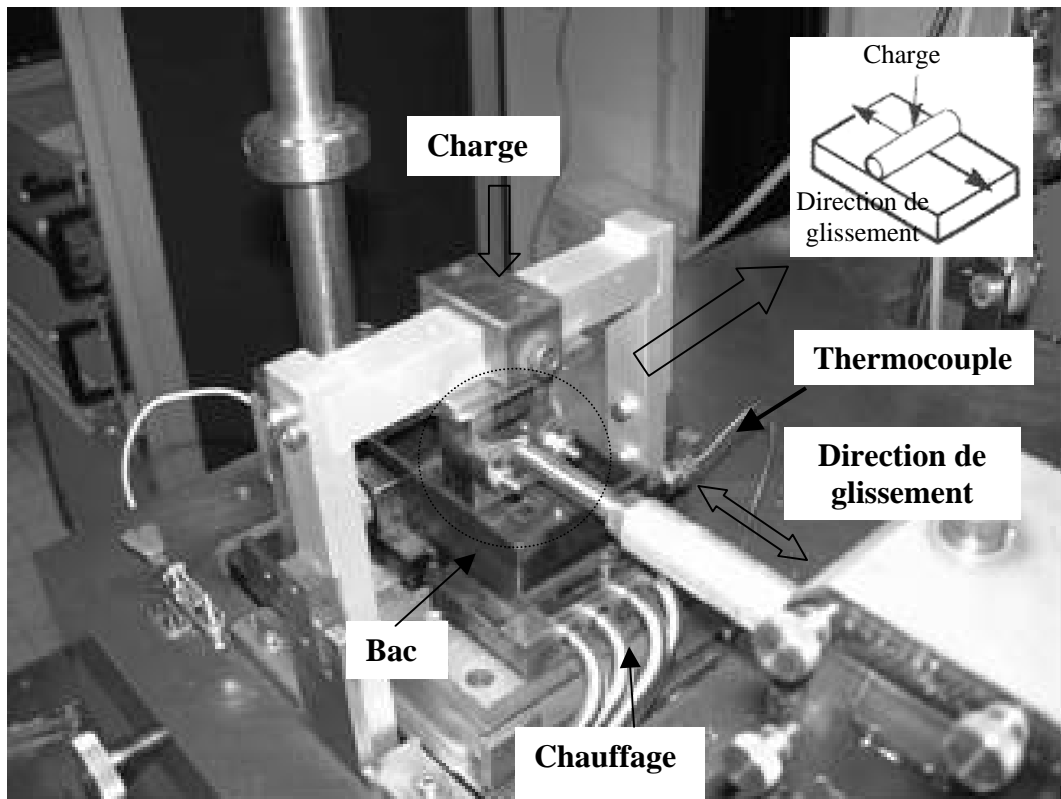


Figure II.4 : Vue détaillée de la zone de contact de la Cameron-Plint.

Le cylindre et le plan sont en acier 100Cr6 (acier faiblement allié contenant 1 % de carbone et 1,5 % de chrome) aussi appelé AISI 52100. Ils ont été traités thermiquement de manière à présenter une dureté de 810 HV₁₀₀₀. La géométrie de ces deux échantillons est détaillée sur la figure II.5 qui suit :

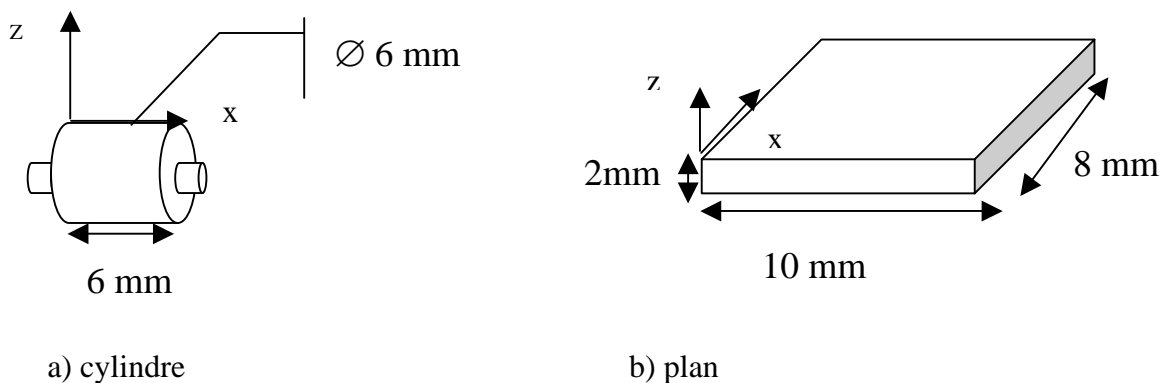


Figure II.5. : Géométrie des échantillons : a) cylindre, b) plan.

Les échantillons sont polis pour l'essai avec des solutions diamantées contenant des particules de 6, 3 puis 1 μm , donnant un paramètre de rugosité Ra d'environ 25 nm (cf. figure II.6).

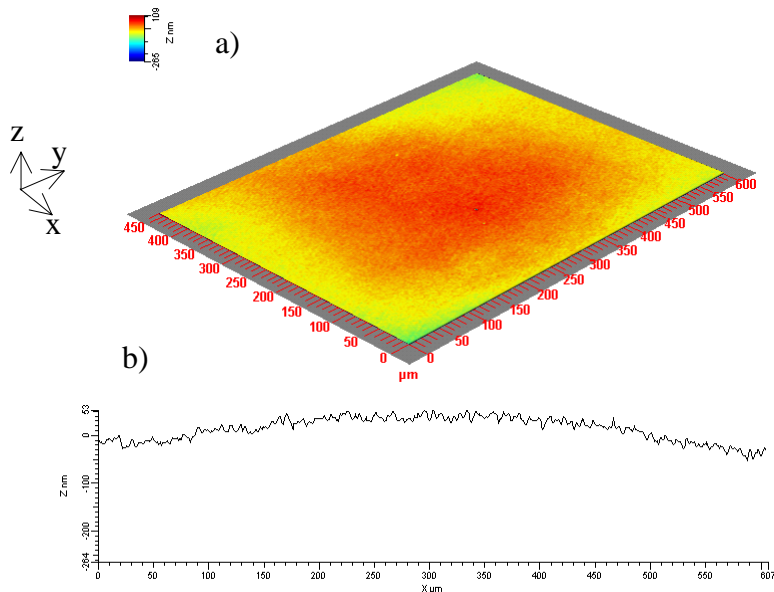


Figure II.6 : Topographie de la surface (a) d'une partie du plan (450 x 600 μm) réalisée par interférométrie et profil selon la direction y (b).

Un point de réglage un peu délicat lors de la préparation d'un essai est l'alignement de l'axe du cylindre par rapport à la surface du plan. Pour cela, une petite précharge est appliquée sur le cylindre libre afin qu'il se positionne correctement, puis, il est bloqué. Le désalignement du cylindre par rapport au plan peut entraîner un gradient de pression le long de la génératrice de celui-ci (direction y sur la figure II.7). Ceci modifie les conditions d'essai et peut donc entraîner des différences dans la composition des tribofilms formés.

La vitesse au cours d'un cycle n'est pas constante (cf. figure II.7). Elle est sinusoïdale et s'annule aux deux extrémités de la trace. Ceci peut se traduire aussi par une non homogénéité du tribofilm puisque les conditions sont plus sévères sur les bords de la trace (vitesse plus faible) qu'au centre.

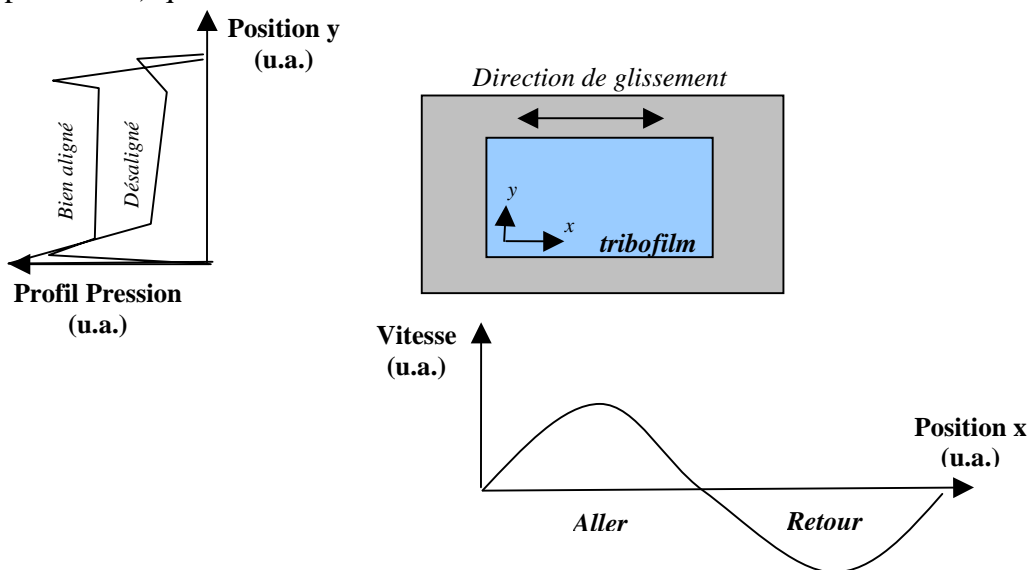


Figure II.7 : Schémas représentant l'influence du désalignement du cylindre par rapport au plan sur le profil de pression selon la direction y, et allure du profil de vitesse sur un cycle aller-retour.

Choix des conditions d'essai

L'acier 100Cr6 est habituellement utilisé pour les roulements à bille. Ce n'est pas le domaine d'application considéré ici mais il possède cependant des propriétés tribologiques très largement étudiées et connues. Le contact 100Cr6 / 100Cr6 donne un coefficient de frottement sous vide très élevé (supérieur à 1) avec une usure faible alors que le contact 100Cr6 / tribofilm donne un coefficient de frottement beaucoup plus faible [4]. Il est donc aisé de différencier, du point de vue du frottement, le tribofilm du substrat. C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi de travailler avec ce matériau.

Les tribofilms de ZDDP se forment à des températures plus basses que les films thermiques et leur taux de formation augmente avec la température (c.f.§I.2.1) [5, 6]. La température choisie ici, de 80°C, est une température à laquelle nous observons la formation de tribofilm de ZDDP.

En effectuant un calcul de l'épaisseur du film d'huile en régime Elasto Hydrodynamique (EHD) à l'aide par exemple du modèle de Moes Venner 2d [7], nous allons choisir les conditions de fonctionnement de l'essai de manière à avoir une épaisseur de film EHD petite devant la rugosité de l'échantillon. En travaillant avec cette géométrie, avec une charge de 350 N et surtout à une vitesse moyenne de 0.1 m/s, le film calculé a une épaisseur de l'ordre de 2.10^{-9} m, soit très inférieure à la rugosité des échantillons (Ra environ 25 nm pour le plan). Les essais de frottement dans ce travail sont donc réalisés en régime de lubrification limite (voire mixte).

En vue d'analyses ultérieures sous ultravide, il est indispensable de nettoyer les échantillons en fin d'essai, avec un solvant pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons (n-heptane dans notre cas). Ceci, afin d'enlever toutes traces de base lubrifiante et de particule d'usure sur l'échantillon qui pourraient ensuite polluer la chambre d'analyse sous ultravide.

Le tableau II.4 résume les conditions d'essai choisies pour générer des tribofilms.

Charge	350 N (50 N pendant les 5 premières minutes) <i>soit $P_{Hertz,max} = 850 MPa$</i>
Température	80°C
Fréquence	7 Hz } <i>Soit une vitesse</i>
Amplitude	7 mm } <i>moyenne de 0,1 m/s</i>
Dimensions - du plan - du cylindre	10x8x2 mm Ø= 6 mm, L= 6 mm mais ajustables

Tableau II.4 : Conditions d'essai choisies pour générer des tribofilms avec le tribomètre Cameron-Plint en configuration cylindre-plan.

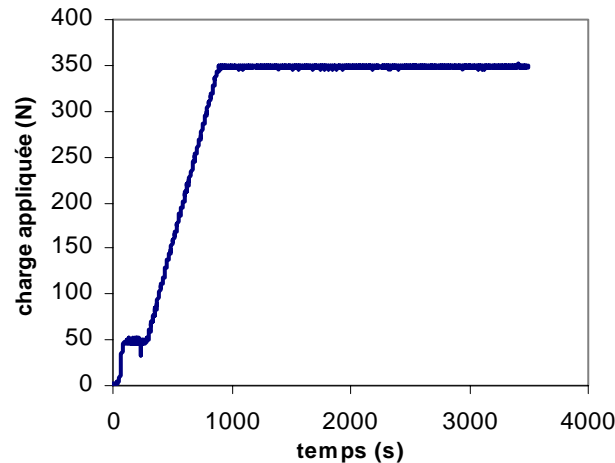


Figure II.8 : Cycle de charge appliquée sur l'échantillon lors d'un essai Cameron Plint.

La figure II.8 présente le cycle de charge appliquée lors d'un essai de frottement. Un palier à 50 N pendant les cinq premières minutes de l'essai permet de limiter la sévérité pendant la période de rodage et donc de faciliter l'action de l'additif.

Pour la géométrie choisie (diamètre du cylindre 6 mm), la pression maximum de contact selon le calcul de Hertz (cf. annexe 1) [8] sous 350 N est de 850 MPa et la pression moyenne de 660 MPa. La vitesse moyenne pendant un essai est de 0.1 m/s.

Un certain nombre de mesures sont effectuées pendant les essais de frottement.

Les forces normale et tangentielle sont enregistrées en fonction du temps à l'aide d'un capteur piézoélectrique pour la force tangentielle et d'un capteur à jauge pour la force normale. Le coefficient de frottement moyen μ est calculé à partir de ces deux valeurs ($\mu = \text{Force tangentielle} / \text{Force normale}$). Les paramètres d'intégration ont été choisis de façon à renvoyer une mesure (fréquence d'échantillonnage de 1000 Hz) toutes les 1,3 s.

La température du bain d'huile est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K (figure II.4), en fonction du temps.

Il est possible de mesurer l'usure en continu lors d'un essai de frottement lorsqu'elle est supérieure à 10 μm . Dans le cas d'additif anti-usure comme le ZDDP, l'usure du cylindre est tellement faible (au maximum 2 μm de hauteur) que cela n'est pas réalisable avec ce dispositif de mesure. Il est cependant possible de mesurer la largeur de la trace d'usure sur le cylindre en fin d'essai ce qui permet d'estimer, par des considérations géométriques, l'usure totale du cylindre (figure II.9).

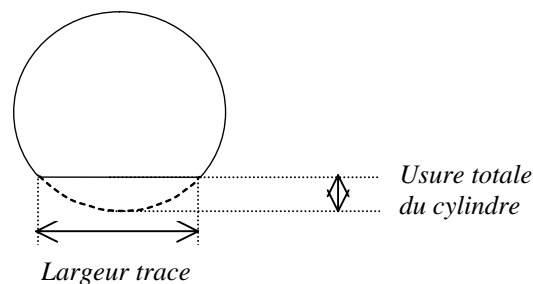


Figure II.9 : Schéma du cylindre usé après frottement.

II.3. APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUES

La caractérisation chimique des tribofilms de ZDDP a été étudiée en couplant des outils d'analyse de surface complémentaires.

Les techniques d'analyse de surface que nous allons exposer ici sont toutes basées sur le principe d'interaction de particules (photons, électrons, ou ions suivant les cas...) avec la matière. De ces interactions vont naître de nouvelles particules, renseignant sur la nature du matériau et plus précisément sur la nature de la surface étudiée. Dans le tableau II.5, le principe physique général de ces différentes techniques est présenté.

Toutes ces techniques sont des techniques surfaciques, dont la profondeur d'analyse ne dépasse pas 100 nm. Les principales caractéristiques des techniques utilisées ici sont résumées dans le tableau II.6.

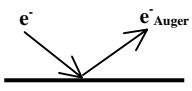
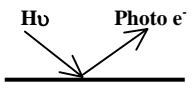
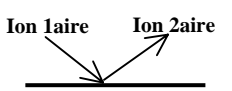
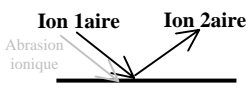
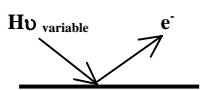
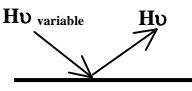
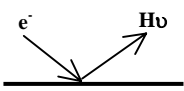
TECHNIQUE	PRINCIPE PHYSIQUE
AES Auger Electron Spectroscopy	
XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy	
ToF-SIMS Time of Flight Secondary Ion Mass spectrometry ✓ Statique:	
✓ Dynamique :	
XANES X-Ray Absorption Near Edge Structure ✓ TEY (Total Electron Yield)	
✓ FY (Fluorescence Yield)	
EDX Energy Dispersive X-ray Analysis	

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des différentes techniques d'analyse de surface utilisées dans cette étude.

TECHNIQUES	Types d'informations obtenues	Profondeur analysée	Résolution spatiale
AES	<ul style="list-style-type: none"> ✓ élémentaire ✓ environnement chimique parfois ✓ semi-quantification (20% erreur) 	1 à 5 nm : suivant les éléments	0,5 µm avec un FEG
XPS	<ul style="list-style-type: none"> ✓ élémentaire ✓ environnement chimique ✓ semi-quantification (2% erreur) 	1 à 5 nm : suivant les éléments	variable 150 µm x 150 µm au mieux
ToF-SIMS ✓ Statique :	<ul style="list-style-type: none"> ✓ moléculaire ✓ détecte H et He ✓ détecte les isotopes 	< 1 nm	< 1 µm
✓ Dynamique :	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Élémentaire qualitatif ✓ détecte H et He ✓ détecte les isotopes 	profil en profondeur	< 2 µm
XANES ✓ TEY ✓ CEY	<ul style="list-style-type: none"> ✓ élémentaire ✓ environnement de l'atome 	« surface » : dépend du seuil de l'élément (ex : seuil L-P : 5 nm)	taille du spot : 2 mm x 0,5 mm
✓ FY	<ul style="list-style-type: none"> ✓ élémentaire ✓ environnement de l'atome 	“ coeur ” dépend du seuil de l'élément (ex : seuil L-P : 50 nm)	taille du spot : 1 mm x 0,35 mm
EDX	<ul style="list-style-type: none"> ✓ élémentaire 	L'épaisseur de la lame FIB	Taille de la sonde : quelques nanomètres

Tableau II.6 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des techniques d'analyses de surface utilisées dans cette étude (caractéristiques relatives aux appareils utilisés dans l'étude).

Dans le cas de la spectroscopie d'électrons Auger, AES [9, 10] (Auger Electron Spectroscopy), l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons et ce sont entre autres les électrons Auger, émis par la surface, qui sont récoltés et dont l'énergie cinétique est mesurée.

Pour la spectroscopie de photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), l'échantillon est irradié avec des photons X et ce sont les photoélectrons émis qui sont étudiés.

Dans les deux cas, l'énergie cinétique des électrons émis est analysée et mesurée par un analyseur et des détecteurs.

La profondeur analysée est régie par le libre parcours moyen λ des électrons émis dans la matière. Cette grandeur représente la distance moyenne que peuvent parcourir ces particules émises sans perdre d'énergie. Connaissant le libre parcours moyen des électrons dans la matière et sachant que 95% du signal récupéré provient d'une profondeur équivalente à 3λ comme le montre la figure II.10, la profondeur sondée dans le cas d'analyses AES et XPS peut être estimée. Le libre parcours moyen des électrons dépend de leur énergie cinétique et donc de l'élément considéré. Pour ces deux techniques, la profondeur maximale analysée est globalement d'environ 10 nm.

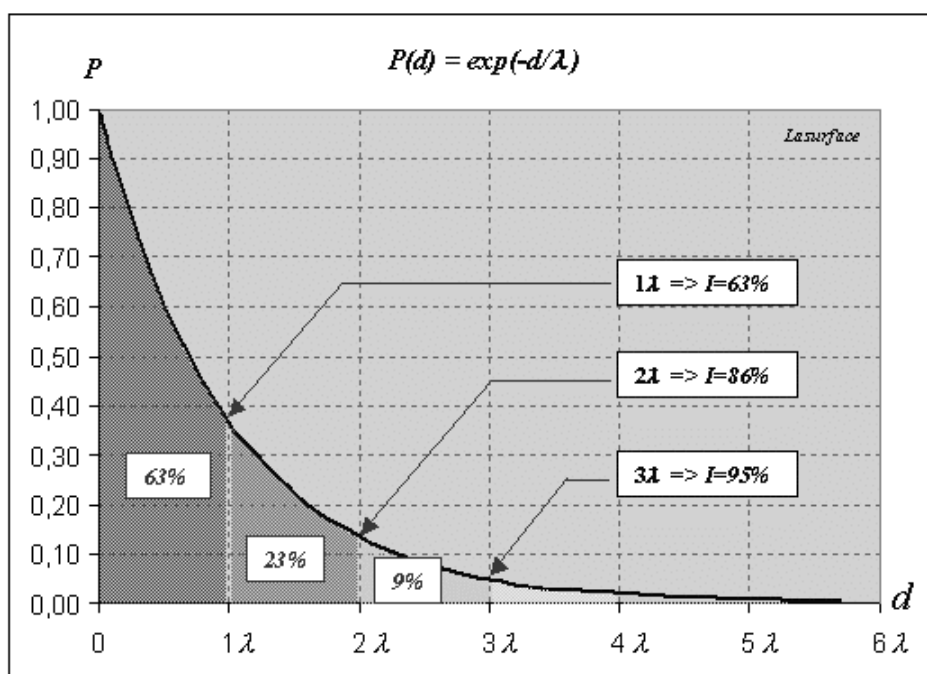


Figure II.10 : Evolution de la probabilité P qu'un électron émis à la profondeur d arrive en surface avec la même énergie en fonction du libre parcours moyen λ d'après www.lasurface.com.

En spectroscopie Auger, le faisceau d'électrons peut être focalisé ($0,5 \mu\text{m}$ dans le cas d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun)), permettant donc une bonne résolution latérale, ce qui n'est pas le cas de la source à rayon X utilisée pour les analyses XPS. Le rayonnement X est difficilement focalisable si on veut garder une brillance du rayonnement de la source suffisante. La résolution latérale obtenue au cours d'analyses XPS est donc bien moins intéressante qu'en AES : les analyses XPS de ce travail ont été réalisées avec l'appareil du laboratoire [11] sur une zone de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$.

Cependant, par rapport à la spectroscopie AES, l'XPS sera plus sensible à l'environnement chimique du matériau et permettra aussi une analyse semi-quantitative de la répartition des éléments.

Les spectroscopies d'électrons AES et XPS appliquées aux tribofilms vont donc permettre d'identifier les éléments présents dans le tribofilm, de connaître leur environnement chimique ainsi que de les quantifier les uns par rapport aux autres (XPS). En couplant ces deux techniques avec de l'abrasion ionique, nous allons pouvoir connaître la composition du tribofilm en profondeur.

Pour compléter ces résultats, d'autres analyses ont été sous-traitées comme de la spectrométrie de masse (ToF-SIMS). Dans le cas d'analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), l'impact d'un faisceau d'ions primaires sur une cible provoque la pulvérisation de celle-ci [10, 12]. Des molécules ionisées sont entre autres émises, appelées ions secondaires, identifiables suivant leurs masses. Ces derniers vont donc donner une information de type moléculaire sur la nature de la surface étudiée.

La technique étant par principe destructrice (pulvérisation de la surface), la profondeur sondée dépendra de la densité de courant d'ions primaires. Dans le cas d'expériences en SIMS Dynamique, la densité de courant est forte, entraînant l'élimination successive de quelques monocouches par érosion ionique. Dans le cas d'expériences en SIMS Statique la densité de courant est beaucoup plus faible (inférieure à 10^{-8} A.cm⁻²) permettant l'analyse d'une monocouche atomique.

Dans ce travail, nous avons fait des analyses en SIMS Statique avec un analyseur de type temps de vol (ToF : Time of Flight). Ce dispositif est couramment appelé ToF-SIMS. L'apparition de ces analyseurs est assez récente (années 80) et permet une résolution en masse très intéressante ($m/\delta m = 4000$ pour $m > 200$). Le principe de fonctionnement consiste à envoyer un pulse d'ions primaires et à mesurer le temps que mettent les ions secondaires accélérés à un potentiel donné (c'est-à-dire à la même énergie cinétique) pour parcourir le tube de l'analyseur. Les masses les plus lourdes mettront plus de temps à parcourir cette distance que les masses les plus faibles, permettant ainsi de les différencier.

Le principal intérêt de cette technique dans l'application à l'analyse des tribofilms de ZDDP est d'avoir une information de type moléculaire sur leur composition. Le couplage de ce type d'analyse avec de l'abrasion ionique est aussi très intéressant car il donne l'information en fonction de la profondeur du film (DSIMS). Nous avons donc aussi réalisé des profils en DSIMS.

Ensuite, la spectroscopie d'adsorption XANES [13] (X-Ray Absorption Near Edge Structure) consiste à envoyer un faisceau de rayons X d'énergie variable (50 à 2000 eV) sur l'échantillon, qui, ensuite est adsorbé par le matériau. Ceci engendre entre autre de la fluorescence X et l'émission d'électrons (dont électrons Auger et photoélectrons) par la cible. Ces deux types de particules vont être collectés en fonction de l'énergie du photon incident, donnant lieu à deux types d'analyses parmi lesquels : FY (Fluorescence Yield) et TEY (Total Electron Yield) ou CEY (Converted Electron Yield). Dans le mode FY ce sont les photons qui sont récoltés, et dans le mode TEY ce sont les électrons émis par la surface qui sont récoltés en mesurant un courant dans l'échantillon. Dans le mode CEY, un courant est aussi mesuré, provenant d'ions. Suivant la nature des particules récoltées, les profondeurs analysées seront différentes : en mode FY, l'émission de photons étant un phénomène de coeur, ce sera de l'ordre de 30 nm à 10 μ m suivant les éléments et les seuils considérés alors que en mode TEY et CEY ce sera de l'ordre de 5-50 nm soit beaucoup plus surfacique (électrons et ions récoltés).

Dans le cas de l'analyse de tribofilm de ZDDP, la spectroscopie d'absorption XANES va permettre d'identifier, avec plus de certitude que la spectroscopie XPS, la nature des sulfures présents et la longueur des chaînes de phosphate suivant la profondeur.

Jusqu'à présent, pour étudier le tribofilm en microscopie à transmission, on récupérait des particules d'usures lors des manipulations de frottement à l'aide de grilles de microscopie possédant un film de carbone à trous.

Ici, nous avons cherché à visualiser le tribofilm transversalement, ce qui est difficilement réalisable vu la faible épaisseur de celui-ci, avec les techniques classiques de fabrication de lame mince pour Microscopie Electronique à Transmission (MET). Nous avons donc fait appel à une nouvelle technologie : le FIB (Focused Ion Beam) qui consiste à fabriquer des échantillons par usinage ionique. Sur la figure II.11.a, nous pouvons voir l'extraction d'une lame mince (100 nm d'épaisseur environ) qui a été fabriquée dans un matériau massif. La figure II.11.b présente une image en électrons secondaires des lames FIB réalisées dans cette étude. Elles ont été réalisées par préamincissement mécanique puis ionique. La résolution du faisceau d'ion peut aller jusqu'à 10 nm permettant le nano-usinage. Pour plus d'information cf. annexe 2.

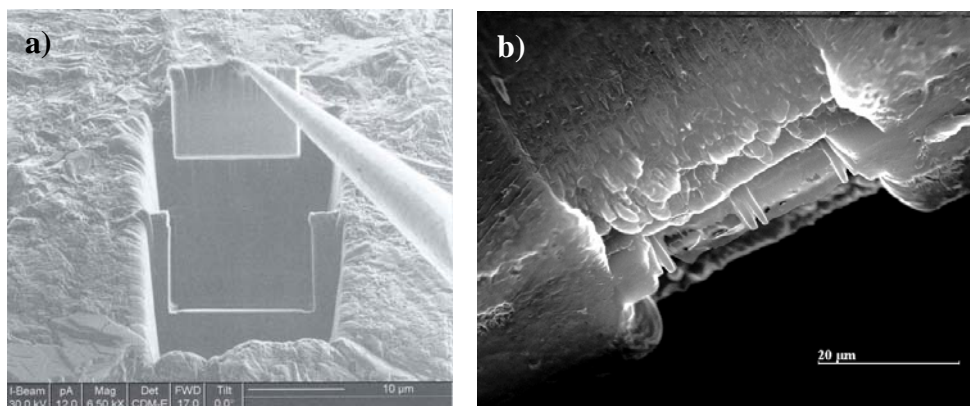


Figure II.11 : a) Extraction d'une lame FIB réalisée dans un matériau massif après amincissement ionique, b) lames FIB réalisées dans cette étude.

Le tableau II.6 répertorie les différentes techniques d'analyse de surface utilisées dans cette étude ainsi que leurs principales caractéristiques, avantages et inconvénients dans leur application à l'étude des tribofilms de ZDDP. Les caractéristiques techniques des différents appareils utilisés sont détaillées dans l'annexe 3.

Toutes ces techniques donnent des informations de natures différentes, permettent d'analyser différentes profondeurs, présentent différentes résolutions latérales, un seuil de détection différent, ce qui fait leur particularité. Le fait de les coupler et de confronter les résultats obtenus va permettre d'augmenter considérablement la compréhension des « surfaces » étudiées qui dans notre cas sont des films tribochimiques de ZDDP (cf. figure II.12).

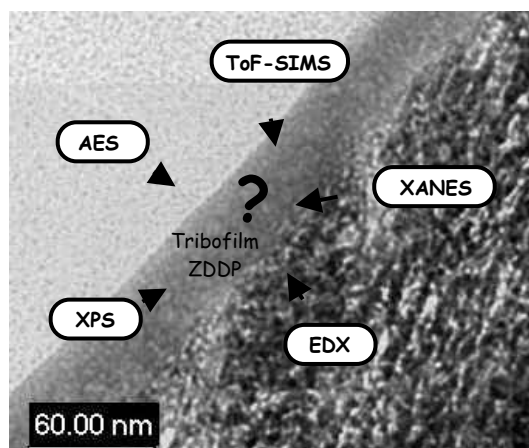


Figure II.12 : Photo TEM d'une préparation FIB de tribofilm avec les différentes techniques utilisées pour l'étudier.

II.4. CARACTERISATION CHIMIQUE DE TRIBOFILMS DE ZDDP

II.4.1. Analyse d'un tribofilm de ZDDP

Préparation de l'échantillon

Le tribofilm de ZDDP est généré sur le tribomètre Cameron Plint en configuration cylindre-plan selon la procédure détaillée au §II.2. Le ZDDP utilisé est le 2-pentanol à 3% en masse dans la PAO6. L'évolution du coefficient de frottement pendant l'essai est présentée sur la figure II.13. En régime établi, le coefficient de frottement dans ces conditions est d'environ 0,13.

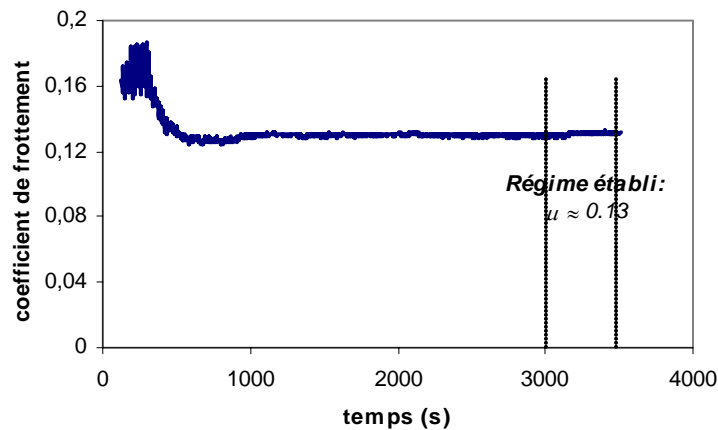


Figure II.13 : Coefficient de frottement en fonction du temps lors d'un essai Cameron-Plint en configuration cylindre-plan (100Cr6-100Cr6), avec cycle de charge 350N, 0,1 m/s, longueur de débattement 7 mm, diamètre cylindre 6mm. La valeur moyenne du coefficient de frottement sur les 500 dernières secondes de l'essai est de 0,13.

Pour cette partie, nous avons appliqué l'approche analytique multi-techniques exposée au paragraphe précédent, en couplant des analyses du tribofilm par spectroscopies AES, XPS, ToF-SIMS et des observations TEM d'une préparation fabriquée par FIB. Sur la figure II.14, on peut voir une photographie optique du tribofilm avec la localisation des différentes analyses réalisées.

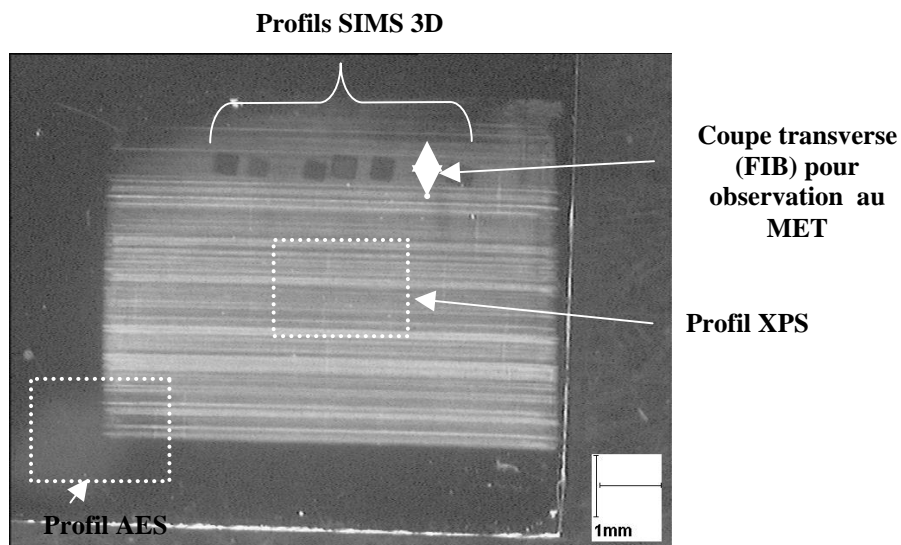


Figure II.14 : Photo optique du tribofilm de ZDDP étudié avec localisation des différentes analyses.

Analyse du verre de phosphate

AES

La figure II.15 présente des spectres obtenus lors du profil AES sur le tribofilm. Le tribofilm est principalement composé d'oxygène, de phosphore, de soufre, de zinc et de plus en plus de fer lorsque l'on se rapproche du substrat. On note aussi la présence de carbone uniquement en surface et pas dans le tribofilm. Le tribofilm est principalement minéral !

L'acquisition de spectre AES étant relativement rapide (quelques minutes suivant les paramètres d'acquisition), la contamination de carbone éventuellement possible dans la chambre d'analyse est ici relativement limitée.

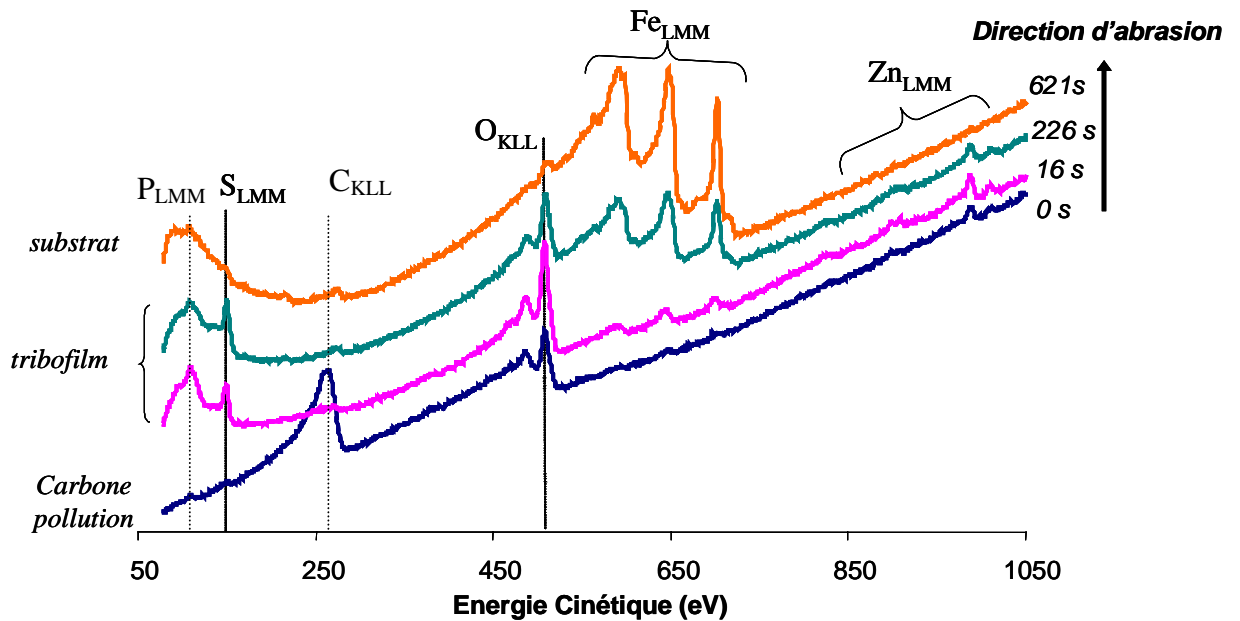


Figure II.15 : Spectres AES extraits du profil Auger réalisé dans le tribofilm.

XPS

A l'aide du profil XPS (figure II.16), les différents éléments présents dans le tribofilm sont aussi identifiés et énumérés dans le tableau II.7 avec la position des pics XPS correspondant aux différentes contributions. Globalement, la composition du tribofilm est confirmée par rapport à la littérature : il comprend de l'oxygène, du phosphore, du soufre, du zinc et progressivement du fer lorsqu'on se rapproche du substrat. Le carbone est aussi détecté uniquement en surface (contamination) et très peu dans le cœur du tribofilm. Il n'est donc pas reporté dans le profil XPS.

L'utilisation de l'XPS par rapport à l'AES, va permettre d'avoir plus d'information sur l'environnement chimique des éléments. Un pic correspond à l'énergie de liaison d'un électron d'une certaine orbitale atomique dans l'atome considéré. En déconvoluant les pics des éléments considérés, nous distinguons les différentes contributions chimiques. Le tableau II.7 résume toutes les composantes trouvées dans ce tribofilm, et la figure II.16 montre leurs évolutions en fonction du temps d'abrasion et donc de la profondeur du tribofilm.

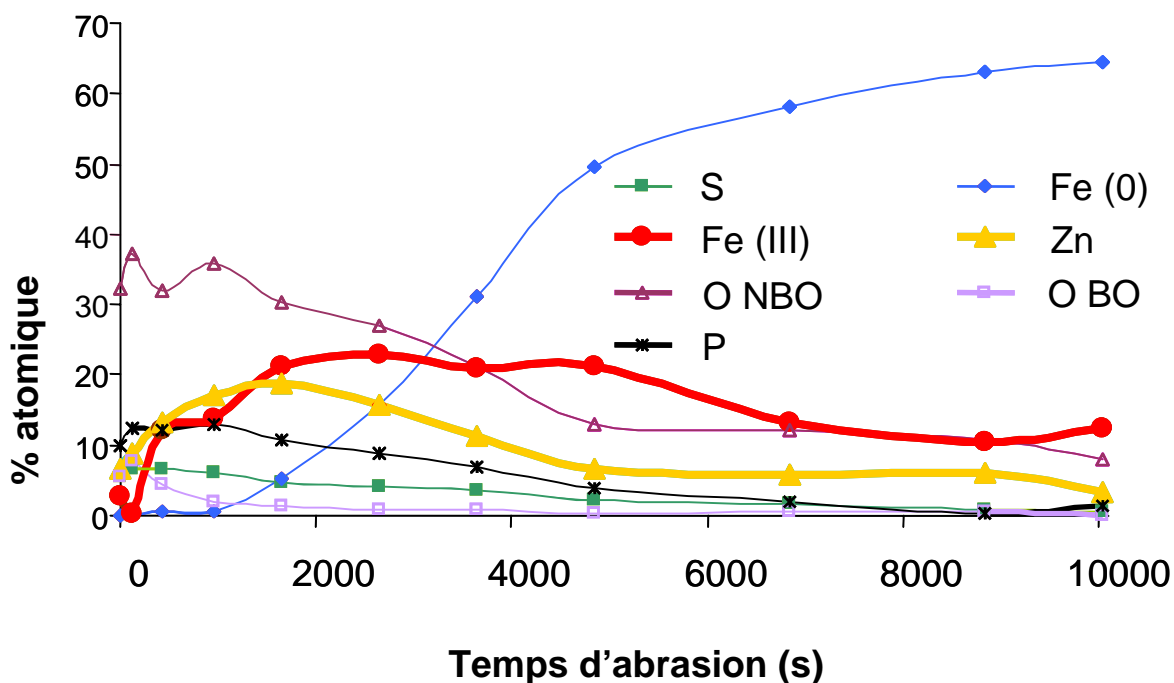


Figure II.16 : Profil XPS réalisé sur un tribofilm de ZDDP. L'évolution du % atomique de différents éléments est représenté en fonction du temps d'abrasion (s).

	Valeurs expérimentales $\pm 0,2$ eV	E.C. Onyiriuka 33% de P205 et 67% de ZnO [14]	FePO ₄ (eV)	Piras [15] ZDDP tribofilms (eV)	Grossiord [16] ZDDP tribofilms (eV)
C_{1s}	284,8 283,4 286,6				284,8 285,9 $\pm 0,2$ 288,3 $\pm 0,2$
O_{1s} NBO BO	531,6 533,2	531,6 533,1	531,7 533,5	530,4 $\pm 0,1$ 532 $\pm 0,1$ 533,3 $\pm 0,2$	530,3 $\pm 0,2$ 531,6 $\pm 0,4$ 532,8 $\pm 0,4$
P_{2p}	133,8	133,8	133,7	P _{2p3/2} : 133,4 $\pm 0,2$	133,9 $\pm 0,3$
S_{2p}	162,5			S _{2p3/2} : 162,4 $\pm 0,2$	162,7 $\pm 0,2$
Zn_{2p3/2}	1022,2	1022,4		1022,5 $\pm 0,1$	1022,3 $\pm 0,4$
Fe_{2p3/2}	706,6 709,9		712,2	709,1 $\pm 0,1$ 710,5 $\pm 0,1$ 712,4 $\pm 0,1$	707 $\pm 0,2$ 709-711

Tableau II.7 : Positions des différents pics photoélectriques des éléments détectés dans le tribofilms de ZDDP (valeurs expérimentales et références pour un verre de phosphate de zinc [14] et pour deux tribofilms de ZDDP [15, 16]).

Le pic du carbone C_{1s} se décompose en trois contributions : une principale à 284,8 \pm 0,2 eV et une autre à 283,4 \pm 0,2 eV (carbure de chrome dans l'acier). Une petite contribution à 286,6 \pm 0,2 eV (carbone lié à l'oxygène) est attribuée à la contamination dans la chambre analytique. Nous trouvons aussi des éléments caractéristiques du tribofilms comme le zinc (Zn_{2p3/2} à 1022,2 \pm 0,2 eV), le soufre sous la forme de sulfure (S_{2p} à 162,5 \pm 0,2 eV) et le phosphore sous la forme de phosphate (P_{2p} à 133,8 \pm 0,2 eV). De l'oxygène et du fer sont également détectés dans différents états chimiques : le pic O_{1s} de l'oxygène dans le profil XPS comprend deux contributions principales attribuées à l'oxygène dans le verre de phosphate : l'oxygène ponté (BO) à 533,2 \pm 0,2 eV (P-O-P), et l'oxygène non ponté (NBO) à 531,6 \pm 0,2 eV (-P=O et P-O-Zn et P-O-Fe(III)). L'oxygène lié au carbone est également présent en surface et en quantité très faible, dans la même position que l'oxygène non ponté (531,6 eV). Le pic de C_{1s} correspondant existe par ailleurs.

Les verres de polyphosphate de zinc sont classifiés de la manière suivante : Zn_{n+2}[P_nO_{3n+1}]₂ pour les n impairs et Zn_{(n+2)/2}P_nO_{3n+1} pour les n pairs. Les paramètres importants pour la caractérisation de ces verres sont le rapport P/O qui est égal à n/(3n+1), et le rapport oxygène ponté (P-O-P) sur oxygène non-ponté (-P=O et P-O-Zn et P-O-Fe). Ce dernier rapport est égal à (n-1)/(2(n+1)). Quand n est égal à 1, le verre est un orthophosphate, quand il est égal à 2, c'est un pyrophosphate, et, un métaphosphate dans le cas de plus longues chaînes. Nous avons donc calculé le nombre de polymérisation n tout au long du profil XPS. Grâce à la déconvolution du pic O_{1s} et du pic P_{2p}, les rapports BO/NBO et P/O peuvent être calculés afin de déterminer le nombre n de polymérisations en fonction du temps d'abrasion (figure II.17). Ceci a été effectué à deux reprises, afin de vérifier la reproductibilité. Un des deux calculs est reporté sur la figure II.17 et donne les valeurs de n en employant les deux rapports. A la surface du film (400 premières secondes d'abrasion), la valeur de n varie entre 1,5 et 3, alors que dans le cœur du tribofilms, elle est plus proche de 1 (les résultats par les deux méthodes sont assez similaires).

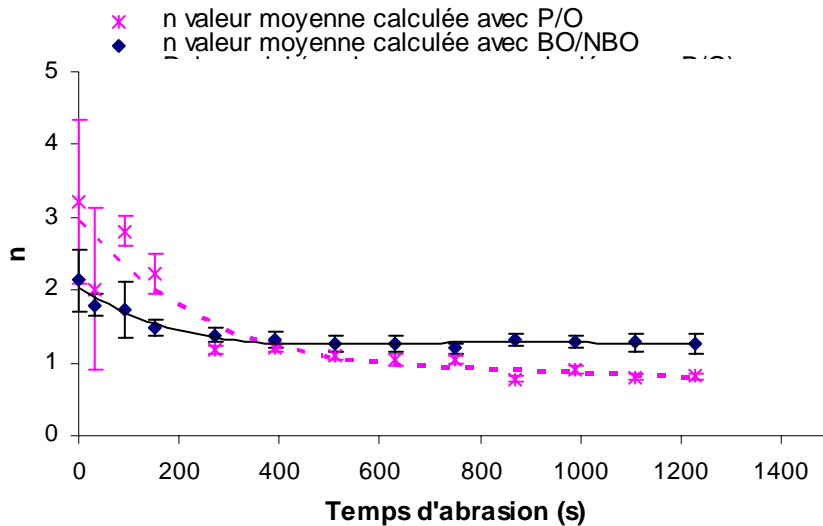


Figure II.17 : Nombre de polymérisations n du verre de phosphate en fonction du temps d'abrasion, calculé à partir des rapports P/O et BO/NBO (données calculées à partir du profil XPS).

Le profil XPS permet donc d'avoir une idée de l'évolution du nombre de polymérisation du verre de polyphosphate en fonction du temps d'abrasion et donc de la profondeur. Ces résultats sont cependant très approximatifs et moins fiables que l'information obtenue à l'aide de la spectroscopie XANES. Cependant, ils permettent de confirmer la présence d'une couche formée de phosphate de plus longues chaînes en surface (n entre 1.5 et 3) sur une sous-couche de chaînes très courtes (n près de 1). Par rapport aux données XANES, les chaînes de phosphates sont plutôt courtes dans l'ensemble, mais cette valeur peut être faussée à cause des dégâts d'irradiation pendant l'abrasion ionique qui peuvent éventuellement réduire la longueur des chaînes. Cependant, les longueurs de chaînes sont du même ordre de grandeur que celles trouvées en XANES ainsi que les épaisseurs des deux couches respectives [1].

D'autre part, très peu d'oxygène se trouve sous la forme d'oxyde (530 eV) (environ 2 % atomique à la fin du profil). Le fer est présent dans deux états chimiques : du fer métallique (pic $Fe_{2p_{3/2}}$ asymétrique à 707 ± 0.2 eV) et une autre contribution à $709,9 \pm 0.2$ eV. Ce dernier pic ne peut être complètement attribué à l'oxyde de fer car dans ce cas nous trouverions une contribution significative dans le pic O_{1s} près de 530 eV. Cette contribution est sans doute principalement due au fer dans le verre de phosphate (fer (III) réduit en fer (II) lors de l'abrasion ionique pendant le profil) et/ou à du sulfure de fer. Ces positions de pics sont bien corrélées avec d'autres valeurs trouvées dans la littérature [14, 17].

En étudiant la distribution du zinc et du fer dans le tribofilme dans le profil XPS (figure II.16), nous montrons qu'il y a une quantité importante de zinc sur les couches superficielles et qu'il y a de plus en plus de fer lorsqu'on se rapproche du substrat. Ainsi ce type de tribofilme peut être représenté par une couche composée de polyphosphate de zinc superposée à une couche d'orthophosphate mixte de fer et de zinc.

SSIMS

Les spectres de SIMS STATIQUE (SSIMS) en ions respectivement positifs et négatifs sont représentés sur les figures II.18.a et II.18.b. La figure II.18.a montre des masses attribuées aux métaux (Fer et Zinc) parmi un grand nombre d'ions secondaires provenant d'hydrocarbures et d'espèces de contamination souvent présentes sur les surfaces. Sur la figure II.18.b, différents pics caractéristiques ont été identifiés et attribués à la présence de sulfures et de sulfates (S, SH, SO), de phosphates (PO_2 , PO_3 , $\text{P}_2\text{O}_2\text{H}$) et de ZDDP ou thiophosphates (PS_2O , PS_4O , $\text{P}_2\text{S}_4\text{H}$). Sur la figure II.18.b, peu de masses correspondant à des ions comprenant plusieurs atomes de phosphore ($\text{P}_2\text{O}_2\text{H}$, $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}$) sont détectées en SSIMS. La présence de longues chaînes de phosphate a déjà été mise en évidence par la spectroscopie XANES [1]. Ici, on ne trouve pas de chaînes possédant plus de 2 atomes de phosphore mais ceci est peut être dû à l'effet des ions lors de l'analyse qui peuvent casser les chaînes [12]. Pour conclure sur ce point, il faudrait analyser en spectroscopie ToF-SIMS des phosphates avec différentes longueurs de chaînes afin de voir l'effet des ions primaires sur la nature des ions secondaires réémis. Dans notre cas, il est cependant possible qu'il n'y ait que très peu de longues chaînes en surface à cause d'un nettoyage à l'heptane et aux ultrasons. Sur le profil XPS, la couche possédant des chaînes longues est d'ailleurs d'une épaisseur très faible (environ 5% de l'épaisseur totale du tribofilm).

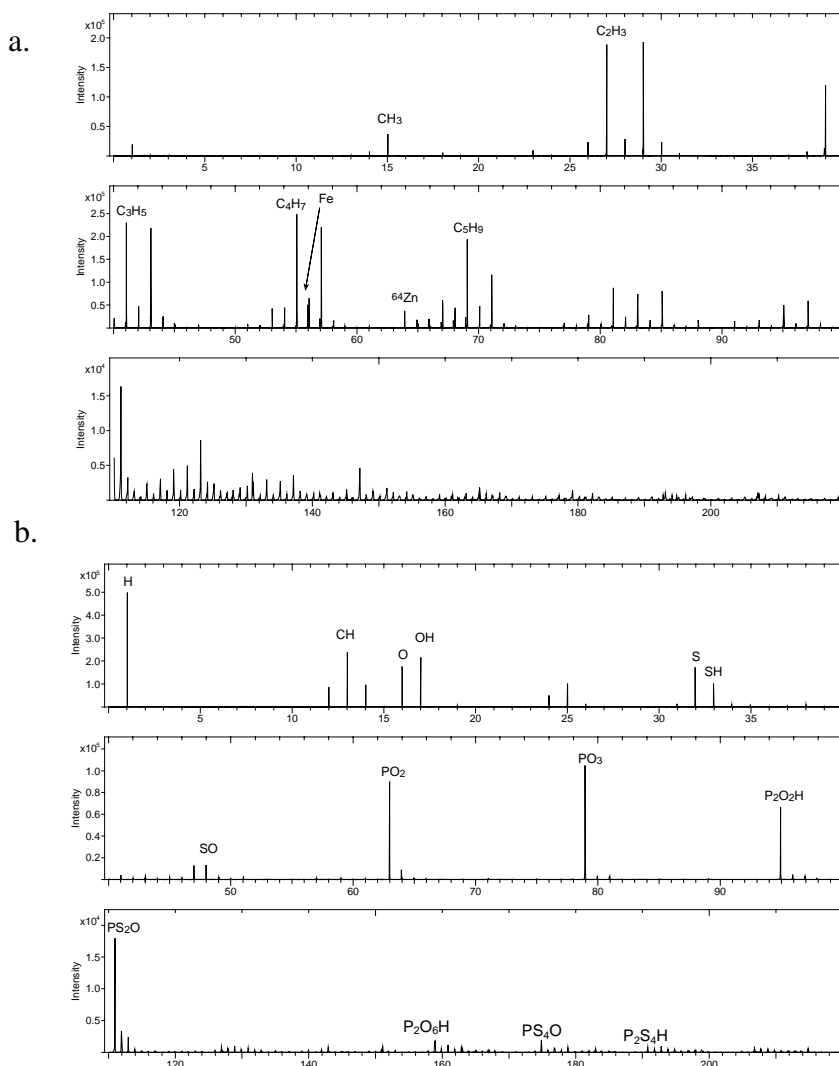


Figure II.18 : Spectres en SSIMS réalisés sur un tribofilm de ZDDP en ions positifs (figure II.18.a.) et en ions négatifs (figure II.18.b.) pour des masses allant de 0 à 220 mass/u.

La figure II.19 montre des images en ions positifs du fer, du zinc et de PO d'une zone sélectionnée mesurant $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Les images montrent une bonne corrélation entre le fer, le zinc et le PO, ce qui suggère la présence de phosphate mixte de fer et de zinc en surface.

La figure II.20 présente des images en ions négatifs d'une autre zone de l'échantillon. Elles montrent une bonne corrélation entre les espèces sulfurées (S, PSO_2 , PS_2O) et phosphates (P, $\text{PO}+\text{PO}_2+\text{PO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_2\text{H}$) sur la surface du tribofilme.

Ceci suggère la présence d'un film thermique de poly(thio)phosphate en extrême surface du tribofilme.

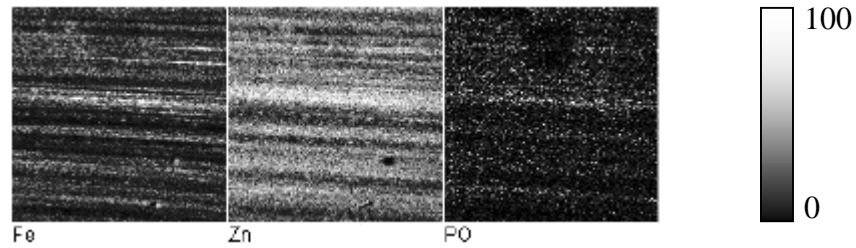


Figure II.19 : Images en SIMS Statique ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) des ions secondaires positifs Fe, Zn et PO réalisées sur un tribofilme de ZDDP.

