

THESE
Présentée devant
L'ECOLE CENTRALE DE LYON
pour obtenir le grade de **DOCTEUR**
Spécialité : **Génie des Matériaux**
par
Johny TANNOUS

**Lubrification par les composés organo-soufrés
en phase gazeuse : Approche de la lubrification
dans la coupe des métaux**

Soutenue le 5 décembre 2007 devant la commission d'examen

Dr. M.I. DE BARROS BOUCHET

Pr. J.L. MANSOT

Dr. C. GEANTET

Pr. E. PAYEN

Pr. J.M. MARTIN

Pr. D. LEONARD

Dr. P. CHARLES

Co-encadrant de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Président du jury

Encadrant industriel

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon en collaboration avec l'entreprise ARKEMA-France.

La thèse a été dirigée par Jean-Michel Martin que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe pendant ces trois années, pour la liberté et la confiance qu'il m'a accordé tout au long de cette étude.

Un grand merci à Isabel pour avoir co-encadré ce travail, pour ses conseils, pour le courage et pour le temps qu'elle a passé à la lecture de ce rapport (pendant les vacances).

Mes vifs remerciements à Patrick Charles pour son soutien, pour ses conseils et pour ses idées proposées au cours de ma thèse.

Je voudrais remercier les membres du jury pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour avoir examiné ce mémoire (malgré le délai relativement court que j'ai pu leur imposer).

Un merci tout particulier au créateur du tribomètre Thierry Le Mogne, pour son aide et pour ses conseils. Désolé, Thierry de t'avoir beaucoup sollicité au cours de la thèse (même les weekends). Tu es une personne adorable.

Un grand merci également à (Benoit, Mathieu, Beatrice, Stéphane) pour l'aide et leur patience.

Je voudrais remercier Fabrice Dassenoy et Clotilde Minfray pour leur soutien et leur courage. Merci Fabrice d'avoir accepté de travailler avec vous dans les mois à venir.

Je n'ai pas oublié mes thésards préférés. Tout d'abord mon frère David si ce n'est de sang, c'est mon frère de cœur, pour son soutien, son aide, son partage, son humour et sa gentillesse. Merci aussi à mes deux colocatrices (Christine et Mélanie) qui m'ont supporté pendant ma thèse et qui m'ont permis de venir travailler avec le sourire grâce à leur bonne humeur, leur gentillesse voire leur amitié. Merci aussi à Maxime, Mathilde pour leur aide et leur humeur au laboratoire (surtout Maxime, toujours entrain de blaguer).

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	5
<hr/>	
CHAPITRE I –ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
<hr/>	
I.1