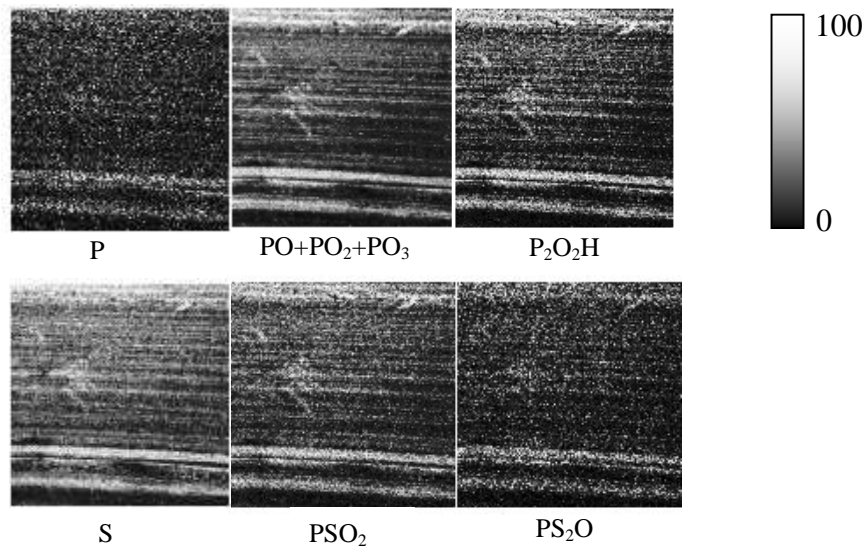


Figure II.20 : Images en SIMS Statique ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) des ions secondaires négatifs P, $\text{PO}+\text{PO}_2+\text{PO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_2\text{H}$ and S, PSO_2 , PS_2O , réalisées sur un tribofilme de ZDDP.

Les sulfures dans le tribofilm

XPS

En utilisant le paramètre Auger α en XPS, qui peut être calculé avec la relation suivante, $KE_{ZnA} + BE_{Zn2p3} \text{ (eV)} = hv + \alpha$, des informations sur la présence de ZnO (ZnO ou phosphate de zinc) et / ou ZnS peuvent éventuellement être obtenues. Il semblerait qu'il y ait surtout du ZnO ($\alpha = 523,7 \text{ eV}$) dans le tribofilm ($\alpha = 523,4 \text{ eV}$), qui vient du polyphosphate de zinc lui-même, mais cela n'exclut pas la présence de ZnS ($\alpha = 524,7 \text{ eV}$). Le soufre est sous la forme de sulfure et pourrait donc être présent sous forme de ZnS et/ou de FeS. Sur le profil XPS, nous ne remarquons pas d'enrichissement particulier en soufre à l'interface tribofilm/substrat : le rapport P/S reste constant et environ égal à 2 sur toute l'épaisseur du tribofilm.

SIMS

Pour tenter de mieux comprendre la nature et la répartition des sulfures dans le tribofilm, nous avons réalisé des profils 3D en SIMS Dynamique.

La zone du tribofilm étudiée est présentée sur la figure II.21. Elle mesure $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. La figure II.22 présente les résultats du profil pour les ions négatifs S, PO et FeO. La première ligne d'images représente la somme de toutes les images (x,y) du profil pour les ions considérés. Ensuite, en dessous, il y a des images transverses en (x,z) des ions sélectionnés et en bas, des images en (x,y) à deux profondeurs (a et b) définies sur les sections (x,z). Ces résultats confirment une certaine corrélation entre les images PO et S, suggérant un mélange du phosphate et des sulfures à une échelle en dessous du micron. On remarque une augmentation du signal du soufre à l'interface tribofilm/substrat. Ceci n'ayant pas été observé en XPS et AES, cela peut s'expliquer par un changement du rendement d'ionisation des espèces soufrées à cause du changement de composition de la matrice (passage d'une matrice phosphate à une matrice à base de fer) lors du profil.

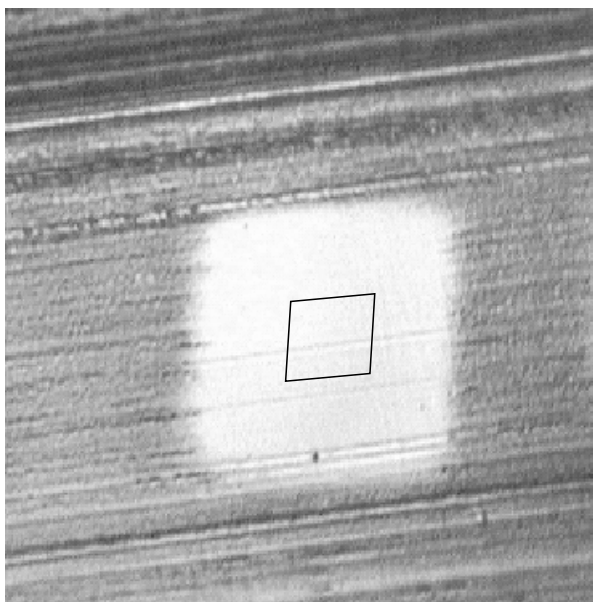


Figure II.21 : Image du cratère d'érosion ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$) après un profil en SIMS-3D Dynamique. La zone analysée est représentée à l'intérieur du cratère ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

L'application de la technique ToF-SIMS au cas des tribofilms de ZDDP nous a donc permis d'avoir une information sur la répartition des sulfures au sein du tribofilm. Il n'est cependant pas possible de distinguer pour l'instant le thiophosphate du phosphate avec ZnS.

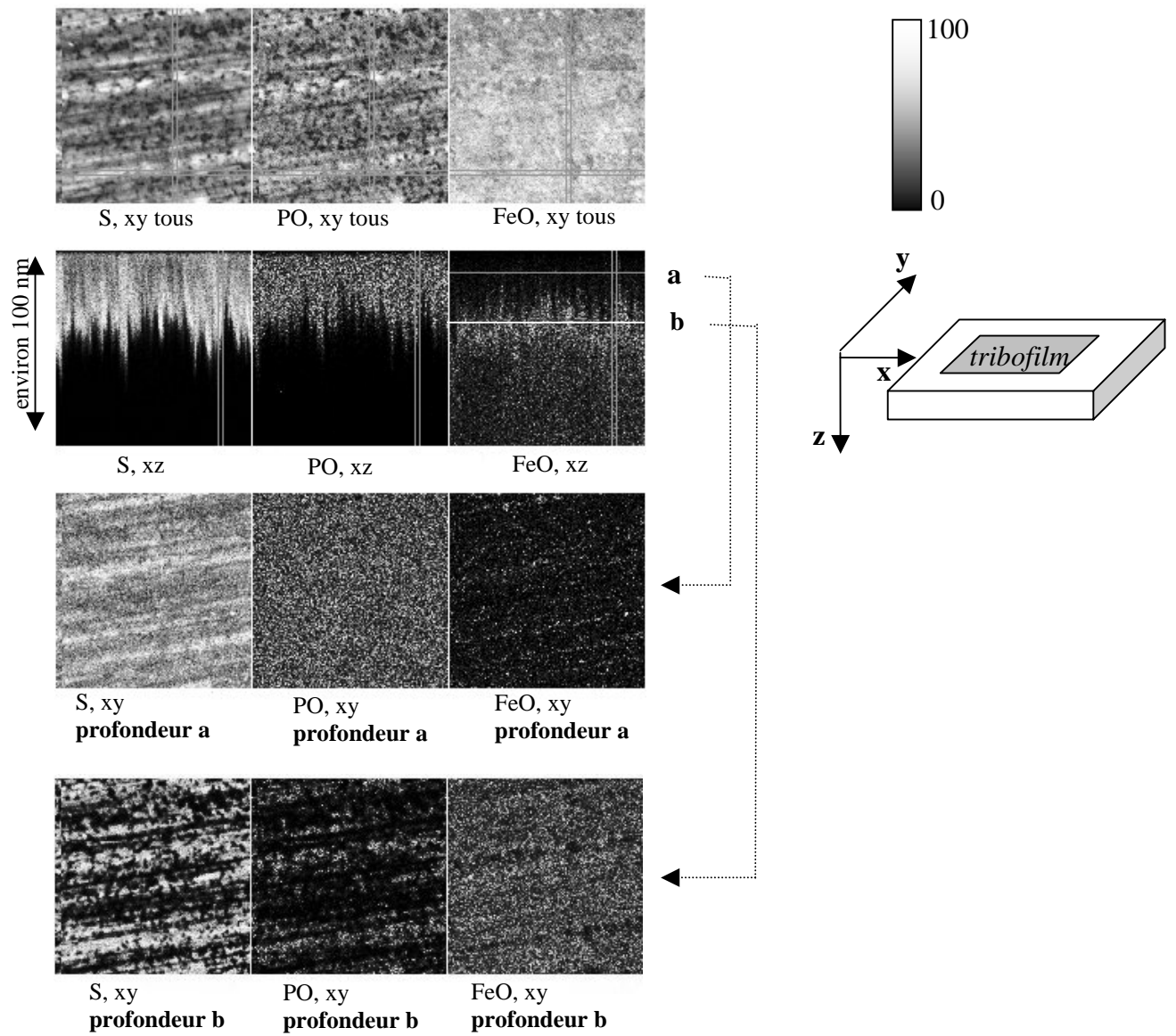


Figure II.22 : Analyses 3D en SIMS Dynamique 3D dans une zone du tribofilm de ZDDP mesurant $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Les images du haut représentent la somme de tous les scans (x,y), ensuite il y a des images transverses en (x,z) d'ions sélectionnés et en bas des images en (x,y) à deux profondeurs (a et b) définies sur les sections (x,z).

XANES

La spectroscopie d'absorption XANES semble être bien adaptée à l'étude de la nature des sulfures. D'ailleurs, des expériences de la littérature montrent la présence de ZnS dans ce genre de tribofilms et/ou de FeS lorsque les conditions sont sévères [1, 18]. Nous n'avons pas réalisé d'expériences XANES sur cet échantillon précisément, mais une étude plus détaillée des sulfures dans les tribofilms de ZDDP en XANES est présentée au paragraphe suivant.

Etude de l'interface tribofilm/substrat

Profil AES

La position du pic Auger O_{KLL} a été soigneusement examinée lors du profil AES réalisé à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du tribofilm. Il existe un décalage dans la position du pic O_{KLL} en fonction de son environnement chimique. Si l'oxygène est sous forme oxyde, le pic O_{KLL} se trouve vers 512 eV et s'il est sous forme de phosphate, vers 508 eV [19] (cf. figure II.23). Il est donc possible de distinguer le pic d'oxyde de fer natif initialement présent sur un substrat en acier de celui du verre de phosphate composant le tribofilm.

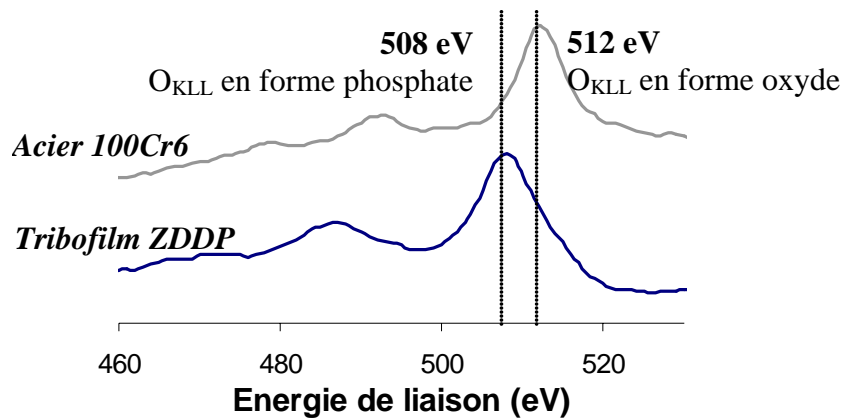


Figure II.23 : Position en énergie du pic Auger O_{KLL} le plus intense en AES. Suivant l'environnement chimique de l'oxygène, le pic n'est pas à la même position : 512eV en forme oxyde (réalisé sur un substrat en 100Cr6) et 508eV en forme phosphate (réalisé sur un tribofilm de ZDDP).

En dehors du tribofilm (figure II.24.b), le pic O_{KLL} est en position oxyde près de 512 eV, caractéristique de la couche native d'oxyde de fer présente sur le substrat. La couche d'oxyde de fer native est abrasée en environ 50 s. Sachant qu'elle est estimée à environ 4 nm d'épaisseur (cf. III.4.1), nous pouvons estimer la vitesse d'abrasion dans la couche native d'oxyde de fer. En faisant l'hypothèse que la vitesse d'abrasion est la même dans l'oxyde de fer et dans le phosphate de fer, nous pouvons évaluer l'épaisseur de ce tribofilm. Sur le profil AES de la figure II.24, nous évaluons l'épaisseur du tribofilm entre 25 et 40 nm.

Dans le tribofilm (figure II.24.a), la position du pic O_{KLL} près de 508 eV indique que l'oxygène est principalement sous la forme de phosphate. De plus, près de l'interface tribofilm / substrat, la contribution à 512 eV est beaucoup moins importante (en hauteur de pics) qu'en dehors du tribofilm (couche native d'oxyde de fer). Il semblerait donc qu'il y ait très peu d'oxyde de fer à l'interface tribofilm / substrat. Ceci est confirmé par la figure II.24.c qui montre les pics et leurs déconvolutions à partir de deux spectres références de la couche native d'oxyde de fer et du tribofilm. Tous les spectres ont été tracés à la même échelle et translatés pour plus de lisibilité. La hauteur de la contribution à 512 eV a considérablement diminué au sein du tribofilm.

La couche native d'oxyde de fer a donc partiellement disparu lors de la génération du tribofilm.

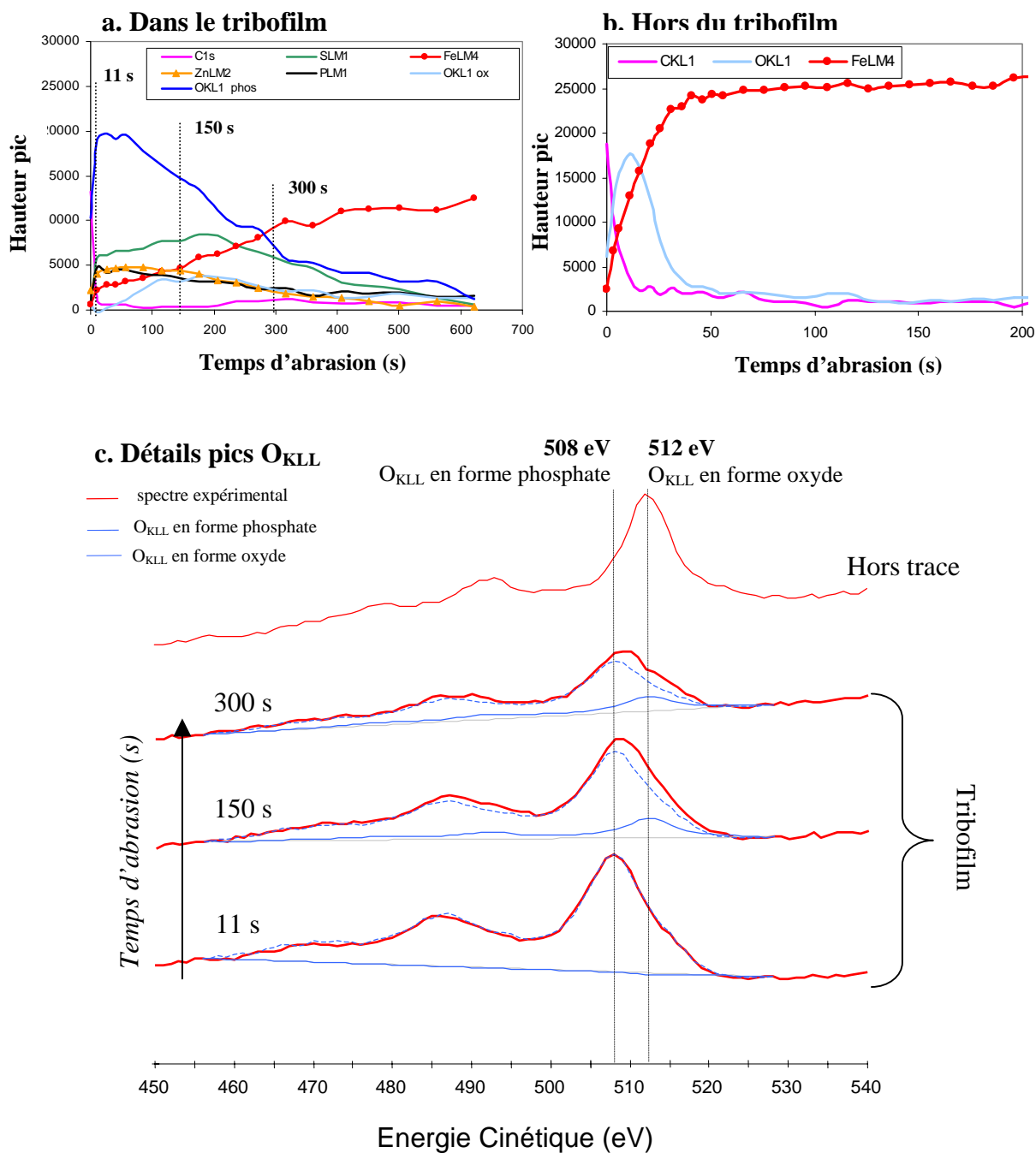


Figure II.24 : Profil AES (Ar^+ , 5kV) dans le tribofilm de ZDDP (a), hors de la trace (substrat) (b) détails du pic O_{KLL} tiré du profil dans le tribofilm à trois temps d'abrasion différents ainsi que le pic de référence dans la couche d'oxyde native hors trace. Tous les spectres ont été tracés à la même échelle et superposés pour plus de lisibilité.

Analyses SIMS

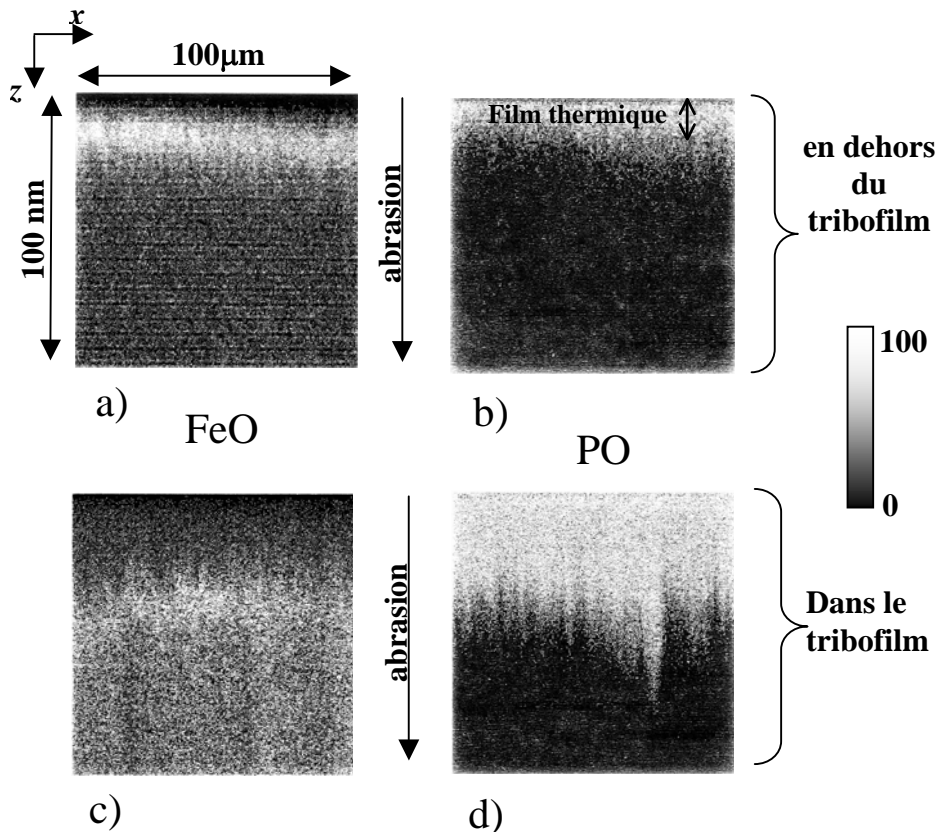


Figure II.25 : Images du profil SIMS-3D sur le tribofilme de ZDDP (sections transverses) pour deux ions FeO (5.a et 5.c) et PO (5.b et 5.d) en dehors du tribofilme (5.a et 5.b) et à l'intérieur du tribofilme (5.c et 5.d).

Des profils 3D SIMS (figure II.25) ont été réalisés sur le même tribofilme de ZDDP (figure II.14). Les mesures sont faites respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la trace. Plusieurs ions secondaires négatifs contenant du fer et du phosphore ont pu être identifiés parmi lesquels nous trouvons FeO et PO. FeO a été choisi comme étant représentatif de la présence d'oxydes de fer tandis que PO représente les phosphates. La figure II.25 montre des sections (x,z) de la pile de données 3D (sections transverses). L'échelle dans la direction x est d'environ 100 μm et dans la direction z est seulement d'environ 100 nm (approximation faite à partir des images TEM). Les variations d'intensité dans la direction x à l'interface entre le tribofilme et le substrat sont dues à la fois à la rugosité de l'échantillon en surface (hypothèse surface plane) et à la largeur de l'interface.

A l'extérieur de la trace, la couche native d'oxyde de fer est détectée sous le « film thermique ». A l'intérieur de la trace, c'est surtout le PO qui est détecté, caractéristique du tribofilme. A l'interface tribofilme / substrat, la quantité de FeO est beaucoup plus faible que dans la couche native d'oxyde de fer.

Ceci confirme ce que nous avons vu avec le profil AES et précédemment avec le profil XPS : à l'interface entre le tribofilme et le substrat, la couche native d'oxyde de fer initialement présente a diminué de manière significative, ce qui semble confirmer le modèle de Martin (cf. figure I.4.b).

Visualisation du tribofilm par TEM

Nous présentons ici des observations en microscopie électronique à transmission (MET) d'une coupe transversale de tribofilm de ZDDP (figure II.11). La préparation est réalisée par usinage ionique à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam). Elle sera appelée par la suite « lame FIB ».

Sur la figure II.26, nous visualisons facilement ce tribofilm dont l'épaisseur est évaluée entre 30 et 50 nm suivant les zones considérées. Il paraît homogène : la structure est amorphe et plutôt homogène. Sur les clichés de diffraction en aire sélectionnée réalisés sur le tribofilm et en dehors, nous voyons que le tribofilm est amorphe et que le substrat est polycristallin. Sur cette même figure ainsi que sur certaines images de la figure II.27, nous remarquons la présence de fissures (a), b), d) et e)). Elles apparaissent en blanc juste sous le tribofilm. Nous avons noté aussi la présence de grains que nous identifions être du carbure de chrome.

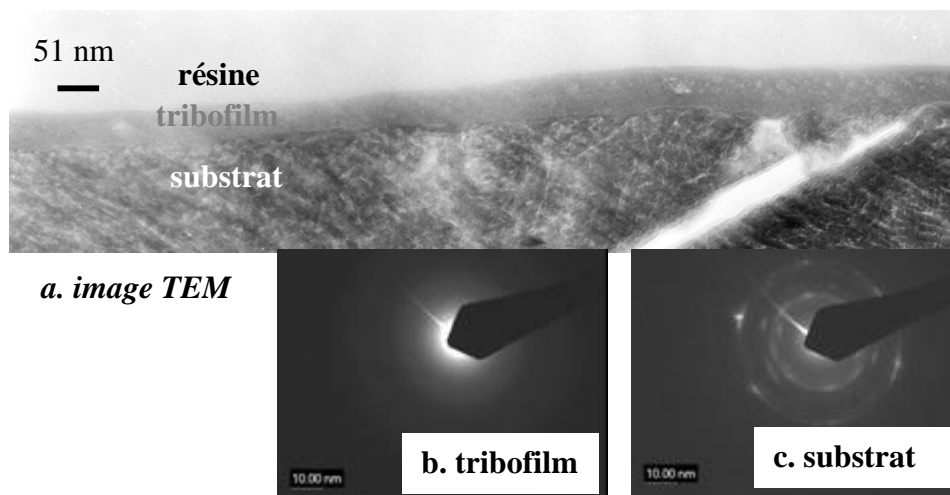


Figure II.26 : a) image TEM d'une coupe transversale du tribofilm de ZDDP
b) cliché de diffraction dans le tribofilm
c) cliché de diffraction dans le substrat.

La figure II.28 présente une image TEM ainsi que des clichés de diffraction correspondants réalisés sur une lame FIB fabriquée à partir d'un échantillon de 100Cr6 poli qui n'a pas frotté. En comparant les images de cette lame et celles du tribofilm (II.27 et 28), nous pouvons remarquer l'absence de fissure. La majorité des fissures observées figure II.27, seraient donc dues au frottement et se formeraient sans doute au début (rodage), avant que le film ne se forme (cf. figure II.27.v a, b, d, e). Cette technique de préparation d'échantillon, le FIB, a déjà été utilisée pour étudier la formation de fissures dans des pièces sollicitées en fatigue [20-22]. La majorité de ces fissures est donc réellement due au frottement. Cela n'exclut pas la formation de fissures lors de l'amincissement de la lame par libération de contraintes résiduelles. La fissure présentée sur la figure II.27.e provient sûrement de cela. Les trous présents en surface (figure II.27.a) proviennent probablement aussi d'un amincissement trop important dans la zone.

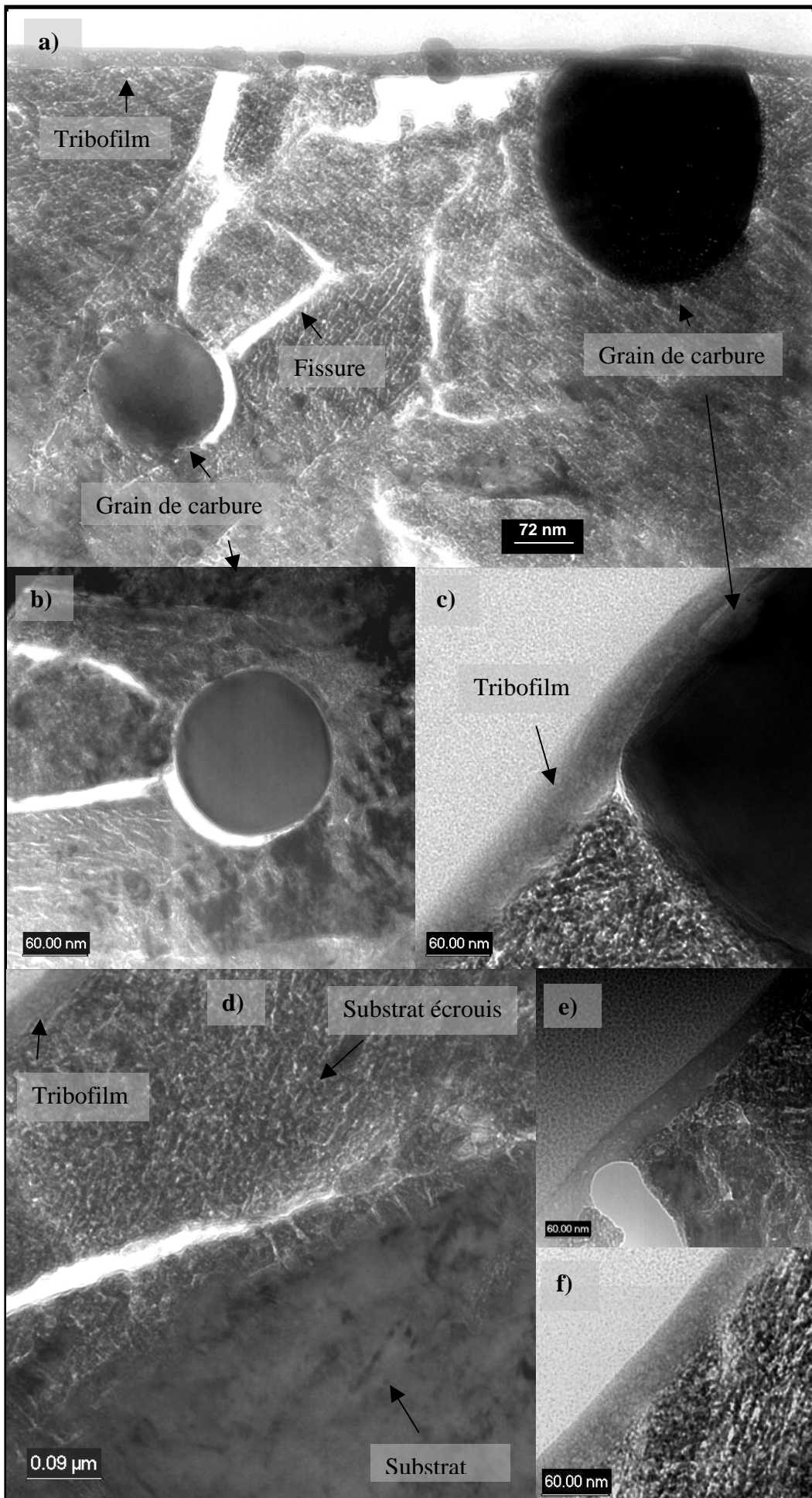


Figure II.27 : Images TEM de la préparation FIB sur tribofilm de ZDDP.

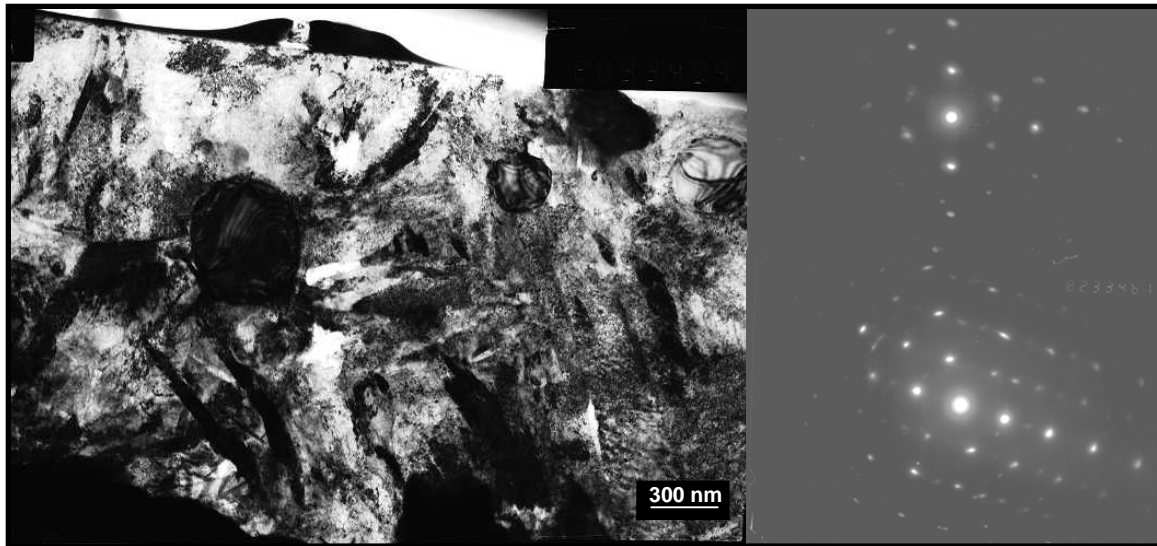


Figure II.28 : Image TEM de la préparation FIB sur acier 100Cr6 poli et clichés de diffraction correspondants.

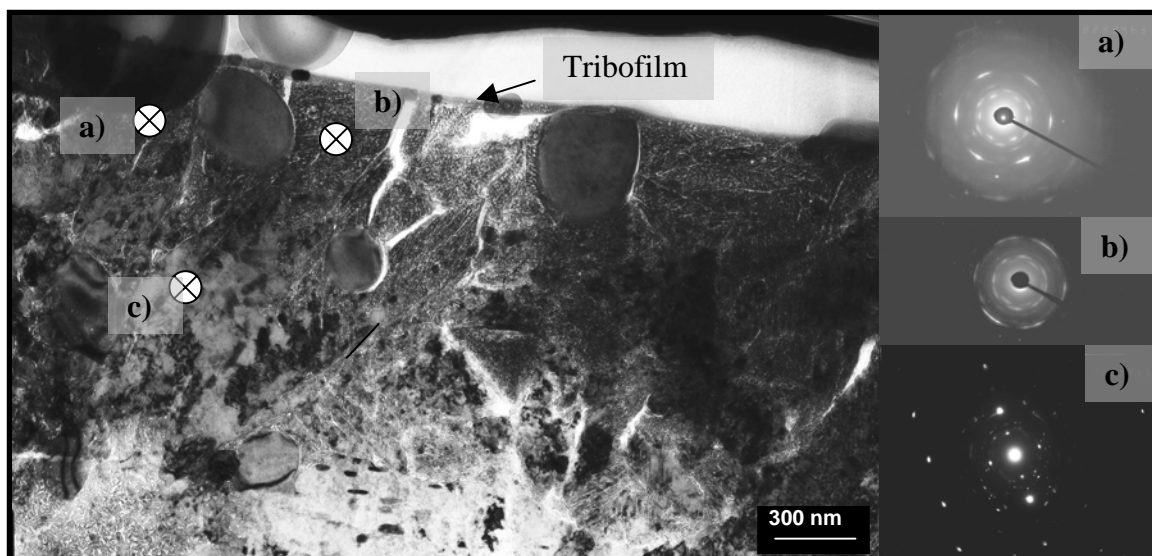


Figure II.29 : Image TEM de la préparation FIB sur tribofilm de ZDDP et clichés de diffraction de la sous couche en trois point a), b) et c).

Sur la figure II.27.d, nous visualisons la structure de l'acier sous le tribofilm : sur une épaisseur d'environ 500 nm, l'acier n'a pas le même aspect qu'en profondeur. La figure II.29 présente par ailleurs des clichés de diffraction dans ces deux zones distinctes : juste en dessous du tribofilm (a) et (b), et un peu plus loin dans le substrat (c).

En profondeur, les tâches de diffraction obtenues sont bien résolues sur les grains. Ce qui n'est pas le cas dans la zone juste en dessous du tribofilm où les tâches de diffraction sont étalées (presque des anneaux), preuve de la présence de grains plus petits, d'un désordre ou de la présence de défauts dans le matériau entraînant une perte de cohérence. Cette modification structurale en surface ne peut en totalité s'expliquer par la méthode de préparation utilisée (amorphisation de la surface sous l'effet des ions par exemple [23, 24]). Si tel était le cas, le phénomène serait homogène sur toute la lame et serait aussi visible sur la lame en 100Cr6.

Le tribofilm se forme donc après la déformation de la surface de l'acier.

Une analyse EDX permettant une résolution latérale de quelques nanomètres a ensuite été réalisée sur cet échantillon afin de connaître sa composition élémentaire. La figure II.30 présente les spectres EDX réalisés dans différentes zones de la lame FIB : dans la résine carbonée localisée entre la couche de tungstène (métal déposé sur l'échantillon avant l'abrasion ionique) et le tribofilm (a), dans le substrat (b), et dans le tribofilm (c et d). Sur chacun des spectres nous remarquons la présence d'éléments contaminants. Par exemple, nous retrouvons du fer et du chrome dans la résine carbonée, du gallium (implantation ionique lors de la préparation de la lame), un peu de cuivre (grille de microscopie), et du tungstène (métal déposé sur l'échantillon avant l'abrasion ionique). Cette contamination peut être due à un phénomène de redéposition lors de l'abrasion ionique [25] ou, vu la géométrie de la lame FIB (cf. figure II.11), au « rebondissement » des ions lors de l'analyse sur les bords de l'échantillon. Dans le tribofilm, du phosphore est détecté (spectre c et d de la figure II.30), ainsi que de l'oxygène. Mais l'oxygène étant présent sur toute la lame, il est difficile, en considérant cet élément, d'avoir une information relative au tribofilm. Du zinc et du soufre sont aussi présents dans le tribofilm mais seulement en certains endroits et ensemble (c) (la taille de la sonde étant ici de 2 nm).

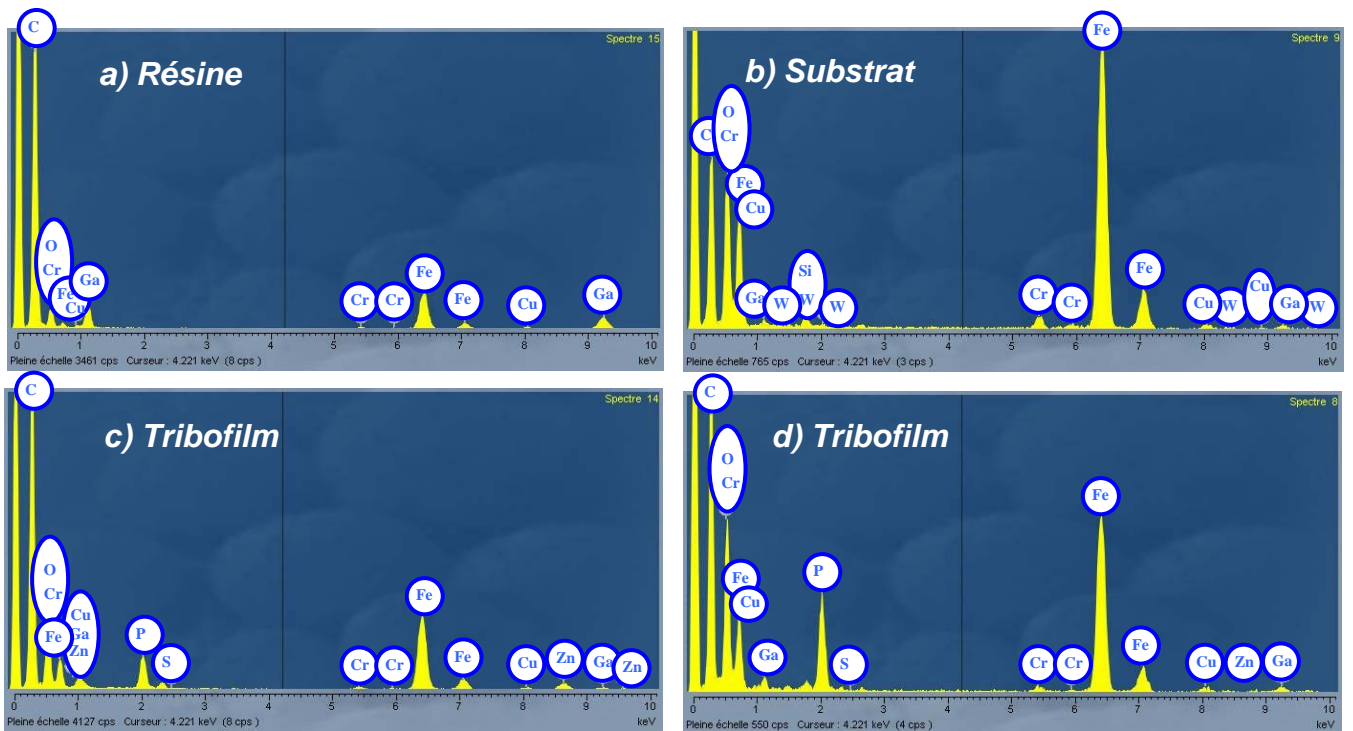


Figure II.30 : Spectres EDX avec une sonde de 2 nm sur la lame FIB avec tribofilm de ZDDP :
a) dans la résine,
b) dans le substrat,
c) et d) dans le tribofilm.

Pour compléter ces analyses un profil à travers le tribofilm (« linescan ») en EDX a été réalisé sur cet échantillon (figure II.31). Sur le schéma II.31.b, nous voyons que plus la concentration en fer augmente plus on se rapproche du substrat. L'oxygène est détecté uniformément le long du profil alors que le phosphore est uniquement présent dans le tribofilm. Le zinc et le soufre n'ont pas été reportés, le signal des pics étant trop faible. A cause de ces problèmes de contamination, seul le pic du phosphore est vraiment exploitable pour étudier le tribofilm. La figure II.31.c présente l'évolution du pourcentage atomique de phosphore dans le film. Ce profil montre que la zone d'interface entre le tribofilm et le substrat est de l'ordre de 12 nm. Cette valeur est estimée en considérant la zone entre le tribofilm et le substrat où la concentration en phosphore diminue significativement (entre les points à 28 et 40 nm sur le profil). Cette estimation est assez intéressante car elle a été obtenue à partir d'analyse faites avec une résolution latérale de 3 nm (par rapport à l'AES ou la résolution est de 500 nm). Ceci sera discuté par la suite.

Pour aller plus loin dans l'analyse, il faudrait arriver à réaliser des lames encore plus minces, afin d'effectuer des analyses en perte d'énergie et notamment des images en perte d'énergie. Une information précise sur la répartition des sulfures au sein du tribofilm serait alors obtenue. Il faudrait aussi arriver à s'affranchir des problèmes de contamination qui limitent beaucoup l'exploitation des résultats.

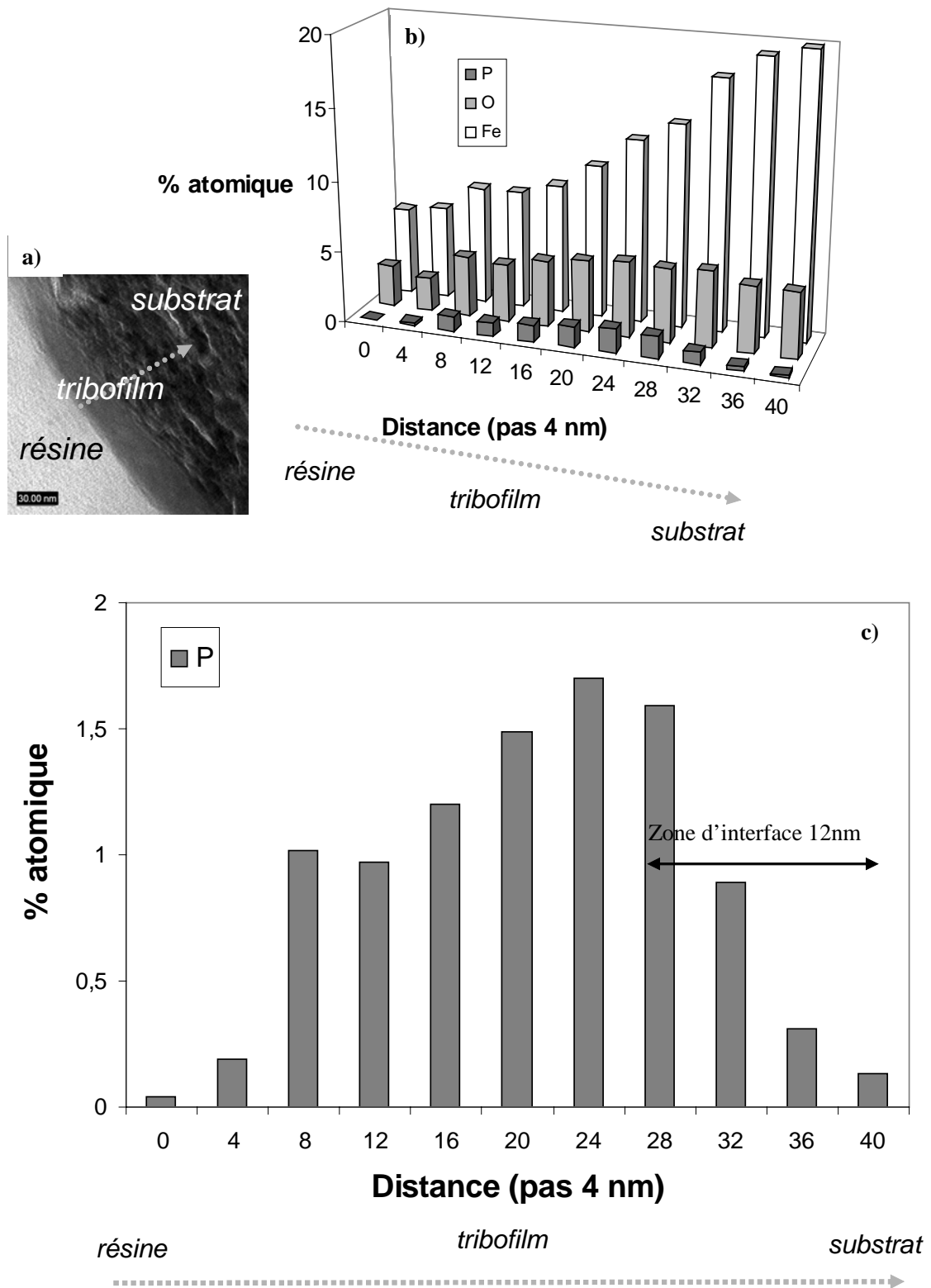


Figure II.31 : Profil d'analyse EDX à travers le tribofilme de ZDDP sur la préparation FIB avec une sonde de 3 nm et un pas de 4 nm :

- a) Image TEM du tribofilme de ZDDP
- b) Evolution des % atomiques de P, O et Fe en fonction de la distance
- c) % atomique du phosphore en fonction de la distance

II.4.2. Influence de la longueur des chaînes alkyls du ZDDP

Influence de la nature du ZDDP sur le coefficient de frottement et sur l'usure du cylindre

Nous avons donc réalisé des essais de frottement sur le tribomètre Cameron-Plint en configuration cylindre-plan avec les cinq ZDDP disponibles, possédant des chaînes alkyls de natures différentes. Les essais ont été réalisés pendant 1 h, à 0,1 m/s selon différents chargements : sous une charge de 350 N sans pré-charge initiale (figure II.32.a et tableau II.8), et avec le cycle de charge décrit au §II.2 (figure II.32.b). La figure II.32 présente les courbes de frottement en fonction du temps obtenues lors de ces deux types d'essai. Nous remarquons que le 1-dodecanol ZDDP présente, dans les deux conditions d'essai, le coefficient de frottement en régime établi le plus faible des cinq additifs. Le ZDDP 2-pentanol présente lui le coefficient de frottement en régime établi le plus élevé. Du point de vue de l'usure, nous n'avons reporté que les résultats pour les expériences sans cycle de charge (tableau II.8), sachant que les résultats pour l'autre expérience variaient de la même façon. Nous remarquons que le ZDDP 2-pentanol, qui donnait un coefficient de frottement élevé, entraîne une usure du cylindre aussi relativement élevée. Par contre, l'additif entraînant la plus faible usure est le 2-ethylhexanol (la valeur de son coefficient de frottement en régime établi est intermédiaire entre les deux valeurs extrêmes).

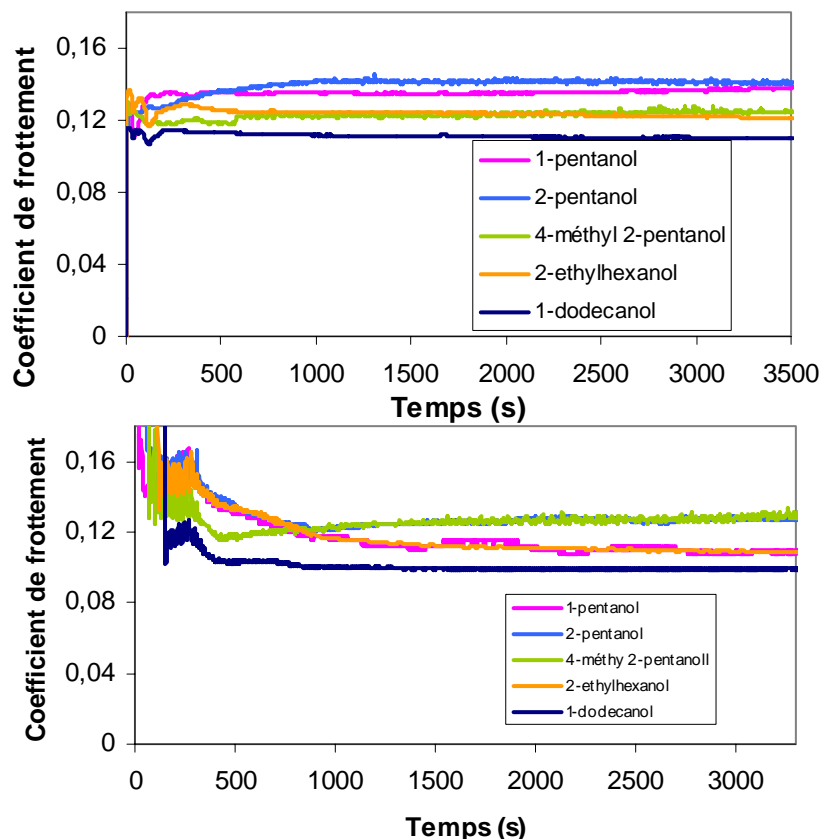


Figure II.32 : Résultats de frottement obtenus sur le tribomètre Cameron-Plint avec les différents ZDDP à 1% en masse en configuration cylindre-plan, 7 Hz, débattement 7mm, diamètre cylindre 6 mm :

- a) sans cycle de charge (350 N tout au long de la manipulation)
- b) cycle de charge (cf.§II.2).

A la vue de ces résultats, il est difficile d'établir une relation directe entre la nature de la chaîne alkyl et les comportements en usure ainsi qu'en frottement de ces différents additifs. Le coefficient de frottement semble cependant plus faible pour les longues chaînes alkyls.

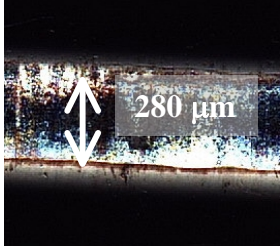
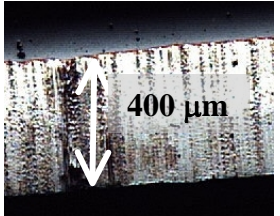
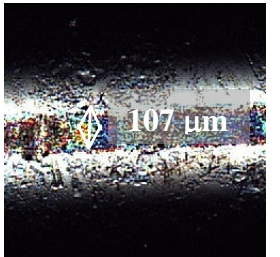
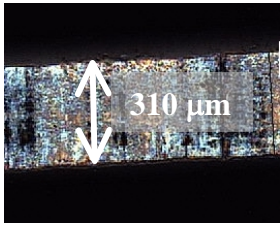
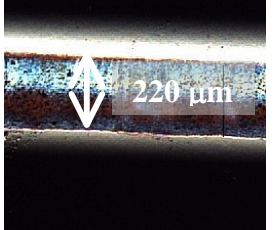
	Coefficient de frottement en régime établi	Usure
ESSAI CAMERON-PLINT		
✓ 1-pentanol (C5)	0.14	
✓ 2-pentanol (C5)	0.14	
✓ 2-ethylhexanol (C8)	0.12	
✓ 4-methyl 2-pentanol (C6)	0,12	
✓ 1-dodecanol (C12)	0.11	

Tableau II.8 : Coefficient de frottement en régime établi et usure du cylindre pour les cinq ZDDP utilisés dans cette étude. Expériences à 1% en masse de ZDDP, 350 N dès le début de la manipulation, 7 Hz, longueur de débattement 7 mm, diamètre cylindre 6 mm.

Influence de la nature du ZDDP sur la nature du tribofilms

Nous avons ensuite réalisé des analyses XANES sur les tribofilms de ZDDP dont les résultats en frottement et en usure ont été présentés dans le tableau II.8. Nous avons étudié sur ces tribofilms différents seuils. Tout d'abord, nous avons travaillé sur le seuil L du phosphore en mode TEY, afin d'étudier la nature des chaînes de phosphate à la surface des tribofilms. Ensuite, nous avons travaillé sur le seuil K du soufre, à la fois en mode CEY (surface) et en mode FY (cœur) pour avoir plus d'informations sur la nature des sulfures. Enfin, nous avons travaillé sur le seuil K de l'oxygène en mode CEY. Voici donc les différents résultats obtenus.

L'étude du seuil L du phosphore, et particulièrement l'étude du rapport entre la hauteur des pics a et b (cf. figure II.33), est une méthode rapide et semi-quantitative permettant de déterminer la longueur des chaînes de phosphate de l'échantillon. La figure II.33 présente ce seuil en mode TEY pour différents composés connus ayant des longueurs de chaînes différentes (standards) et pour les différents tribofilms étudiés. Tous les tribofilms étudiés présentent un rapport a/b de l'ordre de $0,31 \pm 0,03$. Ceci correspond à des chaînes de phosphates relativement courtes ($Zn_2P_2O_7$) ou même de l'orthophosphate. C'est en accord avec ce que nous avons suggéré avec le profil XPS, soit la présence de chaînes de phosphate un peu plus longues à la surface du tribofilm qu'à l'intérieur. Cela diffère un peu par rapport à la littérature [1] où les chaînes de phosphates en surface sont plus longues que le pyrophosphate. Ceci peut éventuellement s'expliquer par une différence dans les procédures de nettoyage des échantillons avant de réaliser les analyses (nous avons nettoyé avec de l'heptane dans un bain à ultrason pendant 10 min).

Nous pouvons aussi remarquer que les spectres des tribofilms ressemblent globalement à celui du $FePO_4$, suggérant ainsi la présence de phosphate de fer. Ceci n'exclut pas pour autant la présence de phosphate de zinc précédemment proposée par les analyses XPS et AES.

Seuil L du phosphore

TEY

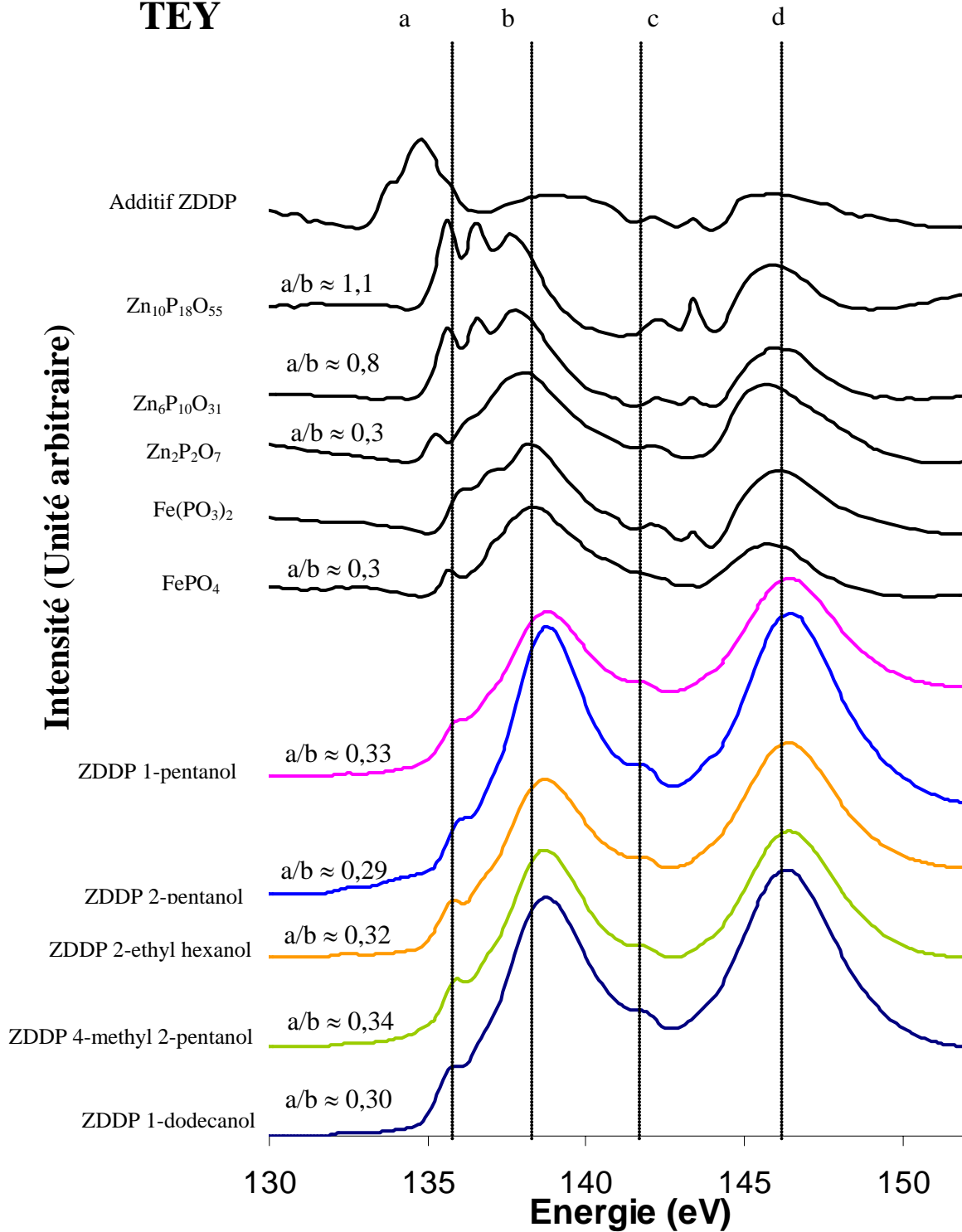


Figure II.33 : Seuil L du phosphore en spectroscopie XANES (mode Total Electron Yield) sur des verres de phosphates standards et sur les différents ZDDP étudiés. Le rapport des hauteurs des pics a et b (a/b) est reporté à titre indicatif : plus il est important, plus les chaînes de phosphates sont longues.

Nous avons aussi travaillé sur le seuil K du soufre à la fois en mode CEY et FY, afin d'étudier les sulfures respectivement à la surface et au coeur du tribofilm.

La figure II.34 présente un spectre ainsi que celui d'un composé standard, le ZnS (wurzite) obtenu en mode CEY. Les spectres ont été enregistrés sur un nombre d'électronvolts assez important, permettant d'observer le pic XANES (50 eV) et le début de la zone d'exploitation EXAFS (Extended X-ray Absorption Near Edge Structure). En comparant les deux spectres, nous remarquons que leurs formes générales sont assez similaires, suggérant la présence majoritaire de sulfure de zinc au sein du tribofilm. Cependant, des oscillations EXAFS sont bien visibles pour le ZnS cristallin, ce qui n'est pas le cas pour le tribofilm. Ceci suggère donc la présence de ZnS plutôt amorphe dans le tribofilm.

Les figures II.35 et II.36 présentent respectivement le détail des spectres obtenus pour les différents ZDDP et pour différents composés standard à base de soufre, en modes CEY et FY. Pour tous les ZDDP et dans les deux modes, les sulfures dans le tribofilm sont majoritairement du sulfure de zinc. Le pic du disulfure d'alkyl est aussi relativement proche de celui du ZnS, mais nous avons vu au paragraphe précédent grâce aux analyses AES qu'il n'y a pratiquement pas de carbone dans les tribofilms de ZDDP. Dans l'annexe 4, nous pouvons voir le détail du seuil K du soufre pour trois tribofilms différents (2-pentanol, 2-ethyl hexanol et 1-dodecanol). Cela confirme la présence majoritaire de sulfure de zinc (entre 40 et 80% suivant les cas) et éventuellement des sulfures de fer (FeS et FeS₂). Les pourcentages avancés ont été calculés en estimant l'aire sous la courbe de chaque contribution entre 2460 et 2480 eV, cela reste une quantification très approximative. La présence de sulfure de fer est discutable car elle n'a pas été confirmée par les analyses XPS : nous ne trouvons pas de composante de Fe_{2p2/3} à 707 eV (FeS) et 712 eV (FeS₂).

Seuil K du soufre en mode CEY

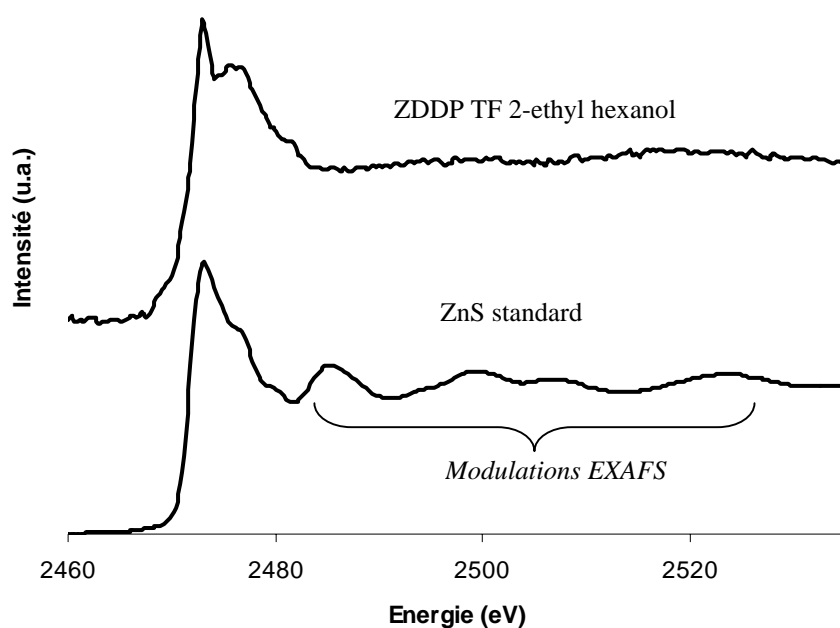


Figure II.34 : Seuil K du soufre en mode CEY d'un tribofilm de ZDDP (2ethyl-hexanol) et d'un composé standard de sulfure de zinc ZnS.

**Seuil K du soufre
CEY**

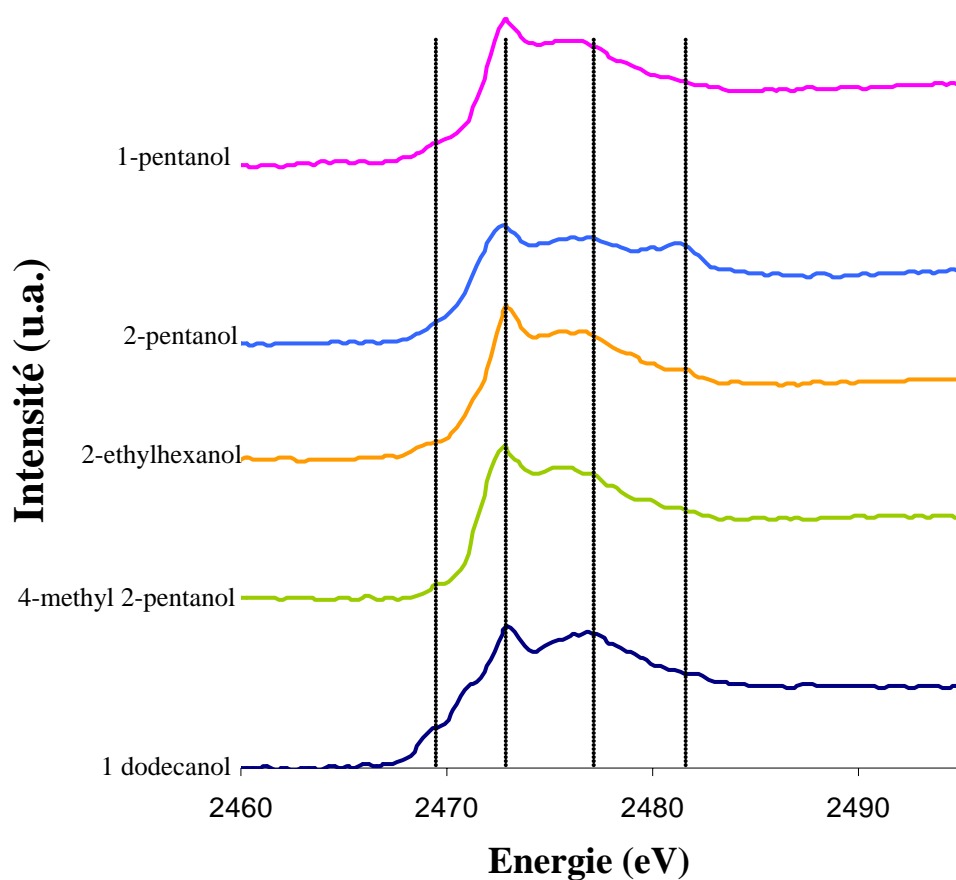
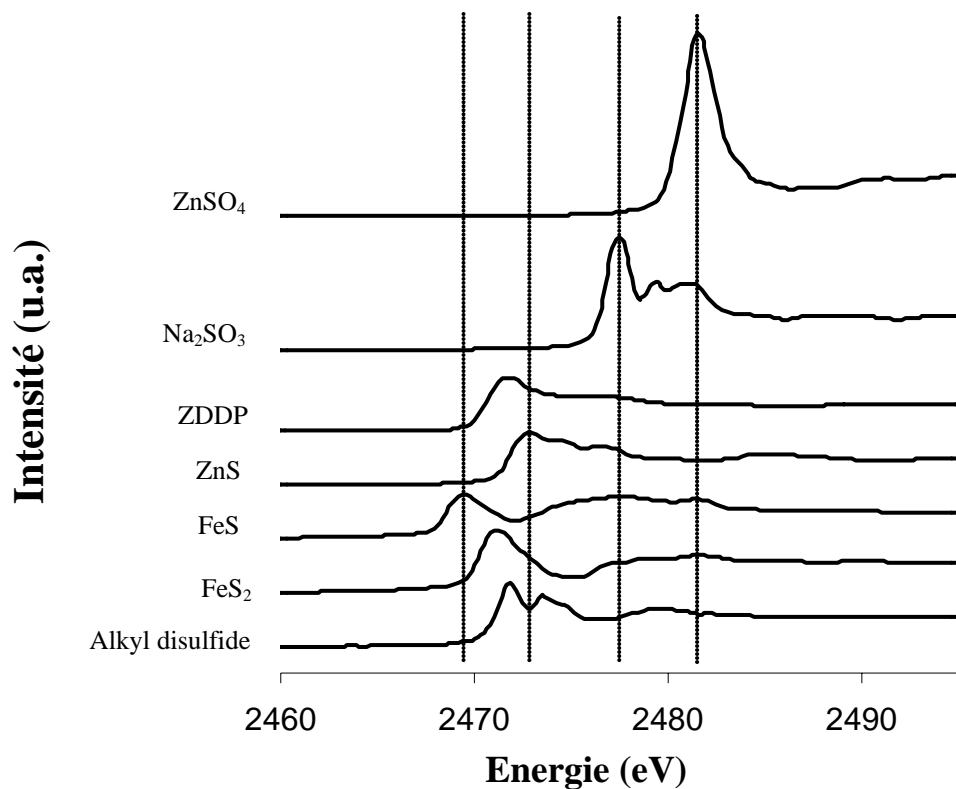


Figure II.35 : Seuil K du soufre en mode CEY pour des composés standards et pour les tribofilms de ZDDP étudiés ici.

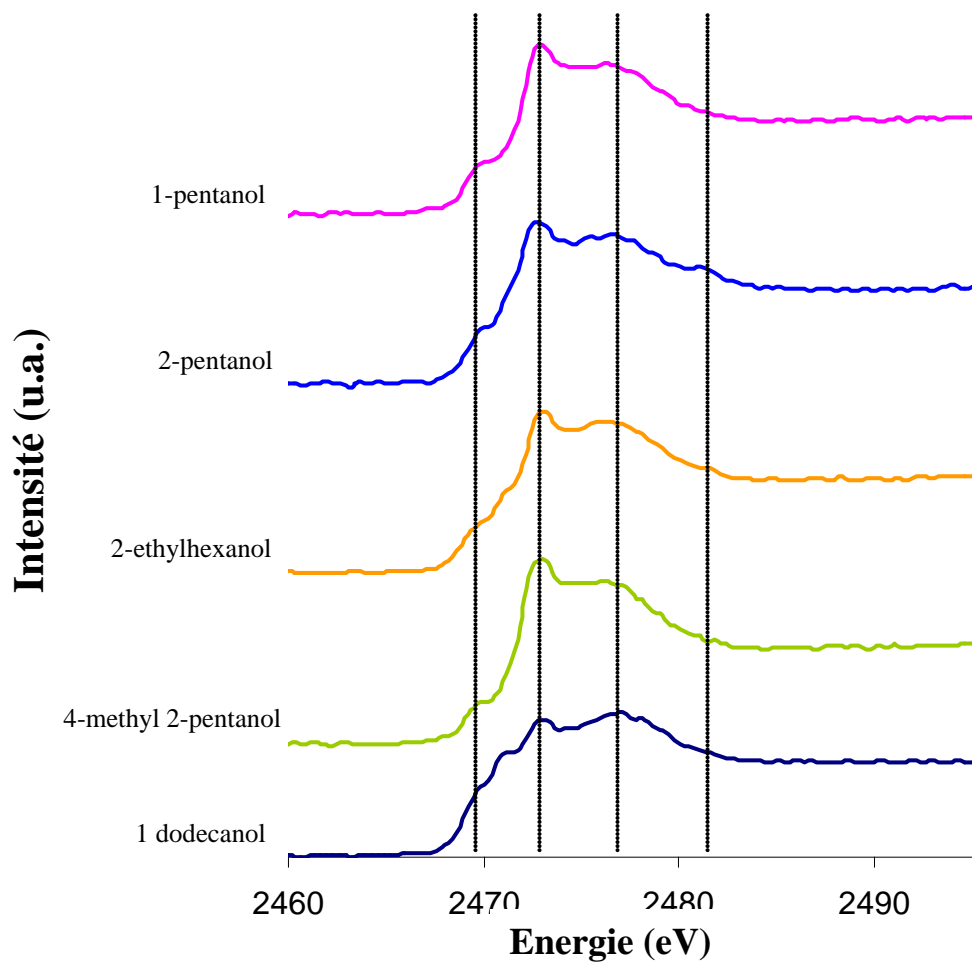
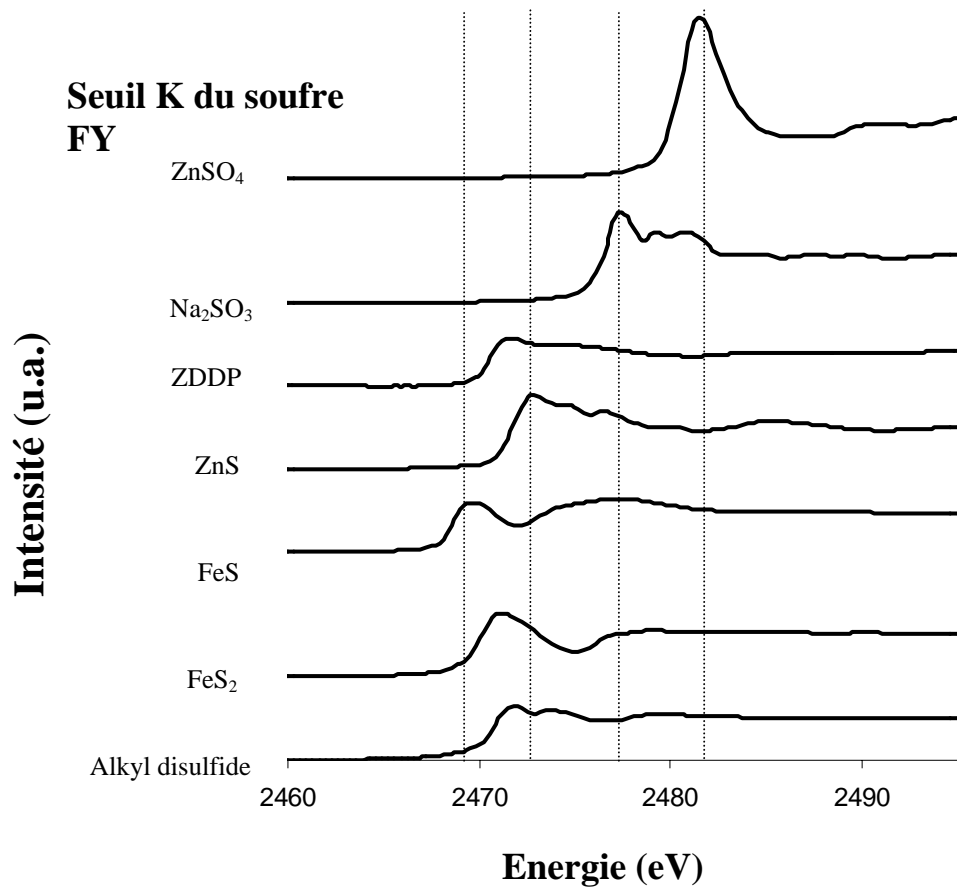


Figure II.36 : Seuil K du soufre en mode FY pour des composés standards et pour les tribofilms de ZDDP étudiés ici.

L'étude du seuil K de l'oxygène en mode CEY montre aussi une certaine homogénéité dans la composition des différents tribofilms (figure II.37). La présence dans les tribofilms, du petit pic a vers 530 eV suggère la présence de phosphate de fer ce qui n'exclut pas pour autant la présence de phosphate de zinc. L'absence du pic c au dessus de 540 eV confirme l'absence d'oxyde de fer au sein des tribofilms.

Seuil K de l'oxygène en mode CEY

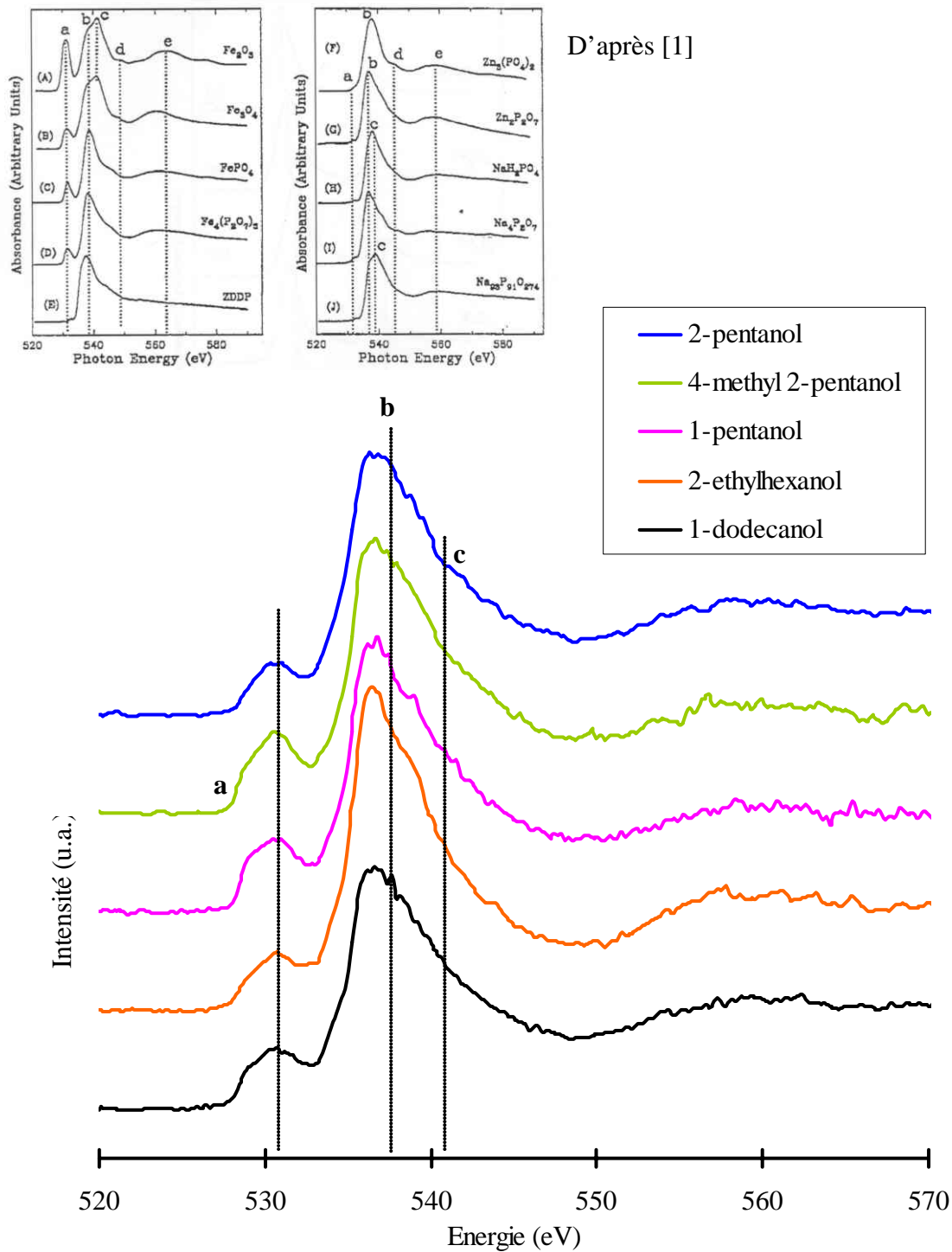


Figure II.37 : Seuil K de l'oxygène en mode CEY pour les différents tribofilms de ZDDP et pour des composés standards d'après [1].

Nous avons donc remarqué des différences dans le comportement en frottement ainsi qu'en usure des cinq ZDDP étudiés. Le ZDDP qui présente le plus faible coefficient de frottement en régime établi à un coefficient de frottement 30% plus faible que celui qui présente le coefficient de frottement le plus élevé. Cependant, une relation entre ces comportements et la nature de la chaîne alkyl est difficile à établir. Du point de vue de l'analyse, nous n'observons pas de différences majeures entre les différents tribofilms. Les sulfures sont sous forme de ZnS avec peu de sulfure de fer. En surface, les chaînes de phosphate sont légèrement plus longues, sans doute à cause d'un nettoyage « sévère ». Le verre de phosphate semble donc être un mélange de phosphate de zinc et de fer.

Nous aurions pu nous attendre à une augmentation de la quantité de sulfures de fer pour l'expérience donnant l'usure la plus importante (ce que prévoit le modèle de Martin [17]). Ceci n'a pas été observé, mais les conditions d'essais n'étaient sans doute pas assez discriminantes. Seul l'additif changeait, il aurait fallu faire varier les conditions d'essais pour pouvoir observer un changement de nature des sulfures suivant l'usure.

II.5. DISCUSSION

Les tribofilms de ZDDP ont une morphologie assez hétérogène sous forme d'îlots de 5 à 30 μm de large suivant les conditions de travail [26]. Dans notre cas, leur épaisseur a pu être évaluée entre 30 et 50 nm suivant les endroits, par observation directe du tribofilm sur les images TEM. Ces îlots sont de structure amorphe (TEM). A l'aide du profil AES, réalisé à la fois dans la trace et hors de la trace, nous pouvons estimer leur épaisseur entre 25 et 40 nm. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par FIB, les différences pouvant facilement s'expliquer par l'hétérogénéité des tribofilms.

Du point de vue de la composition chimique, nous avons confirmé et éclairci un certain nombre de points.

Le tribofilm est principalement de nature minérale : les analyses AES étant rapides (quelques minutes pour un spectre), la contamination de carbone dans la chambre d'analyse entre deux spectres AES d'un profil est très limitée et beaucoup plus faible qu'en XPS. Les spectres obtenus dans le tribofilm ne révèlent pas la présence de carbone dans le tribofilm : la teneur en carbone dans le tribofilm est donc inférieure à environ 1% qui est de l'ordre du seuil de détection en Auger.

Le tribofilm est un mélange de phosphate mixte de fer et de zinc, possédant des chaînes un peu plus longues en surface qu'au centre du tribofilm où il est sous forme d'orthophosphate. La teneur en fer du phosphate augmente en se rapprochant du substrat.

Le soufre est toujours présent sous forme de sulfures. Il semble que dans notre cas ce soit majoritairement du sulfure de zinc dispersé à très petite échelle dans le tribofilm. Il est cependant possible de trouver des sulfures de fer dans certaines conditions [27], a priori sous forme de nanocrystallites de 5 à 10 nm de diamètre [27] mais cela n'est pas observé dans notre cas.

La quantité de soufre dans le tribofilm (et donc de sulfures) est relativement faible ($P/S \approx 2$ cf. figure II.16) si nous comparons avec la molécule de ZDDP ($P/S \approx 0,5$ cf. tableau I.2).

Le sulfure de zinc semble être présent à une échelle tellement petite qu'il apparaît amorphe. Plutôt que du sulfure proprement dit, il faut peut être envisager les atomes de soufre comme étant présents dans l'environnement direct des atomes de zinc. Est-ce que le soufre est présent dans le tribofilm sous forme de thiophosphate ou sous forme de phosphate avec du ZnS ?

Il est difficile de conclure. Toutefois, la figure II.38 présente le seuil L du phosphore en XANES (mode TEY) du thiophosphate de sodium. La position du seuil L du phosphore pour ce composé est décalée vers de plus basses énergies que pour la molécule de ZDDP et nous notons l'absence du pic d vers 146 eV. Or, sur les seuils des différents tribofilms de ZDDP de la figure II.33, nous n'observons pas cela. Deux cas peuvent alors être envisagés : soit il n'y a pas de thiophosphate, soit il y en a tellement peu par rapport au phosphate qu'on ne le voit pas. Pour vraiment savoir s'il y a du thiophosphate dans le tribofilm de ZDDP, il faudrait passer des composés standards de thiophosphate de zinc et de fer en XANES.

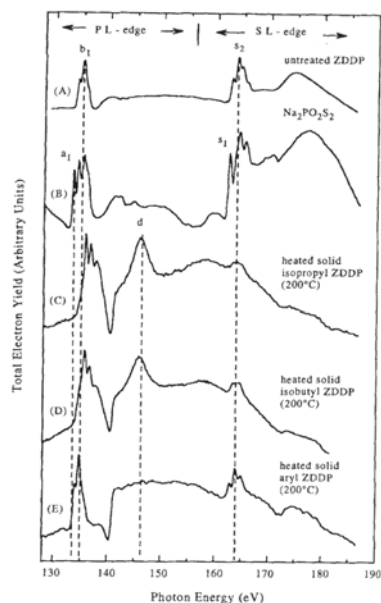


Figure II.38 : Seuil L du phosphore et du soufre pour différents composés standards d'après [28].

Finalement, le rôle du soufre dans le tribofilm n'est pas clairement identifié, mis à part en condition d'extrême-pression. Il serait donc intéressant de savoir si la quantité (environ 5 % atomique dans le tribofilm d'après le profil XPS figure II.16) et l'environnement chimique des atomes de soufre présents au sein du tribofilm ont une influence sur les propriétés tribologiques et même rhéologiques de celui-ci. Est-ce que ces deux états ne pourraient être en équilibre (1) en passant de l'un à l'autre suivant la pression appliquée, ou présents de manière simultanée, la quantité de thiophosphate étant très inférieure à celle de phosphate ? Une « migration » du soufre avec la pression pourrait éventuellement être une « piste » afin d'expliquer l'augmentation des propriétés mécaniques du tribofilm avec la pression appliquée (cf. I.2.6)



A l'interface entre le tribofilm et le substrat, nous avons montré par différentes techniques (AES, XPS, DSIMS) que la couche native d'oxyde de fer initialement présente sur l'échantillon en acier avant l'essai de frottement a pratiquement disparu dans le tribofilm ce qui confirme le modèle de Martin (figure I.4.c).

La zone frontière entre le tribofilm et le substrat semble très étalée à la vue des profils AES et XPS, ce qui n'est pas le cas sur les images TEM (quelques nm). Ceci peut s'expliquer en considérant la rugosité de l'échantillon, qui a fortement augmenté lors de la phase de rodage de l'échantillon (formation de rayures visibles à l'œil nu en fin d'essai) et en considérant la résolution latérale des différentes techniques utilisées. La figure II.39 présente un schéma d'une coupe du tribofilm, formé d'îlots de 5 à 30 μm de large et d'environ 50 nm d'épaisseur (dans notre cas). Nous avons essayé, de manière arbitraire, de représenter la rugosité de l'échantillon à l'interface entre le tribofilm et le substrat. Les résolutions latérales des techniques utilisées ont aussi été reportées. Il est alors plus aisé de comprendre qu'en étudiant l'interface entre le tribofilm et le substrat avec la technique EDX, et donc avec une taille de sonde de 2 nm, nous obtenons une information beaucoup plus précise qu'avec la

spectroscopie XPS. Lors des analyses XPS, l'information obtenue est moyennée sur une surface carrée de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ de large. La rugosité de l'interface étant sûrement très importante à cause des rayures réalisées en début d'essai, l'interface paraît alors très large lorsqu'elle est analysée en XPS. Sur les profils en DSIMS (figure II.22 et II.25), il est aussi possible d'évaluer la rugosité de l'interface. Il faut cependant rester prudent car les images ont été réalisées en considérant l'échantillon complètement lisse en surface. La rugosité éventuelle de la surface se trouve translatée à l'interface.

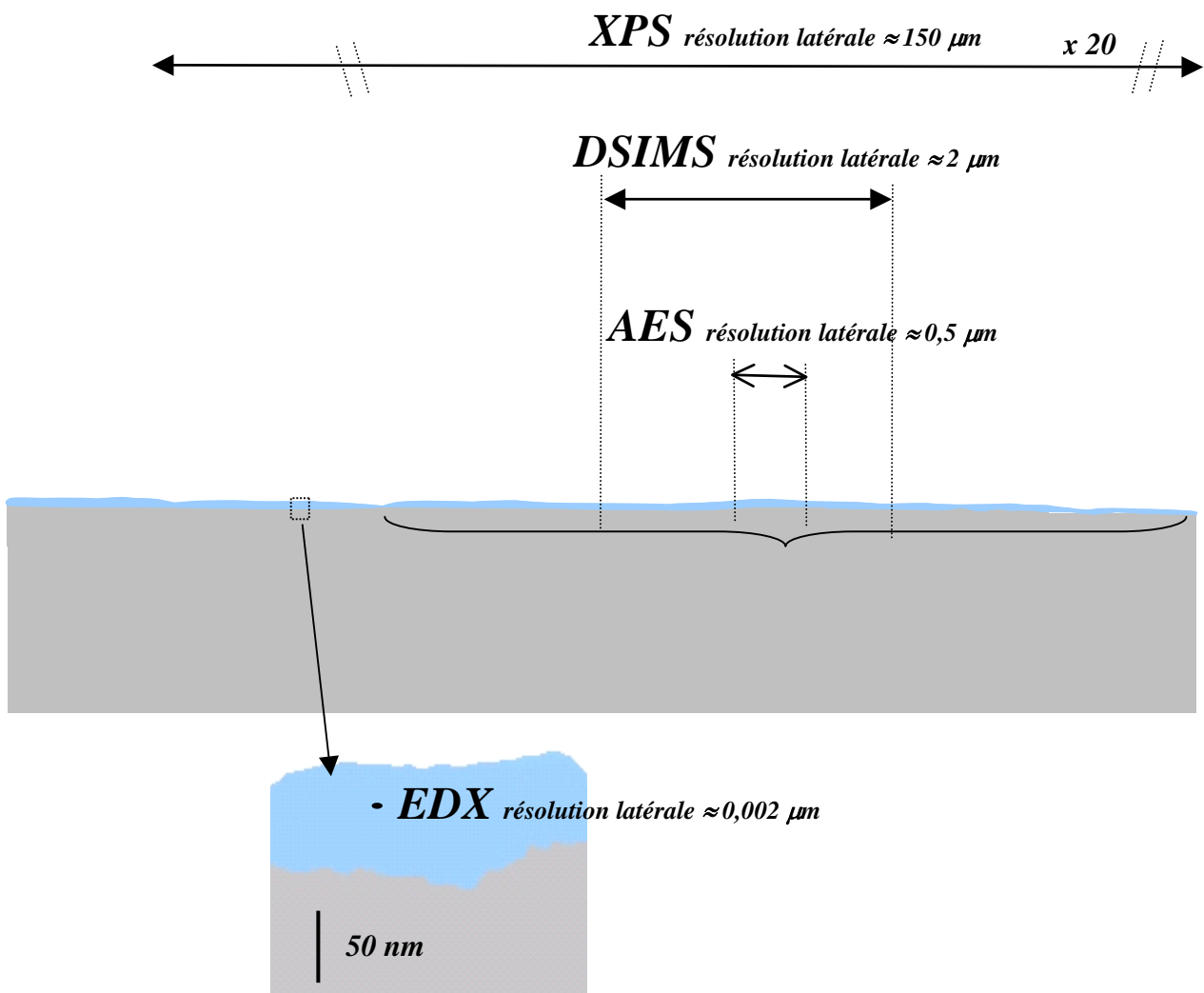


Figure II.39 : Schéma représentant le tribofilm de ZDDP et les résolutions latérales de différentes techniques utilisées.

Nous avons aussi remarqué que sous le tribofilm, sur une zone d'environ 500 nm d'épaisseur, l'acier est fortement endommagé et écroui (grains plus petits, désordre, présence de défauts). Nous observons des fissures sans doute apparues lors de la phase de rodage, au début de l'essai, avant que le tribofilm ne se forme complètement. Nous pouvons faire un rapprochement avec les Tribologically Transformed Structure (TTS) observées en fretting [29]. Ce sont des zones en dessous du contact, où l'acier est modifié. Cependant, l'acier est ici modifié sur environ 500 nm de profondeur, alors que dans le cas des TTS en fretting c'est sur plusieurs microns. La figure II.40 présente un schéma montrant une évolution possible de la structure de l'acier au voisinage du contact. Au départ, une couche native d'oxyde de fer est présente (environ 4 nm) sur le substrat. En fin d'essai, nous retrouvons un tribofilm de 50 nm environ sur une zone d'acier perturbé d'environ 500 nm. Le passage d'un état à l'autre n'est pas encore très clair.

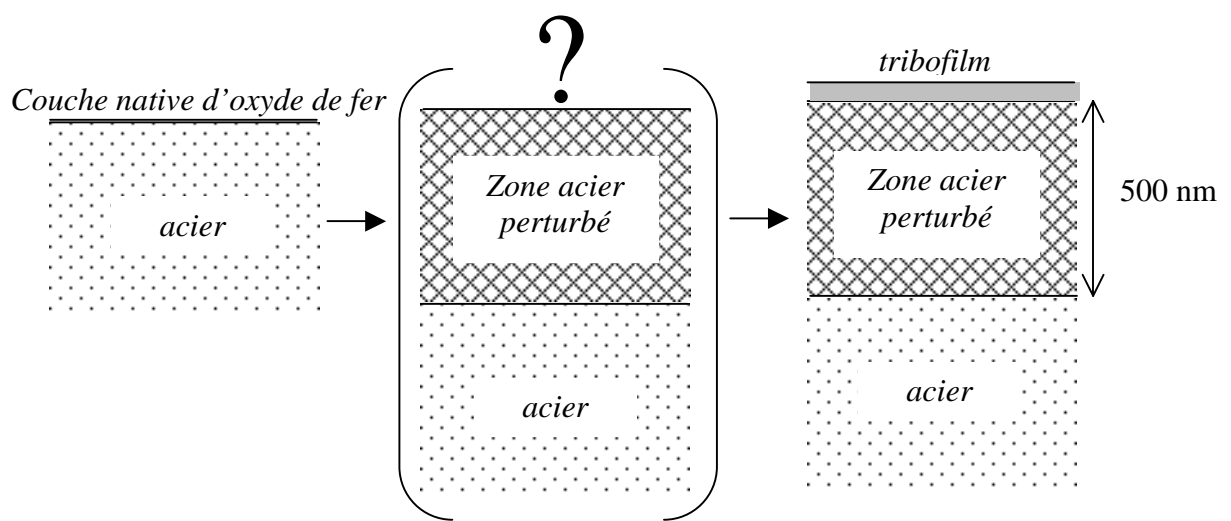


Figure II.40 : Schéma représentant l'évolution de l'acier au voisinage de la surface et du tribofilm lors d'un essai de frottement.

Il est aussi intéressant de constater que la surface du tribofilm, à l'échelle d'un îlot, est très lisse. Ceci est un peu étonnant sachant que des particules d'usure, composées de phosphates, sont habituellement récupérées après les essais de frottement, preuve de l'usure de celui-ci. Une surface beaucoup moins régulière aurait donc pu être facilement envisagée. Comment expliquer cela ? Il n'y aurait guère qu'un composé liquide dans le contact et qui se solidifierait ensuite qui pourrait donner ce genre de faciès, mais aujourd'hui, nous n'avons pas de preuve pour justifier cela...

Le schéma de la figure II.41 présente une vision schématique du tribofilm d'après les travaux exposés ici.

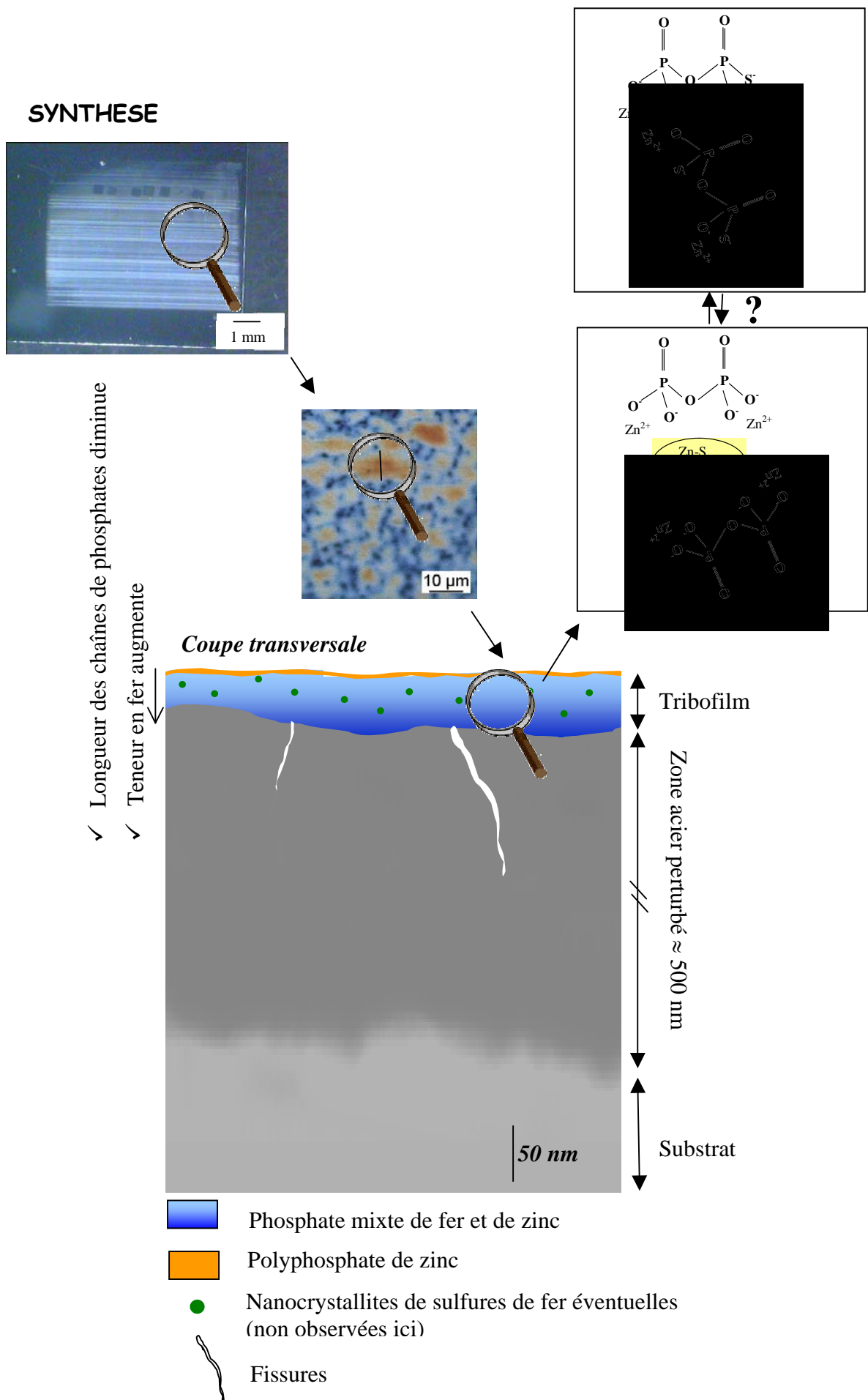


Figure II. 41 : Schéma représentant la structure et la composition chimique du tribofilm de ZDDP.

REFERENCES

- [1] Z. YIN, M. KASRAI, M. FULLER, G. M. BANCROFT, K. FYFE et K. H. TAN, *Application of soft X-Ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP Part I: the effects of physical parameters*, *Wear*, 1997, 202, 172-191.
- [2] J. AYEL, *Lubrifiants constitutions BM 5341*, Techniques de L'ingénieur, 1997.
- [3] J. M. MARTIN, *Contribution à la tribologie: étude du mécanisme d'action d'un additif antiusure en régime de lubrification limitée. Aspects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques*, Matériaux, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1978, 153 pages.
- [4] J. M. MARTIN, T. Le MOGNE, C. GROSSIORD et T. PALERMO, *Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films*, *Tribology Letters*, 1996, 2, 313-326.
- [5] H. SPIKES, *The history and mechanisms of ZDDP*, *Tribology Letters*, 2004, 17, 3, 469-489.
- [6] L. TAYLOR, A. DRATVA et H. SPIKES, *Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive*, *Tribology Transactions*, 2000, 43, 3, 469-479.
- [7] T. LUBRECHT, *An Introduction to Elastohydrodynamic Lubrication*, INSA- dept GMD, 2001-2002.
- [8] K. L. JOHNSON, *Contact Mechanics*, Cambridge University, 1985.
- [9] D. A. BRIGGS et M. P. SEAH, *Practical Surface Analysis Second Edition*, 1, WILEY, 1990.
- [10] J. C. VICKERMAN, *Surface analysis - The principal techniques*, John C. Vickerman-WILEY, Chichester, UK, 1997.
- [11] T. Le MOGNE, *Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester*, Leeds-Lyon Symposium, 1998, 75-84.
- [12] J. C. VICKERMAN et D. A. BRIGGS, *ToF-SIMS: Surface Analysis by mass spectrometry*, IMPublications, Chichester, 2001.
- [13] J. STOHR, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, 1996.
- [14] E. C. ONYIRIUKA, *Zinc phosphate glass surfaces studied by XPS*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 163, 268-273.
- [15] F. M. PIRAS, A. ROSSI et N. D. SPENCER, *Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction*, *Tribology Letters*, 2003, 15, 3, 181-191.

- [16] C. GROSSIORD, *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au Molybdène.*, Matière condensée Surfaces et Interfaces, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1998, 146 pages.
- [17] J. M. MARTIN, C. GROSSIORD, T. Le MOGNE, S. BEC et A. TONCK, *The two-layer structure of Zndtp tribofilms - Part I: AES, XPS and XANES analyses*, Tribology International, 2001, 34, 523-530.
- [18] M. I. De BARROS, J. BOUCHET, I. RAOULT, T. Le MOGNE, J. M. MARTIN, K. KASRAI et Y. YAMADA, *Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses*, Wear, 2003, 254, 863-870.
- [19] C. GROSSIORD, J. M. MARTIN, T. LE MOGNE et T. PALERMO, *UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates*, Tribology Letters, 1999, 6, 171-179.
- [20] H. TANIGAWA, T. HIROSE, M. ANDO, JITSUKAWA S., Y. KATOH et A. KAHYAMA, *Microstructural analysis of mechanically tested reduced-activation ferritic/martensitic steels*, Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311, 293-298.
- [21] J. M. CAIRNEY, P. R. MUNROE et J. H. SCHNEIBEL, *Examination of fracture surfaces using focused ion beam milling*, Scripta Materialia, 2000, 42, 473-478.
- [22] K. KURODA, M. TAKAHASHI, T. KATO, H. SAKA et S. TSUJI, *Application of focused ion beam milling to crossing-sectional TEM specimen preparation of industrial material including heterointerfaces*, Thin solids films, 1998, 319, 92-96.
- [23] S. REYNTJENS et R. PUERS, *A review of focused ion beam applications in microsystem technology*, Journal of micromechanics and microengineering, 2001, 11, 287-300.
- [24] L. A. GIANUZZI et F. A. STEVIE, *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation*, Micron, 1999, 30, 197-204.
- [25] J. M. CAIRNEY et P. R. MUNROE, *Redeposition effects in transmission electron microscope specimens of FeAl-Wc composites prepared using a focused ion beam*, Micron, 2003,
- [26] M. AKTARY, M. T. McDERMOTT et J. TORKEKELSON, *Morphological evolution of films formed from thermooxidative decomposition of ZDDP*, Wear, 2001, 247, 172-179.
- [27] M. HALLOUIS, M. BELIN et J. M. MARTIN, *The role of sulphur in ZDDP-induced reaction films formed in presence of ZDDP: Contribution of electron spectroscopic imaging technique*, Lubrification Science, 1990, 2, 4, 337-349.
- [28] M. FULLER, Z. YIN, K. KASRAI, G. M. BANCROFT, E. S. YAMAGUCHI, P. R. RYASON, P. A. WILLERMET et K. H. TAN, *Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray adsorption spectroscopy*, Tribology International, 1997, 30, 4, 305-315.

[29] E. SAUGER, S. FOUVRY, L. PONSONNET, P. KAPSA, J. M. MARTIN et L. VINCENT, *Tribologically transformed structure in fretting*, Wear, 2000, 245, 39-52.

III. MODELISATION EXPERIMENTALE DES REACTIONS TRIBOCHIMIQUES AVEC LE DITHIOPHOSPHATE DE ZINC

<u>III.1. PRINCIPE DE DURETE CHIMIQUE ET PREVISIONS DANS LE CAS DES TRIBOFILMS DE ZDDP</u>	<u>92</u>
<u>III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE : TRIBOCHIMIE SUR TRIBOFILMS DE ZDDP</u>	<u>101</u>
<u>III.3. TRIBOMETRES</u>	<u>103</u>
<u>III.4. REACTION TRIBOCHIMIQUE POUR LE COUPLE ACIER / ACIER SOUS UHV</u>	<u>106</u>
<u>III.5. REACTION TRIBOCHIMIQUE ENTRE ACIER ET TRIBOFILM DE ZDDP</u>	<u>110</u>
<u>III.6. REACTION TRIBOCHIMIQUE ENTRE LE FER METALLIQUE ET LE TRIBOFILM DE ZDDP</u>	<u>123</u>
<u>III.7. DISCUSSION</u>	<u>129</u>

L'objectif de cette partie est d'identifier les différentes réactions chimiques possibles lors d'un essai de frottement en présence d'un tribofilm de ZDDP et d'acier. Comme ces réactions sont activées par le frottement, nous parlerons de réactions tribochimiques. Nous tenterons de les justifier à l'aide du modèle de dureté chimique développé par Pearson [1] (Hard Soft Acid Base / HSAB).

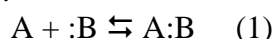
Après un rappel des principes du modèle, les prévisions de réactions chimiques dans le cas d'expériences de frottement entre de l'acier et des tribofilms de ZDDP seront développées. Nous tenterons ensuite de les vérifier à l'aide d'expériences modèles.

III.1. PRINCIPE DE DURETE CHIMIQUE ET PREVISIONS DANS LE CAS DES TRIBOFILMS DE ZDDP

III.1.1. Principe HSAB

Le Principe « Hard Soft Acide Base » (HSAB) a été publié pour la première fois en 1963 par Pearson [1].

L'idée générale est que toute liaison chimique (au sens large) entre deux espèces A et B peut être envisagée comme une interaction de type donneur-accepteur, c'est-à-dire une réaction acido-basique au sens de LEWIS (1). L'acide de Lewis est un accepteur d'électron et la base de Lewis un donneur d'électron :



Empiriquement, Pearson classe ces acides et ces bases en deux catégories : durs et mous comme le montre la figure III.1.

a. Acide

Class (a)/Hard	Class (b)/Soft
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Cs ⁺
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Sn ²⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Al ³⁺ , Se ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺	CH ₃ Hg ⁺
Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Ir ³⁺	Tl ³⁺ , Tl(CH ₃) ₃ , RH ₃
Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , VO ²⁺	RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺
UO ₂ ²⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺	I ⁻ , Br ⁻ , HO ⁺ , RO ⁻
BeMe ₂ , BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃	I ₂ , Br ₂ , INC, etc.
Al(CH ₃) ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , In(CH ₃) ₃	Trinitrobenzene, etc.
RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺	Chloranil, quinones, etc.
RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ , SO ₃	Tetracyanoethylene, etc.
I ⁷⁺ , I ⁵⁺ , Cl ⁷⁺	O, Cl, Br, I, R ₃ C
R ₃ C ⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺	M ⁰ (metal atoms)
	Bulk metals
<i>HX (hydrogen-bonding molecules)</i>	
<i>Borderline</i>	
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	
B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺	

b. Base

Hard	Soft
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻
CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P
ROH, RO ⁻ , R ₂ O	CN ⁻ , RNC, CO
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆
	H ⁻ , R ⁻
<i>Borderline</i>	
C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂	

Figure III.1 : Classification des acides (a) et des bases (b) dures et molles par Pearson selon [2].

Il formule à partir des réactions étudiées le principe suivant :

« Les acides mous préfèrent réagir avec les bases molles et les acides durs avec les bases dures »

Dans le cas d'une combinaison mou-mou, le composé obtenu est de nature covalente alors que dans le cas d'une interaction dure-dure, le composé est de nature ionique. Ceci sera détaillé un peu plus loin.

Ces notions qualitatives ont pu être quantifiées grâce à l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité [3] (density functional theory, DFT). Chaque espèce peut être ainsi caractérisée par deux paramètres principaux : son **électronégativité** χ et sa **dureté chimique** η que nous allons détailler.

En considérant les théorèmes de Hohenberg et Kohn [4], l'énergie E d'un système chimique est représentée comme une exponentielle décroissante avec le nombre d'électrons N de ce même système (cf. figure III.2). Le potentiel chimique du système E est alors défini comme :

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V(r)} \quad (2)$$

χ : électronégativité

μ : potentiel chimique

E : énergie électronique du système chimique

N : nombre d'électrons

$V(r)$: potentiel dû au noyau

Expérimentalement, il n'existe pas de valeurs continues de E en fonction de N . Mais il est pratique de considérer une variation continue différentiable car dans une molécule, chaque atome possède une population électronique qui n'est pas forcément discrète.

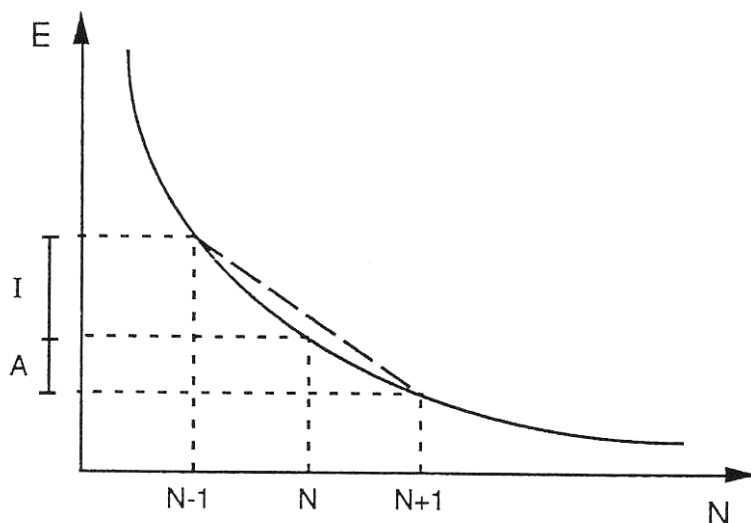
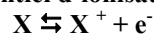
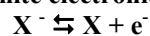


Figure III.2 : Représentation de l'énergie E d'un système chimique donné en fonction du nombre d'électrons présents N . Avec I et A représentant :

I : potentiel d'ionisation du système à savoir la variation d'enthalpie de la réaction



A : affinité électronique du système à savoir la variation d'enthalpie de la réaction



Avec la méthode des différences finies, nous pouvons estimer la pente de la courbe de la figure III.2 à N comme étant :

$$-\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \cong (I+A)/2 = \chi \quad (3)$$

Le potentiel chimique μ ou respectivement l'électronégativité χ d'un système chimique, représentent la tendance des électrons à s'échapper du système considéré.

Sur la figure III.2, nous voyons que la pente n'est pas constante mais diminue en augmentant le nombre d'électrons dans le système. Un deuxième paramètre s'avère d'une grande importance : la dérivée seconde qui sera appelée dureté absolue ou chimique par Parr et Pearson [5].

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \quad (4)$$

η : dureté chimique

E: énergie électronique du système chimique

N : nombre électrons

V(r): potentiel du au noyau

Par différence finie, elle peut être approximée à :

$$\eta \cong (I-A)/2 \quad (5)$$

La dureté chimique η d'une espèce définit la résistance du potentiel chimique du système à un changement de son nombre d'électrons. Ce qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

Par comparaison, la dureté physique (ou mécanique) est une propriété relative au mouvement ou au déplacement des noyaux du matériau considéré.

Corrélation avec la théorie des orbitales moléculaires [2]

La théorie des orbitales moléculaires (MO) est une théorie très utilisée actuellement par les chimistes pour expliquer les structures et les liaisons, les spectres UV dans le visible, la réactivité chimique et le détail des mécanismes de réactions chimiques. Un des meilleurs moyens pour combiner la DFT à la MO consiste à incorporer χ et η dans le diagramme couramment utilisé dans la théorie des orbitales moléculaires (cf. figure III.3). Les orbitales considérées sont les orbitales frontières des espèces :

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) : orbitale occupée de plus haute énergie d'une espèce

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : orbitale de plus basse énergie non occupée de cette même espèce.

Grâce au théorème de Klopman [6], il est possible de définir le potentiel d'ionisation ainsi que l'affinité électronique à partir de l'énergie de ces deux orbitales :

$$I = - E_{\text{HOMO}} \quad (6)$$

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (7)$$

La représentation schématique du diagramme moléculaire d'une espèce (figure III.3) permet donc directement une lecture de son électronégativité χ et de sa dureté η .

$$\chi = (I + A)/2 \text{ correspond à la position moyenne de l'orbitale moléculaire} \quad (8)$$

$$\eta = (I - A)/2 \text{ correspond à la moitié du gap HOMO / LUMO} \quad (9)$$

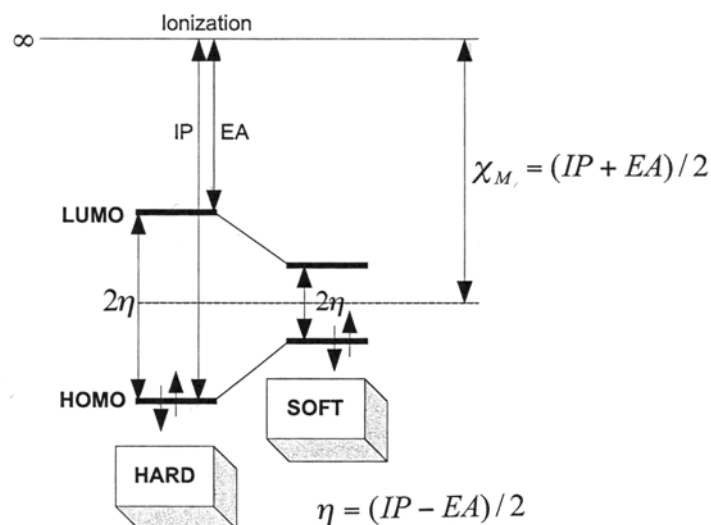


Figure III.3 : Schéma représentant la relation entre la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie des orbitales moléculaires (MO) d'après [7]. IP représente I et EA représente A.

Quand le gap HOMO / LUMO est grand, soit lorsque la dureté chimique est importante, la molécule est « dure », quand le gap est petit, la molécule est « molle ».

Lors d'une interaction acide-base, le transfert électronique s'effectue à partir d'une orbitale moléculaire du donneur vers une orbitale moléculaire vide de l'accepteur.

Soit une molécule A:B formée par la réaction (1) entre deux espèces A et B :



Au cours de la réaction, le transfert électronique s'effectue de B vers A car χ_B^0 est inférieur à χ_A^0 . Le transfert de charge aura pour conséquence une augmentation de χ_B pour une diminution de χ_A (Principe d'égalisation des électronégativités de Sanderson).

Comme première approximation [2], le nombre d'électrons ΔN transférés au cours de la réaction peut être estimé à :

$$\Delta N \approx \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)}{2(\eta_A + \eta_B)} \approx \frac{\Delta\chi}{2\sum\eta} \quad (10)$$

En fait, le transfert d'électrons est gouverné par le terme $\Delta\chi$, et le terme $\sum\eta$ représente la résistance à ce transfert.

Pour une interaction acide mou / base molle, $\Delta\chi$ est raisonnable et $\sum\eta$ est faible : le transfert d'électrons est possible, le nombre d'électrons transférés (ΔN) est d'ailleurs important car il y a une faible résistance à ce transfert. Ceci engendre une liaison entre A et B de type covalente. Le nuage électronique est facilement polarisable.

Pour une interaction acide dur / base dure, $\Sigma\eta$ est très important pour $\Delta\chi$ raisonnable (forte résistance au transfert). Le nombre d'électrons transférés (ΔN) est donc faible, les électrons restent localisés près de B engendrant une liaison entre A et B de type ionique.

Les espèces doivent donc posséder des duretés relativement voisines pour réagir et donner des composés stables. Les combinaisons dur-dur et mou-mou seront préférables aux combinaisons dur-mou car plus stables.

Finalement la différence d'électronégativité définit le caractère acide-base de la réaction, et la dureté chimique définit le caractère dur ou mou de chacune des espèces.

III.1.2 Prévisions du HSAB dans le cas des tribofilms de ZDDP

Ce concept est assez général et peut s'appliquer à toutes sortes de milieux : solides, liquides et gaz [1].

Dans le cas de la lubrification limite avec additifs, les réactions acide-base peuvent être identifiées à différents niveaux :

- interactions chimiques entre les additifs et le lubrifiant
- adsorption des additifs à la surface
- formation de tribofilm.

L'application du principe HSAB à la tribologie remonte à une dizaine d'années (vers 1995).

Kajdas [8] replace ce phénomène dans un contact lubrifié. Il y a formation d'acides en haut des aspérités et émission d'électrons au sein du lubrifiant qui peuvent réagir avec des composés du lubrifiant pour former des bases (Negative-Ion-Radical-Action Mechanism - NIRAM). Acides et bases se retrouvent alors en contact et peuvent éventuellement réagir ensemble selon le principe du HSAB. Il note aussi que pour un certain nombre de réactions tribochimiques, comme par exemple la formation d'oxyde de fer, l'énergie d'activation de la réaction tribochimique est plus faible que celle de la réaction activée uniquement thermiquement.

Mori [9] de son côté montre l'activité tribochimique des surfaces métalliques. Il montre que la nature chimique de la surface qui, selon les conditions de l'essai de frottement, peut être différente (oxyde de fer en condition de sévérité moyenne ou fer métallique en condition sévère par exemple), va fortement influencer la nature des espèces chimisorbées. Il explique d'ailleurs ces différences d'absorption par la théorie du HSAB.

Martin applique ce principe à la formation des tribofilms de ZDDP [10], de MoDTC (dithiocarbamate de molybdène), de mélange ZDDP / MoDTC et de détergents surbasés de carbonates de calcium [11]. Le lieu de la réaction chimique considérée est directement la zone de contact, où règnent des conditions extrêmes de confinement (pression et taux de cisaillement). La quantité de matière sollicitée est d'ailleurs faible, souvent de l'ordre de quelques femtogrammes. Lors de l'essai de frottement, les nuages électroniques des différents antagonistes sont mis en interaction et sont donc amenés à réagir entre eux. L'utilisation du principe HSAB paraît alors intéressante.

Différents phénomènes semblent être à l'origine de ces réactions chimiques :

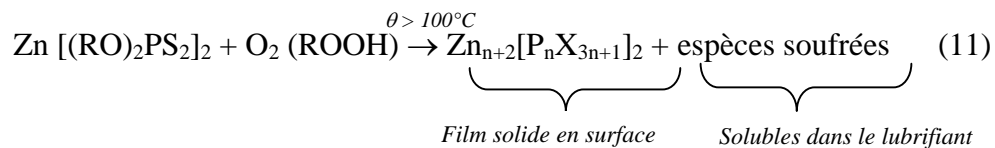
- l'effet des conditions du contact mécanique (charge, température), ce qui résulte dans la mise en interactions plus ou moins forte des nuages électroniques des deux antagonistes.
- l'effet des changements sur les surfaces frottées : émission d'électrons, apparition de défauts, création de surfaces neuves....

Cas des tribofilms de ZDDP

Prenons le cas du dithiophosphate de zinc (ZDDP) qui nous intéresse dans ce travail. Martin [10, 11] a appliqué le principe du HSAB pour expliquer la formation du tribofilm de ZDDP. Les deux principales réactions chimiques prévues par ce modèle sont la digestion des oxydes de fer natifs présents sur une pièce métallique par un verre de phosphate (tribofilm de ZDDP) et la formation de sulfures métalliques au sein du film. Voici le détail du scénario de réactions proposé par Martin [10, 11].

Dans des conditions de sévérité moyenne et à des températures avoisinant les 100°C, la formation d'un film tribochimique à partir d'un lubrifiant contenant du ZDDP peut se dérouler de la façon suivante :

La molécule de ZDDP présente dans le lubrifiant peut se décomposer de manière thermo-oxidative (cf. §I.2.1), en particulier pour des températures supérieures à 100°C [12, 13], selon la réaction globale simplifiée suivante :



Dans cette réaction X représente principalement l'atome d'oxygène sachant que du soufre peut toujours subsister.

Un film « thermique » (cf. II.) peut ainsi être formé sur la surface métallique et des espèces sulfurées se retrouvent dans le lubrifiant. Le film thermique, composé de (thio)phosphate de zinc, est adsorbé sur la couche d'oxyde de fer native présente naturellement sur la surface métallique.

Pendant le processus d'usure, ce film thermique peut être endommagé et, à cause de la présence d'oxygène dissout dans le lubrifiant, il peut y avoir émission de nouvelles particules d'usure recouvertes d'oxydes de fer. En résumant, le film thermique de (thio)phosphate de zinc est donc en contact avec de l'oxyde de fer.

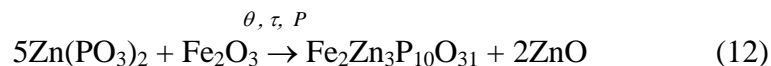
Que peut donc prédire le principe du HSAB avec ce système chimique?

Différentes espèces sont présentes dans ce système. Pour les acides, il y a du Fe^{3+} (dans l'oxyde de fer), du Zn^{2+} (dans le phosphate de zinc) et du fer métal $\text{Fe}^{(0)}$ en dessous de la couche d'oxyde de fer.

Pour les bases, du phosphate PO_4^{3-} dans le film thermique et des ions sulfures du type S^{2-} sont présents dans le lubrifiant.

Selon le principe du HSAB, les bases dures préféreront réagir avec les acides durs, et les bases molles avec les acides mous.

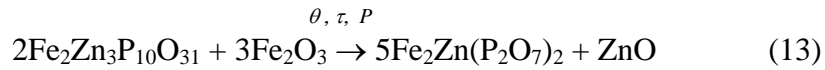
Fe^{3+} étant le plus dur des acides présents et PO_4^{3-} étant la base la plus dure, le phosphate de zinc va préférer réagir avec l'oxyde de fer pour donner un phosphate mixte de fer et de zinc, selon la relation suivante (en supposant $\text{X}=\text{O}$ en (11)) :



Dans cette relation, n est grand devant 1 donc la formule du phosphate peut être approximée par la formule suivante $\text{Zn}_n[\text{P}_n\text{X}_{3n}]_2$.

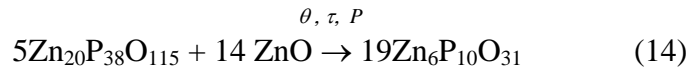
Les particules d'usure recouvertes d'oxyde de fer étant connues pour être abrasives, cette réaction peut expliquer le caractère anti-usure du film ainsi formé.

Cette réaction peut continuer et le phosphate mixte de fer et de zinc peut continuer à réagir encore avec l'oxyde de fer, par exemple :



Pendant cette réaction la longueur des chaînes de phosphate diminue car l'échange entre Zn^{2+} et Fe^{3+} nécessite des électrons en plus qui sont obtenus en diminuant la longueur des chaînes du phosphate.

Une autre possibilité est l'intégration du ZnO formé en excès dans le phosphate de zinc initial :



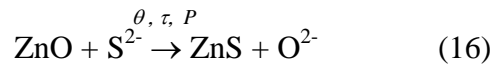
En condition plus sévère le phosphate formé tendrait vers un orthophosphate de fer car il y aurait plus de particules d'oxyde de fer. Voici la réaction globale que traduit ce phénomène :



Les réactions précédentes faisaient intervenir les espèces les plus dures. Mais les acides plus mous présents ($\text{Fe}^{(0)}/\text{Zn}^{2+}$) pourraient aussi réagir avec les bases plus molles (S^{2-}).

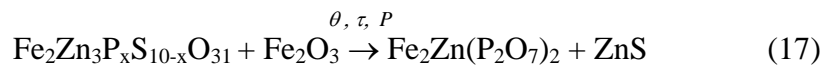
Ainsi, suivant les conditions de frottement, ce ne sont pas les mêmes espèces qui sont présentes, ce qui conditionne la nature des réactions chimiques.

Dans des conditions de sévérité moyenne, du ZnO est produit en excès et peut réagir avec S^{2-} (cf relation 13) :

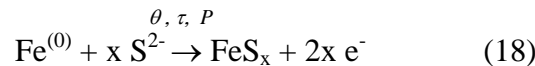


Cette réaction (16) permet aussi la réactivation de la réaction (11).

De plus, si le tribofilm contient aussi du soufre (thiophosphate de fer et de zinc), la réaction du polythiophosphate avec l'oxyde de fer peut entraîner la formation de ZnS, par exemple :



Dans des conditions d'usure encore plus sévères, du fer métallique peut directement être en contact avec les sulfures (deux espèces molles) sans être oxydé par l'oxygène présent dans le lubrifiant :



Du sulfure de fer peut ainsi être formé.

Dans notre cas, les réactions chimiques se produisent dans le contact, pendant l'essai de frottement. Cependant, certaines de ces réactions comme la (12) par exemple, sont possibles dans des conditions statiques, si le mélange est chauffé à plusieurs centaines de degrés.

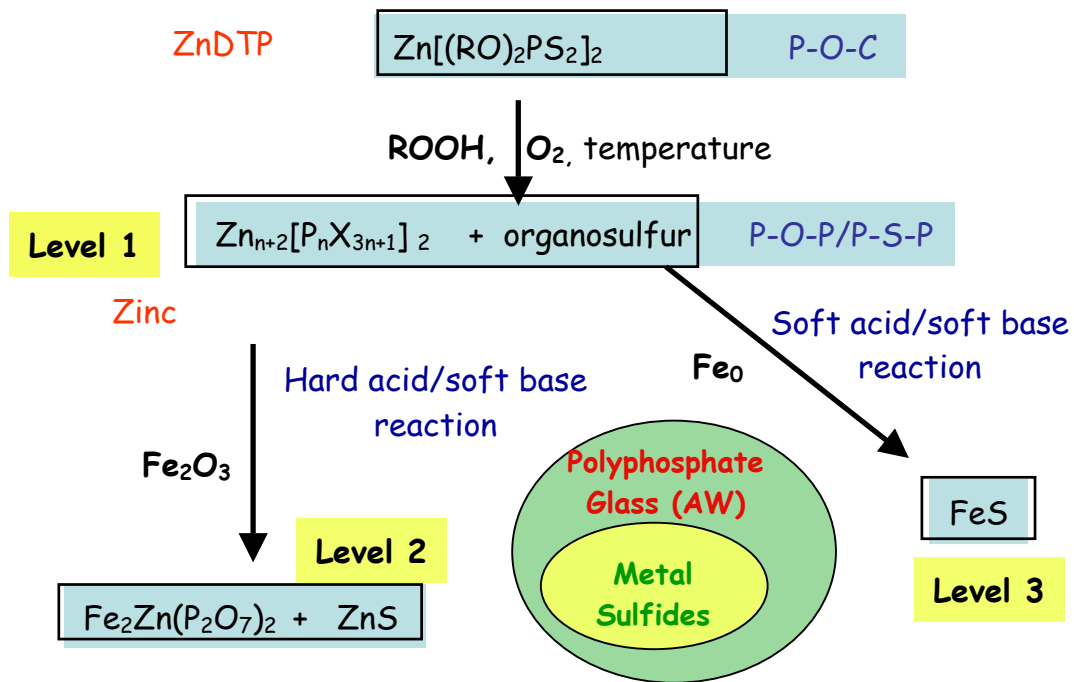


Figure III.4 : Schéma d'après [14] synthétisant les réactions chimiques envisagées avec le modèle HSAB dans le cas du frottement en lubrification limite du ZDDP sur de l'acier.

Le modèle HSAB est donc un outil pour prédire des réactions tribochimiques. Les deux principales réactions étudiées ici dans le cas de tribofilms de ZDDP sont la « digestion » de l'oxyde de fer par le verre de phosphate (réaction (13)) et la formation de sulfure de fer en présence de fer métallique (réaction (18)). Ceci est résumé dans la figure III.4. Des analyses *ex-situ* ont déjà donné des éléments de réponse en identifiant les espèces présentes dans le film (absence d'oxyde de fer à l'interface tribofilm / substrat, présence de sulfures de fer et zinc au sein du tribofilm) sans qu'il n'y ait pour autant de preuves directes identifiant la réaction chimique.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en place une démarche expérimentale permettant de reproduire *in situ* ces processus tribochimiques.

III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE : tribochimie sur tribofilms de ZDDP

La première étape est la fabrication des tribofilms. Une taille macroscopique est nécessaire, afin de pratiquer des analyses et des essais de frottement a posteriori. Les films ont donc été réalisés à l'aide du tribomètre Cameron-Plint en configuration cylindre-plan (décrit en section §II.3.1.). Nous appellerons les films tribochimiques obtenus avec ce tribomètre, des tribofilms de ZDDP.

L'étape suivante consiste à réaliser des essais de frottement sur ces tribofilms de ZDDP préformés, dans la même direction de glissement que l'essai Cameron-Plint et sous ultravide (UHV). Les expériences ont été faites sous UHV, de manière à simuler le contact lubrifié instantané, hypothèse qui a été faite dans la thèse de Grossiord [15] et dont voici les principales lignes :

« En frottement lubrifié, les molécules du milieu environnant (huile) s'adsorbent sur les surfaces et alimentent la zone de contact à la sortie du frottement. Même si une des surfaces frottantes n'est jamais en contact direct avec l'environnement, elle glisse sur la trace en vis-à-vis, qui elle, est réalimentée au fur et à mesure. Sous vide ce phénomène de régénération des traces d'usure n'a pas lieu.

Il peut alors paraître inadapté de modéliser les frottements dans un moteur, en présence d'un lubrifiant, par du frottement sous vide. En fait, on suppose qu'en régime de lubrification limite, les surfaces en vis-à-vis sont si proches l'une de l'autre qu'aucune molécule environnante ne peut entrer dans la zone de contact. Alors, les conditions du contact glissant lubrifié, prises à un instant donné, sont similaires aux conditions de contact sous vide. On simule alors le contact lubrifié « instantané » par un contact sous vide. L'avantage de travailler sous vide est que les surfaces des échantillons restent stables dans le temps, dans un environnement maîtrisé. Alors, l'analyse des surfaces n'est pas limitée par le temps et permet de remonter à la situation réelle dans le contact. »

La réalisation d'essai de frottement sous vide va permettre d'étudier des réactions tribochimiques entre deux espèces chimiques en maîtrisant l'environnement.

Des analyses in situ sur les pions et plans ont ensuite été pratiquées afin d'étudier la nature des films de transfert.

Cette démarche est synthétisée sur le schéma III.5.

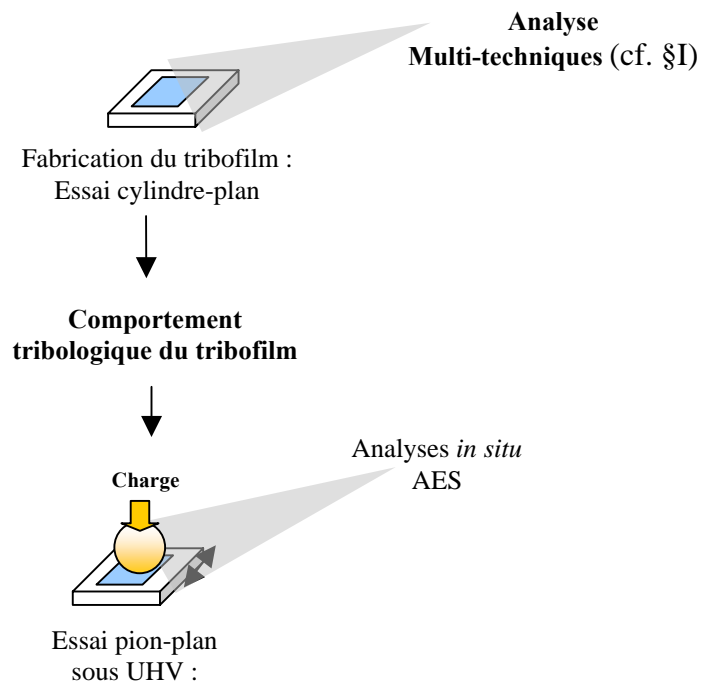


Figure III.5 : Schéma de la démarche expérimentale de la partie III.

En confrontant les résultats des tests tribologiques et les résultats des analyses, nous allons tenter d'identifier la nature des réactions tribochimiques.

Nous essayerons ensuite de justifier ces réactions chimiques induites par le frottement par la théorie du HSAB.

III.3. TRIBOMETRES

Le tribofilm de ZDDP est testé en frottement sous ultravide avec le tribomètre analytique sous ultravide développé au laboratoire. Voici les détails techniques concernant ce tribomètre.

Tribomètre UHV

La principale caractéristique du dispositif est qu'il associe un tribomètre pion / plan à une série d'outils pour l'analyse *in situ* [16] (cf. figure III.6).

Le plan est fixé au bout d'une canne verticale et le pion, au bout d'une canne horizontale. L'installation des échantillons se fait entièrement sous vide grâce à un système de transfert qui permet de fixer les porte-échantillons sur les extrémités des cannes. Des manipulateurs XYZ permettent le déplacement des échantillons dans les trois directions de l'espace et la rotation autour de l'axe des cannes.

Ce tribomètre [16] a une géométrie de contact pion / plan et un mouvement rectiligne alternatif. Sur le tableau suivant III.1, les différentes conditions de fonctionnement possibles sont détaillées.

Charge	0,5 → 5 N
Environnement	Ultravide (10^{-9} hPa) pression partielle de gaz (10^{-2} hPa)
Température	-150 → 550°C
vitesse	0,01 → 3 mm/s
Amplitude	0,5 → 4 mm
Dimensions - du plan - du pion	10 x 8 x 2 mm Ø= 8 ou 16 mm

Tableau III.1 : Conditions de fonctionnement possibles avec le tribomètre pion / plan UHV.

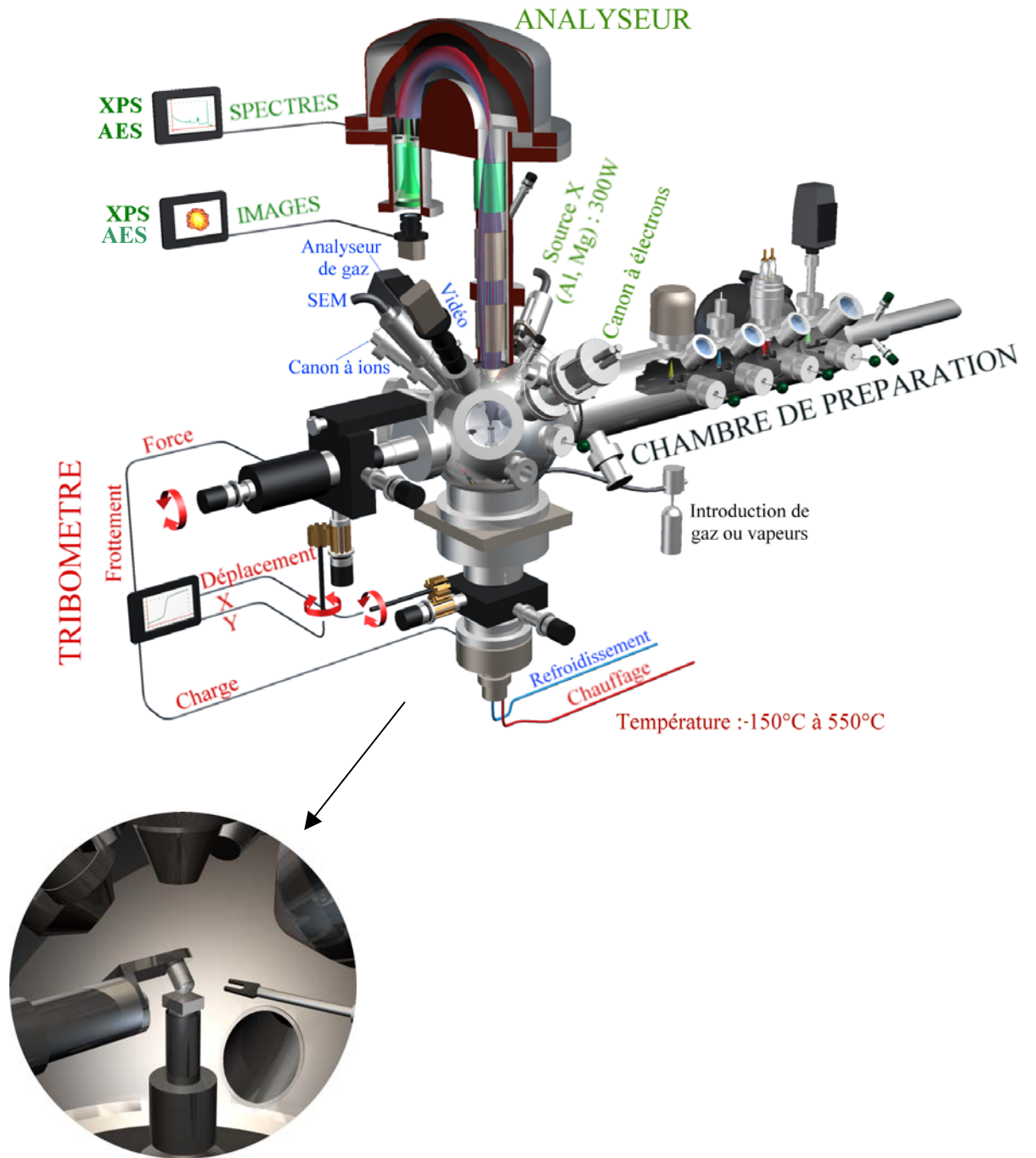


Figure III.6 : Schéma du tribomètre ultravide et du contact.

Le pion est en acier 100Cr6 et le plan est un échantillon provenant d'un test réalisé sur la Cameron-Plint (acier 100Cr6 recouvert par un tribofilm de ZDDP préformé). Le tableau III.2 représente les conditions choisies pour nos essais.

Charge	1 et 2 N
Environnement	Ultravide (10^{-9} hPa)
Température	Ambiante
vitesse	0,5 mm/s
Amplitude	2 mm
Dimensions	
- du plan	10 x 8 x 2 mm
- du pion	Ø= 16 mm

Tableau III.2 : Conditions de fonctionnement choisies sur le tribomètre pion / plan UHV.

Pour les géométries et conditions choisies, les pressions maximales de Hertz équivalentes varient entre 0,34 et 0,43 GPa (P_{max} Hertz) et les rayons Hertzien des traces font respectivement 37 et 47 μ m.

Les essais sous UHV ont été réalisés dans la mesure du possible, dans des conditions similaires à ceux sous air pour pouvoir être comparables.

Pendant l'essai, les forces tangentielle et normale sont mesurées en fonction de la position et du nombre de cycle, à l'aide de capteurs fonctionnant entre 0,1 et 5 N. On mesure 256 points par cycle. Les coefficients de frottement « instantanés » et « moyens » sont ensuite calculés. Le coefficient moyen étant la moyenne des coefficients instantanés sur un cycle.

III.4. REACTION TRIBOCHIMIQUE POUR LE COUPLE ACIER / ACIER SOUS UHV

Avant de frotter un pion sur un tribofilm de ZDDP, il est important de connaître le comportement référence de l'acier contre acier, et donc de la couche native d'oxyde de fer présente sur le pion contre la couche native d'oxyde de fer présente sur le plan. Ceci, sous ultravide.

III.4.1. Nature de la couche d'oxyde

La nature et l'épaisseur de la couche native d'oxyde de fer sur le substrat en 100Cr6 peuvent être étudiées par XPS.

En faisant l'hypothèse que la couche d'oxyde est homogène sur un substrat lisse, nous pouvons ainsi estimer, à partir du rapport des aires des pics de Fe(0) (X⁰) et Fe(III) (X¹), l'épaisseur de cette couche d'oxyde. L'équation reportée sur la figure III.7 a été utilisée, en prenant $\frac{I_{X^1}^\infty}{I_{X^0}^\infty} = 0,6$ (comme Boehm [17]), $\theta = 90^\circ$ et le libre parcours moyen λ a été évalué à

2,53 nm dans l'hématite pour une énergie cinétique de 710 eV. Ceci a été obtenu en prenant une densité de l'hématite (Fe₂O₃) d'environ 5,26 (www.lasurface.com) et en utilisant l'équation Seah et Dench [17] pour les composés inorganiques. Finalement nous trouvons une épaisseur de la couche native d'oxyde de fer d'environ 3,7 nm. Dans la réalité, l'échantillon n'est pas lisse car il a une rugosité Ra de l'ordre de 25 nm, ce qui fausse un peu le calcul.

Dans la suite de ce travail, nous considérerons que la couche native d'oxyde de fer mesure environ 4 nm.

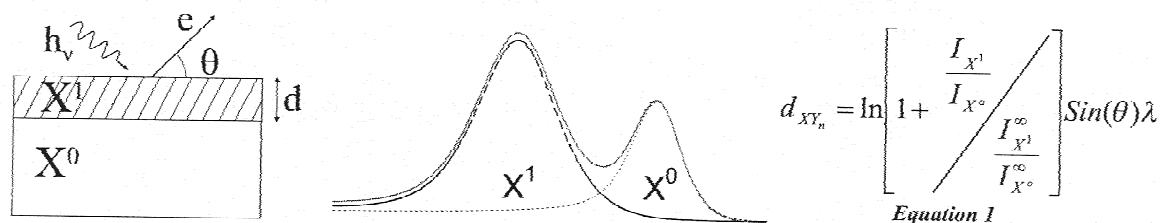


Figure III.7 : Calcul de l'épaisseur d'une couche d'épaisseur d par XPS d'après [17]. θ est l'angle de détection des électrons, λ est le libre parcours moyen des électrons d'énergie E_x dans la couche d'épaisseur d, I^∞ correspond à l'intensité obtenue pour une couche d'épaisseur importante (grande devant λ).

Nous notons la présence de Fe(0) à 706,9 eV, Fe(II) à 708,9 eV, et Fe(III) à 710,2 eV (cf. Figure III.8). Il y a aussi des hydroxydes en extrême surface (FeOOH) à 711,9 eV. Le pic d'oxygène présente trois composantes : l'oxyde de fer à 530 eV, l'hydroxyde de fer à 531,8 eV et l'eau adsorbé à 533,1 eV. La déconvolution des pics O_{1s} et Fe_{2p_{3/2}} est reportée dans la figure III.8 et proche de celle de Piras [18]. Par la suite, nous considérerons cette couche principalement composée d'hématite (Fe₂O₃ et donc de Fe(III)), même si de la magnétite (Fe₃O₄ avec Fe(II) et Fe(III)) est envisageable mais en plus faible quantité. D'ailleurs dans la littérature, la couche native d'oxyde de fer d'un acier est présentée comme étant majoritairement formée d'hématite à température ambiante, la magnétite apparaissant à plus hautes températures (environ 300°C) [19, 20].

Elements	Energie liaison (eV)	Largeur à mi hauteur (eV)	L/G%	Aire pic (CPS)	% atomique	liaisons
O1s	530,0	1,8	60	3806,01	34,25	Fe-O
O1s	531,5	1,8	60	3879,55	34,92	Fe-O-H
O1s	533,0	1,8	60	1241,46	11,18	H ₂ O
Fe _{2p3/2}	706,9	1,58	60	2063,21	5,12	Fe(0)
Fe _{2p3/2}	708,9	3,2	60	1219,79	3,03	Fe(II)
Fe _{2p3/2}	710,2	3,2	60	3223,36	8,01	Fe(III)
Fe _{2p3/2}	711,9	3,80	60	1407,16	3,50	FeOOH

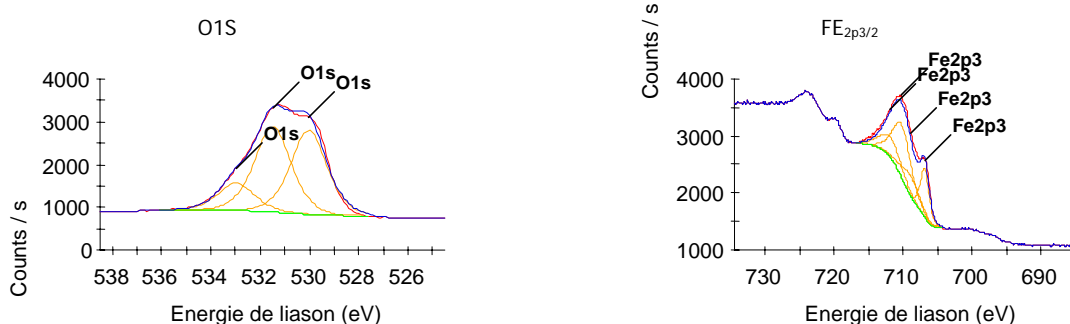


Figure III.8 : Déconvolution et caractéristiques des pics XPS O1s et Fe_{2p3/2}.obtenus sur de l'acier 100Cr6 (Energie de liaison, largeur à mi hauteur, Lorentzienne/gaussienne, aire pic, %atomique et nature de la liaison chimique).

III.4.2. Résultats de frottement

Des essais de frottement oxyde contre oxyde sous vide ont déjà été réalisés dans le laboratoire [15, 21, 22] dans des conditions de fonctionnement légèrement différentes des nôtres. Ils ont permis d'identifier le comportement tribologique de l'oxyde de fer natif sous ultravide. Nous avons refait ces essais sous ultravide dans les conditions choisies dans ce travail, soit à 2 N, avec un rayon de courbure du pion de 8 mm (P_{\max} Hertz = 0,43 GPa), une longueur de débattement de 2 mm et une vitesse moyenne de 0,5 mm/s. Les résultats en frottement sont résumés dans la Figure III.9 et confirment les travaux précédents.

Après une courte période où la valeur du coefficient de frottement est autour de 0,2, celui-ci monte ensuite et se stabilise à une valeur d'environ 1,3. Au bout d'une vingtaine de cycles, l'essai est arrêté pour observer les traces d'usure sur le pion et sur le plan. Avec nos moyens d'observation (ici image *in situ* en électrons secondaires (SEM)) les traces d'usure ne sont pas visibles sur les deux pièces, ce qui est très surprenant.

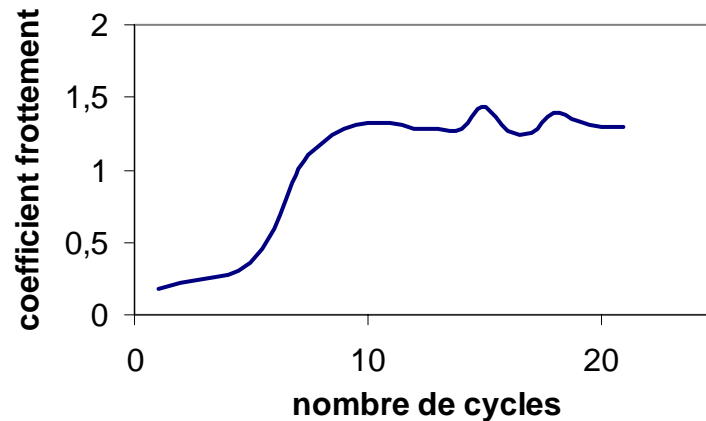


Figure III.9 : Essai de frottement sous ultravide avec pion et plan en 100Cr6 dans les conditions suivantes : charge de 2 N, rayon de courbure du pion 8 mm, 0,5 mm/s et une longueur de débattement 2 mm ($P_{\max \text{ Hertz}} = 0,43 \text{ GPa}$).

Lors de travaux précédents, le même comportement a été observé et certaines explications, que nous allons détailler, ont pu être apportées.

La Figure III.10 présente des essais de frottement sous vide dans trois conditions différentes. Le premier, noté a), a été réalisé en présence de la couche de carbone de contamination qu'il y a naturellement sur les échantillons. Le deuxième, noté b), a été réalisé en enlevant cette couche grâce à l'utilisation d'un canon à ions. Le dernier, noté c), a été réalisé en enlevant cette couche de carbone de contamination ainsi que la couche d'oxyde de fer natif avec le canon à ions.

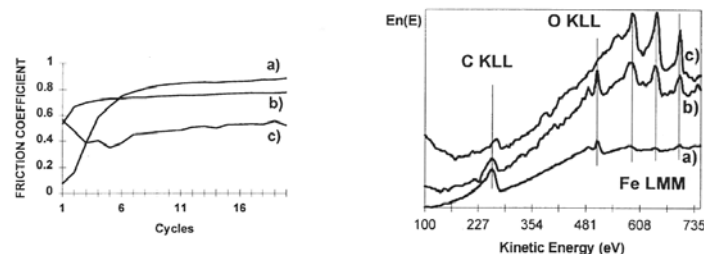


Figure III.10 : Propriétés en frottement sous vide [22] des films d'oxyde natif d'acier 100Cr6 et spectre AES du pion avant frottement. Conditions de fonctionnement : charge 2 N, rayon de courbure du pion 4 mm, vitesse 0,5 mm/s, longueur de débattement 3 mm, $P = 10^{-10} \text{ hPa}$:

- a) surface contaminée par l'air,
- b) après 1min d'abrasion ionique (Ar^+ , 5 keV),
- c) après 20 min d'abrasion ionique (Ar^+ , 5 keV).

En comparant les courbes de frottement a) et b) de la Figure III.10, nous voyons que la zone transitoire du début de la courbe a), où le coefficient de frottement est relativement bas, n'est pas présente sur la courbe b). Ceci correspond à l'enlèvement mécanique de la couche de carbone de contamination, comme le confirment les analyses AES de la Figure III.11. Il n'y a plus de carbone dans la trace d'usure du plan comme du pion après frottement. De plus, l'usure des deux pièces est pratiquement inexistante (image AFM).

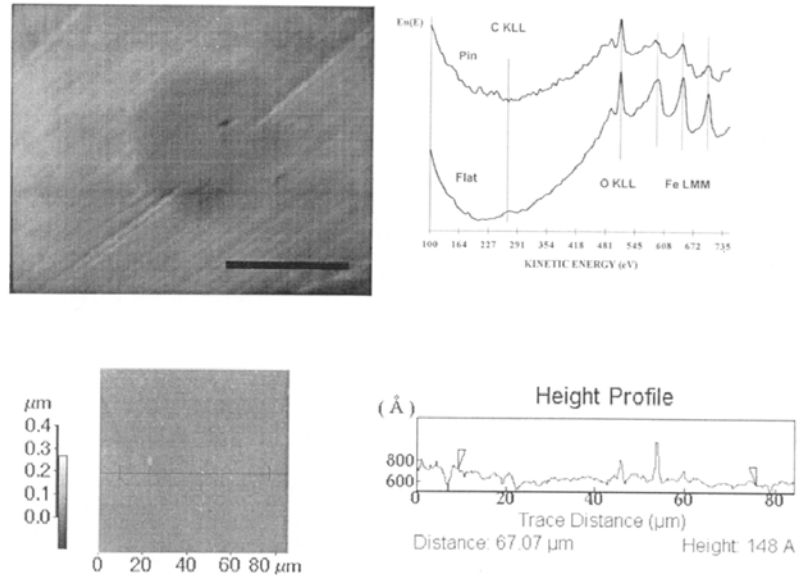


Figure III.11 : Image SEM in situ de la trace d'usure sur le pion et ex-situ AFM sur le plan à la fin du test de frottement sous vide [22] de la figure III.10 (avec contamination carbone). Analyses AES dans les traces d'usures du plan et du pion.

Dans le cas de l'expérience c) de la Figure III.10, où l'oxyde de fer natif initialement présent sur le pion a été enlevé par abrasion ionique, le coefficient de frottement du contact oxyde de fer / fer métallique est plus faible que dans le cas oxyde de fer / oxyde de fer, mais l'usure est plus importante.

Si nous introduisons une pression partielle d'oxygène significative dans l'enceinte lors d'une expérience oxyde de fer / oxyde de fer, le coefficient de frottement est plus bas que sous ultravide et l'usure devient très importante avec émission de particules d'usure [22]. Ce dernier cas est assez similaire à ce qu'il se passe en contact oxyde de fer / oxyde de fer à l'air ambiant.

Le comportement tribologique du contact acier / acier (oxyde de fer / oxyde de fer) est caractérisé par un frottement relativement élevé (proche de 1) et, de façon surprenante, par une usure très faible, ce qui contraste avec son comportement à l'air. Ces résultats sont étonnants et difficiles à expliquer : comment une couche de quelques nanomètres peut supporter un tel cisaillement sans se casser ? La question est difficile à résoudre et ne fera pas l'objet de ce travail.

Pour notre travail, il est important d'avoir identifié ce comportement sous vide. Il va nous servir de référence en vue d'une comparaison ultérieure avec le cas du frottement d'oxyde de fer natif sur tribofilm préformé.

III.5. REACTION TRIBOCHIMIQUE ENTRE ACIER ET TRIBOFILM DE ZDDP

III.5.1. Résultats préliminaires

Les pics O_{KLL} de l'oxygène en AES, et plus précisément le pic le plus intense vers 508 eV, présentent une propriété intéressante : selon la nature de l'environnement chimique de l'oxygène, la position du pic diffère (déplacement chimique). Quand l'oxygène est sous forme d'oxyde métallique, le pic est pointé à 512 eV et sous forme de phosphate à 508 eV (cf. Figure III.12 et [23]). Il est donc facile, dans le cas des tribofilms de ZDDP, de différencier l'oxygène présent dans le tribofilm (phosphate) de celui présent dans la couche native d'oxyde de fer (oxyde). Ceci peut se rapprocher de la différenciation des mêmes espèces en XPS. Les deux spectres présentés dans la Figure III.12 ont été réalisés, sur un tribofilm obtenu avec la machine Cameron-Plint (phosphate) et sur un pion avant frottement (oxyde de fer).

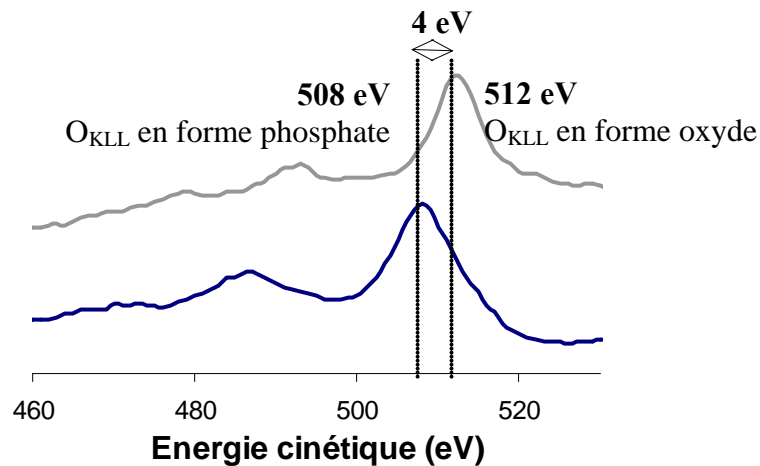


Figure III.12 : Déplacement chimique du pic O_{KLL} de l'oxygène en AES en fonction de l'environnement chimique (phosphate et oxyde).

Dans les expériences qui suivent, le pion est recouvert de la couche native d'oxyde de fer comme le montre le spectre Auger avant frottement de la Figure III.13.

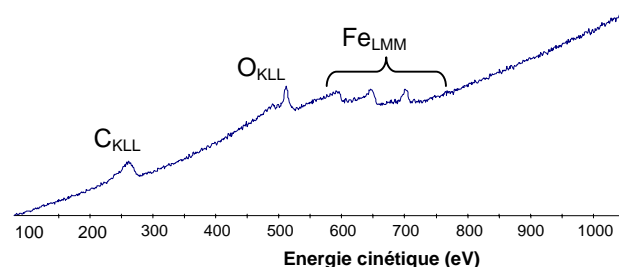


Figure III.13 : Analyse AES du pion avant frottement : présence de la couche native d'oxyde de fer et d'une légère contamination au carbone (zone analysée $750 \times 750 \mu\text{m}^2$).

III.5.2. Tribofilms de ZDDP étudiés

Les tribofilms de ZDDP préformés générés à la Cameron-Plint dans les conditions décrites dans le tableau II.4 présentent des hétérogénéités macroscopiques. Visuellement, nous observons sur les photos optiques de la Figure III.14 réalisées sur deux d'entre eux qui seront utilisés ultérieurement pour les essais de frottement de ce paragraphe, qu'ils n'ont pas tout à fait le même aspect. Des rayures sont présentes et la couleur des tribofilms n'est pas partout uniforme, preuve d'une certaine hétérogénéité dans leur épaisseur.

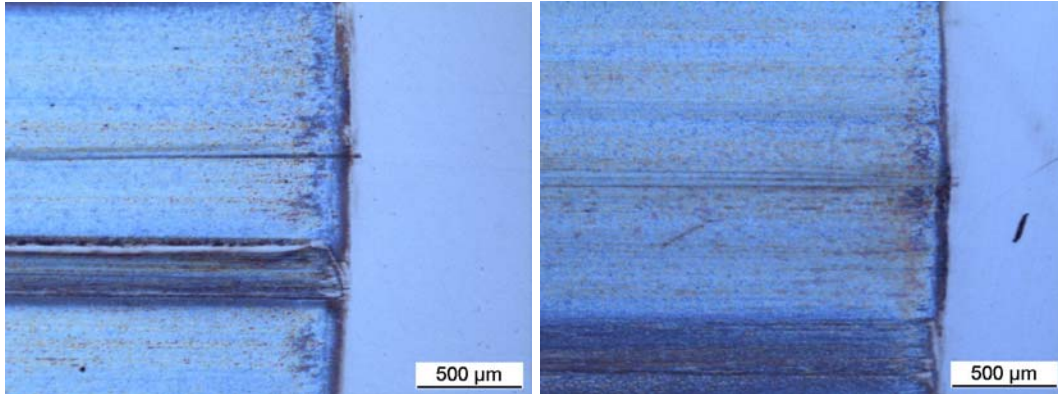


Figure III.14 : Photos optiques de deux tribofilms de ZDDP fabriqués dans les mêmes conditions sur le tribomètre Cameron-Plint.

Afin de vérifier la répétabilité des mesures lors d'un essai Cameron-Plint, nous avons réalisé plusieurs essais de frottement dans exactement les mêmes conditions et avec le même lubrifiant (PAO et 3% de ZDDP 2-ethylhexyl). Les résultats sont reportés sur la Figure III.15. Sur tous les essais réalisés, nous avons effectué la moyenne des coefficients de frottement moyen en régime établi (sur les 500 dernières secondes); elle est de 0.11 avec un écart type de 0.01.

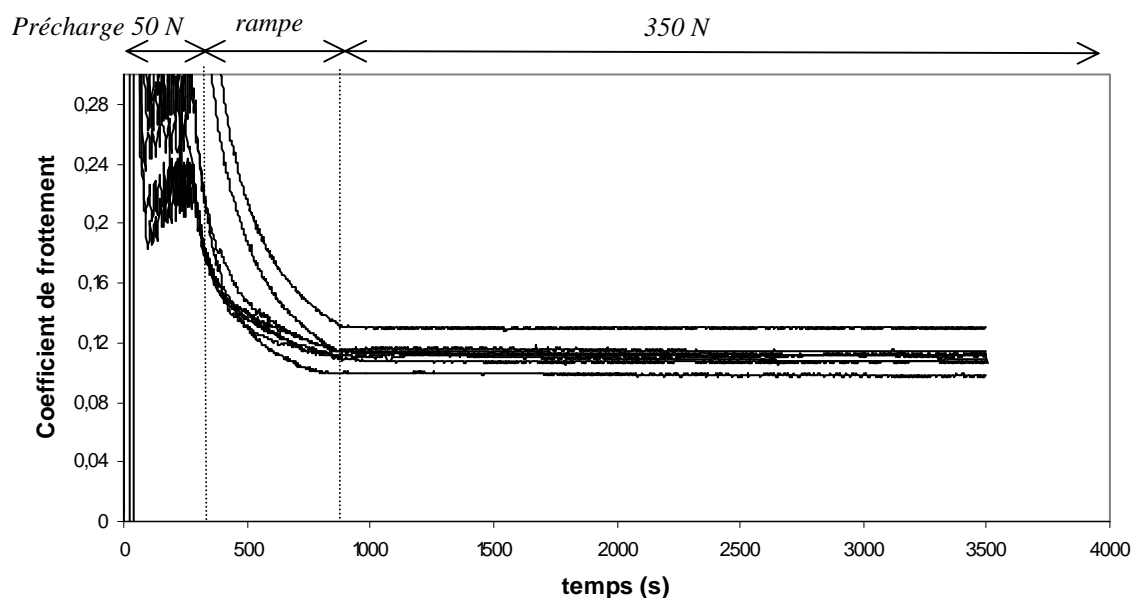


Figure III.15 : Résultats en frottement d'essais réalisés en configuration cylindre-plan avec un lubrifiant de PAO6 avec 3% en masse de ZDDP 2-ethylhexyl (charge 50 N-350 N, fréquence 7 Hertz, débattement 7 mm, $R_{\text{cylindre}} = 6 \text{ mm}$, $L_{\text{cylindre}} = 6 \text{ mm}$).

La Figure III.16 présente quatre essais de frottement réalisés sur deux tribofilms de ZDDP dans exactement les mêmes conditions (charge 2 N, rayon de courbure du pion 8 mm, vitesse 0,5 mm/s, débattement de 2 mm, soit $P_{\max \text{ Hertz}} = 0,43 \text{ GPa}$). Les essais a) et c) ont été réalisés sur un même tribofilm, alors que les essais b) et d) ont été réalisés sur un autre. Les résultats en frottement présentent dans chaque cas deux zones : les premiers cycles, où le coefficient de frottement est autour de 0,2 et la fin des essais où le coefficient est plus élevé (autour de 0,5). Le passage d'une zone à l'autre correspond à la destruction du tribofilm. Le nombre de cycles nécessaire pour atteindre cette zone représente la « durée de vie » du tribofilm en l'absence de réalimentation par le lubrifiant, qui varie de manière significative d'un essai à l'autre. Il y a une dispersion microscopique de l'épaisseur du film puisque d'un essai à l'autre (les essais sont en général espacés de 500 μm), il n'a pas la même durée de vie, et donc sans doute, il n'a pas la même épaisseur.

De plus, il est intéressant de noter que le positionnement du pion sur le plan est un peu délicat. Il n'y a pas beaucoup de visibilité dans la zone de contact sphère/plan, il est difficile de choisir précisément la zone où va être effectué l'essai de frottement.

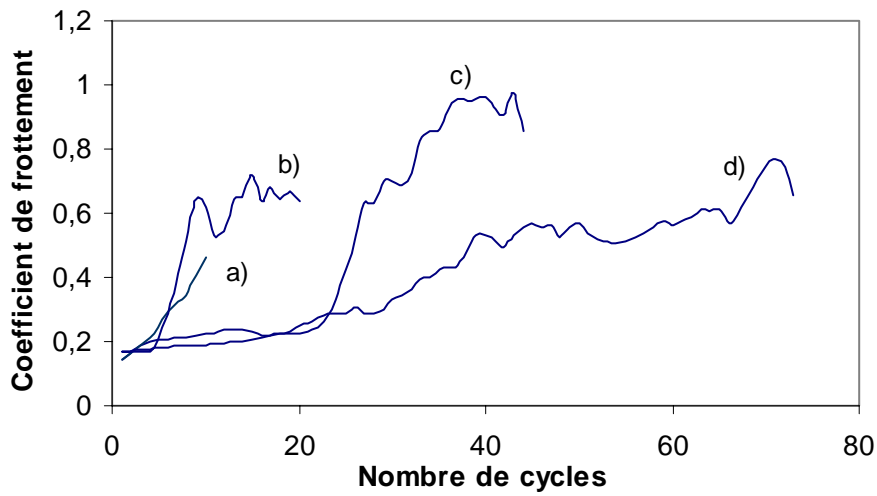


Figure III.16 : Frottement sous UHV avec un pion oxydé sur tribofilm dans les conditions suivantes : charge 2 N, rayon de courbure du pion 8 mm, vitesse 0,5 mm/s, longueur de débattement 2 mm (P_{max} Hertz = 0,43 GPa). Les essais a) et c) ont été réalisés sur le même tribofilm et les essais b) et d) sur un tribofilm différent.

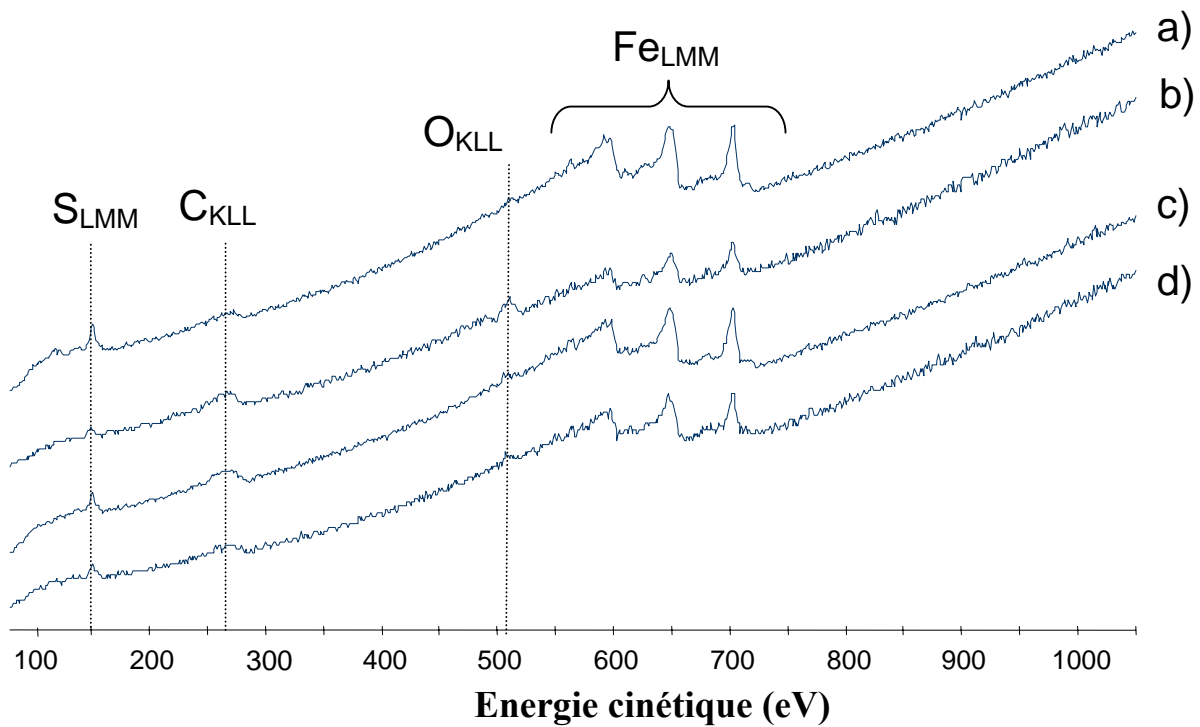


Figure III.17 : Analyses AES dans les traces d'usure sur le pion à l'issue des différents essais de frottement de la figure III.16 : présence de fer et de soufre sur tous les spectres et absence d'oxygène dans tous les cas.

Le tableau III.3 résume tous les types d'expériences réalisés dans cette étude. Seule la charge appliquée et la nature chimique du pion varient. Le reste des paramètres ne varie pas d'une expérience à l'autre (vitesse de 0,5 mm/s, longueur de débattement de 2 mm, un rayon de courbure du pion de 8 mm, le tout sous ultravide).

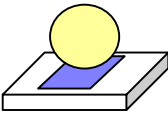
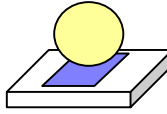
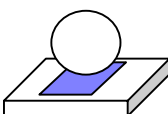
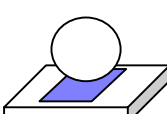
	1 N: $P_{\max \text{ Hertz}} = 0,34\text{GPa}$ et $2a = 75 \mu\text{m}$	2 N: $P_{\max \text{ Hertz}} = 0,43\text{GPa}$ et $2a = 94 \mu\text{m}$
PION OXYDE	 <p>Expérience 2 : Pion oxydé sur tribofilm</p>	 <p>Expérience 1 : Pion oxydé sur tribofilm</p>
PION SANS OXYDE	 <p>Expérience 3 : Pion sans oxyde sur tribofilm</p>	 <p>Expérience 4 : Pion sans oxyde sur tribofilm</p>

Tableau III.3 : Tableau résumant les différents types d'expériences réalisées dans cette étude. Elles sont toutes réalisées avec du tribofilm sur le plan, de l'oxyde de fer ou non sur le pion, sous une charge de 1 ou 2 N, une vitesse de 0,5 mm/s, une longueur de débattement de 2 mm, un rayon de courbure du pion de 8 mm, sous ultravide.

III.5.3. Expérience de frottement sous UHV (2 N)

Tous les résultats des essais de frottement présentés sur la Figure III.16 ont été obtenus avec une charge de 2 N, un pion de rayon de courbure 8 mm, une longueur de débattement de 2 mm, une vitesse de 0,5 mm/s, et avec de l'oxyde de fer natif sur le pion. La pression de contact Hertzienne maximum est alors de 0,43 GPa et le diamètre de la zone de contact Hertzien d'environ 94 μm .

Comme décrit au paragraphe précédent, les quatre essais présentent deux zones, en début et fin d'essai, aux valeurs de coefficient de frottement caractéristiques mais avec des « durées de vie » différentes. Dans les quatre cas, les spectres AES du pion en fin d'essai révèlent la présence de fer et de soufre dans les traces (Figure III.17). Il semble donc que le tribofilm ait été enlevé (ceci sera démontré plus précisément par la suite) en un nombre de cycles différents à chaque fois, sans doute à cause de la non homogénéité de son épaisseur.

La Figure III.18 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la position sur la trace (aller) et du nombre de cycles, dans le cas de l'expérience d) de la Figure III.16. Jusqu'à environ 16 cycles, le coefficient de frottement est stable autour de 0,2 sur toute la trace. Et ensuite, une zone de frottement important apparaît et grandit avec le nombre de cycles (apparition d'un trou ?). A la fin de l'essai, le coefficient de frottement est autour de 0,6 sur toute la longueur de la trace.

Les analyses AES des traces du pion et du plan en fin d'essai sont présentées sur la Figure III.19. Sur le pion, le centre de la trace est principalement composé de fer et de soufre (sûrement un sulfure de fer) et sur le contour de la trace, nous notons la présence de zinc et d'oxygène sous forme phosphate (sans doute du phosphate de zinc). Le pic du phosphore P_{LMM} étant difficile à détecter en AES il ne sera pas reporté ici. En effet, le facteur de sensibilité du pic est relativement faible par rapport à d'autres éléments et ce pic a une faible énergie cinétique. La profondeur analysée dépendant de l'énergie cinétique du pic, elle est donc ici relativement faible. C'est pour ces raisons que le pic P_{LMM} n'est pratiquement pas visible.

Le centre de la trace (là où se trouve le sulfure de fer) mesure environ 100 μm de large, ce qui est proche du diamètre de Hertz (94 μm). Afin d'avoir des informations sur la profondeur des différentes zones, des profils en profondeur (Figure III.20) y ont été réalisés simultanément, dans les mêmes conditions d'abrasion ionique (Ar^+ , 5 keV). La Figure III.20.2 présente le profil en dehors de la trace et donc dans la couche native d'oxyde de fer. Si nous considérons que la couche fait environ 4 nm (cf. §III.4.1), nous pouvons estimer la vitesse d'abrasion dans l'oxyde de fer (4 nm enlevé en 200 s soit 0.02 nm/s). En faisant une autre hypothèse, que la vitesse d'abrasion dans l'oxyde est la même que dans le phosphate de zinc et le sulfure de fer, nous pouvons estimer l'épaisseur de ces deux zones. La couche de sulfure de fer a été enlevée en 100 s, ce qui représente une épaisseur de l'ordre de 2 nm selon l'hypothèse considérée. L'épaisseur de la couche de phosphate est plus difficile à estimer : entre 20 et 50 nm.

Le linescan réalisé dans la trace d'usure du plan, qui mesure environ 30 μm , montre aussi la présence de fer et de soufre sur le plan (Figure III.19).

Le coefficient de frottement autour de 0,2 en début d'essai correspond au coefficient de frottement caractéristique de l'oxyde de fer natif du pion contre le tribofilm de ZDDP du plan. Dans les différents essais présentés ici, nous retrouvons une couche très fine de sulfure

de fer sur le substrat à la fois sur le plan et sur le pion. En début d'essai, il y a peut être eu transfert de tribofilm sur le pion (cette hypothèse reste à vérifier), qui a ensuite été poussé mécaniquement sur le contour de la trace.

Il semble que ces conditions d'essai de frottement soient assez sévères puisque le tribofilm a entièrement été enlevé au niveau du contact et puisqu'une couche très fine de sulfure de fer a été retrouvée à la fois sur le plan et sur le pion.

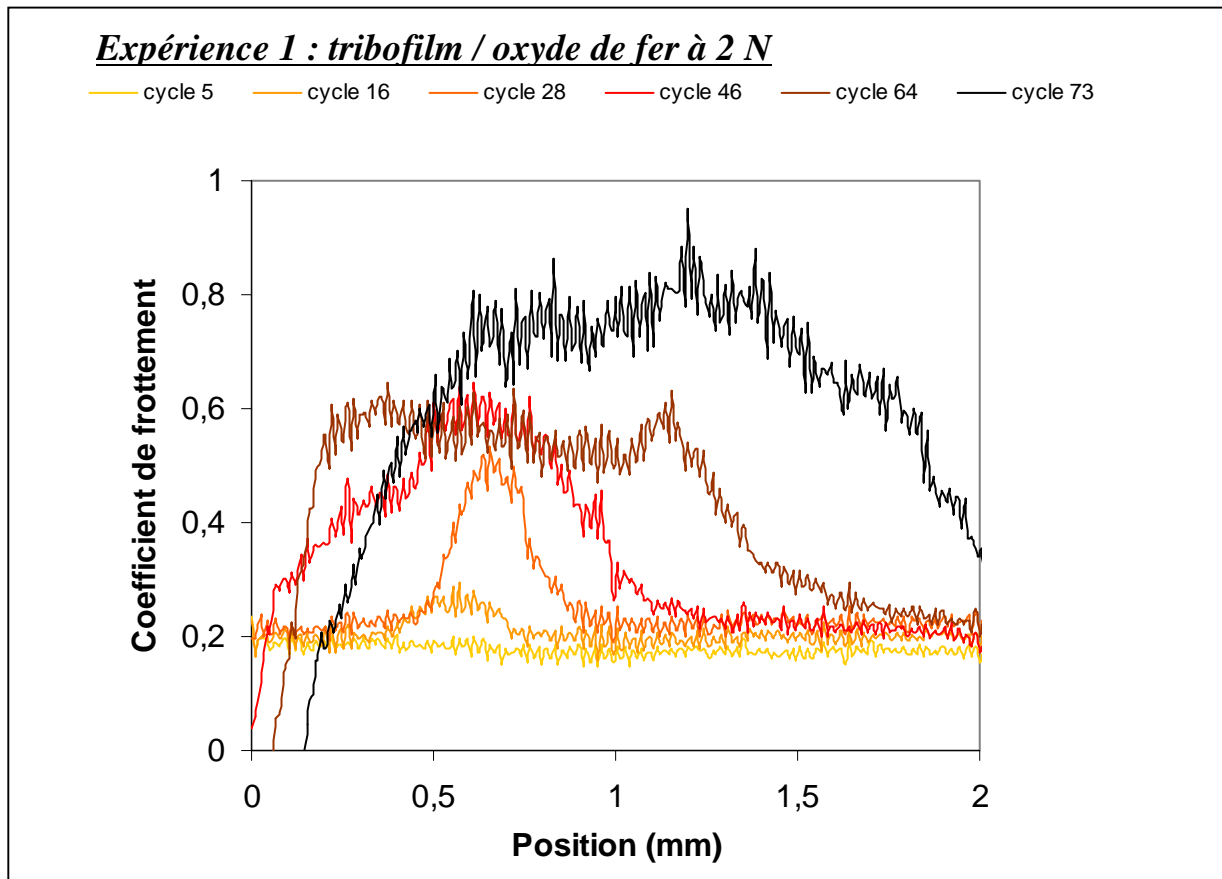


Figure III.18 : Evolution du coefficient de frottement « instantané » de l'essai d) de la Figure III.16 (2 N avec oxyde sur le pion) sur l'aller du cycle, en fonction de la position sur la trace à différents nombres de cycles.

Expérience 1 : tribofilm / oxyde de fer à 2 N

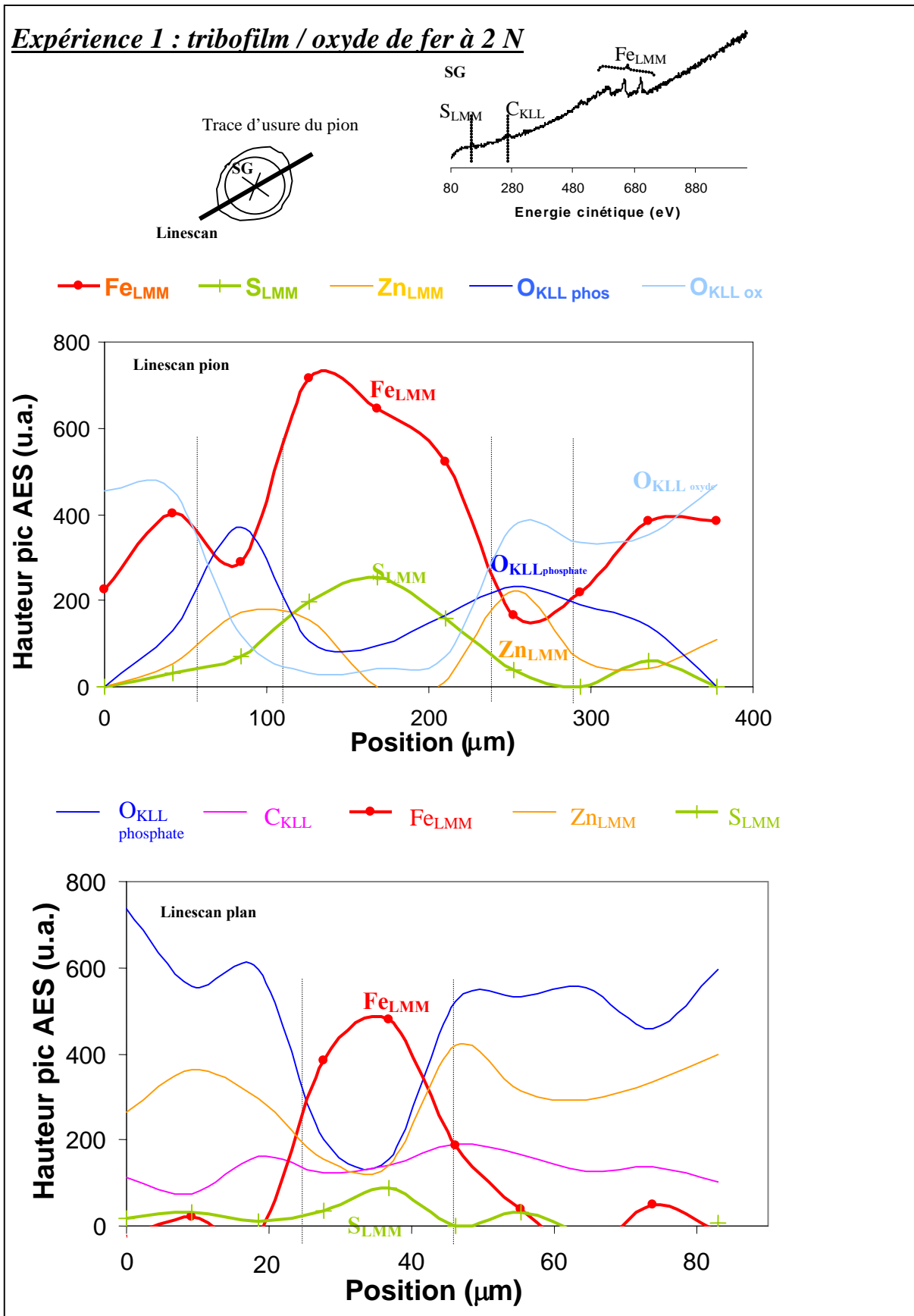


Figure III.19 : Spectre d'analyse et linescans AES de la trace d'usure sur le pion de l'expérience d) de la Figure III.16 (2 N avec oxyde sur le pion) et linescan à travers la trace du plan.

Expérience 1: tribofilm / oxyde de fer à 2 N

Trace d'usure du pion

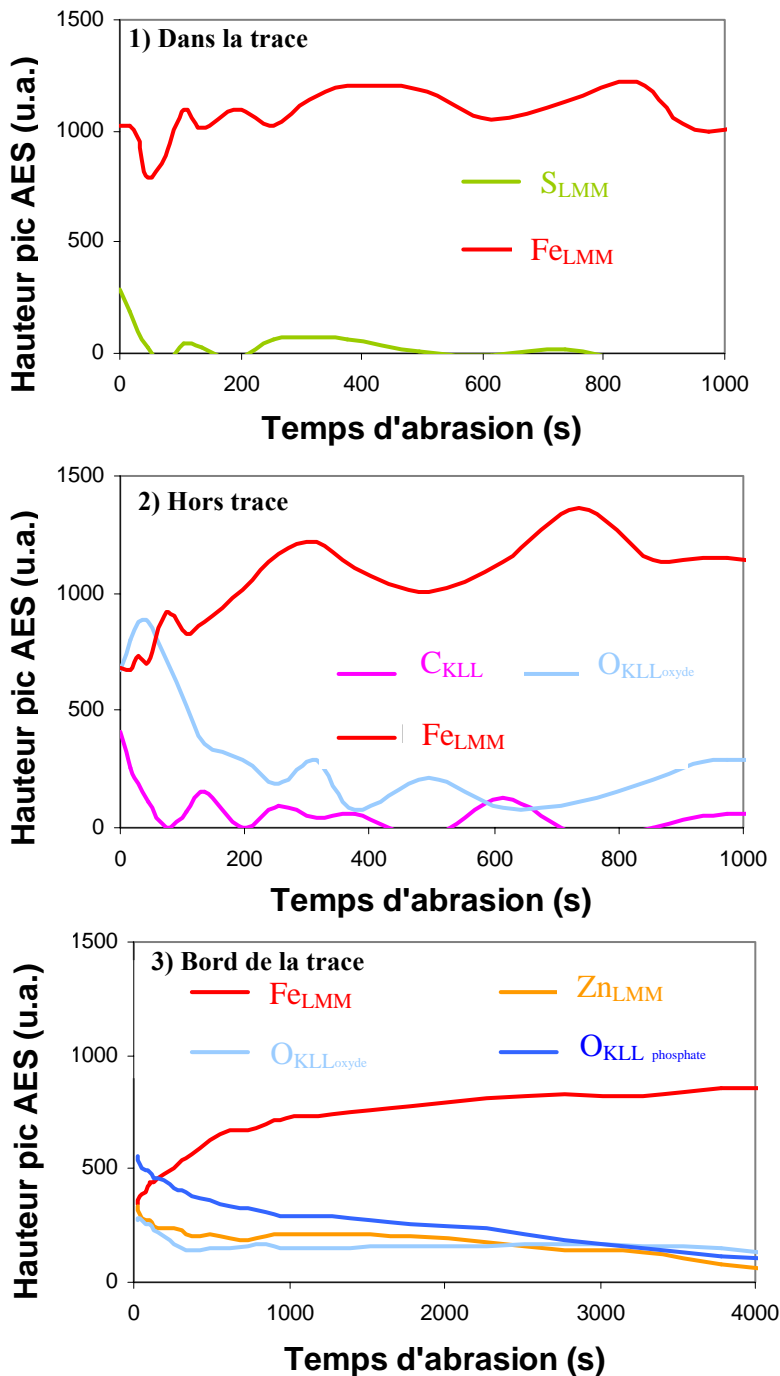
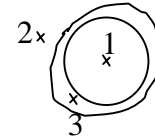


Figure III.20 : Profil d'abrasion (Ar^+ , 5 keV) en profondeur dans la trace d'usure du pion de l'expérience d) de la figure III.16.a (2 N avec oxyde) dans trois zones différentes : 1) dans le centre de la trace, 2) sur les bords de la trace, 3) hors de la trace.

III.5.4. Expérience de frottement sous UHV (1 N)

Dans ce paragraphe, nous avons effectué des essais de frottement à une pression de contact légèrement plus faible qu'au paragraphe précédent ($P_{\text{max Hertz}} = 0,34 \text{ GPa}$ au lieu de $0,43 \text{ GPa}$ et un diamètre de la zone de contact d'environ $75 \mu\text{m}$). Cela correspond à une charge de 1 N , avec un pion de 8 mm de rayon de courbure, une longueur de débattement de 2 mm et une vitesse de 0.5 mm/s .

La Figure III.21 montre l'évolution du coefficient de frottement pendant l'essai. Il est aux alentours de $0,2$ pour les premiers cycles : valeur qui semble être caractéristique du frottement de l'oxyde du pion contre le tribofilm, et qui est d'ailleurs plus élevée que la valeur en Cameron-Plint (valeur moyenne en régime établie de $0,11$ cf. §III.5.2) obtenue lors de la formation du tribofilm préformé. Le coefficient de frottement augmente sur la fin de l'essai.

Les analyses AES de la trace sur le pion sont présentées sur les figures III.22 (linescan) et III.23 (profil d'abrasion en profondeur). La trace sur le pion est principalement composée de zinc, d'oxygène en forme phosphate, de fer, et de soufre, qui sont des éléments caractéristiques du tribofilm présent sur le plan. Le phosphore est toujours très difficile à détecter et n'est pas reporté ici. Il y a donc eu transfert de tribofilm issu du plan sur le pion. Notons que ce film de transfert est relativement riche en fer et que la taille de cette trace est d'environ $70 \mu\text{m}$ ce qui est proche du diamètre de Hertz ($75 \mu\text{m}$). Les profils d'abrasion en profondeur de la Figure III.23 ont été réalisés dans et hors de la trace. Sur ces profils, l'évolution de la hauteur des pics (en coups) du fer et des deux contributions de l'oxygène sous forme phosphate et oxyde est représentée. Sur le profil hors de la trace (Figure III.23.1), la couche native d'oxyde de fer native (O_{KLL} en forme oxyde à 512 eV) est enlevée en près de 100 s d'abrasion. Alors que dans la trace, le film de transfert est enlevé en 500 s d'abrasion, soit une épaisseur d'environ 20 nm , en considérant que la vitesse d'abrasion est la même dans l'oxyde de fer et dans le phosphate. L'oxygène dans le tribofilm y est principalement en forme phosphate (508 eV). Nous remarquons qu'à l'interface entre le film de transfert et le substrat du pion, la couche native d'oxyde de fer, présente sur le substrat avant l'essai (Figure III.23) a très fortement diminué : la hauteur du pic d'oxygène en forme oxyde est beaucoup plus faible par rapport au fer que dans l'oxyde de fer natif. Il reste une petite teneur d'oxygène en forme oxyde mais qui n'a rien à voir avec celle de l'oxyde de fer natif. De plus, dans le substrat, comme on peut le voir sur la fin du profil hors trace (Figure III.23.1.) il y a toujours une petite quantité d'oxygène dissoute dans l'acier.

La trace sur le plan en fin d'essai n'est pas détectée en imagerie d'électrons secondaires, signe que le tribofilm présent sur le plan n'a sûrement été que très peu endommagé lors de l'essai. Une faible quantité a cependant été transférée du plan sur le pion avec disparition de la couche native d'oxyde de fer initialement présente sur le pion. Cela confirme la réaction (13) proposée au §III.I.2 : le phosphate de zinc du tribofilm « digère » l'oxyde de fer natif du pion pour donner un phosphate mixte de fer et de zinc. Si du soufre est présent dans le verre de phosphate (thiophosphate), la formation de ZnS peut aussi être envisagée (réaction 18) mais n'est pas illustré ici.

Il est possible d'estimer la quantité de matière transférée du plan sur le pion. La trace sur le pion a la forme d'un disque avec un diamètre de $70 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 20 nm . Cela représente un volume d'environ $8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3$ de matière. La masse volumique d'un phosphate de zinc ou fer est de l'ordre de 3 g/cm^3 (Phosphate de zinc et de fer de chez Alfa Aesar, respectivement $3,75 \text{ g/cm}^3$ et $2,39 \text{ g/cm}^3$ à 20°C). La quantité de matière transférée et donc sollicitée lors de cette expérience est de l'ordre de $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ g}$ soit 240 pg .

L'oxyde de fer naturellement présent sur une pièce en acier exposée à l'air ambiant semble réagir, lors d'un essai de frottement, avec un tribofilm de ZDDP. A partir de là, il semble intéressant d'enlever cette couche d'oxyde et de faire frotter du fer métallique sur un tribofilm, pour voir l'évolution du coefficient de frottement. Ce contact fer métallique / tribofilm de ZDDP est d'ailleurs envisageable dans la pratique, sous des conditions de frottement très sévères (extrême-pression).

Expérience 2: tribofilm / oxyde de fer à 1 N

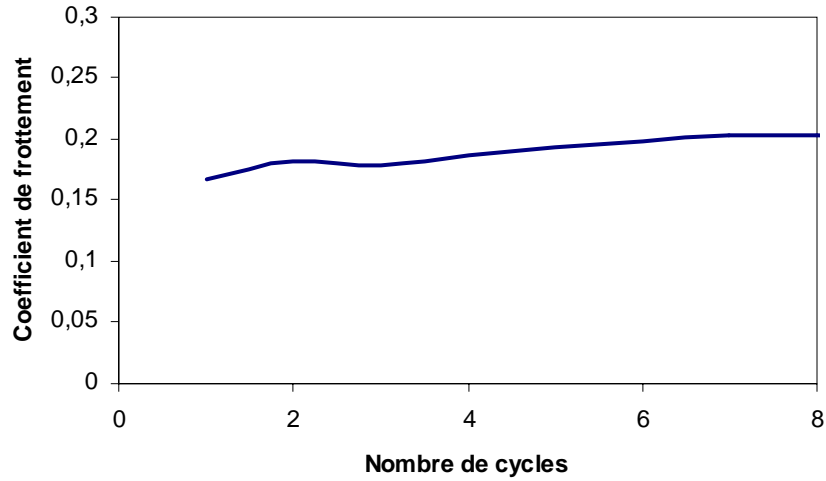


Figure III.21 : Frottement sous UHV avec un pion oxydé sur tribofilm dans les conditions suivantes : 1 N, rayon de courbure du pion 8 mm, vitesse de 0,5 mm/s, débattement de 2 mm ($P_{\text{max Hertz}} = 0,34 \text{ GPa}$).

Expérience 2: tribofilm / oxyde de fer à 1 N

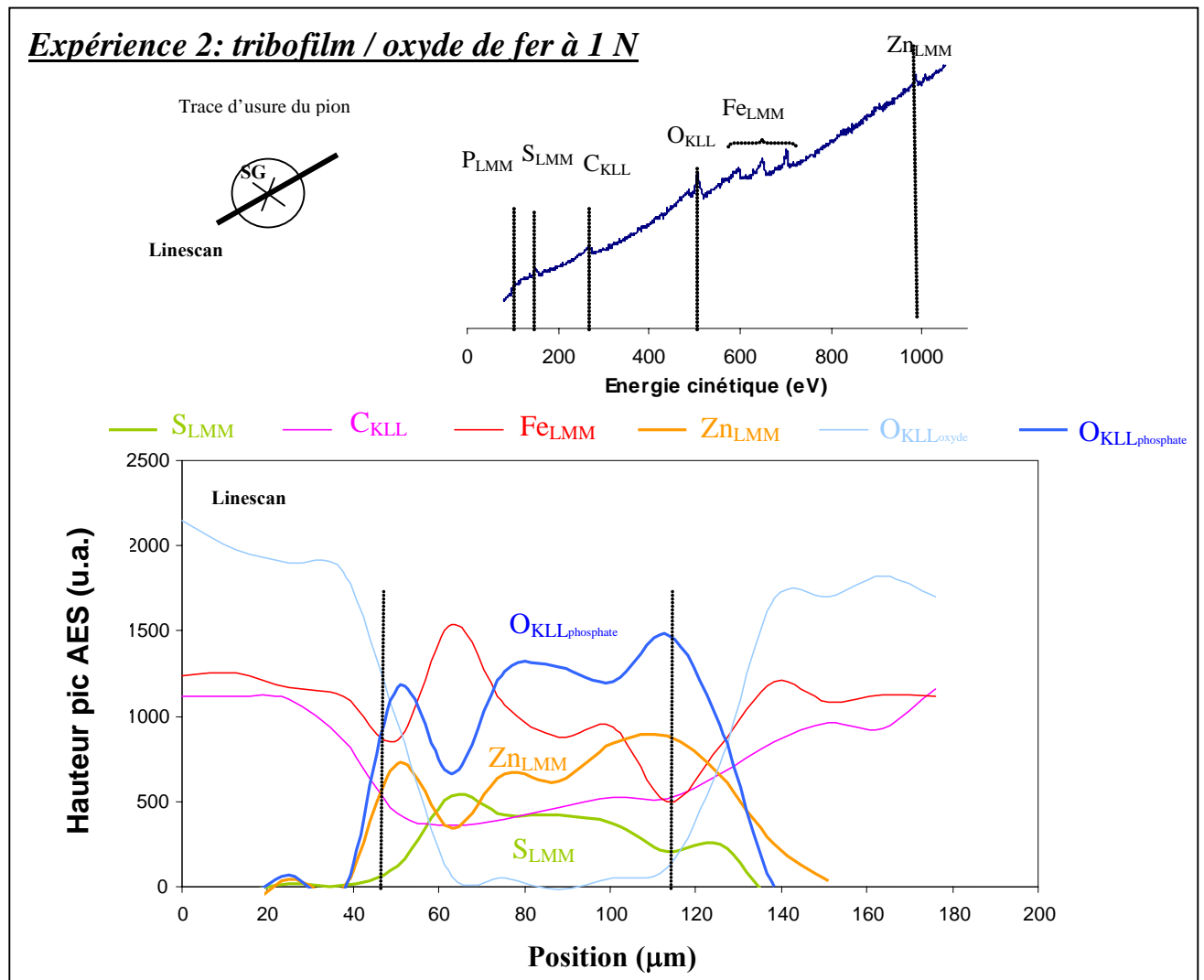
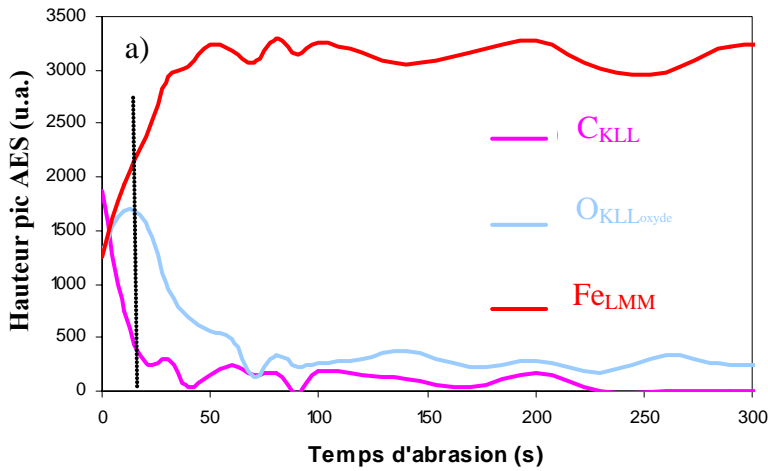


Figure III.22 : Spectre d'analyse et linescan AES de la trace d'usure sur le pion de l'expérience à 1 N avec oxyde de fer.

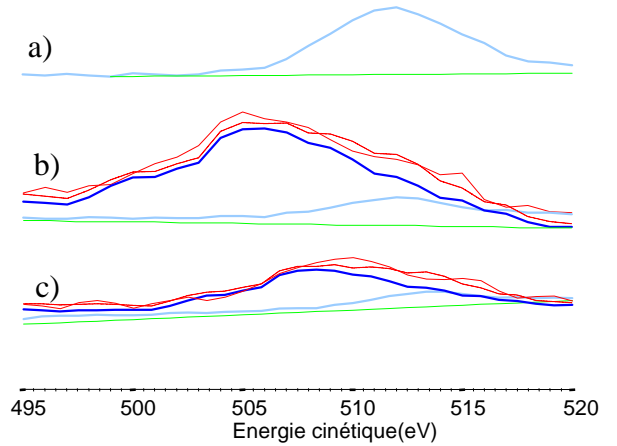
Expérience 2: tribofilm/oxyde de fer à 1 N

Trace d'usure du pion $\begin{matrix} 1 \\ \times \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ \times \end{matrix}$

1) Hors trace



3) Zoom O_{KLL}



2) Dans la trace

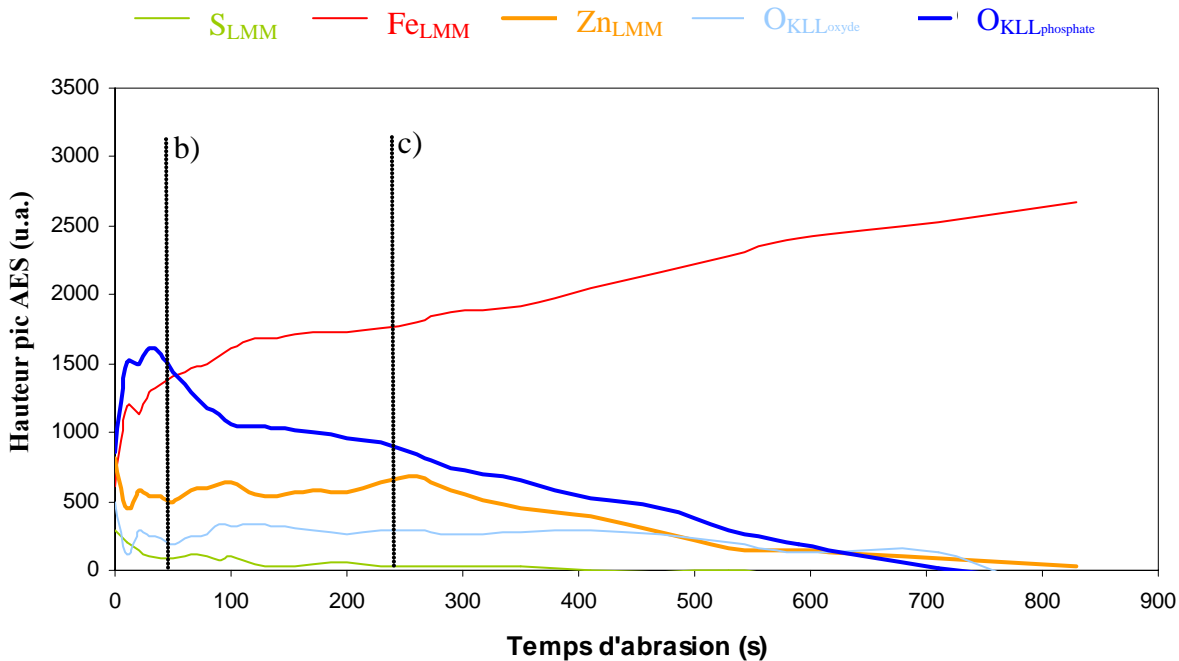


Figure III.23 : Profil d'abrasion (Ar^+ , 5 keV) en profondeur dans la trace d'usure du pion de l'expérience à 1 N avec oxyde dans trois zones différentes : 1) hors de la trace, 2) dans le centre de la trace avec seulement Fe_{LMM} , O_{KLL} phosphate et O_{KLL} oxyde, 3) zoom du pic O_{KLL} en trois points différents a), b) et c) des différents profils d'abrasion (la hauteur des pics est représentée en unité arbitraire mais chaque graphique est comparable car tracé à la même échelle).

III.6. REACTION TRIBOCHIMIQUE ENTRE LE FER METALLIQUE ET LE TRIBOFILM DE ZDDP

Le spectre de la Figure III.24 montre bien l'absence d'oxyde et de contamination après abrasion ionique (Ar^+ , 5 keV).

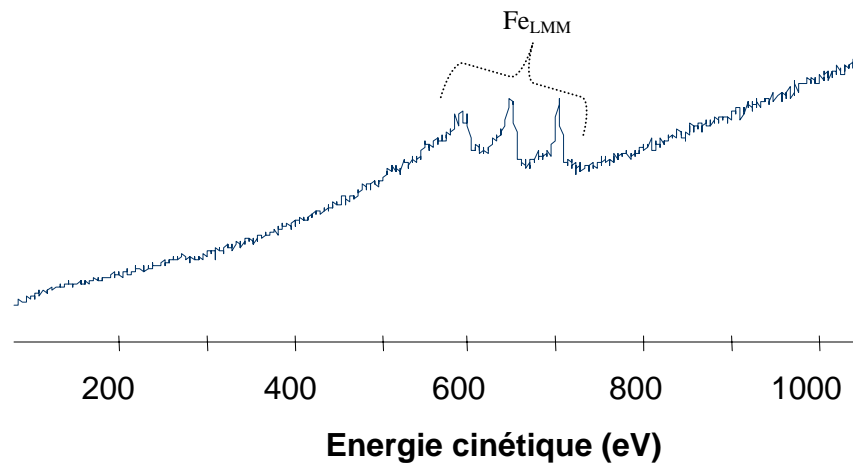


Figure III.24: Spectre AES du pion sans oxyde avant frottement : il y a uniquement du fer (zone analysée 750 x 750 μm).

III.6.1. Expérience de frottement sous vide (à 1 N)

Nous avons choisi les mêmes conditions de fonctionnement que dans le paragraphe précédent, mais ici entre un tribofilm de ZDDP et du fer métallique. Soit une charge de 1N, un rayon de courbure du pion de 8 mm, un débattement de 2 mm et une vitesse moyenne de 0.5 mm/s. Ceci donne une pression Hertzienne de contact maximum de 0,34 GPa avec un diamètre de la zone de contact d'environ 75 μm .

Les essais en frottement réalisés sans oxyde sur le pion à 1 N donnent des coefficients de frottement plus stables que les essais avec oxyde sur le pion, aux environs de 0,2 et 0,3 (cf. Figure III.25).

La trace d'usure sur le pion a été analysée en AES (linescan et profil d'abrasion en profondeur sur la Figure III.26). Comme la trace du plan n'est pas détectable avec les outils dont nous disposons, nous concluons qu'il reste du tribofilm sur celui-ci. La Figure III.26 présente un linescan à travers la trace d'usure du pion ainsi que le profil d'abrasion en profondeur dans cette même trace. Le film de transfert est principalement composé de zinc et d'oxygène sous forme phosphate. Encore une fois, l'évolution du pic de phosphore n'est pas reportée, car l'élément est très difficile à détecter. Il est intéressant de noter (profil d'abrasion en profondeur), qu'il n'y a pratiquement pas de fer dans le film de transfert. Il n'est pas possible d'estimer l'épaisseur du film de transfert car la couche native d'oxyde de fer qui sert habituellement d'étalon n'est pas présente. Nous notons aussi la présence d'un peu d'oxygène sous forme oxyde, dissout dans l'acier.

Il semble qu'un rapide transfert de tribofilm s'opère du plan vers le pion. Ce film de transfert ne contient pratiquement pas de fer, ce qui diffère des expériences avec oxyde sur le pion. D'ailleurs le spectre du pion est caractéristique du tribofilm initial. Nous pouvons alors confirmer que la présence de fer dans le film de transfert des manipulations précédentes avec oxyde est due à la réaction chimique de l'oxyde avec le phosphate, générant ainsi un phosphate mixte de fer et de zinc.

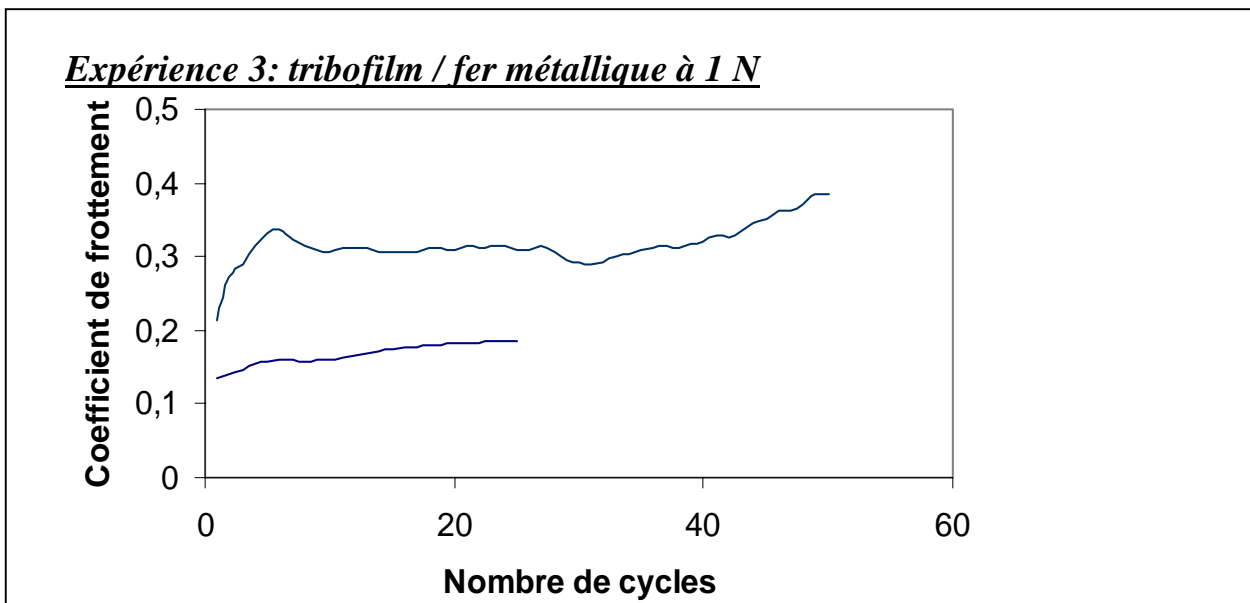


Figure III.25 : Deux essais de frottement sous UHV avec un pion sans oxyde sur tribofilm dans les conditions suivantes : 1 N, rayon de courbure du pion de 8 mm, vitesse de 0,5 mm/s, longueur de débattement de 2 mm ($P_{\max \text{ Hertz}} = 0,34 \text{ GPa}$).

Expérience 3: tribofilm / fer métallique à 1 N

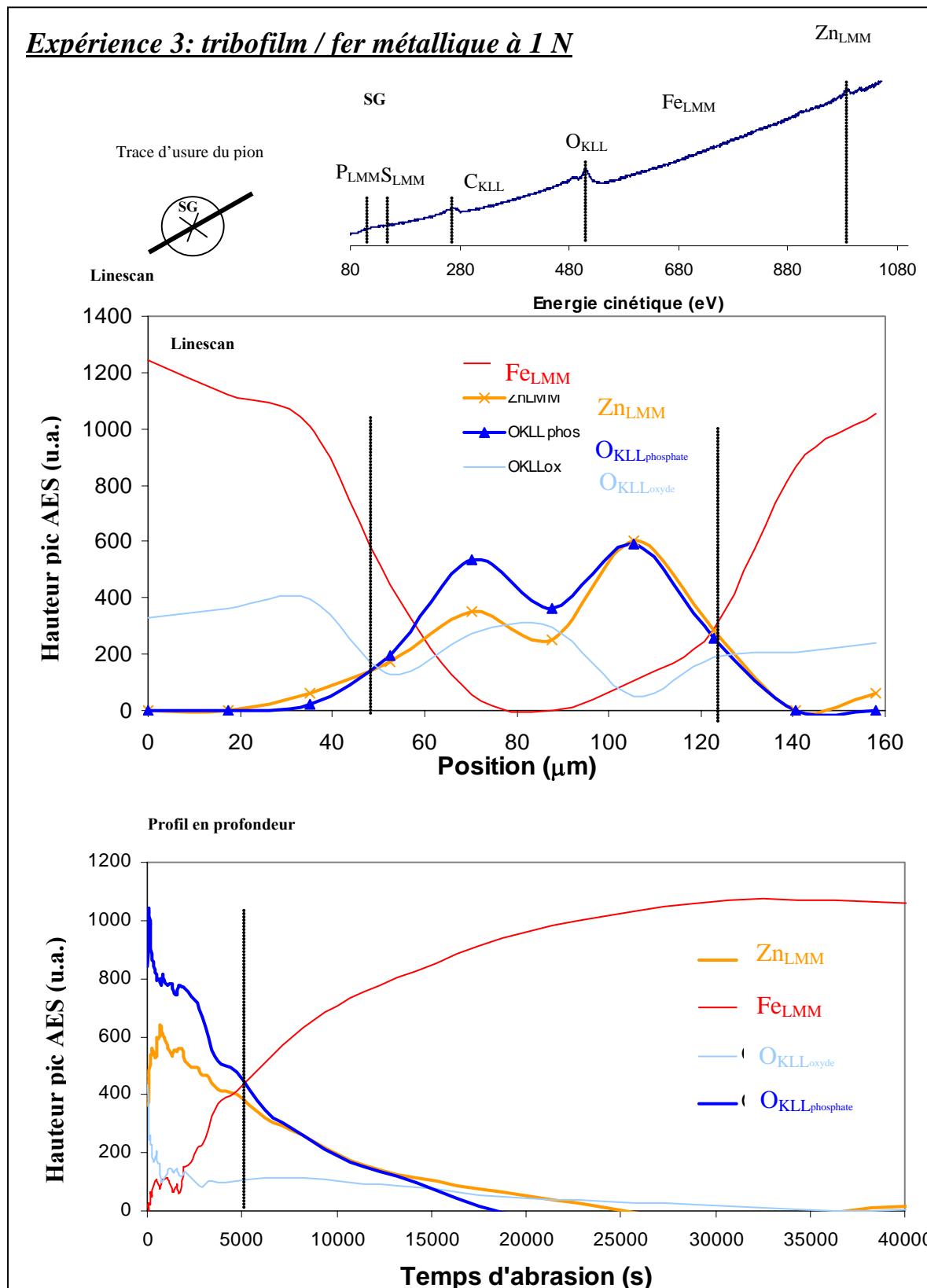


Figure III.26 : Spectre d'analyse et linescans AES et profil d'abrasion en profondeur (Ar^+ , 5 keV) dans la trace d'usure sur le pion de l'expérience à 1 N sans oxyde.

III.6.2. Expérience de frottement sous vide (2 N)

Les essais de frottement de cette partie ont été réalisés entre le fer métallique du pion et le tribofilm du plan à une charge de 2 N, avec un rayon de courbure du pion de 8 mm, un débattement de 2 mm et une vitesse de 0,5 mm/s. La pression Hertzienne de contact maximum est alors de 0,43 GPa avec un diamètre de la zone de contact d'environ 94 μm .

Les coefficients de frottement sur chaque cycle, dans ces conditions, sont relativement stables (Figure III.27.2). La valeur du coefficient de frottement moyen sur un cycle augmente très progressivement de 0,18 en début d'essai à 0,3 au bout de 80 cycles.

Des analyses AES des traces sur le pion et le plan ont été réalisées (Figure III.28). Elles montrent un transfert de tribofilm (zinc, oxygène en forme phosphate) sur le pion avec autour de cette trace, du soufre et du fer. Des profils dans et hors de la trace (non présentés ici) montrent que cette contamination de soufre est très fine (50 s d'abrasion) par rapport au 8000 s d'abrasion nécessaire à enlever le film de transfert en entier. Ce film de transfert est d'ailleurs principalement composé de phosphate de zinc car il n'y a pas de fer.

Sur le plan, la trace d'usure est visible optiquement mais ne présente aucun contraste chimique (Figure III.28) : il reste donc du tribofilm même s'il est possible qu'une partie ait été enlevée.

Ces résultats en frottement sur tribofilm à 2 N sans oxyde sur le pion sont assez similaires de ceux à 1 N : un transfert de tribofilm sur le pion a eu lieu. Le film de transfert est principalement du phosphate de zinc (absence de fer). L'unique différence entre ces deux expériences se situe en dehors de la trace où du soufre a réagi avec le fer métallique. Celui-ci vient sûrement du tribofilm, même si ce dernier n'était pas directement en contact avec le contour de la trace.

Expérience 4 tribofilm / fer métallique à 2 N

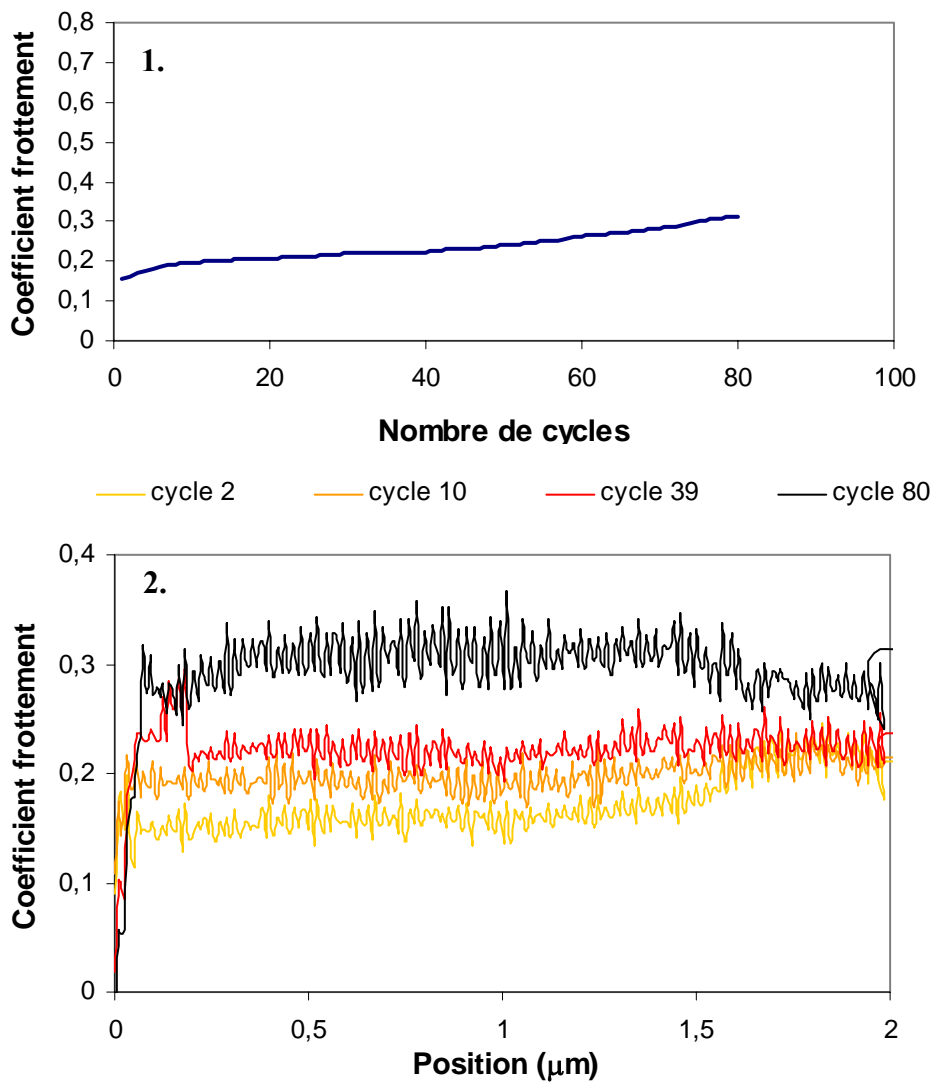


Figure III.27 : Frottement sous UHV avec un pion sans oxyde sur tribofilm dans les conditions suivantes : charge 2 N, rayon de courbure du pion 8 mm, vitesse 0,5 mm/s, longueur de débattement 2 mm ($P_{\text{max Hertz}} = 0,43 \text{ GPa}$) :

- 1) frottement moyen en fonction du temps,
- 2) évolution du coefficient de frottement « instantané » sur l'aller, en fonction de la position sur la trace à différents nombres de cycles.

Expérience 4 tribofilm / fer métallique à 2 N

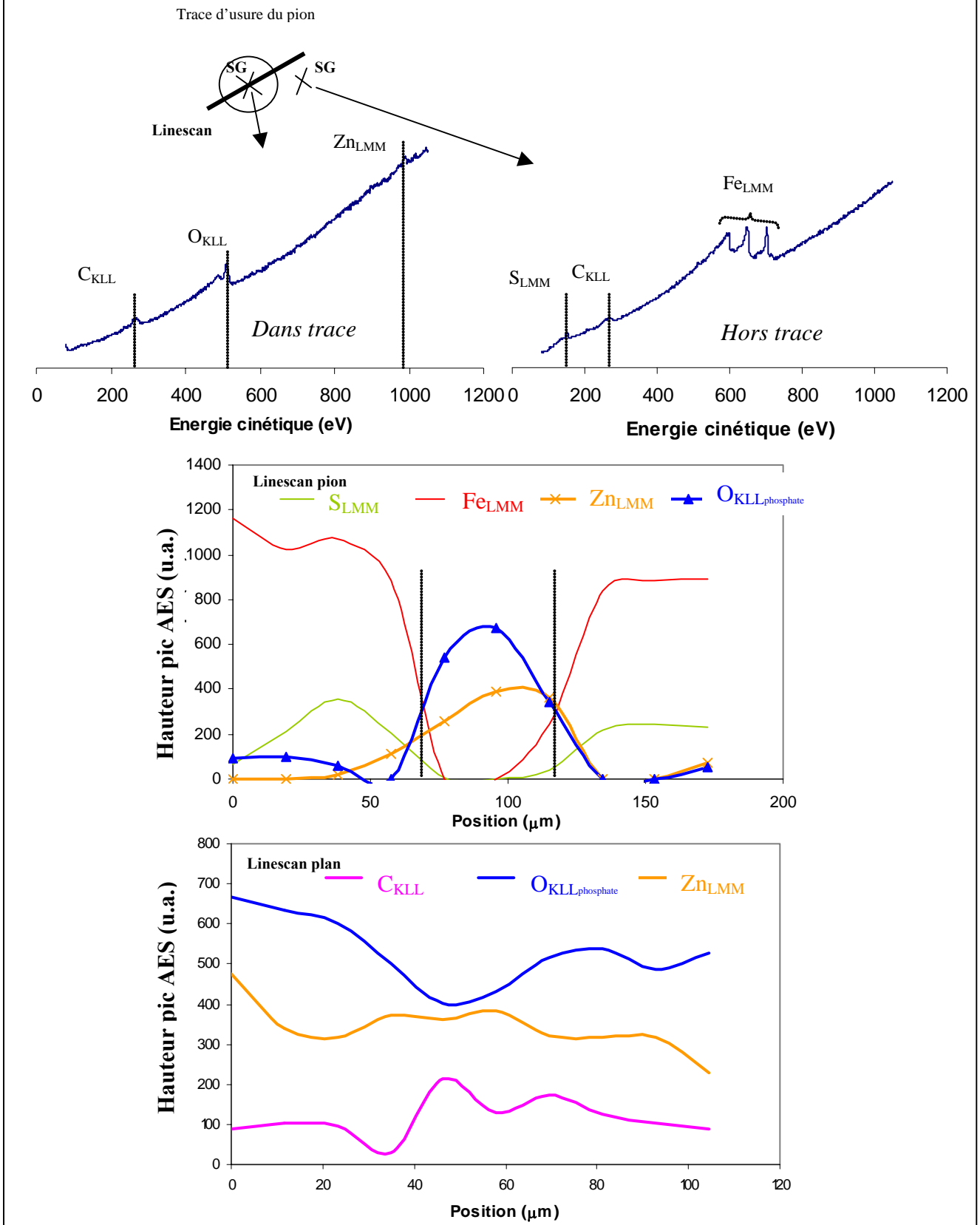


Figure III.28 : Spectre d'analyse et linescans AES dans les trace d'usure du pion et du plan de l'expérience à 2 N sans oxyde.

III.7. DISCUSSION

Le tableau III.4 résume les résultats des quatre expériences réalisées dans ce chapitre.

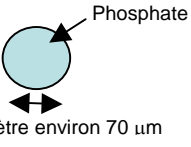
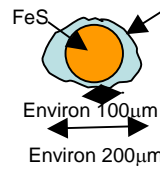
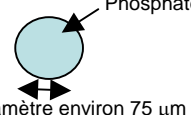
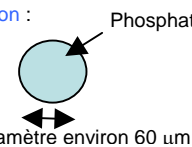
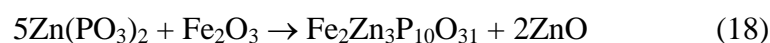
	1 N : $P_{\max \text{ Hertz}} = 0,34\text{GPa}$ et $2a = 75 \mu\text{m}$	2 N : $P_{\max \text{ Hertz}} = 0,43\text{GPa}$ et $2a = 94 \mu\text{m}$
PION OXYDE	<ul style="list-style-type: none"> • Frottement : μ autour de 0,2 au début et monte jusqu'à 0,5 • Pion :  <p>Diamètre environ $70 \mu\text{m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plan : pas de trace visible <p>Remarques :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tribofilms : O, P, S, Zn, Fe • pas d'oxyde à l'interface • fer dans le film de transfert 	<ul style="list-style-type: none"> • Frottement : μ autour de 0,2 au début et monte jusqu'à 0,5 • Pion :  <p>Environ $100 \mu\text{m}$ Environ $200 \mu\text{m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plan : trace de FeS <p>Remarques :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fer et soufre au centre de la trace • Phosphate sur le contour de la trace (O, P, Zn, Fe) • pas d'oxyde à l'interface
PION SANS OXYDE	<ul style="list-style-type: none"> • Frottement : μ autour de 0,3 • Pion :  <p>Diamètre environ $75 \mu\text{m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plan : pas de trace visible <p>Remarques :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tribofilms : O, P, S, Zn • pas de fer à la surface 	<ul style="list-style-type: none"> • Frottement : μ autour de 0,3 • Pion :  <p>Diamètre environ $60 \mu\text{m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plan : la trace est visible optiquement mais pas de contraste chimique → il reste du tribofilm <p>Remarques :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tribofilms : O, P, S, Zn • pas de fer à la surface du film de transfert • Trace de FeS autour du film de transfert

Tableau III.4 : Synthèse des différentes expériences de frottement (1et 2 N) avec et sans oxyde sur le pion, et tribofilm de ZDDP sur le plan ainsi que les analyses AES correspondantes.

Le but de ces expériences était d'étudier les réactions chimiques induites par le frottement comme la réaction entre oxyde de fer et phosphate de zinc (13) et la formation de sulfures de fer et de zinc (17) (18).

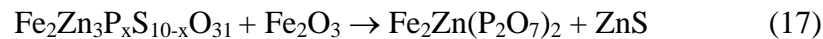
- ✓ Pour la réaction (13), l'expérience avec oxyde sur le pion à 1 N montre clairement que l'oxyde de fer natif, initialement présent sur le pion a disparu pour laisser place à un phosphate mixte de fer et zinc, enrichi en fer par rapport au tribofilm initial. La question est de savoir où cette couche d'oxyde de fer native est partie. L'oxyde de fer n'a pas pu être enlevé mécaniquement car d'une part, aucune particule d'usure n'est retrouvée et d'autre part l'expérience sous vide oxyde contre oxyde montre que cette couche d'oxyde, dans nos conditions de fonctionnement, n'est pas enlevée mécaniquement (cf. III.4.2). Le phosphate de zinc du tribofilm a donc réagi chimiquement avec l'oxyde fer (18) :



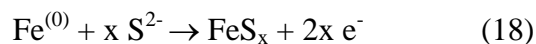
L'essai équivalent, mais sans oxyde sur le pion, confirme cela : quand l'oxyde de fer du pion est enlevé avant l'essai, la réaction n'est plus possible, le

transfert de tribofilm a lieu, mais il est beaucoup moins riche en fer et très proche en composition du tribofilm de ZDDP originel. La réaction, selon la théorie du HSAB, entre le Fer métallique et le phosphate est moins probable que la (13) car ce sont respectivement un acide mou et une base dure. Dans l'expérience avec oxyde de fer sur le pion, le fer présent dans le film de transfert du pion provient sans doute de ce même oxyde de fer.

Un enrichissement en soufre en surface est aussi noté. Cela confirme la réaction (18) : si le tribofilm contient du soufre (thiophosphate) la réaction entre le phosphate et l'oxyde a lieu avec formation de sulfure de zinc.



- ✓ Pour la réaction (19) (formation de sulfures de fer), l'expérience à 2 N avec oxyde sur le pion montre qu'en augmentant légèrement la sévérité (ou peut être la durée de l'expérience à 1 N ou en changeant l'emplacement du test sur le tribofilm), le transfert de tribofilm n'est plus possible ou possible pendant un temps limité. La réaction prédominante devient celle du fer métallique avec le soufre. L'expérience sans oxyde à 2 N montre aussi que cette réaction est envisageable : si il y a du soufre dans l'environnement du fer métallique, la réaction entre ces deux éléments est fortement probable et rapide. Mori [9] a d'ailleurs déjà étudié l'activité tribochimique des surfaces métalliques : en créant une surface neuve par rayure sur un acier, il montre que les sulfures réagissent de préférence avec le fer métallique alors que les phosphates réagissent plutôt avec les oxydes.



Concernant la nature exacte du sulfure de fer, d'après les travaux de Watanabe [24], il semble qu'en présence de fer métallique à température ambiante, le sulfure de fer le plus probable soit FeS.

Cette situation correspond en fait au cas concret de situations extrême pression.

La réaction (17) concernant la formation de sulfure de zinc, n'a pas été mise en évidence directement. Cependant, dans la partie II. ANALYSES DE TRIBOFILM DE ZDDP, la présence de sulfures de zinc et de fer est envisageable ce qui donne du crédit à cette réaction.

Dans la majorité des cas, le transfert sur le pion a lieu dans la zone où la pression est la plus forte, soit au centre de la zone de contact. Cela va dans le sens d'un processus chimique par comparaison à un processus majoritairement mécanique où la matière serait déplacée mécaniquement sur le bord de la trace. Pour l'expérience à 2 N avec oxyde, c'est d'ailleurs le cas, il y a eu déplacement « mécanique » de matière autour de cette zone de contact. Deux processus de transfert, chimique et mécanique, semblent alors être dominants dans ce type d'expérience de frottement.

Les différences majeures entre les expériences à 1 N avec et sans oxyde concernent :

- ✓ la composition du film de transfert : il y a beaucoup plus de fer dans le film de transfert dans l'expérience avec oxyde.

- ✓ Le comportement en frottement : le coefficient de frottement est plus élevé que dans l'expérience avec oxyde.

Ces deux faits peuvent éventuellement être corrélés : plus il y a de fer dans le film de transfert, plus le frottement est élevé. Mais ceci reste à vérifier, éventuellement en faisant des essais de frottement sur différents phosphates massifs de fer et de zinc, qui peuvent avoir des propriétés mécaniques ou rhéologiques légèrement différentes.

Les expériences à 1 et 2 N, respectivement 0,34 et 0,43 GPa en pression maximale de Hertz, ne présentent pas de différences de pressions réellement significatives. Il paraît donc un peu abusif d'attribuer la réaction (13) au cas de pressions de contact plus importantes que pour la réaction (19). D'autres facteurs peuvent entrer en jeu et jouer sur la sévérité de l'expérience et donc sur la durée de vie du film sollicité, comme la durée de l'expérience et l'homogénéité du tribofilm. Il est cependant possible que ces deux pressions, quoique relativement proches, génèrent un cisaillement dans le film, voisin de sa contrainte de cisaillement, entraînant un changement de comportement tribologique au passage de cette limite.

Dans le cas de la réaction (13), la question de la nature exacte de la couche native d'oxyde de fer peut se poser. Elle est connue pour être composée de Fe_2O_3 et d'hydroxyde ferrique. Seul le Fe_2O_3 a été considéré ici. Mais que ce passerait-il si le type d'oxyde de fer était modifié ? Un brevet américain [25] montre que l'utilisation de magnétite (Fe_3O_4) dans une chemise de moteur entraîne une usure plus faible qu'avec un acier classique. La réaction chimique est-elle modifiée dans le cas de la magnétite ? Cette hypothèse reste à vérifier.

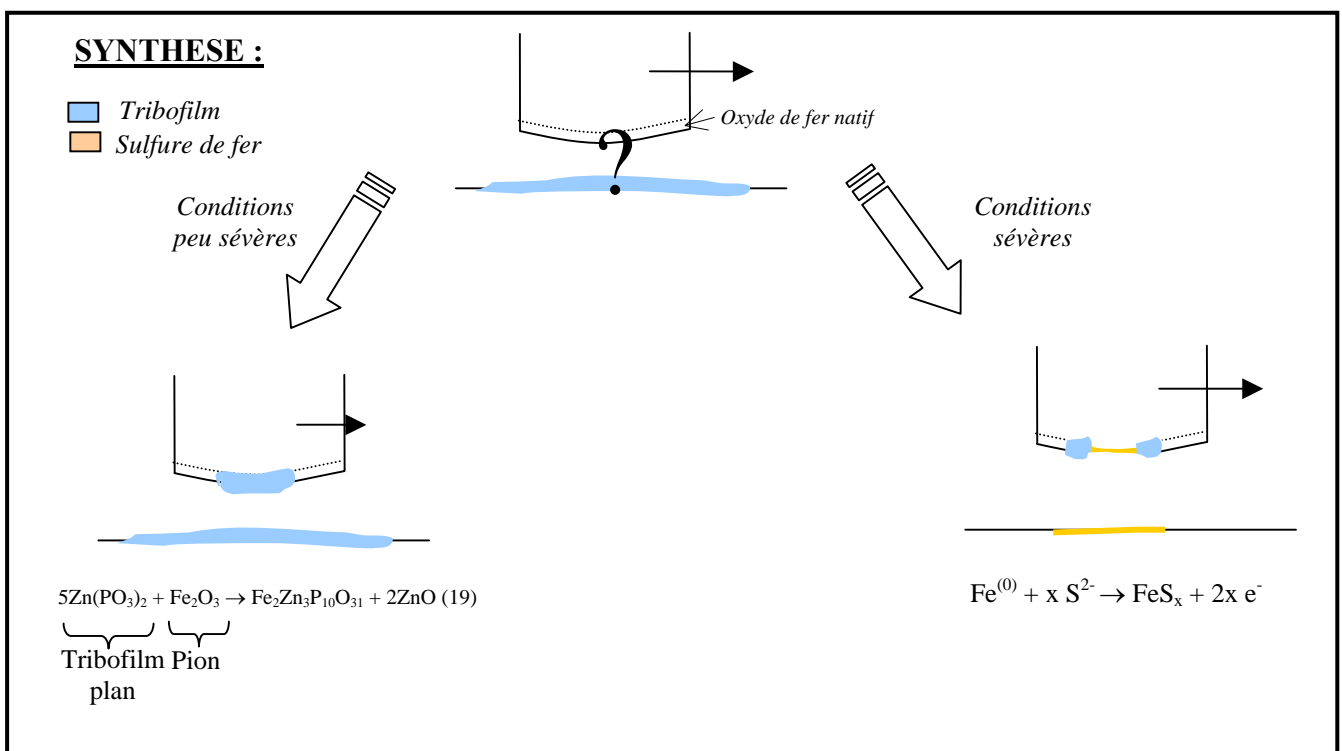
Lors d'un essai de frottement, le mouvement relatif des deux solides en contact fournit une énergie qui peut se transformer en chaleur. Cette chaleur se dissipe à partir de la zone de contact, dans les deux solides. Elle est ainsi susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques des deux corps, comme par exemple, éventuellement la nature des oxydes de fer présents en surface. Dans le système considéré ici, nous avons essayé d'estimer cette chaleur. La quantité de chaleur générée par le frottement et les températures moyennes des surfaces ainsi que flash (température au niveau des aspérités) peuvent être déterminées à l'aide de travaux de la littérature [26, 27]. Dans nos conditions de fonctionnement, à 1 et 2 N, la quantité de chaleur générée dans le contact est de l'ordre de 10^4 W/m². Ceci n'engendre qu'une très faible élévation de température (inférieure à 1°C à la fois en température moyenne des surfaces et température flash), car, la vitesse de glissement dans notre cas est très faible (0,5 mm/s), et ce paramètre est le plus influant. L'échauffement au niveau des surfaces étant très faible, cela ne devrait pas engendrer de modifications physicochimique des surfaces.

Dans notre cas, les réactions tribochimiques considérées semblent être acido-basiques. Mais une réaction acide-base classique ne nécessite pas forcément de frottement pour avoir lieu : toute la théorie du HSAB de Pearson est générale [2]. Les réactions tribochimiques que nous avons pu observer à température ambiante n'ont lieu qu'en présence de frottement. Cependant, la réaction (13) est relativement similaire à celles observées en statique, lors de la fabrication de verres de phosphate massifs. Des oxydes métalliques sont mélangés à du phosphate à des températures supérieures à 1000°C pour donner des phosphates métalliques. Brow [28] a ainsi synthétisé du phosphate de zinc (ZnO et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 1000°C), du phosphate de fer [29] ($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Fe_2O_3 entre 1000 et 1350°C) et Kattak [30] du phosphate de molybdène (MoO_3 et P_2O_5 à 1200°C).

La différence entre les réactions que nous avons observées lors d'un essai de frottement et celle de « synthèse » de phosphates métalliques, c'est la température. Pendant l'essai de frottement, les températures de l'ordre de 1000°C ne sont pas atteintes. Comment le frottement et la pression « catalysent » t'ils alors la réaction chimique ?

Nous pouvons éventuellement imaginer un scénario où, sous l'effet des conditions d'essai (charge, cisaillement), le tribofilm est cisailé, ce qui facilite le mouvement des molécules et impose une interaction forcée des nuages électroniques des différents composés, « forçant » ainsi certaines réactions chimiques.

Suivant les conditions d'essai, la nature chimique des surfaces peut être plus ou moins modifiée (création de surfaces neuves, apparition d'espèces chimiques différentes sous l'effet de l'échauffement...) ce qui changerait bien sûr les réactions chimiques possibles.



REFERENCES

- [1] R. G. PEARSON, *Hard and soft acid base*, Journal of the American Chemical Society, 1963, 85, 22, 3533.
- [2] R. G. PEARSON, *Chemical hardness*, WILEY-VCH, 1995.
- [3] R. G. PARR, R.-A. DONNELLY, M. LEVY et W.-E. PALKE, *Electronegativity: the density functional viewpoint*, Journal of Chemical Physics, 1978, 68, 8, 3801-3807.
- [4] P. HOHENBERG et W. KOHN, Physical review B864, 1964, 136, 864.
- [5] R. G. PARR et R. G. PEARSON, *Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity*, Journal of American Chemical Society, 1983, 105, 7512-7516.
- [6] G. KLOPMAN, *Chemical reactivity and the concept of charge and frontier controlled reactions*, Journal of American Chemical Society, 1968, 90, 223.
- [7] S. LI, Y. JIN, C. ZHOU et A. ERDEMIR, *A quantum chemical approach to frictional interactions between solid oxides*, STLE, 2003.
- [8] C. KAJDAS, *A novel approach to tribochemical reactions: generalized NIRAM-HSAB action mechanism*, Proceedings of the international tribology conference, satellite forum on tribology, 1995, Yokohama, 31-35.
- [9] S. MORI, *Tribochemical activity of nascent metal surfaces*, Proceedings of the international tribology conference, satellite forum on tribology, 1995, Yokohama, 37-42.
- [10] J. M. MARTIN, *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*, Tribology Letters, 1999, 6, 1-8.
- [11] J. M. MARTIN, C. GROSSIORD, K. VARLOT, B. VACHER et J. IGARASHI, *Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach*, Tribology Letters, 2000, 8, 193-201.
- [12] P. A. WILLERMET, D. P. DAILEY, R. O. CARTER, P. J. SCHMITZ et W. ZHU, *Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkylphosphates*, Tribology International, 1995, 28, 3, 177-187.
- [13] J. J. DICKERT et C. N. ROWE, *The thermal decomposition of metal O,O'-dialkylphosphorodithioates*, Journal of Organical Chemistry, 1967, 32, 647-653.
- [14] M. I. De BARROS, J. BOUCHET, I. RAOULT, T. Le MOGNE, J. M. MARTIN, K. KASRAI et Y. YAMADA, *Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses*, Wear, 2003, 254, 863-870.
- [15] C. GROSSIORD, *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au Molybdène.*, Matière condensée Surfaces et Interfaces, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1998, 146 pages.

- [16] T. Le MOGNE, *Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester*, Leeds-Lyon Symposium, 1998, 75-84.
- [17] M. BOEHM, *Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrification lors du laminage à froid*, Génie des matériaux, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1998, 266 pages.
- [18] F. M. PIRAS, A. ROSSI et N. D. SPENCER, *Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction*, Tribology Letters, 2003, 15, 3, 181-191.
- [19] A. P. GREFF, C. W. LOUW et H. C. SWART, *The oxidation of industrial FeCrMo steel*, Corrosion Science, 2000, 42, 1725-1740.
- [20] A. W. BATCHELOR, G. W. STACHOWIAK et A. CAMERON, *The relationship between oxide films and the wear of steels*, Wear, 1986, 113, 203-223.
- [21] J. M. MARTIN, T. Le MOGNE, C. GROSSIORD et T. PALERMO, *Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films*, Tribology Letters, 1996, 2, 313-326.
- [22] J. M. MARTIN, T. Le MOGNE, C. GROSSIORD et T. PALERMO, *Adsorption and friction in the UHV tribometer*, Tribology Letters, 1997, 3, 87-94.
- [23] C. GROSSIORD, J. M. MARTIN, T. LE MOGNE et T. PALERMO, *UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates*, Tribology Letters, 1999, 6, 171-179.
- [24] M. WATANABE, M. SAKUMA, T. INABA et Y. IGUCHI, *Formation and Oxidation of Sulfides on Pure Iron and Iron oxides*, Materials transactions, 2000, 41, 7, 865-872.
- [25] Y. ISHIKAWA, H. IWAMA, Y. NAITO, T. TAKAKURA, K. ITO et T. SUZUKI, *Combination of cylinder liner and piston ring of internal combustion engine*, 6,553,957, 29 avril 2003.
- [26] J.-M. GEORGES, *Frottement, usure et lubrification*, Eyrolles-CNRS, PARIS, 2000.
- [27] P. MAURIN-PERRIER, *Frottement lubrifié de la zircone*, Mécanique, Ecully: Ecole Centrale Lyon, 1987, 163 pages.
- [28] R. K. BROW, *An XPS study of oxygen bonding in zinc phosphate and zinc borophosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 194, 267-273.
- [29] R. K. BROW, C. M. ARENS, X. YU et E. DAY, *An XPS study of iron phosphate glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, 1993, 35, 3, 132-136.
- [30] G. D. KHATTAK, M. A. SALIM, A. S. AL-HARTHI, D. J. THOMPSON et L. E. WENGER, *Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 212, 180-191.

IV. EFFET DE LA TEMPERATURE

IV.1. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT EN FROTTEMENT DU TRIBOFILM	136
IV.2. COUPLAGE ESSAIS DE FROTTEMENT ET ANALYSES AUGER DES PIONS	142
IV.3. ANALYSE DU TRIBOFILM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	146
IV.4. DISCUSSION ET SYNTHESE	150

L'objectif de ce chapitre consiste à étudier l'influence de la température sur le comportement du tribofilm en frottement. Nous allons tout d'abord présenter des expériences de frottement réalisées à l'air ambiant à 25°C et à 80°C. Ensuite, nous étudierons l'évolution de la composition chimique du tribofilm en fonction de la température.

IV.1. Effet de la température sur le comportement en frottement du tribofilm

Détails expérimentaux

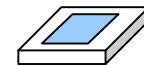
Le tribofilm a tout d'abord été fabriqué sur le tribomètre Cameron-Plint en configuration cylindre-plan. Ensuite, des tests de frottement à l'air ambiant ont été réalisés à 25°C et 80°C.

Les tests sur la Cameron-Plint ont été réalisés dans les conditions reportées sur le tableau de la figure IV.1, qui sont les mêmes que celles des chapitres précédents. Le lubrifiant utilisé est un mélange de PAO6 et de 3% en masse de ZDDP 2-ethylhexanol.

Après l'essai, les échantillons sont nettoyés pendant 10 min aux ultrasons avec du n-heptane.

Les essais de frottement sont réalisés ensuite sur le tribofilm à l'air ambiant à 25 et 80°C. La bille utilisée est une bille en acier 100Cr6 et les conditions d'essai sont reportées sur la figure IV.1. La pression maximale de Hertz pendant l'essai est de 0,85 GPa et le rayon de contact Hertzien de 34 µm.

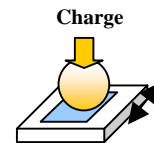
Essai Cameron-Plint	
Charge	350 N (50 N pendant les 5 premières minutes) <i>soit $P_{Hertz,max} = 850 MPa$</i>
Température	80°C
Fréquence	7 Hz
Amplitude	7 mm
	<i>Soit une vitesse moyenne de 0,1 m/s</i>
Dimensions	
- du plan	10x8x2 mm
- du cylindre	Ø= 6 mm, L= 6 mm mais ajustables



Fabrication du tribofilm :
Essai cylindre-plan



Essai tribomètre environnemental	
Charge	2N <i>soit $P_{Hertz,max} = 850 MPa$</i>
Température	ambiante et 80°C RH : 35%
Vitesse	0,5 mm/s
Amplitude	2 mm
Dimensions	
- du plan	10x8x2 mm
- du cylindre	Ø= 6 mm,



Essai pion-plan sous air

Figure IV.1 : Synthèse des conditions expérimentales d'obtention des tribofilms (essai Cameron-Plint) et des tests ensuite réalisés sur les tribofilms à l'air ambiant.

Tribomètre environnemental

Ce tribomètre environnemental (figure IV.2) fonctionne sous air et sous atmosphère contrôlée avec une géométrie de contact bille-plan ou pion-plan et un mouvement rectiligne alternatif [1].

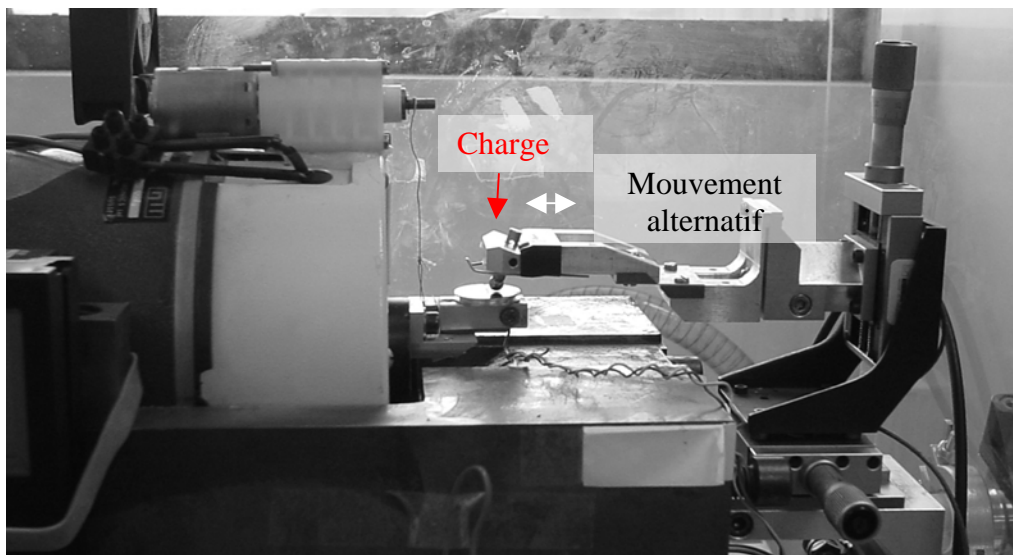


Figure IV.2 : photo du tribomètre environnemental

Les différentes conditions de fonctionnement possibles du tribomètre sont détaillées dans le tableau suivant.

Charge	0,2 → 5N
Environnement	air ambiant pression partielle de gaz (N ₂ , O ₂ ...)
Température	Ambiante → 100°C
Fréquence	0,05 → 5 Hz
Amplitude	0,5 → 3,4 mm
Dimensions	
- du plan	10 x 8 x 2 mm
- du pion	∅=1,5 à 12 mm

Tableau IV.1 : Conditions de fonctionnement possibles avec le tribomètre environnemental bille/plan.

La bille ou le pion sont en acier 100Cr6 et le plan est un échantillon avec tribofilm de ZDDP.

Le choix des dimensions des billes et des charges appliquées a été fait en fonction de la dimension des traces obtenues sur le pion (suffisamment importantes pour permettre facilement l'analyse) et en fonction de la durée de vie des tribofilms après essais préliminaires.

Lors d'un essai, nous mesurons le coefficient de frottement et la Résistance Electrique de Contact (ECR), en fonction de la position et du nombre de cycles.

Essai à température ambiante (25°C) : répétabilité et durée de vie

La figure IV.3 présente deux essais réalisés à 25°C sur deux tribofilms différents mais tous deux réalisés dans les mêmes conditions et avec le même ZDDP 2-ethylhexanol à 3% en masse.

Dans les deux cas, au début de l'essai, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0,08 et la résistance électrique de contact est de l'ordre de 6,5 log(Ohm) ce qui est caractéristique d'un matériau plutôt isolant. Vers 150 cycles dans un cas, et vers 270 cycles dans l'autre, nous observons une augmentation du coefficient de frottement et une perte de résistance électrique de contact peu de temps après. Il semble, à la vue des photos optiques et de ce comportement, que le tribofilm ait été complètement enlevé. Nous observons donc une distribution des résultats dans la « durée de vie » du tribofilm pendant l'essai de frottement. Ceci avait déjà été observé sous ultravide (cf. III.5.2), et traduit l'hétérogénéité de ces tribofilms.

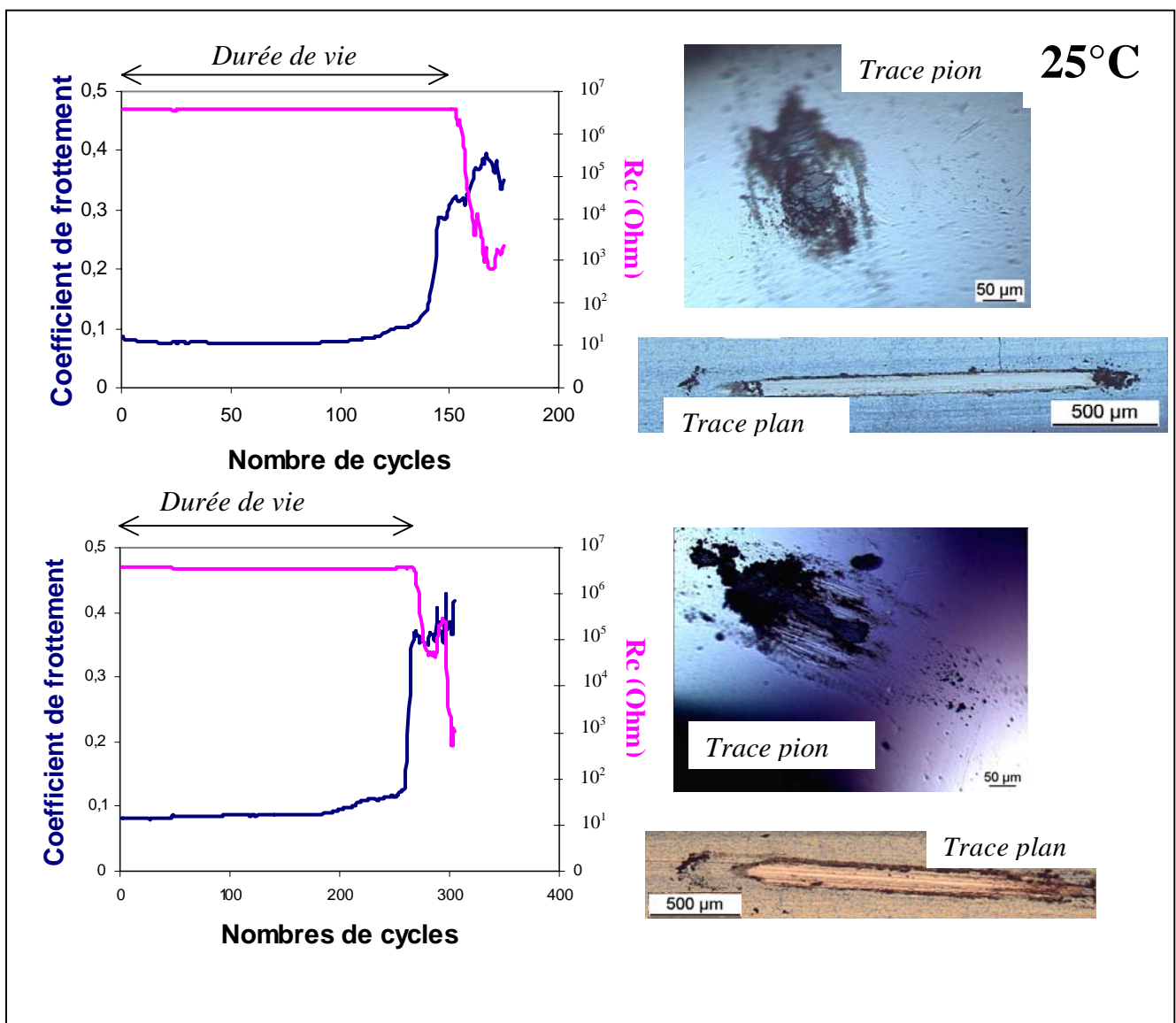


Figure IV.3 : Résultats en frottement de deux expériences réalisées à 25°C sur deux tribofilms de ZDDP de même nature (ZDDP 2-ethylhexanol à 3% en masse, charge de 2N, vitesse de 0,5 mm/s). Suivant l'emplacement sur la trace, les résultats sont qualitativement identiques mais la durée de vie dépend de la zone considérée.

Essai en température : 80°C

La figure IV.4 présentent des essais de frottement réalisés sur deux tribofilms de ZDDP réalisés avec du ZDDP 2-ethylhexanol à 3% en masse dont un est identique à celui utilisé dans l'expérience de la figure IV.3. Les essais ont été réalisés à 80°C. Dans les deux cas, nous observons que la « durée de vie » du tribofilm, dans les mêmes conditions de frottement est considérablement augmentée avec la température. Le coefficient de frottement reste relativement stable, autour de 0,08 et la résistance électrique de contact reste proche de 6,5 log(Ohm). Ceci, pendant près de 1500 cycles, ce qui représente une durée de vie cinq à dix fois plus longue qu'à température ambiante. La pression hertzienne de contact maximum lors de l'essai de frottement est estimée à environ 0,83 GPa et le rayon de contact à 35 µm.

Pour l'essai de la figure IV.4 .a, nous remarquons une élévation du coefficient de frottement vers 1400 cycles annonçant le passage à travers la couche. La trace d'usure du pion présente un diamètre d'environ 90 µm (70 µm pour le diamètre hertzien).

Pour l'essai de la figure IV.4.b, la valeur du coefficient de frottement et de la résistance reste très stable tout au long de l'expérience. La trace d'usure du pion est assez homogène (environ 100 µm de diamètre) et la trace sur le plan est peu marquée optiquement.

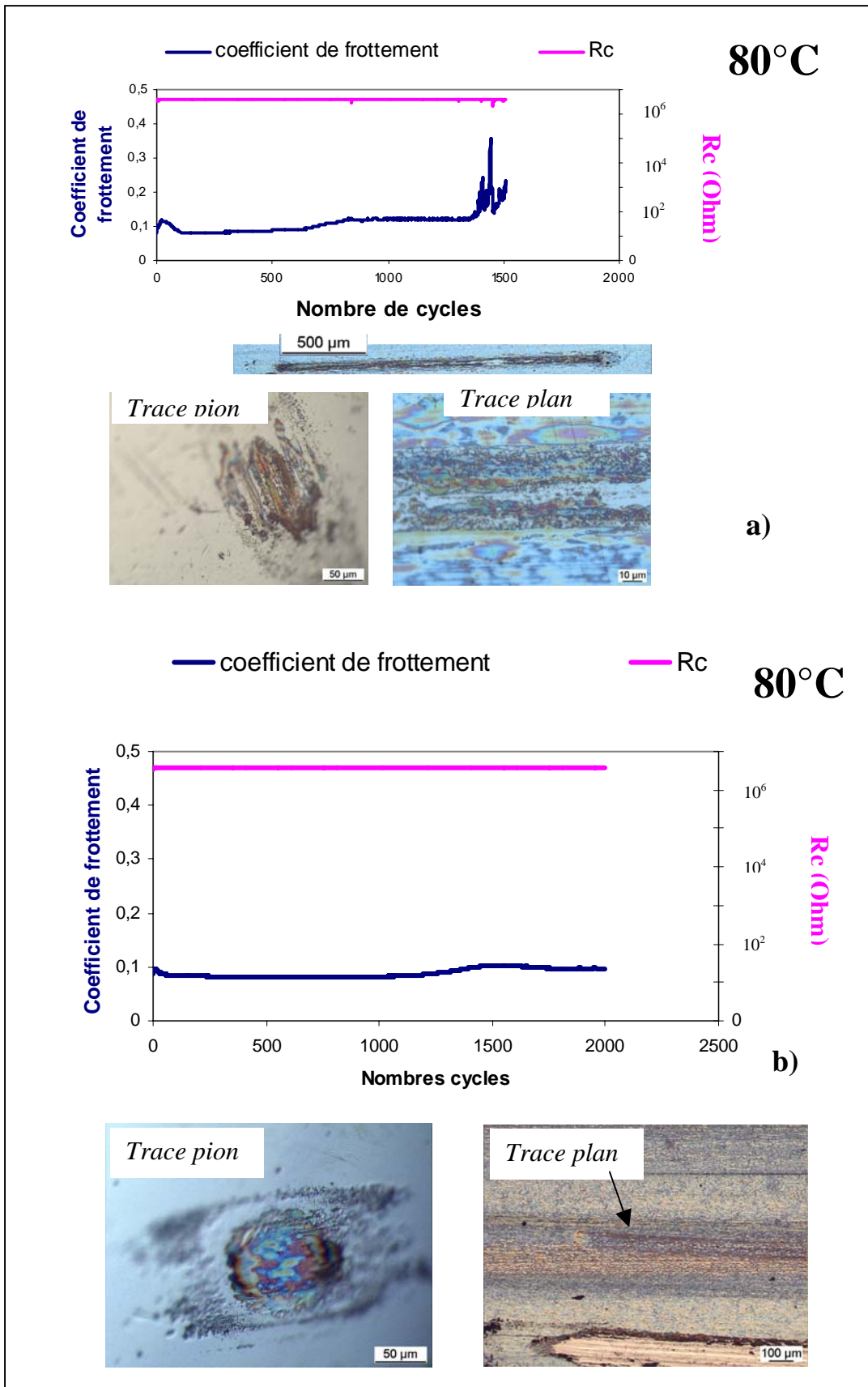


Figure IV.4 : Expériences de frottement réalisée sur un tribofilm de ZDDP :

- a) Identique à celui de la figure IV. 3 et
- b) Tribofilm du même type que a) (ZDDP 2-ethylhexanol à 3% en masse à 80°C)

Le tableau IV.2 présente une synthèse de tous les tests qui ont été réalisés à 25°C et 80°C. La charge appliquée est ajustée en fonction des tribofilms de manière à ce que le tribofilm rompe relativement rapidement à température ambiante. Nous observons une dispersion des résultats, mais globalement, l'augmentation de la durée de vie lors de l'expérience à 80°C est significative.

Type de tribofilm (ZDDP utilisé)	Durée de vie (perte de ECR) en nombre de cycles	
	25°C	80°C
<i>2-ethylhexanol</i> 3% en masse	Essais sous 2 N	Essai sous 2 N
	240	> 2000
	50	
	125	
250		
<i>2-ethylhexanol</i> 3% en masse	Essais sous 2 N	Essai sous 2 N
	150	> 1500
	75	
<i>2-pentanol</i> 3% en masse	Essais sous 0,2 N	Essais sous 0,2 N
	10	> 200
	15	> 2000
<i>2-pentanol</i> 1% en masse	Essais sous 0,2 N	Essai sous 0,2 N
	20	> 13000
	40	

Tableau IV.2 : Synthèse de tous les tests de frottement réalisés sur les tribofilms de ZDDP à 25°C et 80°C. Différents tribofilms, fabriqués sur le tribomètre Cameron-Plint dans les mêmes conditions, ont été étudiés dans les mêmes conditions, sauf la charge. La charge choisie a été adaptée en fonction des tribofilms, de manière à ce que le tribofilm à température ambiante soit rompu en moins de 500 cycles.

Des essais à 25°C, après chauffage à 80°C et refroidissement, ont été réalisés sur les deux tribofilms de ZDDP de type 2-ethylhexanol. Nous obtenons des durées de vie en ECR relativement courtes mais du même ordre de grandeur que les premières expériences à 25°C : 50, 100, 50, 40 et 250 cycles. Il semble qu'il se passe le même phénomène à 25°C et à 25°C après un chauffage à 80°C.

IV.2. Couplage essais de frottement et analyses Auger des pions

Afin d'essayer d'expliquer pourquoi le tribofilm résiste beaucoup plus longtemps à 80°C qu'à 25°C lors de l'essai de frottement, nous avons refait les expériences du paragraphe précédent, mais avec un pion de rayon de courbure de 8 mm, dont la géométrie permet son montage dans le tribomètre ultravide afin de l'analyser.

Les essais ont été réalisés sous ambiance atmosphérique (RH de 35%), à 25°C et 80°C, à une vitesse de 0,5 mm/s, avec une longueur de débattement de 2 mm, un rayon de courbure du pion de 8 mm, et sous une charge de 5 N. La pression hertzienne maximale pendant l'essai est donc d'environ 0,6 GPa et le rayon de contact Hertzien de l'ordre de 64 μm . Les essais ont été réalisés dans le but d'analyser les traces d'usure du pion.

La Figure IV.5 présente les résultats en frottement de l'essai à 25°C et la Figure IV.6 ceux à 80°C. L'essai à 25°C a été arrêté après environ 70 cycles afin que le tribofilm du plan et le film de transfert du pion ne soient pas complètement enlevés. Le film de transfert du pion sera ensuite analysé afin de comparer sa nature avec celui de l'expérience à 80°C.

La trace d'usure sur le plan lors de l'expérience à 80°C (Figure IV.6) est assez intéressante : il semble que sous l'effet combiné du frottement et de la chaleur, les grains ont coalescé dans le sens du frottement. La trace d'usure sur le pion présente un aspect assez hétérogène.

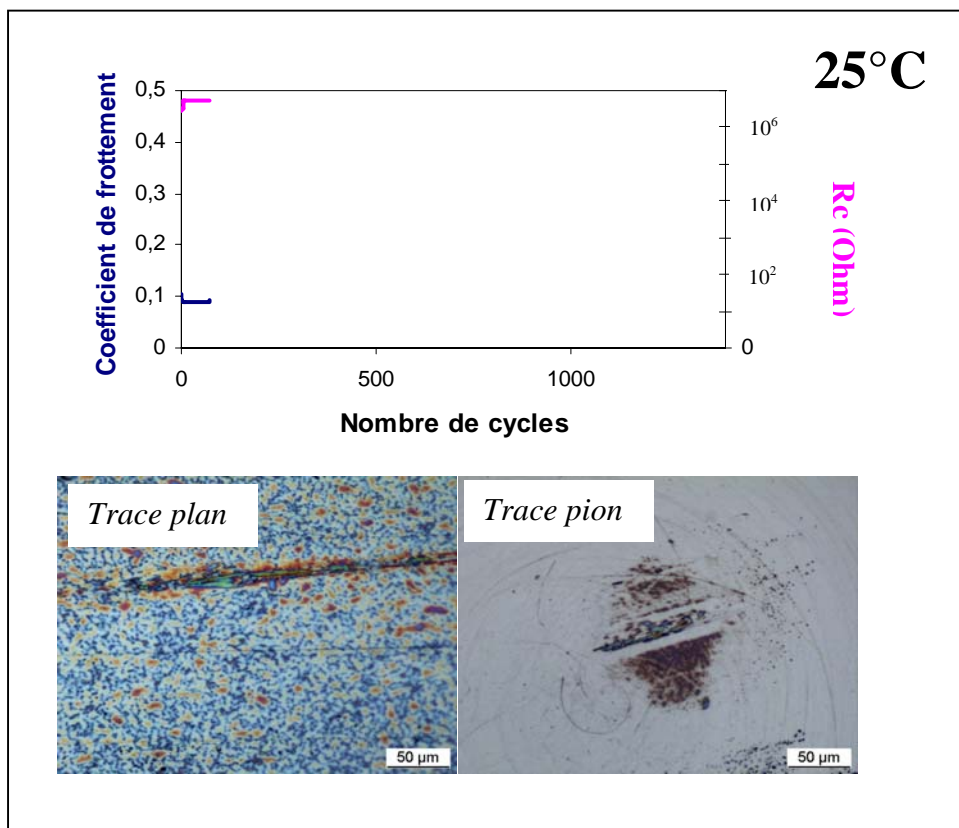


Figure IV.5 : Expérience de frottement réalisée sur un tribofilm de ZDDP (2-ethylhexanol à 3% en masse) en vue d'une analyse du pion en spectroscopie AES. Le test a été réalisé avec un pion de rayon de courbure de 8 mm, à une vitesse de 0,5 mm/s, une longueur de débattement de 2 mm, sous une charge de 5 N, à 25°C.

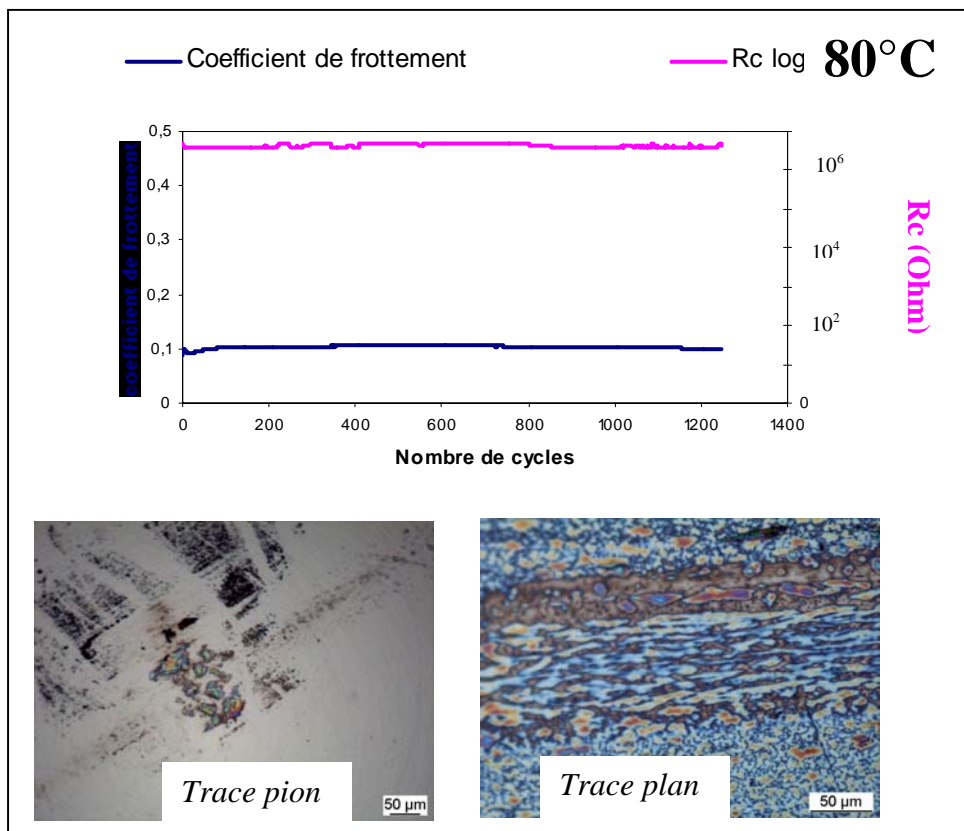


Figure IV.6 : Expérience de frottement réalisée sur un tribofilm de ZDDP (2-ethylhexanol à 3% en masse) en vue d'une analyse du pion en spectroscopie AES. Le test a été réalisé avec un pion de rayon de courbure de 8 mm, à une vitesse de 0,5 mm/s, une longueur de débattement de 2 mm, sous une charge de 5 N, à 80°C.

Afin de savoir si du point de vue chimique des différences existent entre les deux expériences, nous avons réalisé des analyses AES dans les traces d'usure des deux pions. Les différents spectres sont reportés sur la Figure IV.7. Les mêmes éléments sont détectés dans les deux cas : du zinc, du fer, de l'oxygène, du soufre et du phosphore (limite de détection). Du carbone de contamination est aussi observé. A première vue, les films de transfert sur les pions des expériences à 25°C et 80°C sont globalement similaires.

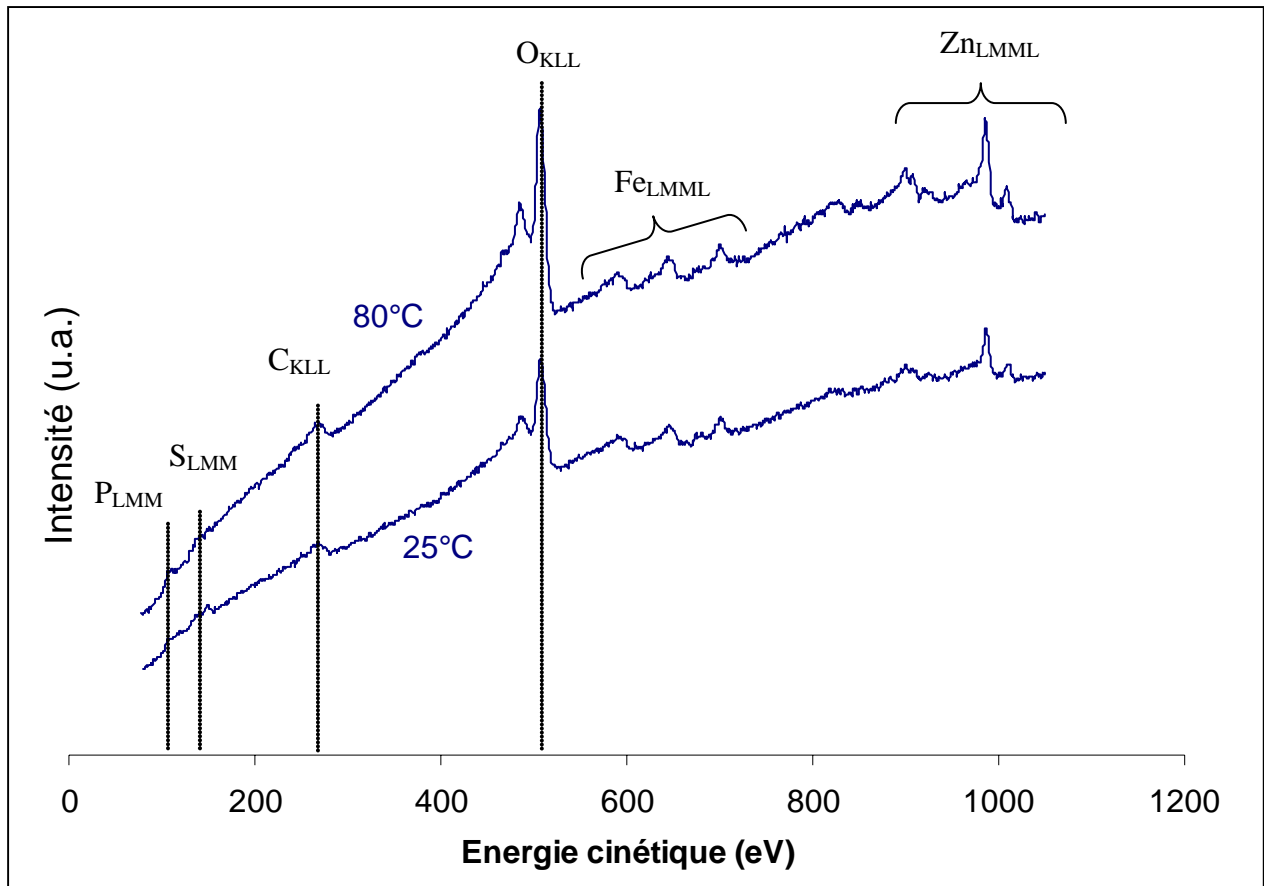


Figure IV.7 : Spectres AES réalisés dans la trace d'usure du pion pour les deux expériences à l'ambiante et à 80°C présentées dans les figures IV.5 et IV.6. Le canon à électrons fonctionnait ici à 10 kV.

Pour compléter ces expériences, nous avons réalisé des profils d'abrasion en profondeur dans les deux traces d'usure des expériences à 25°C (Figure IV.8.a) et à 80°C (Figure IV.8.b), afin de mettre en évidence d'éventuelles réorganisations du tribofilm sous l'effet de la température.

Globalement il n'y a pas de différences majeures. Comme l'expérience a été réalisée à l'air ambiant, de l'oxygène sous forme d'oxyde est retrouvé dans le film de transfert, comme c'était le cas dans le paragraphe IV.1.3.1. Pour l'expérience à 80°C, nous notons la présence en surface du film de transfert, d'une zone où la quantité d'oxygène en forme phosphate est plus importante sur les 500 premières secondes d'abrasion (soit environ 4 premiers nanomètres) que sur le reste du film de transfert.

L'épaisseur estimée des films de transfert des deux expériences est relativement différente : le film de transfert de l'expérience à 25°C est estimée à environ 18 nm et celle de l'expérience à 80°C à environ 35 nm. Le calcul a été réalisé, pour chacune des expériences, à partir de la vitesse d'abrasion dans la couche d'oxyde en dehors de la trace. Le film de transfert est donc légèrement plus important à 80°C.

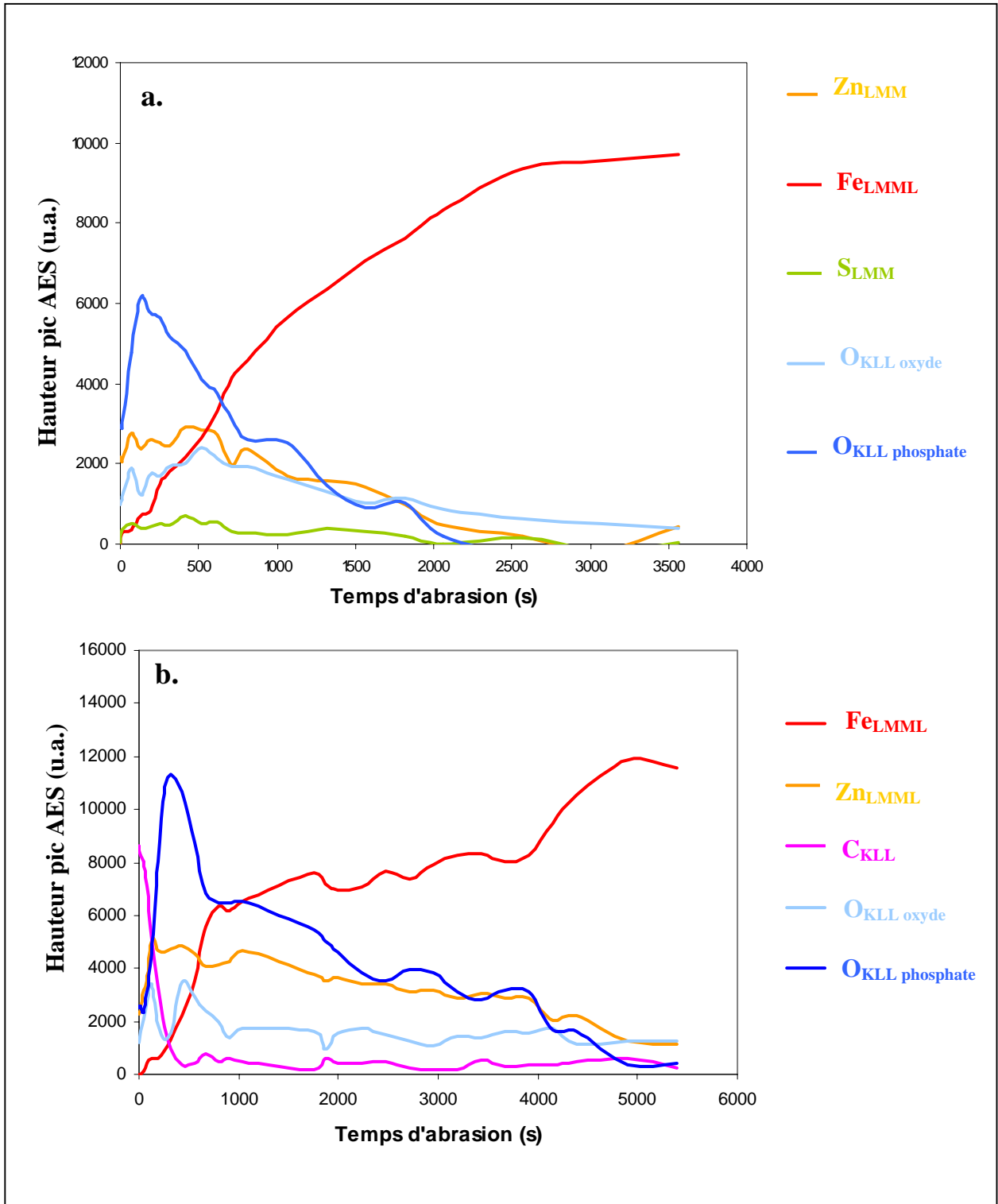


Figure IV.8: Profil d'abrasion en profondeur AES dans la trace d'usure du pion de l'expérience réalisée :
a) à température ambiante (cf. Figure IV.5)
b) à 80°C (cf. Figure IV.6).

Dans ce paragraphe, nous avons noté une différence de comportement en frottement du tribofilme en fonction de la température. Son caractère anti-usure est fortement amélioré lors de l'expérience à 80°C par rapport à celle à 25°C.

Comment peut-on expliquer cette différence de comportement ?

Cette différence est-elle dû à une évolution de la composition chimique ou de la répartition des espèces chimiques au sein du tribofilme en fonction de la température ?

Est-ce que cela pourrait être dû à une morphologie particulière des îlots ?

Nous ne pourrions pas répondre complètement à ces trois questions. Cependant, nous allons tenter de voir si nous observons une évolution de la composition chimique du tribofilme avec la température.

IV.3. Analyse du tribofilme en fonction de la température

Nous avons réalisé des analyses XPS sans changer les conditions d'analyses mais à différentes températures. C'est toujours la même zone de l'échantillon qui a été analysée afin de ne pas prendre en compte l'hétérogénéité du tribofilme dans les résultats de l'analyse. En parallèle nous avons suivi l'évolution en pression partielle de différentes masses (entre 0 et 90 m/e), à différentes températures à l'aide d'un spectromètre de masse pour voir les espèces qui sont libérées.

Analyses XPS

L'évolution de la quantification des éléments au sein du tribofilme en fonction de la température est représentée sur la Figure IV.9. Ces résultats ont été établis à partir d'analyses XPS sur une zone d'environ 200 x 200 µm², en utilisant la table Wagner de facteurs de sensibilité [2].

Malgré de petites variations à 230°C et à 310°C, il n'y a pas de modifications majeures dans la position de pics (donc dans la nature chimique du tribofilme) ainsi que dans la répartition des différentes espèces.

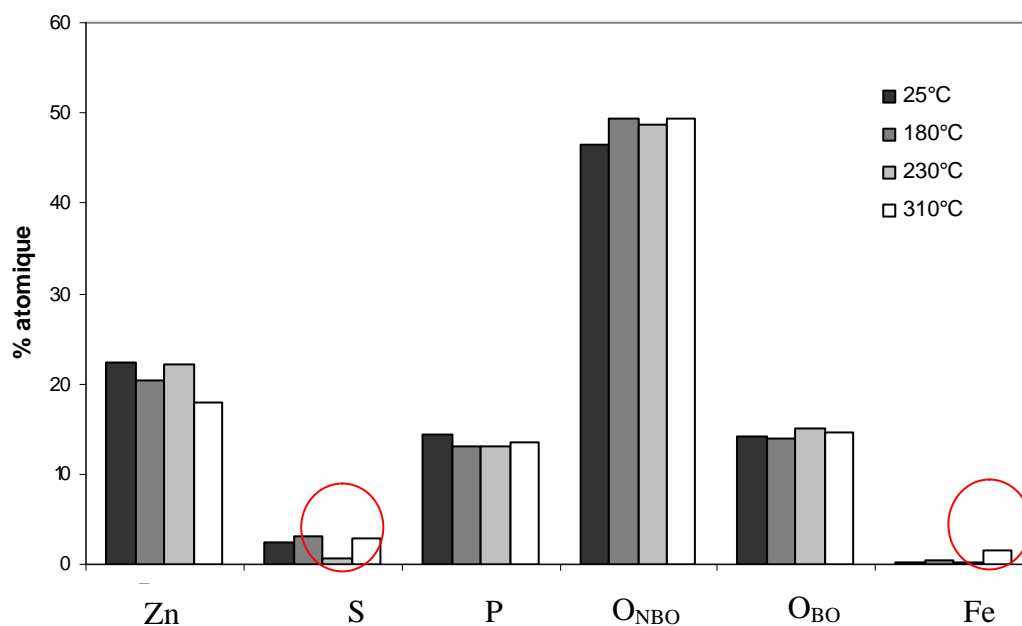


Figure IV.9 : Evolution du pourcentage atomique calculé à partir d'analyses XPS (facteurs de sensibilité Wagner) sur un tribofilme de ZDDP (2-ethylhexanol à 3% en masse) en fonction de la température (25°C, 180°C, 230°C et 310°C)

Analyses thermiques du dégazage

Parallèlement aux analyses XPS, des spectres de masse de gaz désorbés (de 1 à 90 mass/u) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse monté sur le tribomètre analytique UHV (cf. figure III.6). Tout d'abord, en chauffant la chambre d'analyse sans échantillon, afin de mettre en évidence le « dégazage » des espèces adsorbées sur les parois, et ensuite avec l'échantillon. Les résultats sont présentés sur les figures IV.11, IV.12 et IV.13 pour des températures de chauffage respectivement de 180°C, 230°C et 310°C.

A 180°C (Figure IV.10), le spectre obtenu lors du chauffage avec tribofilm est très similaire à celui sans. Nous observons donc surtout le dégazage de la chambre et très peu d'espèces viennent du tribofilm. Parmi les masses détectées, nous retrouvons : 12 (C), 18 (H₂O), 28 (CO ou N₂), et 32 (S ou O₂). Nous retrouvons aussi des « groupes » de pics (de 12 à 16 mass/u et de 24 à 30 mass/u), caractéristiques d'hydrocarbures.

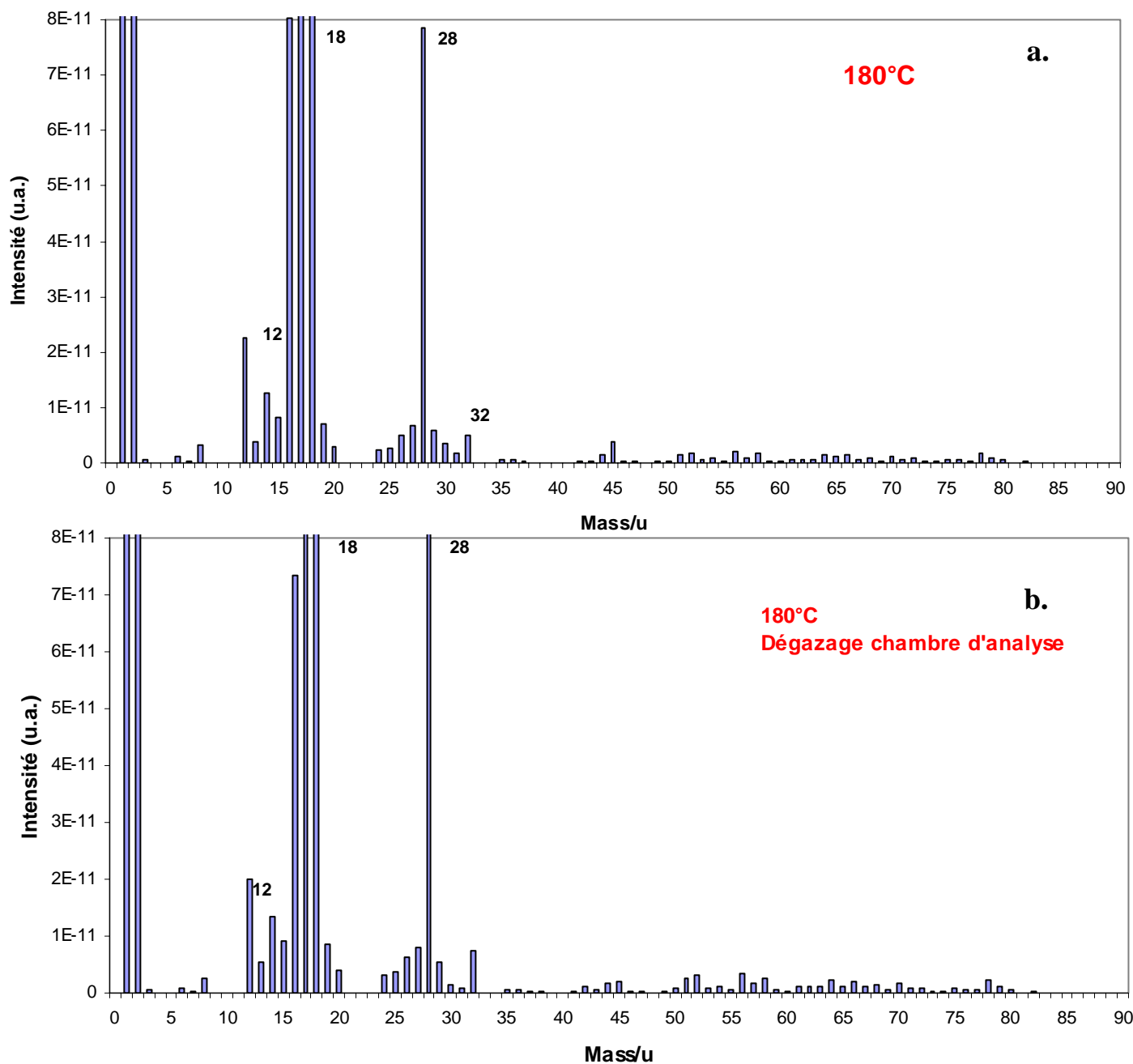


Figure IV.10 : Spectres de masse de gaz désorbés (de 1 à 90 mass/u) :
a) lors du chauffage du tribofilm sous ultraviolette à 180°C
b) lors du dégazage, à la même température, de la chambre d'analyse sans échantillon

A partir de 230°C (Figure IV.11), nous commençons à observer des différences dans les deux spectres de masse. Notamment des pics à 45, 56 et 65 deviennent beaucoup plus importants. Nous notons aussi l'apparition d'autres hydrocarbures (« groupes » de 36 à 44, de 46 à 58, de 60 à 72 et de 72 à 86). Le pic à 45 peut être attribué à des espèces du type CO_2H ou CSH , et les pics à 56 et 65 peuvent être attribués respectivement à Fe ou SC_2 ou C_2O_2 et, Zn ou S_2H ou C_5H_5 .

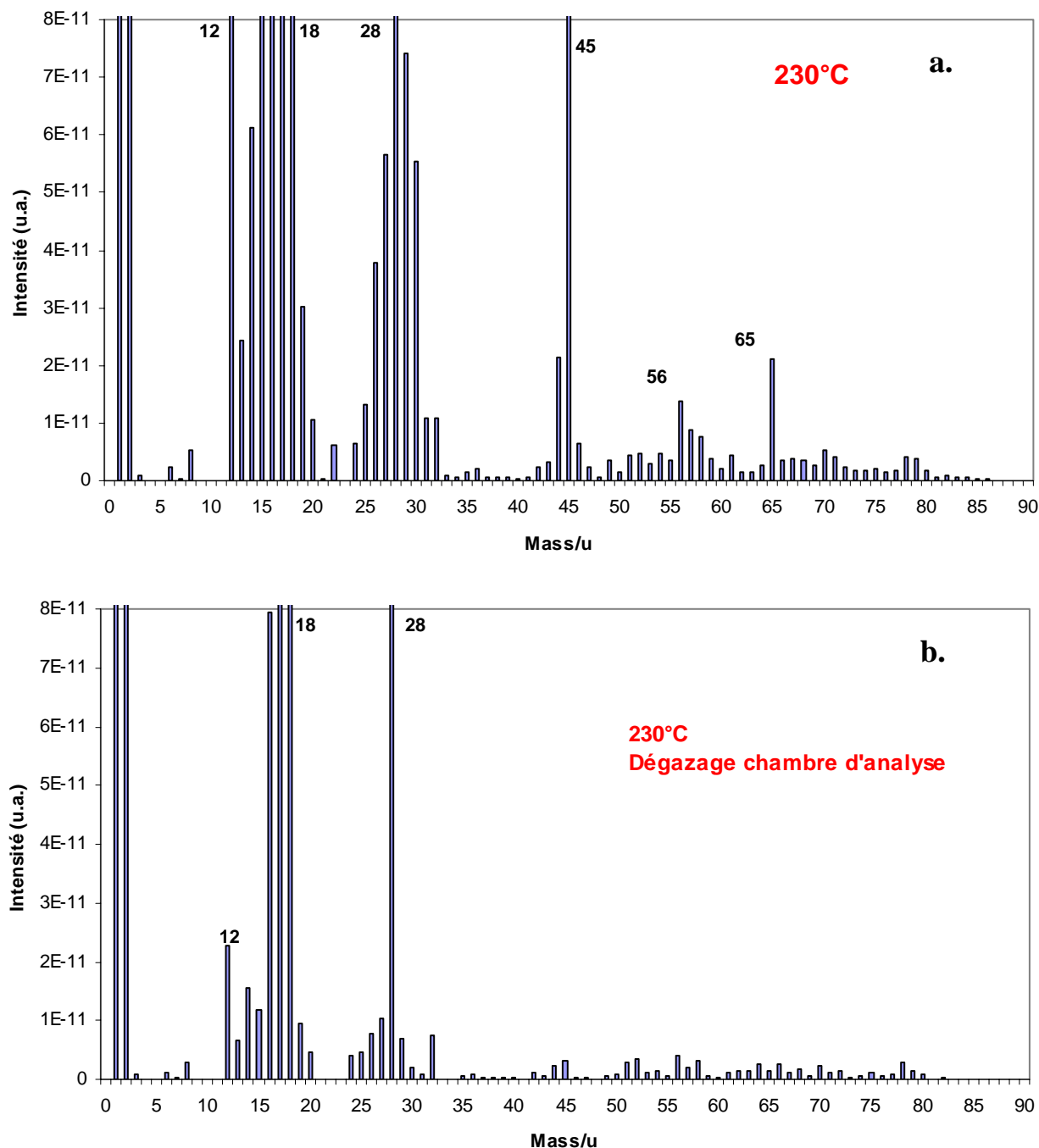


Figure IV.11 : Spectres de masse de gaz désorbés (de 1 à 90 mass/u) :
a) lors du chauffage du tribofilme sous ultravide à 230°C
b) lors du dégazage, à la même température, de la chambre d'analyse sans échantillon.

A 310°C (Figure IV.12), nous observons le même type de spectre qu'à 230°C lors des expériences avec tribofilm.

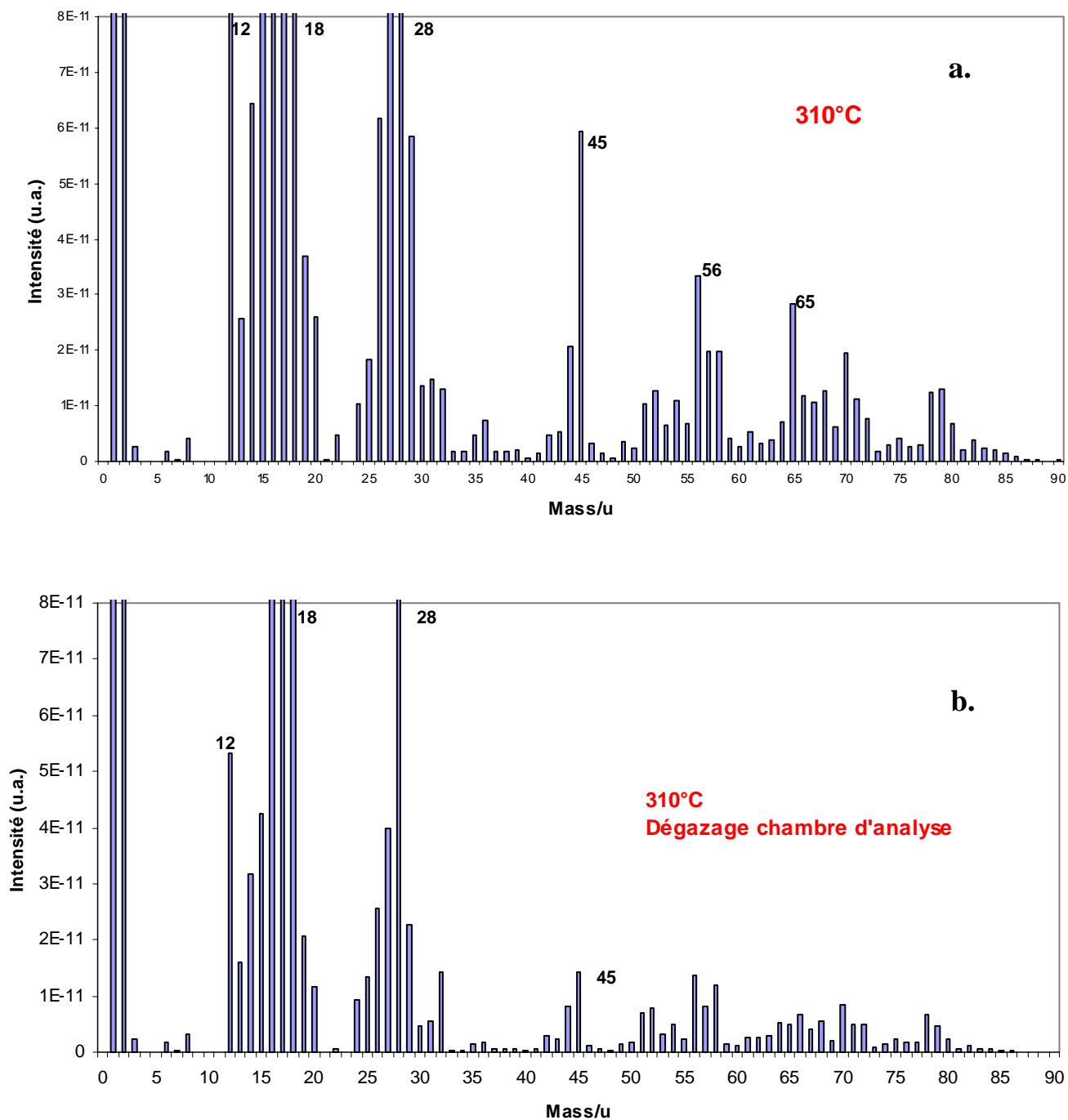


Figure IV.12 : Spectres de masse de gaz désorbés (de 1 à 90 mass/u) :
a) lors du chauffage du tribofilm sous ultravide à 310°C
b) lors du dégazage, à la même température, de la chambre d'analyse sans échantillon.

Finalement, nous pouvons conclure que le tribofilm de ZDDP, en l'absence d'oxygène dans l'atmosphère environnante, du point de vue de sa composition chimique, est assez stable jusqu'à 310°C. Les essais de frottement en température ayant été réalisés à 80°C, le tribofilm de ZDDP a pu rester assez stable du point de vue de sa composition chimique lors de l'essai. Cependant quelques réserves peuvent être émises. Les analyses ont été réalisées sous ultravide, mais qu'en est-il à l'air ambiant ? Un effet « d'oxydation » avec la température est envisageable. D'autre part, sous l'effet de la pression, les propriétés du tribofilm peuvent évoluer : une équivalence température / pression n'est elle pas possible ? Pour les polymères, il a été observé que la température de transition vitreuse dépendait de la pression hydrostatique appliquée au matériau [3]. Quand est-il pour un matériau tel que le tribofilm de ZDDP ?

IV.4. DISCUSSION ET SYNTHÈSE

Dans cette partie, nous avons noté l'importance de la température sur les propriétés anti-usure du tribofilm. La température semble avoir un effet limité sur la nature chimique du tribofilm : analyses XPS stables jusqu'à 310°C sous ultravide et, nature chimique des traces de transfert après tests de frottement à l'air ambiant relativement similaires à 25°C et 80°C. Des essais complémentaires, d'analyses en présence d'oxygène, seraient à faire pour pouvoir vraiment conclure, car l'analyse en température a été faite sous ultravide.

Comment expliquer alors l'augmentation de la « durée de vie » avec la température ?

Une explication pourrait venir de l'évolution des propriétés rhéologiques avec la température. Des verres massifs de phosphate de compositions voisines possèdent des températures de transition vitreuse (T_g) aux alentours de 448°C pour un pyrophosphate de zinc et de 326°C pour un phosphate de zinc avec une longueur de chaîne de phosphate moyenne de 1,7 [4]. Pour un phosphate de fer (40% Fe_2O_3 + 60% P_2O_5), la T_g a été trouvée à 495°C [5] (la T_g dépend des conditions d'essai). Nous sommes loin de ces températures lors de nos essais et de plus, si l'on compare au cas des polymères [3], l'application d'une pression hydrostatique aura tendance à augmenter la T_g . L'augmentation de la « durée de vie » avec la température vient elle alors de l'évolution des propriétés mécaniques du matériau avec la température ? Des essais de nanoindentation sur les tribofilms en fonction de la température donneraient des informations très intéressantes pour répondre à cette interrogation.

De plus, l'effet combiné de la pression et de la température semble modifier la morphologie des îlots qui composent le tribofilm. Sur les Figures IV.6 et 13, nous observons très clairement une coalescence des îlots dans la direction de glissement. Cette géométrie est certes une conséquence de l'essai de frottement mais est peut éventuellement être favorable à la limitation de l'usure.

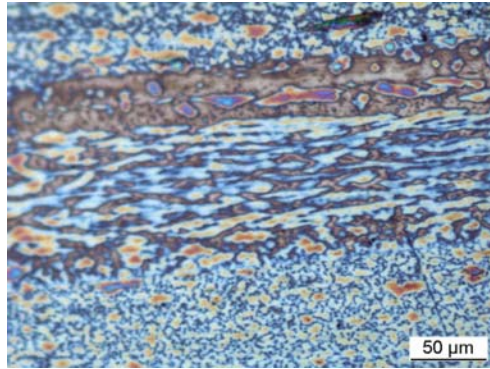


Figure IV.13 : Image de la trace d'usure du plan lors de l'expérience à 80°C de la Figure IV.6.

Ces travaux sur l'influence de la température ne sont pas complètement aboutis. Des expériences de frottement sous ultravide à 80°C et en ajoutant une pression partielle d'oxygène permettraient de voir si ce phénomène est directement relié à la température où s'il y a un effet combiné avec l'oxygène de l'air. Cette étude du comportement des tribofilms en fonction de la température donne des informations relatives à l'action anti-usure du tribofilm.

Il serait intéressant par la suite d'essayer de déposer des films de phosphate sur des surfaces métalliques en essayant de contrôler la morphologie et d'essayer de les caractériser après par des essais de frottement. Ceci a déjà été réalisé sur des substrats métalliques aluminium, afin de les protéger de la corrosion [6]. Souvent, ces revêtements sont cristallins (α -hopeite), alors que dans le cas de tribofilm de ZDDP, nous sommes en présence d'un verre de phosphate amorphe.

REFERENCES

- [1] M. BELIN, *Triboscopy : a new quantitative tool for microtribology*, *Wear*, 1993, 168, 7-12.
- [2] C. D. WAGNER, L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND et L. H. GALE, *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*, *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3, 5, 211-225.
- [3] E. JONES PARRY et D. TABOR, *A High-pressure torsion pendulum for viscoelastic studies on polymers*, *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 1973, 6, 1328-1335.
- [4] B. C. SALES, J. U. OTAIGBE, G. H. BEALL, L. A. BOATNER et J. O. RAMEY, *Structure of zinc polyphosphate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 226, 287-293.
- [5] X. FANG, C. S. RAY et D. E. DAY, *Glass transition and fragility of iron phosphate glasses. II. Effect of mixed-alkali*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 319, 314-321.
- [6] L. KOUISNI, M. AZZI, M. ZERTOUBI, F. DALARD et S. MAXIMOVITCH, *Phosphate coating on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate*, *Surface and Coatings Technology*, 2004, 185, 58-67.

V. ECOULEMENT DU TRIBOFILM DANS LE CONTACT

V.1. APPROCHE « RHEOLOGIQUE »	154
V.2. MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE	155
V.3. RESULTATS	158
V.3.1. SOUS AIR	158
V.3.2. SOUS ULTRAVIDE	161
V.4. SYNTHESE	167
REFERENCES	168

Après une synthèse bibliographique, la nature chimique des tribofilms de ZDDP a été étudiée et présentée dans la deuxième partie de ce travail. Ensuite, nous avons tenté d'identifier les réactions tribochimiques possibles lors d'un essai de frottement. Nous avons étudié ensuite l'influence de la température sur l'usure des tribofilms. Maintenant nous allons essayer de montrer comment le tribofilm de ZDDP s'écoule dans une expérience de frottement macroscopique. Est-il enlevé mécaniquement ? Chimiquement ? Ces deux processus sont-ils couplés ? Telles sont les questions auxquelles nous allons tenter de répondre.

V.1. Approche « rhéologique »

Étymologiquement, la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement et de la déformation de la matière [1].

Des travaux de nanoindentation ont déjà été réalisés sur les tribofilms de ZDDP [2, 3] et ont permis d'accéder à des informations relatives à leurs propriétés rhéologiques. Notamment, la capacité du tribofilm à accommoder la pression qui lui est appliquée en augmentant ses propriétés mécaniques (module d'Young et Dureté) a été mise en évidence (cf. §I.2.6). Mazuyer [3] propose d'expliquer cette augmentation par un effet de confinement des chaînes de phosphates sous l'effet de la pression, comme cela a déjà été observé sur les polymères [4]. Les volumes libres au sein du matériau diminuent et les forces intermoléculaires augmentent [5]. Il a été aussi possible d'estimer la viscosité dynamique du tribofilm à température ambiante [2, 3] à 10^8 Pa.s (pour comparaison, c'est le même ordre de grandeur que pour le bitume) montrant la nature solide du tribofilm à température ambiante.

Par ailleurs, la forte hétérogénéité de ce type de tribofilm a été mise en évidence à plusieurs reprises. Les tribofilms sont formés d'îlots de 3 à 10 μm de large dans notre cas comme le montre la photographie optique de la figure V.1 réalisée sur un des tribofilms utilisés dans les expériences qui vont suivre.

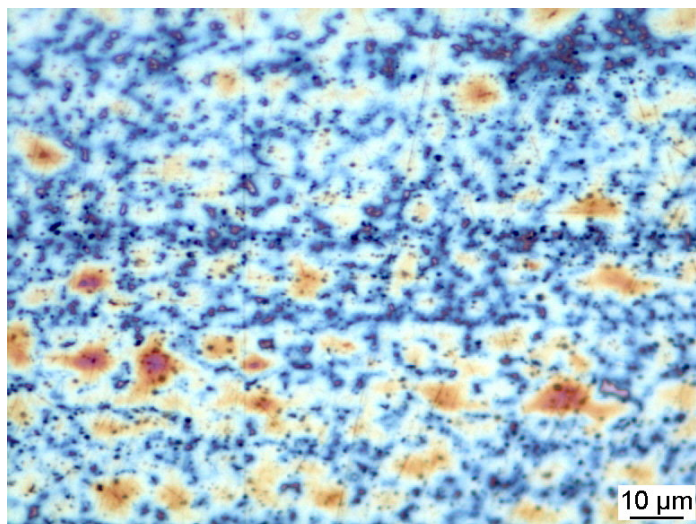


Figure V.1 : Image optique d'un tribofilm de ZDDP étudié dans cette partie. Le tribofilm est formé d'îlots de tailles variables (entre 3 et 20 μm).

Les essais de nanoindentation ne prennent pas en compte cette hétérogénéité puisqu'ils sont réalisés sur une zone très localisée : un îlot. Il serait donc intéressant de travailler à une échelle plus macroscopique, prenant en compte l'hétérogénéité latérale.

De manière générale, l'étude du comportement rhéologique des matériaux passe souvent par des expériences de cisaillement. D'ailleurs, lors d'un essai de frottement, le tribofilm est cisailé sous une contrainte appliquée. En réalisant un essai de frottement, il est donc possible d'obtenir des informations relatives à l'écoulement du tribofilm et donc à sa rhéologie au sens étymologique du terme.

Pour y arriver, nous proposons de réaliser un essai de frottement à travers une « bande » de tribofilm (environ 1 mm) [6]. Nous allons donc étudier l'écoulement de la bande de tribofilm lors de l'essai (figure V.2). Comment est-ce que la bande de tribofilm est enlevée ? Le tribofilm est-il poussé mécaniquement hors de la bande ? Y a-t-il un transfert chimique sur le pion ? Les deux processus ont-ils lieu simultanément ? Si oui, sous quelles conditions ?

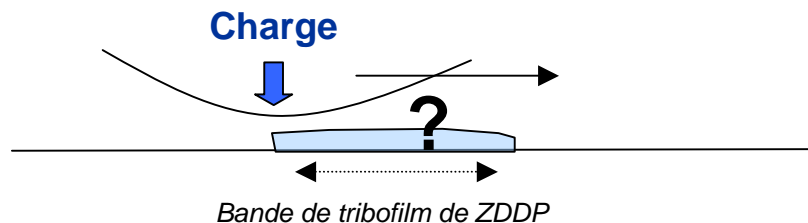


Figure V.2 : Schéma représentant la problématique de l'étude : comment une bande de tribofilm de ZDDP s'écoule lors d'un essai de frottement sous charge ? Qu'elle est sa durabilité ?

V.2. Mise au point de l'expérience

La première étape est la fabrication des échantillons de tribofilms avec des bandes (cf. figure V.3).

Nous réalisons tout d'abord des tribofilms à l'aide du tribomètre Cameron-Plint (décrit §II.3.1.) en configuration cylindre-plan (figure V.3.a). Le lubrifiant utilisé est composé d'une base lubrifiante (PAO6) avec 3% en masse de ZDDP 2-pentanol (cf. §II.1.). L'essai a été réalisé à 80°C, à une fréquence de 7 Hz, avec une longueur de débattement de 7 mm, et sous une charge de 350 N. La pression Hertzienne maximum dans le contact est de 850 MPa. En fin d'essai, l'échantillon est nettoyé à l'heptane et aux ultrasons pendant 10 min.

Ensuite, un masque composé de bandes d'aluminium, est positionné sur l'échantillon (figure V.3.b). Les bandes d'aluminium, de 1 mm de large, sont découpées dans des feuilles d'aluminium que l'on peut trouver dans le commerce. Elles sont ensuite fixées sur l'échantillon, à des intervalles de 1 mm, avec un ruban adhésif à base d'argent.

Par la suite, l'échantillon est abrasé avec des ions Ar^+ (canon à ion à 5keV) afin d'enlever le tribofilm aux endroits où il n'y a pas de masque (figure V.3.c). Cette opération a été réalisée dans le tribomètre UHV (cf. §III.3), à l'aide du canon à ions.

Enfin, le masque est enlevé (figure V.3.d). L'échantillon obtenu est composé d'une alternance de bandes de tribofilm de 1,0 mm de larges séparées par des bandes de substrat de taille identique.

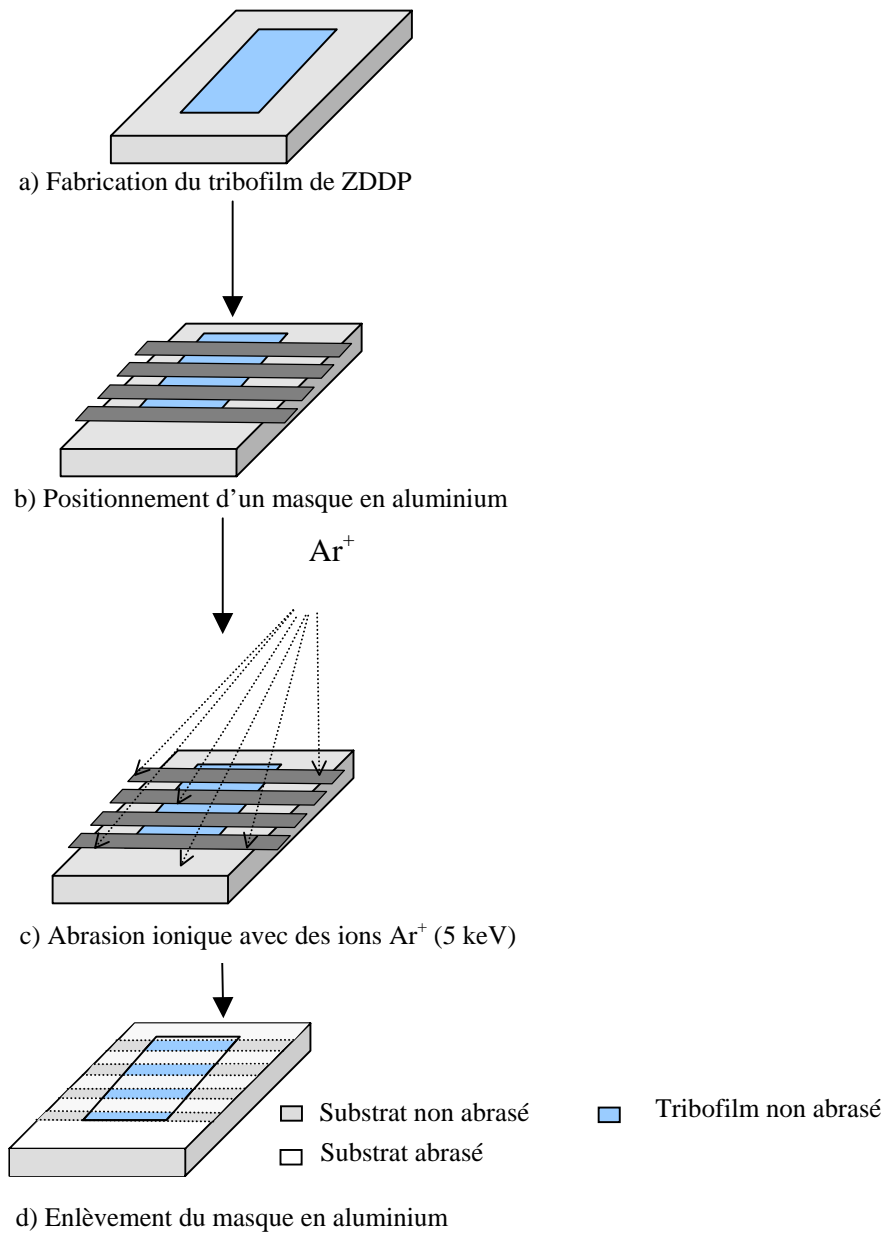


Figure V.3 : Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des échantillons :
 a) fabrication du tribofilm (tribomètre Cameron-Plint en configuration cylindre-plan),
 b) positionnement du masque en aluminium sur l'échantillon (bande d'un mm de large),
 c) abrasion de l'échantillon avec des ions Ar^+ ,
 d) enlèvement du masque.

L'étape suivante est l'essai de frottement pion-plan à travers une bande de tribofilm [7] (cf. figure V.4). Cet essai a été réalisé sous air, avec le tribomètre environnemental dont les caractéristiques seront détaillées dans le paragraphe suivant, et sous ultravide, avec le tribomètre UHV précédemment présenté (III.3).

Pendant les essais de frottement sous ultravide, seul le coefficient de frottement est reporté en fonction de la position sur la trace et du nombre de cycles.

Lors des essais sous air, des mesures de coefficient de frottement et de résistance électrique de contact sont réalisées en fonction de la position sur la trace et du nombre de cycles.

Les tests sous ultravide (UHV) et sous air ont été faits exactement dans les mêmes conditions de contact : avec un pion en acier 100Cr6 (\varnothing 8 mm), à température ambiante, avec une longueur de débattement de 2 mm, à une vitesse de 0,5 mm/s et une pression maximale Hertzienne de contact de 0,43 GPa.

Afin d'étudier la cinétique de l'enlèvement du tribofilm, les expériences ont été effectuées à différentes durées : 1, 3, 7 et 30 cycles pour les deux environnements. A chaque étape, la trace d'usure du pion est analysée en spectroscopie Auger de manière à évaluer l'importance du processus de transfert chimique au cours de l'expérience. Des profils à travers les traces (linescans) et en profondeur ont été réalisés sur les pions.

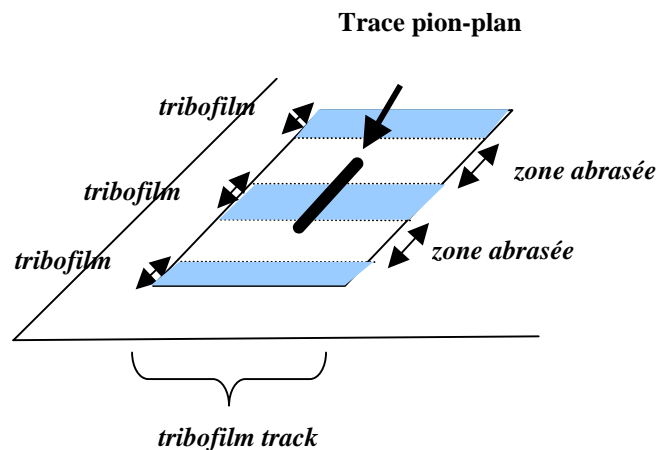


Figure V.4 : Vue schématique d'une trace de frottement sur le plan lors d'un test à travers une bande de tribofilm de ZDDP

V.3. Résultats

V.3.1. Sous air

Résultats en frottement et Résistance Electrique de Contact

Les résultats en frottement et en Résistance Electrique de Contact sont présentés sur la figure V.5 sous forme d'images triboscopiques. En abscisse, le nombre de cycle est reporté et en ordonnée, la position sur la trace. Le contraste des images donne des informations soit sur l'ECR (figure V.5.a) soit sur le frottement (figure V.5.b) : les faibles valeurs apparaissent de couleur foncée et les valeurs élevées de couleur claire.

Pendant l'essai de frottement, trois zones caractéristiques ont pu être identifiées :

- **La zone A** : au début de l'essai de frottement, la bande de tribofilm (zone A figure V.5) est facilement identifiée grâce à une résistance élevée (isolant- $10^{6,5} \Omega$) et un coefficient de frottement autour de 0,08.
- **La zone B** : le substrat, avant 10 cycles, présente des propriétés conductrices (ECR entre 0 et $10^{2,5} \Omega$), et un coefficient de frottement augmentant avec le nombre de cycles de 0,2 à 0,4.
- **La zone C** : Après 10 cycles, nous n'observons plus de contraste sur l'échantillon, à la fois en frottement et en ECR. Le coefficient de frottement est élevé, autour de 0,4 - 0,5 et la résistance électrique de contact présente des propriétés intermédiaires autour de $10^4 \Omega$ à travers l'échantillon.

Le tribofilm a donc été détruit après 10 à 20 cycles, ce qui est relativement rapide. De plus, à la fin de l'essai, la valeur du coefficient de frottement se stabilise autour de 0,5, ce qui traduit des conditions sévères. Des analyses AES sur le pion donneraient des informations intéressantes sur le phénomène d'enlèvement du tribofilm.

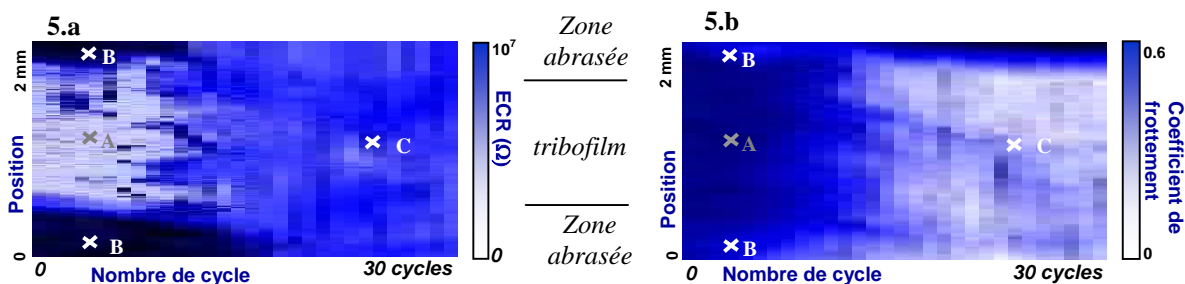


Figure V.5 : Images triboscopiques obtenues sous air : 5.a) Résistance Electrique de Contact 5.b) Coefficient de frottement local. Trois zones caractéristiques (A, B et C) sont identifiées: (A) la bande de tribofilm en début d'essai, (B) les bandes de substrat en début d'essai, (C) l'échantillon en fin d'essai.

Résultats des analyses AES sur les films de transferts sur les pions

La figure V.6 présentent des spectres AES caractéristiques des films de transfert sur les pions. Ils proviennent d'expériences de frottement réalisées sous air, à travers une bande de tribofilm, dans les mêmes conditions de frottement que celles décrit précédemment, à 1, 3, 7 et 30 cycles. Le but est de montrer si il y a du transfert sur le pion et si oui, à partir de quand.

Après 1 et 3 cycles, des éléments caractéristiques du tribofilm (O, S, Zn, et Fe) sont retrouvés dans les traces de transfert, malgré la courte durée des essais. Après 7 cycles, nous retrouvons surtout du fer et de l'oxygène (à 512 eV) preuve de la présence d'oxyde de fer.

Afin de compléter ces résultats, des profils en profondeur ont été réalisés dans les traces d'usure. Un point intéressant est de suivre l'évolution du pic O_{KLL} de l'oxygène pendant le profil. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. II.3.1.4 et III.5.1), il y a un décalage en énergie sur le pic O_{KLL} de l'oxygène suivant qu'il est en forme oxyde ou en forme phosphate. En suivant la position du pic qui est déconvolué avec ces deux spectres références (oxyde de fer et phosphate), nous pouvons dissocier la présence de phosphate ou d'oxyde de fer.

Après 3 cycles (figure V.7.a et b), il y a à la fois de l'oxygène en forme phosphate et en forme oxyde dans le film de transfert. Ensuite, juste en dessous de ce film de transfert, la couche native d'oxyde de fer, identifiée par la position du pic O_{KLL} à 512 eV, est toujours présente.

Après 7 cycles (figure V.7.c et d), l'oxygène est sous forme phosphate à la surface de l'échantillon, mais ensuite il est majoritairement sous forme oxyde à 512 eV. Un autre profil, exactement dans les mêmes conditions d'abrasion, a été réalisé en dehors de la trace afin d'estimer la vitesse d'abrasion dans la couche native d'oxyde de fer. Si nous considérons la vitesse d'abrasion identique dans l'oxyde de fer et dans le phosphate, il est possible d'estimer l'épaisseur du film de transfert à environ 140 nm.

Finalement, dans le cas des expériences sous air, nous observons la formation d'un film de transfert composé d'éléments caractéristiques du tribofilm, et ceci, même après 1 et 3 cycles. Pour les expériences plus longues, le film de transfert est principalement composé d'oxyde de fer et le coefficient de frottement lors de l'essai est relativement élevé. Les conditions expérimentales semblent donc relativement sévères, entraînant une oxydation importante des échantillons sans doute à partir de l'oxygène de l'air ambiant et des surfaces fraîches de fer (phénomène de tribocorrosion). Cette situation ne correspond guère à la réalité où le lubrifiant protège les surfaces neuves de l'oxydation.

Pour limiter cette oxydation, nous allons répéter ces expériences sous ultravide.

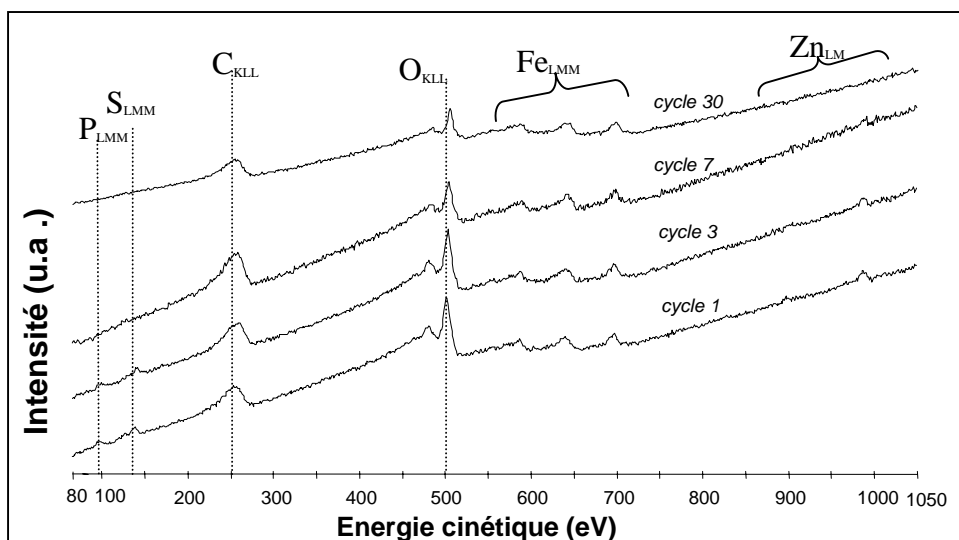


Figure V.6 : Spectres AES caractéristiques réalisés sur le film de transfert des pions après 1, 3, 7, et 30 cycles pour les expériences sous air.

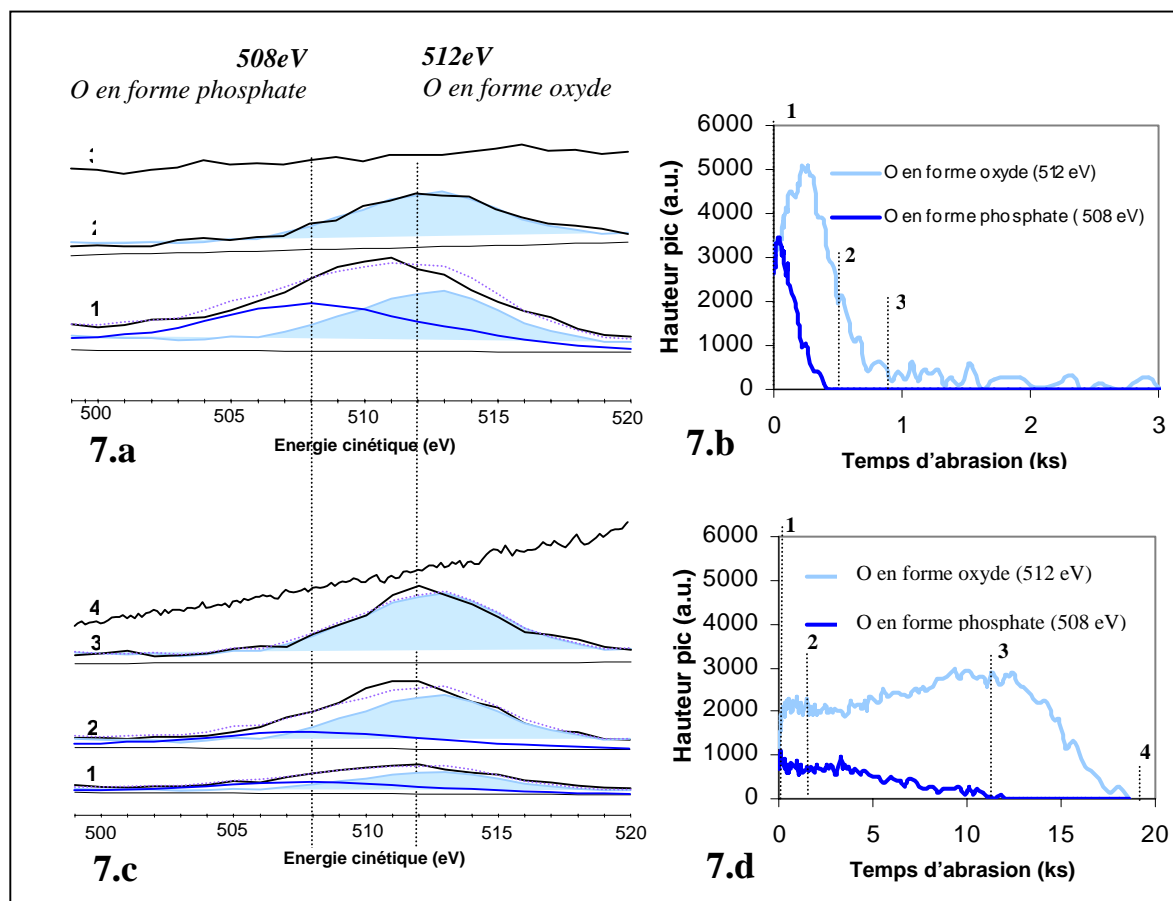


Figure 7 : Evolution du pic O_{KLL} en fonction du temps d'abrasion pendant le profil d'abrasion en profondeur à travers le film de transfert du pion après 3 cycles (7.a et 7.b) et 7 cycles (7.c et 7.d) à l'air ambiant. Les deux profils n'ont pas été acquis dans les mêmes conditions d'abrasion, il est cependant possible de les comparer qualitativement. Les figures 7.a et 7.c présentent la déconvolution du pic O_{KLL} avec les spectres de référence de l'oxyde de fer et du tribofilme de ZDDP. Les figures 7.b et 7.d représentent la hauteur des pics (unités arbitraires) des deux contributions en fonction du temps d'abrasion pendant le profil.

V.3.2. Sous ultravide

Résultats en frottement

Les résultats en frottement sous UHV sont reportés sur la figure V.8, en fonction de la position sur la trace et pour quatre nombres de cycles différents.

Pendant le premier cycle, les deux zones différentes, la bande de tribofilm et le substrat, sont facilement identifiées. Le tribofilm est localisé près du centre de la trace, présentant un coefficient de frottement moyen de l'ordre de 0,18. Sur chaque côté de la bande de tribofilm, le coefficient de frottement est beaucoup plus élevé (entre 0,4 et 0,6), correspondant aux zones abrasées. Après 3 et 7 cycles, le coefficient de frottement décroît dans cette zone abrasée en restant stable dans le tribofilm. Ensuite, à la fin de l'expérience (30 cycles), les propriétés caractéristiques en frottement de ces différentes zones ont disparu : le coefficient de frottement est d'environ 0,22 sur tout l'échantillon.

Même après seulement 3 cycles d'expérimentation, des changements importants de comportement en frottement sont apparus, preuves de modifications. L'analyse des traces de transfert sur le pion nous donnera des informations complémentaires à ce sujet.

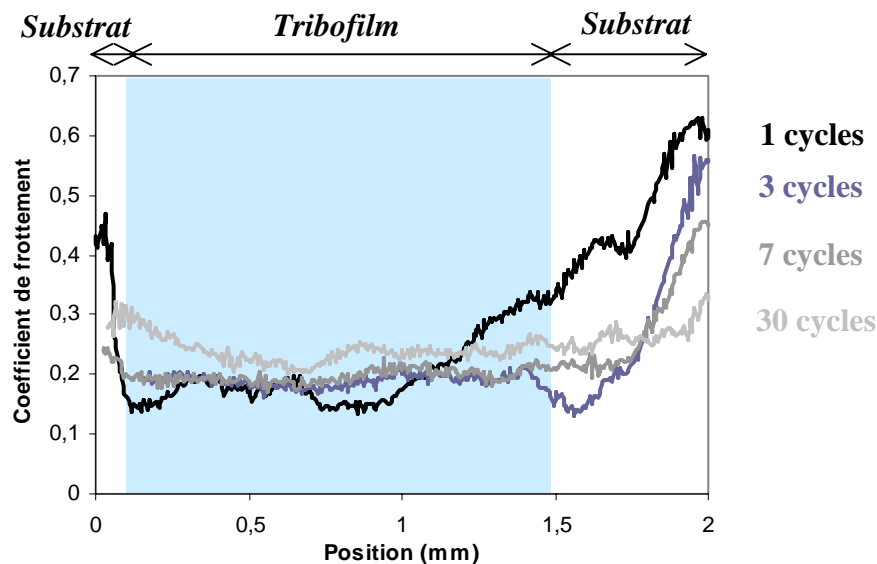


Figure V.8 : Evolution du coefficient de frottement pour les expériences à travers une bande de tribofilm sous UHV après 1, 3, 7 et 30 cycles en fonction de la position sur la trace.

Résultats des analyses AES sur les films de transferts des pions

La figure V.9 montre un spectre caractéristique de chaque film de transfert réalisé à des durées d'essai différentes. Ils proviennent d'expériences de frottement réalisées sous ultravide, à travers une bande de tribofilm, dans les mêmes conditions de frottement, à 1, 3, 7 et 30 cycles, comme cela a été réalisé précédemment sous air.

Même après 1 cycle, du soufre, du zinc, de l'oxygène et un peu de fer sont retrouvés dans le film de transfert. Il est intéressant de noter que le soufre et le zinc sont retrouvés dans tous les spectres, ce qui n'est pas le cas du phosphore.

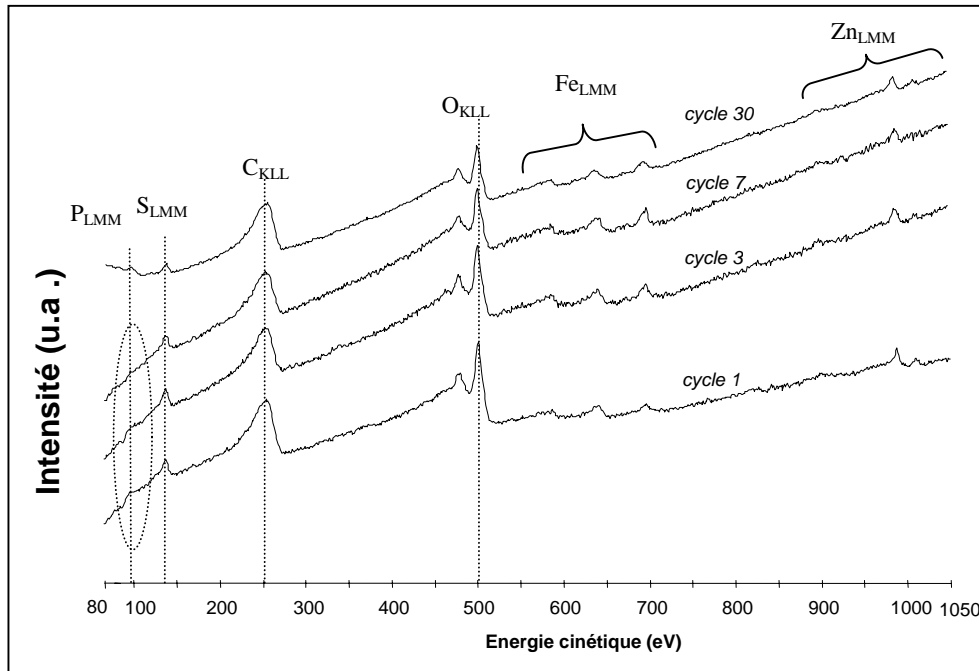


Figure V.9 : Spectres AES caractéristiques réalisés sur le film de transfert des pions après 1, 3, 7, et 30 cycles pour les expériences sous UHV.

Sur le profil d'abrasion en profondeur de la figure V.10 (7 cycles), le phosphore apparaît après 200 s d'abrasion alors que le zinc et le soufre sont détectés dès le début. L'extrémité de la surface, composée de zinc et de soufre (ZnS ?) a été estimée à 0,5 nm, en considérant la même vitesse d'abrasion identique dans l'oxyde et dans le tribofilm. Sur la figure V.10, seul le début du profil est reporté. En fait, après 7 cycles, il faut 10500 s d'abrasion pour enlever complètement le film de transfert (épaisseur estimée à 28 nm) et 5000 s (autour de 13 nm) pour l'expérience après 3 cycles.

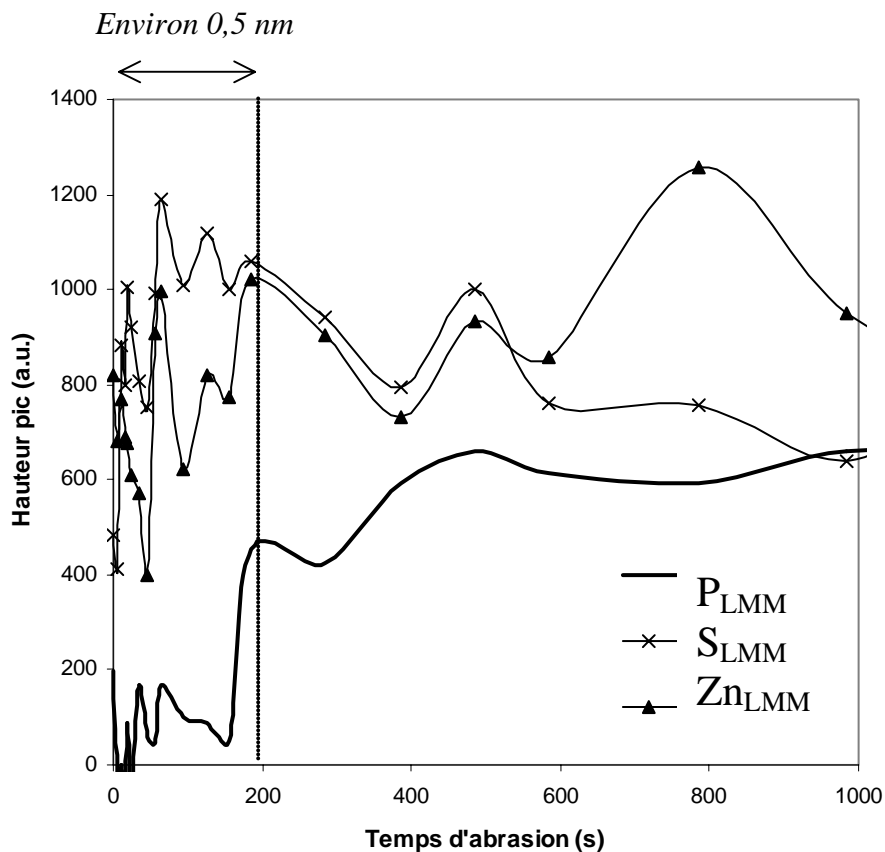


Figure V.10 : Détail du profil AES réalisé sur le film de transfert du pion après expérience de frottement sous UHV de 7 cycles pour les pics du P, S et Zn.

Passons à l'étude du pic O_{KLL} de l'oxygène lors du profil d'abrasion en profondeur dans les films de transfert sur les pions. Cette étude est détaillée dans la figure V.11, pour les pions après 3 et 7 cycles.

Après 3 cycles (figure V.11.a et b), du début du profil jusqu'à 2000 s d'abrasion, les résultats montrent que l'oxygène est à la fois sous forme oxyde et sous forme phosphate. Lorsque l'on se rapproche du substrat, une petite couche composée uniquement d'oxygène en forme oxyde est détectée. Une partie significative de l'oxyde de fer natif est donc toujours présente entre le tribofilm et le substrat.

Pour l'expérience après 7 cycles, au début du profil, nous observons une zone où il y a à la fois de l'oxygène en forme oxyde et de l'oxygène en forme phosphate. Mais, après cette zone, l'oxygène, dans le film de transfert est majoritairement sous forme de phosphate, preuve de la présence d'un transfert de tribofilm. A l'interface entre le tribofilm et le substrat, une très faible quantité d'oxygène en forme oxyde est trouvée mais qui n'est pas comparable avec la quantité présente dans la couche d'oxyde (comparaison des hauteurs de pic). Cette différence signifie que la couche native d'oxyde de fer a presque totalement disparu, conformément aux résultats de la partie III.5.

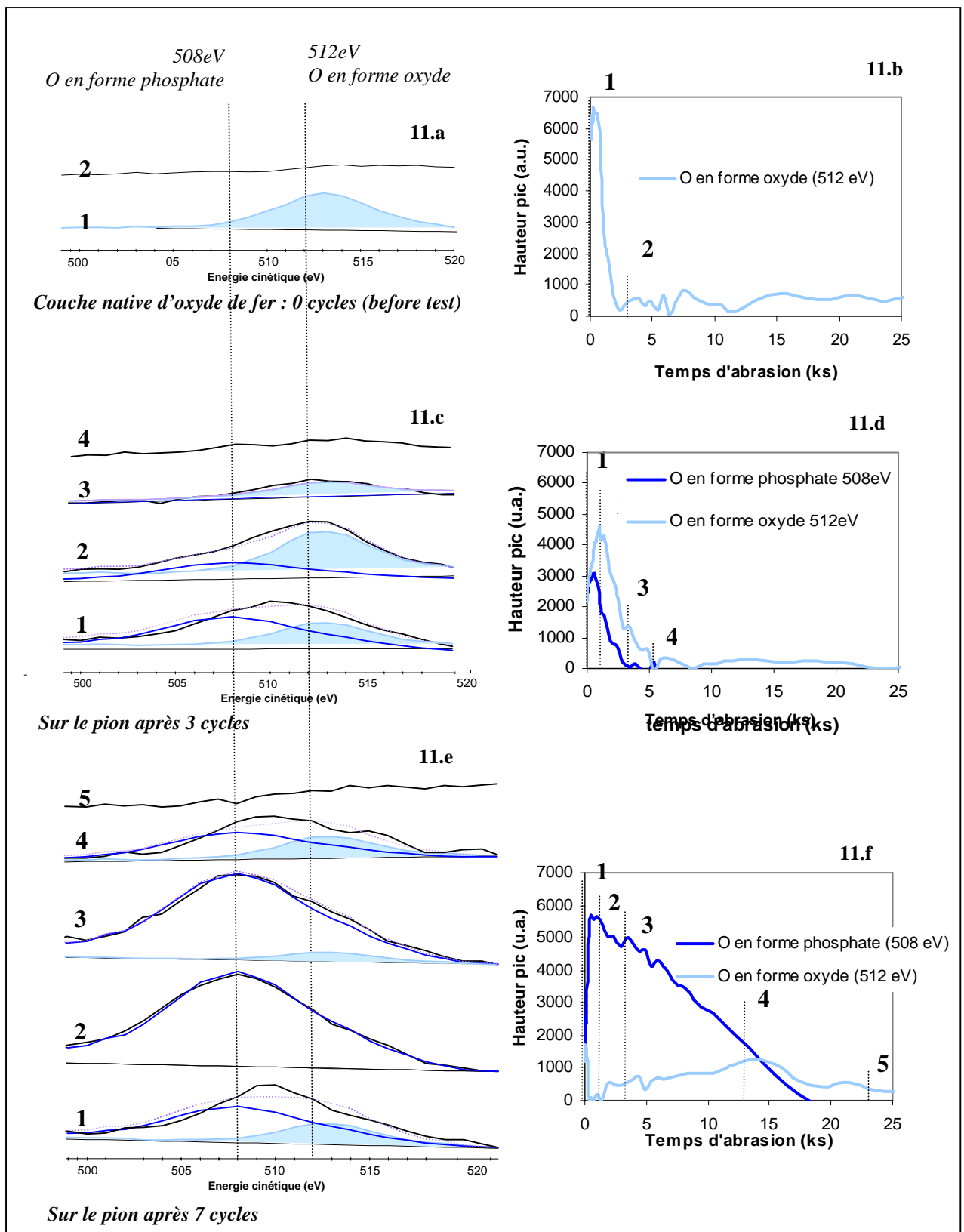


Figure V.11 : Evolution du pic O_{KLL} en fonction du temps d'abrasion pendant le profil d'abrasion en profondeur, de la couche native d'oxyde de fer (11.a et 11.b), du film de transfert après 3 cycles (11.c et 11.d) et après 7 cycles (11.e et 11.f) sous ultravide. Les figures 11.a, 11.c, et 11.e représentent la hauteur des pics (unités arbitraires) en fonction du temps d'abrasion. Les figures 11.b, 11.d et 11.f représentent le pic O_{KLL} déconvolué à partir des spectres références de l'oxyde de fer et du tribofilm.

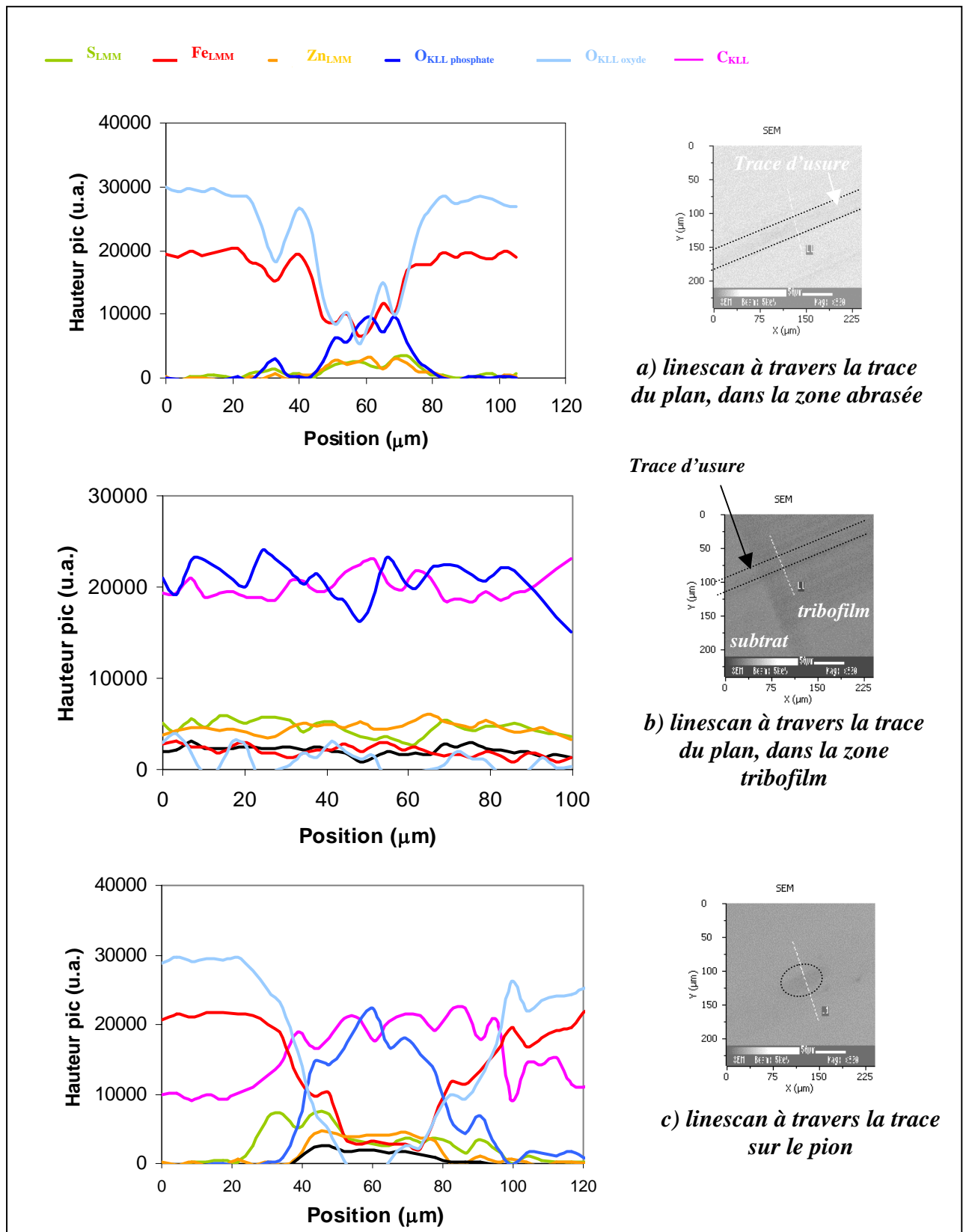


Figure V.12 : Linescan AES à travers les traces d'usure du plan et du pion de l'expérience sous ultravide après 30 cycles :

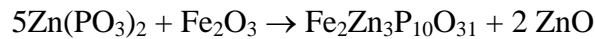
- a) dans la trace d'usure du plan dans la zone abrasée
- b) dans la trace d'usure du plan dans le tribofilm
- c) dans la trace d'usure du pion

La figure V.12 présente des profils (linescans) réalisés sur les traces de plan et du pion, après l'expérience de frottement sous ultravide d'une durée de 30 cycles. Sur le plan, nous avons réalisé un linescan à travers la trace en deux endroits : dans la zone abrasée du plan (V.12.a), et dans la zone où il y a du tribofilm (V.12.b). Nous remarquons que de la matière du tribofilm a été déplacée dans la zone abrasée. Dans la zone du tribofilm, il en reste encore car nous n'observons aucun contraste chimique.

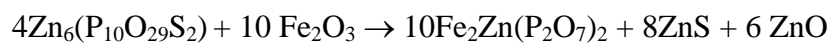
Sur le pion (figure V.12.c), nous remarquons qu'il y a du transfert de tribofilm et que ce transfert est localisé au centre de la trace, là où la pression est la plus élevée.

V.4. Synthèse

La disparition de la couche d'oxyde peut être expliquée, comme montré au chapitre III, par une réaction tribochimique en phase solide entre la couche d'oxyde de fer initialement présente sur le pion et le phosphate du tribofilm. Nous considérons le tribofilm comme étant principalement du phosphate de zinc. Le phosphate a donc réagi avec l'oxyde de fer pour donner un phosphate mixte de fer et de zinc selon la relation suivante en seulement 7 cycles, soit 46 s de frottement.



La formation de ZnS est aussi possible selon la relation suivante, à partir d'un tribofilm de thiophosphate de zinc :



En conclusion lors des expériences sous ultravide, nous observons un transfert de tribofilm du plan vers le pion même après 1 cycle. Cette couche est composée d'éléments caractéristiques du tribofilm. Après 3 cycles, la couche native d'oxyde de fer est toujours présente sous le substrat. Ensuite, après 7 cycles, elle a en majorité disparu, signe d'une réaction tribochimique (acide-base) entre le phosphate et l'oxyde. De plus, un très fin film de ZnS recouvre la surface.

Le processus d'enlèvement du tribofilm lors d'un essai de frottement peut être vu comme une combinaison d'un processus chimique, que nous avons mis en évidence ici, et d'un processus mécanique d'enlèvement de matière, comme cela est représenté sur la figure V.13.

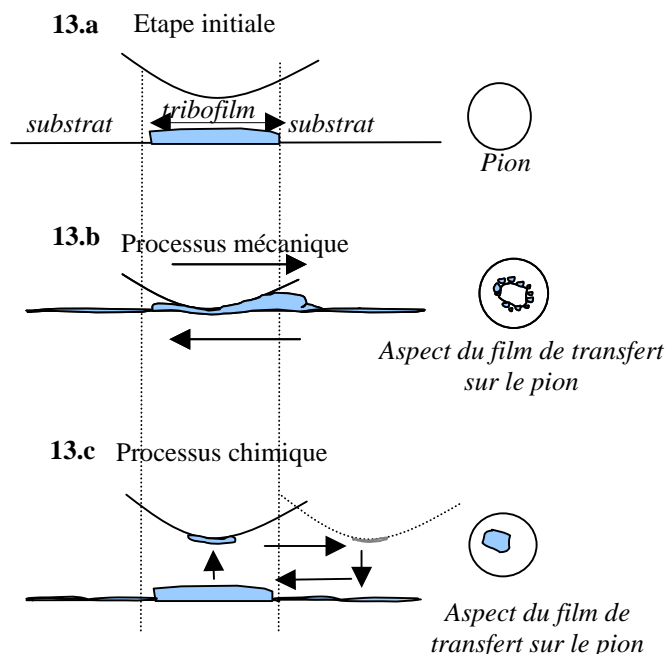


Figure V.13 : Phénomènes tribologiques possibles pendant le processus d'enlèvement du tribofilm :

13.a) Etape initiale

13.b) Processus d'enlèvement mécanique

13.c) Processus de transfert chimique sur le pion.

Concernant, l'expérience sous air, la formation du film de transfert composé d'éléments caractéristiques du tribofilm est rapidement masquée par la formation d'oxyde de fer due à l'oxygène de l'air ambiant. Sous ultravide, cette oxydation n'est naturellement pas observée et dans le lubrifiant, cet effet est très atténué.

Il semble que le transfert sur le pion joue un rôle important dans nos expériences. Le matériau n'est pas seulement déformé mécaniquement, ce qui donnerait plutôt un faciès d'usure avec des particules autour de la zone de contact, mais, surtout transféré chimiquement au centre de la trace, dans notre cas. C'est ce que nous observons clairement sur la figure V.13.c. Le transfert de tribofilm sur le plan, dans la zone abrasée, peut être attribué soit à une petite contribution mécanique mais on devrait retrouver alors des particules d'usure, soit à un transfert chimique via le pion. De toutes manières, dans nos expériences, la contribution chimique semble vraiment prédominante. Lorsque les conditions sont plus sévères, le processus d'enlèvement mécanique peut prendre le dessus comme nous l'avons observé d'ailleurs dans la partie III.5.3, où le phosphate se retrouve autour de la zone de contact qui est composée de sulfures de fer. L'importance d'un phénomène par rapport à l'autre dépend alors des conditions d'essai choisies.

REFERENCES

- [1] G. COUARAZE et J. L. GROSSIORD, *Initiation à la rhéologie 3ème édition*, Tec et Doc, 2000.
- [2] S. BEC, A. TONCK, J. M. GEORGES, R. C. COY, J. C. BELL et G. W. ROPER, *Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate anti-wear films*, Royal Soc. London, 1999, 455, 4181-4203.
- [3] D. MAZUYER, A. TONCK, S. BEC, J. L. LOUBET et J.-M. GEORGES, *Nanoscale surface rheology in tribology*, Tribology research: from model to experiment to industrial problem, 2001, 273-282.
- [4] S. ROCHE, S. BEC et J. L. LOUBET, *Analysis of the elastic modulus of a thin polymer film*, MRS, 2003, San Francisco, 6 pages.
- [5] J. L. LOUBET, *Few developments in mechanical spectroscopy of thin surface films*, IVC 16, 2004, Venice.
- [6] C. MINFRAY, J. M. MARTIN, T. LUBRECHT, M. BELIN et T. Le MOGNE, *A novel experimental analysis of the rheology of ZDDP tribofilms*, Leeds-Lyon symposium, 2002, Leeds, UK, D. DOWSON, 11 pages.
- [7] C. MINFRAY, J. M. MARTIN, T. LUBRECHT, M. BELIN et T. Le MOGNE, *The role of mechanical and chemical processes in anti-wear properties of ZDDP tribofilms*, Leeds-Lyon Symposium, 2003, Lyon, 10 pages.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Lors de ce travail, nous avons pu apporter quelques éléments de réponse déterminants à certaines questions soulevées dans la partie bibliographique. En voici une synthèse.

Dans la partie analytique, l'utilisation de différentes techniques d'analyse de surface complémentaires a permis de confirmer et de compléter les connaissances sur la nature chimique des tribofilms de ZDDP. Ce sont des verres de phosphate amorphes, d'environ 50 à 150 nm, formés d'îlots de 5 à 10 μm de diamètre suivant les cas. Le film tribochimique est composé d'un phosphate mixte de fer et de zinc. La quantité en fer augmente lorsque l'on se rapproche du substrat et la longueur des chaînes diminue. Dans le cœur du tribofilm, le phosphate est proche d'un orthophosphate. Nous trouvons aussi du soufre au sein du tribofilm, en quantité plus faible par rapport au phosphore que dans la molécule de ZDDP. Le soufre est réparti à une petite échelle au sein du tribofilm (nanomètre), dans l'environnement direct des atomes de zinc. La présence de thiophosphate est cependant plausible. A l'interface entre le tribofilm et le substrat, nous ne détectons pas de couche native d'oxyde de fer avec les outils d'analyse dont nous disposons. Nous avons noté la présence sous le tribofilm d'une zone où l'acier est fortement endommagé. Des fissures sont présentes et les grains ont des tailles beaucoup plus petites que dans le substrat.

Dans la partie sur la modélisation expérimentale de réactions chimiques, nous avons mis en évidence deux types de réactions chimiques en phase solide, induites par le frottement, entre le tribofilm et le substrat. En condition de sévérité moyenne, le phosphate du tribofilm réagit avec l'oxyde de fer du pion pour donner un phosphate mixte de fer et de zinc. En condition plus sévère, le fer métallique apparaît dans le contact et réagit avec le soufre pour donner des sulfures de fer. Ces deux réactions tribochimiques peuvent être expliquées à l'aide du modèle de dureté chimique développé par Pearson.

Dans la partie sur l'influence de la température, des expériences sous ambiance atmosphérique ont montré que le tribofilm résiste mieux à l'usure à 80°C qu'à 25°C dans les mêmes conditions d'essai. L'origine de ce phénomène ne semble pas liée à une évolution de la composition chimique du tribofilm. L'explication peut venir de l'évolution de ses propriétés rhéologiques (viscosité) avec la température, mais aussi de l'évolution de la morphologie des îlots sous l'effet combiné de la température et du frottement, ou encore d'une combinaison de ces deux phénomènes.

Dans la dernière partie, nous avons développé une expérience macroscopique de rhéologie où nous regardons comment une bande de tribofilm « s'écoule » lors d'un essai de frottement. Nous avons mis en évidence l'importance du transfert par réaction chimique du tribofilm sur le pion, dans la zone de contact, selon des réactions tribochimiques. Le processus d'enlèvement apparaît alors comme une combinaison d'un processus mécanique (déformation de la matière et émission de particules), peu observé ici, et d'un processus de transfert chimique.

L'origine du comportement en frottement des tribofilms de ZDDP n'a pas été complètement identifiée. Les sulfures présents dans le tribofilm en sont-ils responsables ? Un doute subsiste car leur structure au sein du tribofilm n'est pas totalement identifiée. Du travail reste à faire afin d'optimiser l'additif en vue d'une application du type boîte de vitesse.

Pour la problématique liée au moteur, le but est de limiter la teneur en phosphore dans l'huile en conservant le caractère anti-usure. Nous n'avons pas encore complètement élucidé l'origine du comportement anti-usure du tribofilm. Nous avons cependant noté qu'un transfert chimique sur le pion et une certaine température favorise une bonne résistance à l'usure. Des changements de viscosité du tribofilm avec la température pourraient engendrer des changements de conditions de lubrification, expliquant le changement de comportement du tribofilm. La morphologie des îlots de tribofilm peut aussi être importante. Des pistes de recherche sont donc envisageables pour avancer sur ces points...

Dans le futur, certaines expériences sont envisageables :

Tout d'abord, les images transversales de tribofilm en TEM ont mis en évidence une modification de l'acier en sous-couche. Il serait important d'approfondir ce sujet. Une optimisation de la fabrication de lames minces par FIB permettrait de réaliser des analyses plus poussées avec une résolution latérale très faible, de quelques nanomètres, ce qui permettrait d'étudier les sulfures dans le tribofilm. L'étude, par cette technique, d'autres types de tribofilms, notamment ceux fabriqués à partir de ZDDP et dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) serait également pertinente. Nous pourrions observer l'orientation des plans de composés lamellaires contenus dans le tribofilm et à l'origine de la réduction de frottement.

Il serait aussi pertinent de faire le lien entre la nature chimique du tribofilm et ses propriétés en frottement et en usure. Quelle est l'influence de la longueur des chaînes de phosphate et de la nature des cations métalliques du tribofilm sur son comportement tribologique par exemple ? Il faudrait synthétiser des verres de phosphate avec différentes longueurs de chaîne et avec différents cations métalliques et les tester en frottement. Cependant, le fait que le matériau soit massif risque de poser quelques problèmes (endommagement plastique), car ses propriétés mécaniques sont inférieures à celles de l'acier et à celles d'une couche mince de 50 nm sur de l'acier (cas du tribofilm).

Au cours de cette étude, nous avons également simulé expérimentalement des réactions tribochimiques sous ultravide. Il serait intéressant de coupler cela avec de la simulation numérique par Dynamique Moléculaire (MD) et / ou « Quantum Chemistry » (QC). Il s'agit d'aborder le problème différemment, en décomposant les différents paramètres entrant en jeu dans les expériences et en simulant différentes situations envisageables. La confrontation des résultats théoriques avec les expériences permettrait alors d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes étudiés. C'est donc une orientation possible pour l'avenir.

L'étude en température du tribofilm mérite d'être approfondie. Tout d'abord, il faudrait réaliser des tests de frottement en température, sous ultravide et avec une pression partielle d'oxygène, afin de déterminer si l'oxygène joue un rôle sur le comportement du tribofilm à 80°C à l'air ambiant. Il serait aussi intéressant de faire des essais à l'air ambiant, à température croissante, afin de savoir jusqu'où la durée de vie du tribofilm augmente et de déterminer une éventuelle température critique. Enfin, l'étude directe de la rhéologie de ce genre de films en fonction de la température par nanoindentation serait très importante pour connaître l'évolution des propriétés mécaniques du tribofilm avec la température.

ANNEXE 1 :

Calcul de pression de contact avec la théorie de Hertz

La théorie de Hertz s'applique à deux corps en contact statique. Elle permet d'estimer les pressions dans le contact. Le système doit remplir les conditions suivantes :

- les surfaces en contact sont totalement lisses,
- les dimensions du contact sont petites devant les rayons de courbure et la taille des corps,
- les matériaux sont homogènes, isotropes et parfaitement élastiques,
- les surfaces sont continues et non conformes,
- les deux corps sont en contact sous l'action seule d'une charge normale.

Dans les cas d'un contact cylindre-plan et pion-plan, les formules suivantes ont été rapportées dans la littérature [1] :

	cylindre-plan	pion-plan
Demi-largeur du contact	$b = \left(\frac{4WR^*}{\pi LE^*} \right)^{\frac{1}{2}}$	$a = \left(\frac{3WR^*}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}}$
Pression maximale dans le contact	$P_{\max} = \left(\frac{WE^*}{\pi LR^*} \right)^{\frac{1}{2}}$	$P_{\max} = \left(\frac{6WE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}} \right)^{\frac{1}{3}}$

Avec :

- E^* , le module d'Young réduit obtenu par $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$ où les E_i (en Pa) et ν_i sont respectivement les modules d'Young et les coefficients de Poisson des surfaces antagonistes.
- R^* , le rayon de courbure équivalent obtenu par $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ où les R_i (en m) sont les rayons de courbure des corps antagonistes.
- W (en N), la charge normale appliquée.
- L (en m), la longueur du cylindre.

[1] K. L. JOHNSON, *Contact Mechanics*, Cambridge University, 1985.

ANNEXE 2 :

Préparation de lame mince par Focused Ion Beam

But :

Cette technique est principalement utilisée pour trois types d'applications :

- ✓ la préparation d'échantillons pour le TEM (coupe transverse)
- ✓ la réparation de circuits électroniques
- ✓ le « micromachining » (micro gravure)

Nous n'aborderons ici que la préparation d'échantillons pour le TEM.

1. Appareillage

L'appareillage ressemble beaucoup à un microscope électronique à balayage (MEB) mais le faisceau d'électrons est remplacé par un faisceau d'ions (cf. Figure 1). Dans le FIB, il est possible de faire des images en électrons secondaires de l'échantillon.

Dans la chambre de l'appareil, il y a un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar.

Le canon à ions : LMIS (Liquide Metal Ion Source)

Un réservoir de Gallium est en contact avec une aiguille de Tungstène. Le Gallium « mouille » l'aiguille et s'écoule jusqu'à la pointe. Les ions Ga^+ sont ensuite extraits par l'application d'un fort champ électrique sur l'électrode extractrice (7000 V environ, courant d'extraction d'environ 2 μA).

On utilise du Gallium principalement pour deux raisons :

- il a un point d'ébullition bas et existe à l'état liquide à température ambiante
- Ga peut être focalisé (<10nm en diamètre)

Les ions sont ensuite focalisés et accélérés dans la colonne.

Les tensions d'accélération utilisées sont de l'ordre de 5-50 keV et en contrôlant les lentilles et les ouvertures, on obtient des tailles de faisceau de 0.5 μm à 5 nm environ (usuellement **10 nm**).

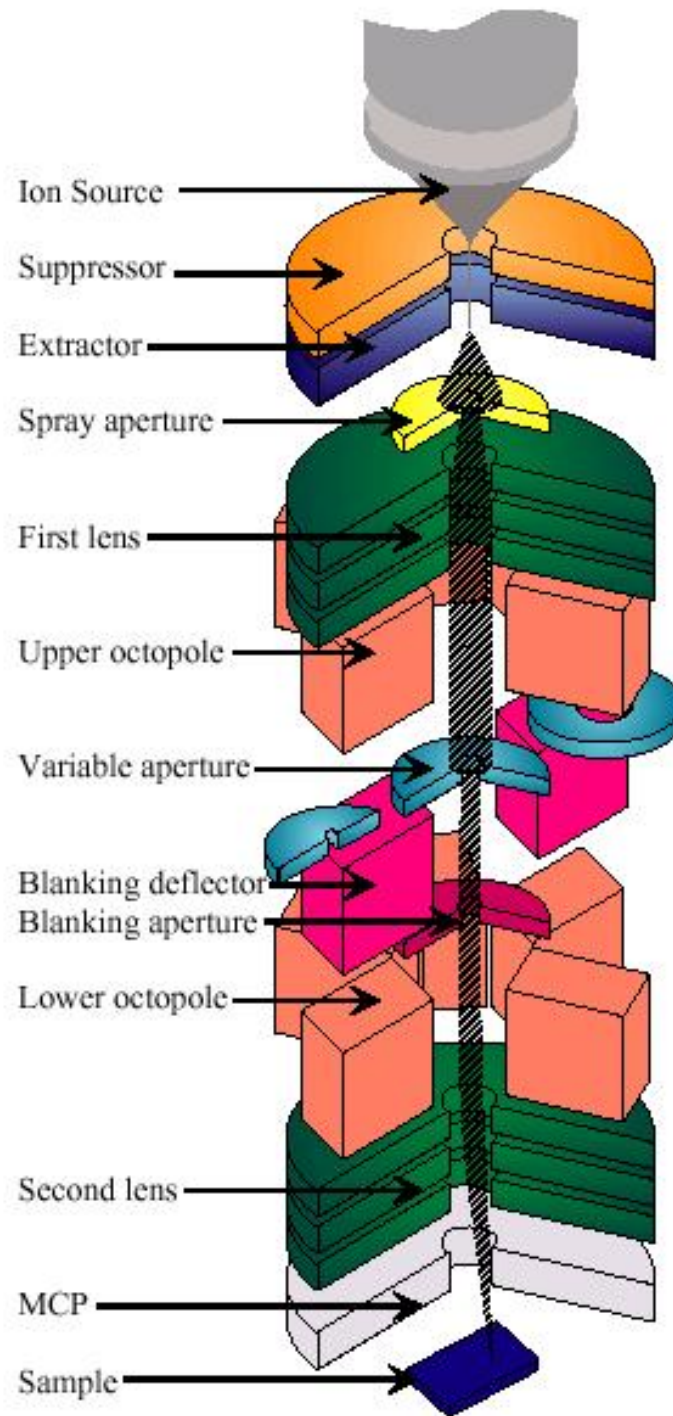


Figure 1 : Schéma d'une colonne FIB d'après [1].

2. Méthodes de préparation échantillon TEM

On distingue principalement deux techniques de préparation [2] :

✓ « *prethinned* » : *prépolissage mécanique avant l'amincissement ionique*

- On effectue un prépolissage mécanique (avec une tripod) jusqu'à une épaisseur d'environ 50 μm (pour réduire le temps d'usinage ionique mais être sûr que la région d'intérêt n'est pas endommagée par le polissage [3]).
- Ensuite, l'échantillon est monté sur une demi grille et introduit dans le FIB.
- Une couche de métal (W souvent) est déposée dessus pour protéger la surface de l'échantillon.
- De larges « tranchées » sont creusées avec le faisceau d'ions à fort courant. L'intensité du courant est ensuite réduite et des usinages de chaque côté de l'échantillon sont successivement réalisés. Ceci, jusqu'à une épaisseur d'environ 100nm.

L'intérêt de cette technique est que l'échantillon peut être réaminci ultérieurement.

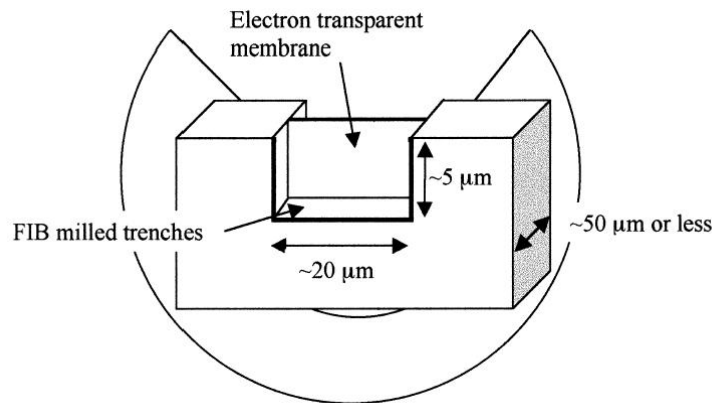


Figure 2 : Schéma d'une lame mince préparée par préamincissement mécanique puis usinage ionique (FIB) [2].

✓ « *lift out* » : *tout l'amincissement se fait ioniquement*
[2, 4]

L'échantillon est directement introduit dans la chambre. On fait aussi un dépôt métallique pour protéger la surface d'intérêt.

- A) d'un côté, un « escalier » est usiné et de l'autre, une tranchée rectangulaire.
- B) l'échantillon est ensuite incliné d'au moins 45° et le bas, le côté gauche et une partie du côté droit de la lame mince sont usinés
- C) l'échantillon est ensuite remis en position initiale et aminci jusqu'à l'épaisseur voulue.
- l'échantillon est sorti de l'appareil et la lame mince est arrachée (lift out) et collée sur une grille

La fabrication des échantillons par cette méthode est relativement rapide (3h voire moins) mais on ne peut pas reprendre ultérieurement l'amincissement.

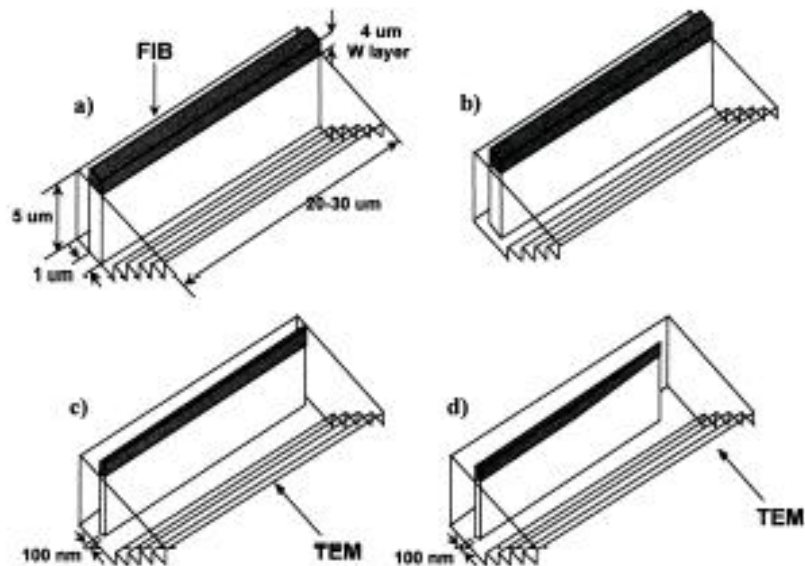


Figure 3 : Schémas des différentes étapes de préparation d'une lame mince par la méthode « lift out » [2].

3. Artefacts de manip

Les principaux problèmes rencontrés sont :

✓ L'interaction du faisceau d'ions Ga^+ avec le matériau entraîne la création de lacunes et **l'implantation d'atomes** dans les sites interstitiels (implantation de Ga). Si la vitesse de déplacement des défauts est importante dans le matériau (comme pour les métaux), cela peut se transformer en boucle de dislocations et se traduit donc par une haute densité de **dislocations** dans le matériau [1, 2, 5, 6].

✓ **amorphisation** des structures cristallines dans certains matériaux et suivant les conditions d'abrasion (sur 20 nm environ de chaque côté de l'échantillon déterminé par simulation de Monte Carlo (Ga^+ , 25 keV)) [1, 2] (cela peut être réduit par des passages à faible énergie à la fin).

✓ mélanges des composants [1]

✓ **redépositions** [5, 6].

4. Applications

Ce genre de préparation peut être utilisé pour étudier les fissures dans des matériaux [3, 7-9].

On peut aussi effectuer de l'analyse (AES et SIMS) sur l'échantillon [10].

Références

- [1] S. REYNTJENS et R. PUERS, *A review of focused ion beam applications in microsystem technology*, Journal of Micromechanics and Microengineering, 2001, 11, 287-300.
- [2] L. A. GIANUZZI et F. A. STEVIE, *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation*, Micron, 1999, 30, 197-204.
- [3] K. KURODA, M. TAKAHASHI, T. KATO, H. SAKA et S. TSUJI, *Application of focused ion beam milling to cross-sectional TEM specimen preparation of industrial material including heterointerfaces*, Thin Solid Films, 1998, 319, 92-96.
- [4] L. A. GIANUZZI, J. L. DROWN, S. R. BROWN, R. B. IRWIN et F. STEVIE, *Applications of the FIB Lift-Out Technique for TEM Specimen Preparation*, Microscopy Research and Technique, 1998, 41, 285-290.
- [5] J. M. CAIRNEY et P. R. MUNROE, *Preparation of transmission electron microscope specimens from FeAl and WC powders using focused-ion beam milling*, Materials Characterization, 2001, 46, 297-304.
- [6] J. M. CAIRNEY et P. R. MUNROE, *Redeposition effects in transmission electron microscope specimens of FeAl-Wc composites prepared using a focused ion beam*, Micron, 2003.
- [7] H. TANIGAWA, T. HIROSE, M. ANDO, J. S., Y. KATOH et A. KAHYAMA, *Microstructural analysis of mechanically tested reduced-activation ferritic/martensitic steels*, Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311, 293-298.
- [8] J. M. CAIRNEY, P. R. MUNROE et J. H. SCHNEIBEL, *Examination of fracture surfaces using focused ion beam milling*, Scripta Materialia, 2000, 42, 473-478.
- [9] J. M. CAIRNEY, P. R. MUNROE et D. J. SORDELET, *Microstructural analysis of a FeAl/quasicrystal-based composite prepared using a focused ion beam miller*, Journal of Microscopy, 2001, 201, 2, 201-211.
- [10] F. A. STEVIE, C. B. VARTULI, L. A. GIANNUZZI, T. L. SHOFNER, S. R. BROWN, B. ROSSIE, F. HILLION, R. H. MILLS, M. ANTONELL, R. B. IRWIN et B. M. PURCELL, *Application of focused ion beam lift-out specimen preparation to TEM, SEM, STEM, AES and SIMS analysis*, Surface and Interface Analysis, 2001, 31, 345-351.

ANNEXE 3 :

Techniques d'analyses : détails expérimentaux

✓ Tribomètre analytique UHV (AES et XPS) :

Cet appareil permet de réaliser des analyses Auger et XPS, ainsi que des images SEM (Secondary Electron Microscopy). Il possède donc différents outils d'irradiation et de détection [1]. Voici les trois outils d'irradiation utilisés :

- un canon à électrons FEG (Field Emission Gun) FEG1000(VG) travaillant à 5 ou 10keV.
- une double anode ($Al_{K\alpha}$ et $Mg_{K\alpha}$) non monochromatique VGXR2
- un canon à ion (VG EXO5) utilisé pour nettoyer les surfaces et réaliser des profils d'abrasion.

La détection se fait par :

- un détecteur d'électrons secondaires associé au canon à électrons ou à ions pour faire de l'imagerie.
- un analyseur VG ESCALAB 220i incluant un jeu de lentilles.

✓ ToF-SIMS [2]:

L'appareil utilisé est un ToF-SIMS IV de ION-TOF. Plusieurs modes de fonctionnement (statique et dynamique) sont possibles.

- En mode statique, le faisceau d'ions primaires est un faisceau pulsé d'ions Ga^+ (15 keV pendant 700 ps) qui scanne une surface de $100 \times 100 \mu m^2$. Cela permet de distinguer des masses avec une résolution $m/\Delta m$ de 10000 pour des masses de 200 mass/u (masse atomique/charge) avec une résolution latérale de quelques microns et une profondeur analysée en dessous du nanomètre.
- En mode dynamique, de l'abrasion ionique est couplée à de l'analyse en ions secondaires. L'abrasion ionique a été faite avec un canon O_2^+ (0,5 keV/100 nA/ $300 \times 300 \mu m^2$). L'analyse et l'imagerie ont été faite avec un faisceau d'ions pulsés Ga^+ (15 keV/ 3pA / $100 \times 100 \mu m^2$). La résolution est de 2000 pour des masses inférieures à 50 mass/u et de 4500 pour des masses supérieures à 200 mass/u.

✓ **XANES :**

Ces analyses ont été réalisées sur les lignes BL-11A et BL-9A de Photon factory, High Energy Accelerator Research Organisation, Tsukuba, Japan.

- BL-11A pour des expériences vers des seuils entre 70 eV et 1900 eV comme par exemple le seuil L du phosphore. Les spectres ont été enregistrés en mode TEY entre 125 eV et 160 eV avec un pas de 0,1 eV et un temps d'acquisition de 2s. La dimension de la zone analysée est de 1 mm x 0,35 mm.
- BL-9A pour des expériences vers des seuils entre 2200 eV et 15 000 eV. Les spectres ont été enregistrés en mode CEY et FY pour le seuil L du soufre entre 2440,5 eV et 2540,5 eV avec un pas de 0,33 eV et un temps d'acquisition de 3s. La dimension de la zone analysée est de 2 mm x 0,5 mm.

✓ **TEM :**

Le microscope électronique à transmission utilisé dans ce travail est un JEOL.2010F (200kV).

Références

[1] T. Le MOGNE, *Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester*, Leeds-Lyon Symposium, 1998, 75-84.

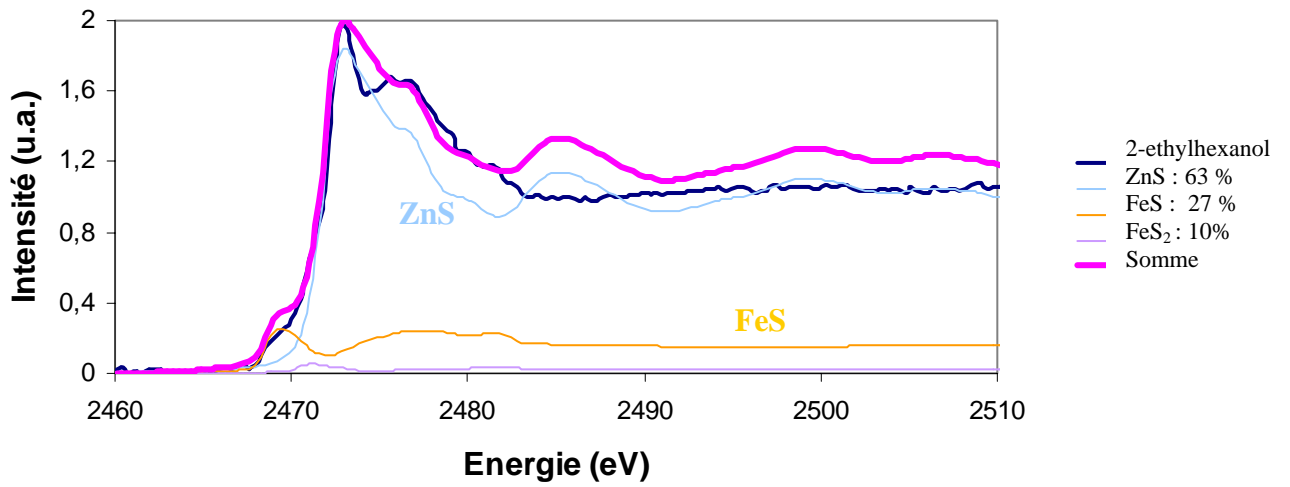
[2] J. C. VICKERMAN et D. A. BRIGGS, *ToF-SIMS: Surface Analysis by mass spectrometry*, IMPublications, Chichester, 2001.

ANNEXE 4 :

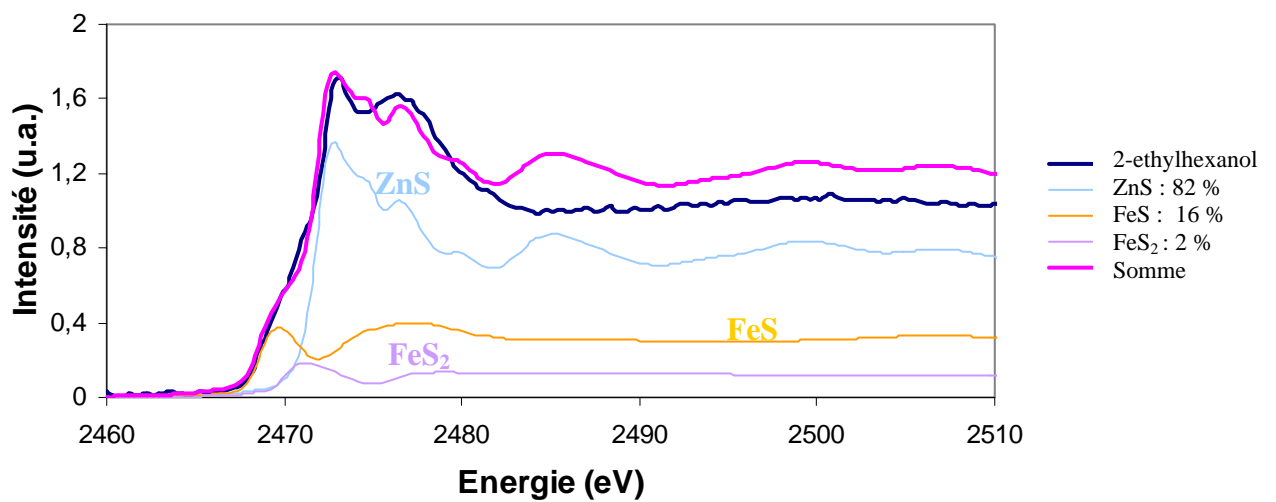
Spectres XANES

Seuil K du soufre 2-ethylhexanol

CEY

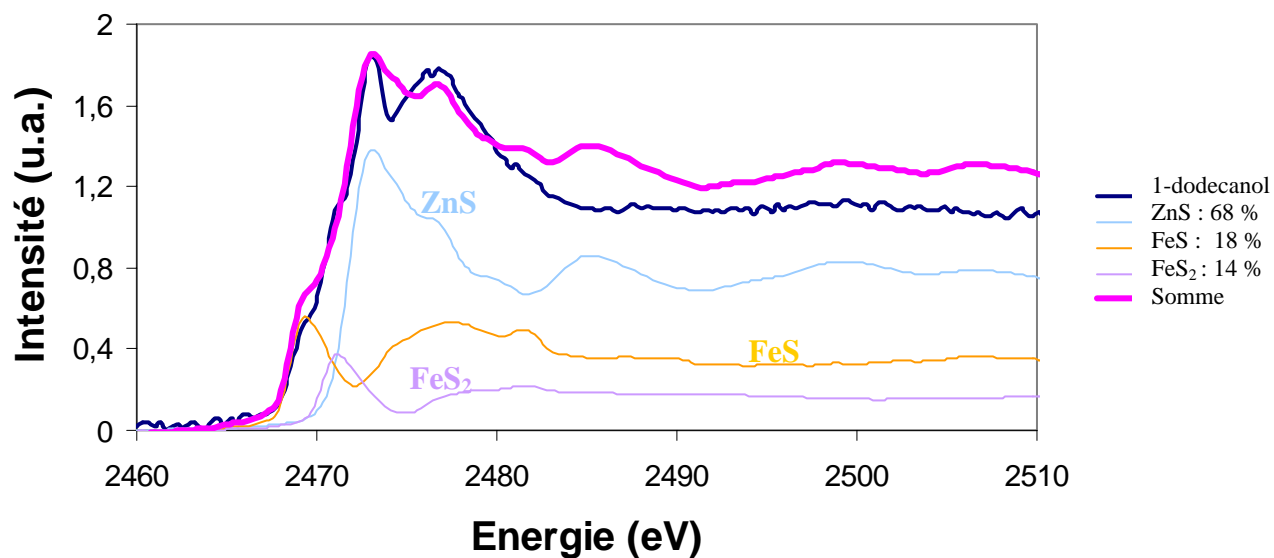


FY

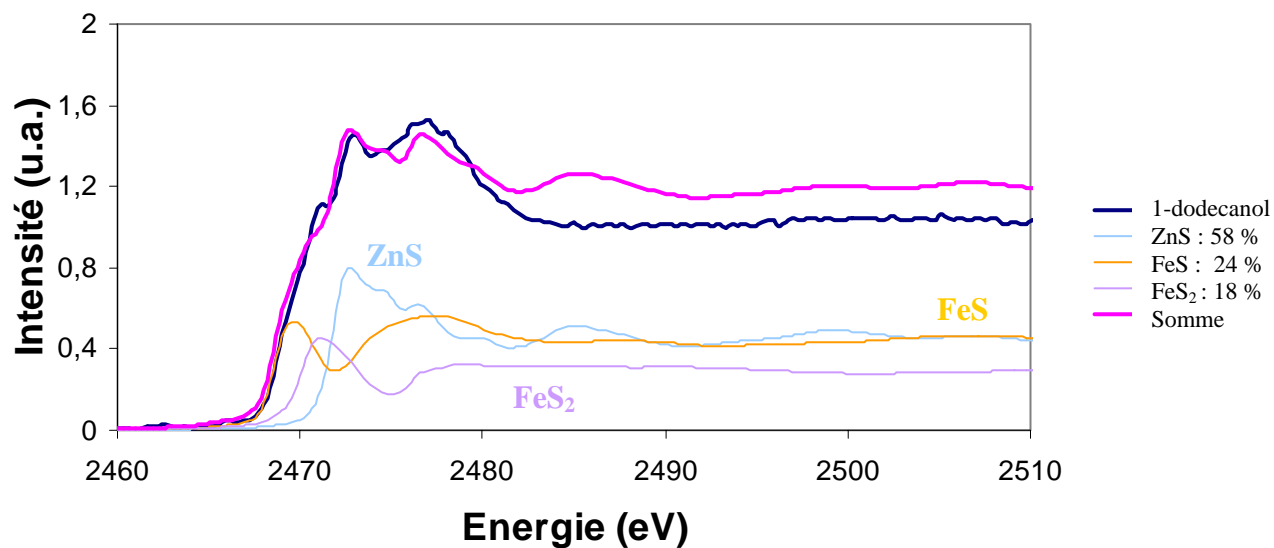


Seuil K du soufre 1-dodecanol

CEY



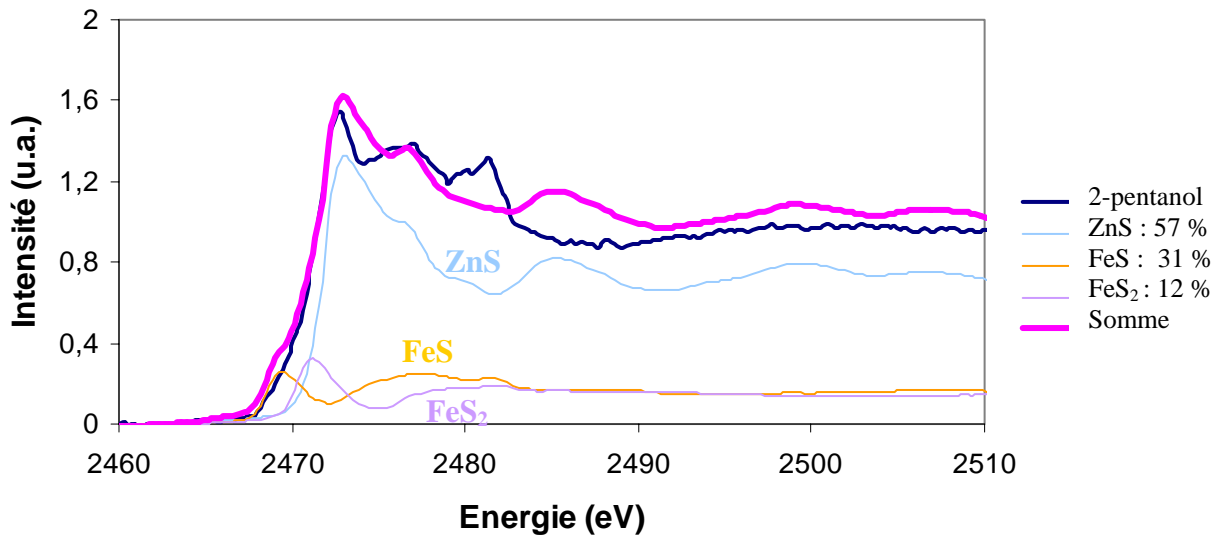
FY



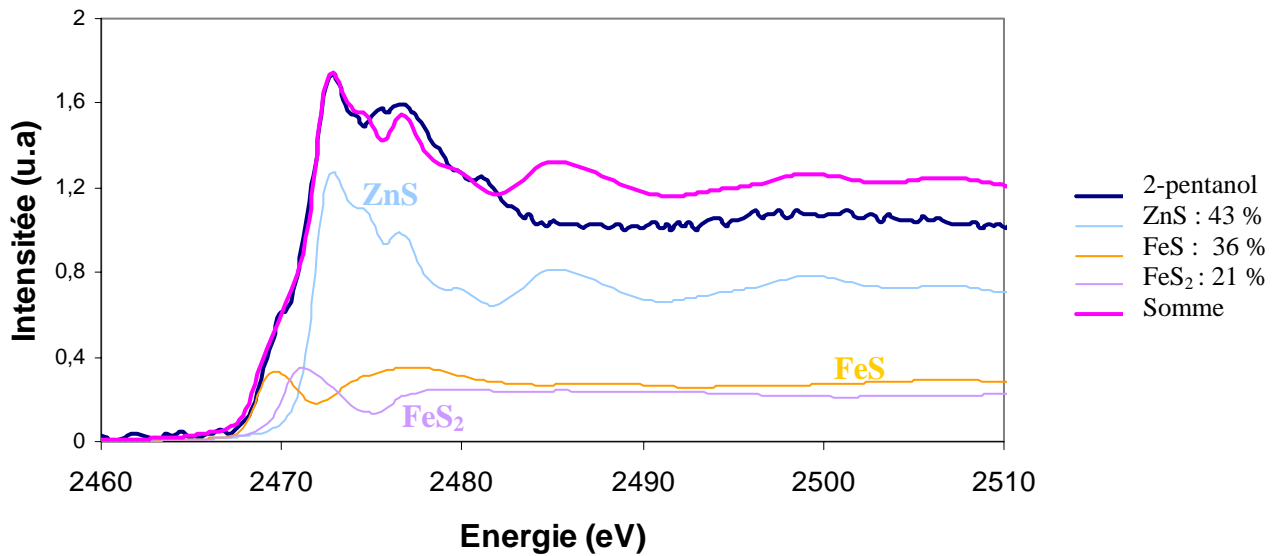
Seuil K du soufre

2-pentanol

CEY



FY



ANNEXE 5 :

Listes de publication

Journaux

C. Minfray, J.-M. Martin, M.-I. De Barros, T. LeMogne, R. Kersting et B. Hagenhoff, Chemical characterization of ZDDP tribofilm by ToF-SIMS, **Tribology Letters**, *acceptée*.

C. Minfray, J.-M. Martin, C. Esnouf, T. Le Mogne, R. Kersting et B. Hagenhoff, A multi-technique approach of tribofilm characterization, **Thin solid film**, 447-448, 227-277, 2003.

Conférences Internationales avec actes et comité de lecture:

C. Minfray, J.-M. Martin, T. Lubrecht, M. Belin et T. Le Mogne, The role of mechanical and chemical processes in anti-wear properties of ZDDP tribofilms, **30th Leeds-Lyon Symposium on Tribology**, Elsevier, D. Dowson, 2003.

A. Vettor, G. Tripaldi, S. Fattori, T. Le Mogne, J.-M. Martin et C. Minfray, Efficiency and interactions of Mo-Compounds with Engine Oil additives, **JSAE 2003**.

C. Minfray, J.-M. Martin, T. Lubrecht, M. Belin et T. Le Mogne, A novel experimental analysis of the rheology of ZDDP tribofilm, **29th Leeds-Lyon Symposium on Tribology**, Elsevier, D. Dowson, 2002.

ECOLE CENTRALE DE LYON

Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

ALLARD Bruno	<i>maître de conférence</i>	CEGELY	INSA
AIT-EL-HADJ Smail	<i>professeur</i>	GRETI	ECL
ARQUES Philippe	<i>professeur</i>		ECL
AURIOL Philippe	<i>professeur</i>	CEGELY	ECL
BAILLY Christophe	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
BATAILLE Jean	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
BAYADA Guy	<i>professeur</i>	MAPLY	INSA
BEN HADID Hamda	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
BERGHEAU Jean-Michel	<i>professeur</i>	LTDS	ENISE
BERQUAL Abdenrahmane	<i>professeur</i>	CEGELY	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	<i>directeur de recherche</i>	LMFA	CNRS
BLAIZE Alain	<i>maître de conférence</i>	LTDS	UCBL
BLANC-BENON Philippe	<i>directeur de recherche</i>	LMFA	CNRS
BLANCHET Robert	<i>professeur</i>	LEOM	ECL
BUFFAT Marc	<i>professeur</i>	LMFA	UCBL
BUREAU Jean-Claude	<i>professeur</i>	CEGELY	INSA
CAMBON Claude	<i>directeur de recherche</i>	LMFA	CNRS
CAMBOU Bernard	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
CARRIERE Philippe	<i>chargé de recherche</i>	LMFA	CNRS
CHAMBAT Michèle	<i>professeur</i>	MAPLY	UCBL
CHAMPAGNE Jean-Yves	<i>maître de conférence</i>	LMFA	INSA
CHAMPOUSSIN J-Claude	<i>professeur</i>	LMFA	ECL
CHANTE Jean-Pierre	<i>professeur</i>	CEGELY	INSA
CHEN Liming	<i>professeur</i>	ICTT	ECL
CLERC Guy	<i>professeur</i>	CEGELY	UCBL
COMTE-BELLOT Geneviève	<i>professeur émérite</i>	LMFA	ECL
COQUILLET Bernard	<i>maître de conférence</i>	IFOS	ECL
CREPEL Pierre	<i>chargé de recherche</i>	MAPLY	CNRS
DAVID Bertrand	<i>professeur</i>	ICTT	ECL
DUBUJET Philippe	<i>maître de conférence</i>	LTDS	ECL
ESCUDIE Dany	<i>directeur de recherche</i>	LMFA	CNRS
FERRAND Pascal	<i>directeur de recherche</i>	LMFA	CNRS
FOUVRY Siegfried	<i>chargé de recherche</i>	LTDS	CNRS

ECOLE CENTRALE DE LYON

Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

	GAFFIOT Frédéric	professeur	LEOM	ECL
	GAGNAIRE Alain	maître de conférence	LEOM	ECL
	GALLAND Marie-Annick	maître de conférence	LMFA	ECL
	GARRIGUES Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS
	GAY Bernard	professeur	LMFA	UCBL
	GENCE Jean-Noël	professeur	LMFA	UCBL
	GENDRY Michel	chargé de recherche	LEOM	CNRS
	GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
	GRENET Geneviève	directeur de recherche	LEOM	CNRS
	GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	IFOS	ECL
H	HAMADICHE Mahmoud	maître de conférence	LMFA	UCBL
	HEIBIG Arnaud	professeur	MAPLY	INSA
	HELLOUIN Yves	maître de conférence		ECL
	HENRY Daniel	chargé de recherche	LMFA	CNRS
	HERRMANN Jean-Marie	directeur de recherche	IFOS	CNRS
	HOLLINGER Guy	directeur de recherche	LEOM	CNRS
J	JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	IFOS	CNRS
	JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
	JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
	JOSEPH Jacques	professeur	LEOM	ECL
	JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
	JUVE Denyse	ingénieur de recherche	IFOS	ECL
K	KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS
	KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS
	KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	LEOM	CNRS
L	LACHAL Aimé	PRAG	MAPLY	INSA
	LANCE Michel	professeur	LMFA	UCBL
	LANGLADE-BOMBA Cécile	maître de conférence	IFOS	ECL
	LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS
	LE HELLEY Michel	professeur		ECL
	LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS
	LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
	LOEHAC Jean-Pierre	maître de conférence	MAPLY	ECL
	LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS
	LYONNET Patrick	professeur	LTDS	ENISE

ECOLE CENTRALE DE LYON

Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

M	MAITRE Jean-François	professeur émérite	MAPLY	ECL
	MARION Martine	professeur	MAPLY	ECL
	MARTELET Claude	professeur	IFOS	ECL
	MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
	MARTIN Jean-René	professeur	IFOS	ECL
	MASSON Jean-Pierre	professeur	CEGELY	UCBL
	MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS
	MATHIEU Jean	professeur émérite	LMFA	ECL
	MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
	MIDOL Alain	maître de conférence	LTDS	UCBL
	MOREL Hervé	chargé de recherche	CEGELY	CNRS
	MOREL Robert	professeur	LMFA	INSA
	MOUSSAOUI Mohand	professeur	MAPLY	ECL
	MUSY François	maître de conférence	MAPLY	ECL
N	NICOLAS Alain	professeur	CEGELY	ECL
	NICOLAS Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS
P	PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
	PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférence	LTDS	ECL
	PERRIN Jacques	professeur		INSA
	PHANER-GOUTORBE Magali	maître de conférence	LEOM	ECL
	PICHAT Pierre	directeur de recherche	IFOS	CNRS
	POUSIN Jérôme	professeur	MAPLY	INSA
	PONSONNET Laurence	maître de conférence	IFOS	ECL
	PREVOT Patrick	professeur	ICTT	INSA
R	REBOUX Jean-Luc	professeur	LTDS	ENISE
	RETIF Jean-Marie	maître de conférence	CEGELY	INSA
	ROBACH Yves	professeur	LEOM	ECL
	ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
	ROJAT Gérard	professeur	CEGELY	UCBL
	ROUSSEAU Jacques	professeur émérite	LTDS	ENISE
	ROUY Elisabeth	professeur	MAPLY	ECL

ECOLE CENTRALE DE LYON

Liste des personnes habilitées à diriger des recherches

SALVIA Michelle	maître de conférence	IFOS	ECL
SANDRI Dominique	maître de conférence	MAPLY	UCBL
SCHATZMAN Michelle	directeur de recherche	MAPLY	CNRS
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	IFOS	CNRS
STREMSDOERFER Guy	professeur	IFOS	ECL
SUNYACH Michel	professeur	LMFA	UCBL
TARDY Jacques	directeur de recherche	LEOM	CNRS
THOMAS Gérard	professeur	LAGEP UCBL	ECL
THOUVEREZ Fabrice	maître de conférences	LTDS	ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	IFOS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur	IFOS	ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	LEOM	CNRS
VINCENT Léo	professeur	IFOS	ECL
VOLPERT Vitaly	directeur de recherche	MAPLY	CNRS
ZAHOUANI Hassan	professeur	LTDS	ENISE

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 avril 2002,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J.-M. MARTIN

et les rapports de

Monsieur D. LEONARD

Professeur - LSIS - Université Claude Bernard - UMR Sciences Analytiques (CNRS, UMR 5180), Bâtiment Jules Raulin - 43 bd du 11 novembre 1918 - 69622 VILLEURBANNE cedex

et de

Monsieur P. MONTMITONNET

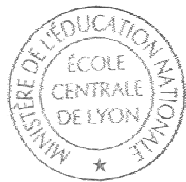
Directeur de Recherche - Ecole des Mines de Paris - CEMEF - UMR CNRS 7635 - BP 207 - 06904 SOPHIA-ANTIPOLIS cedex

Mademoiselle MINFRAY Clotilde

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 21 septembre 2004



P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes

F. LEBOEUF

RESUME

La principale fonction d'une huile lubrifiante est de contrôler le frottement et l'usure des matériaux, généralement en minimisant le contact métallique entre les surfaces antagonistes. En conditions sévères, les bases lubrifiantes ne peuvent assurer cette fonction. Des additifs chimiquement actifs leurs sont donc généralement ajoutés. Ils interagissent avec les pièces métalliques pour former des films protecteurs appelés tribofilms (de l'ordre de 50 nm d'épaisseur). L'étude présentée ici porte sur les mécanismes d'action d'un additif anti-usure : le dithiophosphate de zinc (ZDDP). En raison de problèmes de pollution, le phosphore et le soufre, présent dans le ZDDP, doivent être limités dans les lubrifiants. En vue de proposer de nouveaux additifs anti-usure, il est important d'étudier le mécanisme d'action du ZDDP. Tous d'abord, les tribofilms générés en présence de ZDDP ont été analysés par couplage de différentes techniques d'analyse de surface. Ceci, afin d'améliorer les connaissances sur leur composition chimique et sur leur organisation. Ensuite, le comportement tribologique des films a été étudié en réalisant des tests de frottement sur des tribofilms déjà formés. Des essais de frottement sous vide ont permis de simuler expérimentalement les réactions chimiques possibles lors d'un essai de frottement (réactions tribochimiques) en présence d'un tribofilm de ZDDP. Nous avons mis en évidence la contribution du modèle de dureté chimique développé par Pearson dans la justification de ces chemins réactionnels. Enfin, grâce à une expérience originale, nous avons montré la nature de « l'écoulement » du tribofilm lors d'un essai de frottement. Il semble que ce soit une combinaison d'un processus de déformation mécanique mais aussi d'un processus de réaction chimique dont nous apportons la preuve. L'influence du paramètre température sur le comportement anti-usure du tribofilm est aussi abordée.

Mots clés : Frottement, Usure, Film tribochimique, Dithiophosphate de zinc, Film de transfert, Analyse de surface, Dureté chimique, XPS/AES, SIMS, XANES, tribomètre UHV, FIB/TEM.

ABSTRACT

The principal function of lubricating oil is to control friction and wear of materials, generally by minimizing the metallic contact between antagonistic surfaces. In severe conditions, the base oil cannot provide this function. Additives chemically active are generally added. They interact with metallic parts to form protective films called tribofilms (about 50 nm thickness). This study deals with the mechanisms of action of an anti-wear additive: the zinc dithiophosphate (ZDDP). Because of pollution problems, phosphorus and sulphur, present in the ZDDP molecule, must be limited in the lubricants. In order to propose new anti-wear additives, it is important to study the ZDDP mechanism of action. First of all, the tribofilms generated in the presence of ZDDP, were analyzed by coupling various surface analysis techniques. This, in order to improve knowledge on their chemical composition and on their organization. Then, the tribological behavior of ZDDP tribofilms was studied by carrying out friction tests on already formed tribofilms. Friction tests under Ultra High Vacuum were performed to simulate experimentally possible chemical reactions during a friction test (tribochemical reactions) in the presence of a ZDDP tribofilm. We highlighted the contribution of the chemical hardness model developed by Pearson in the justification of chemical reactions. Lastly, thanks to an original experiment, we showed how the tribofilm flow during a friction test. It seems that it is a combination of a mechanical deformation process with also chemical reactions. The influence of the temperature on the tribofilm anti-wear behaviour is also discussed.

Keywords : Friction, Wear, Tribochemical film, Zinc dithiophosphate, Transfer film, Surface analysis, Chemical Hardness, XPS/AES, SIMS, XANES, UHV tribometer, FIB/TEM.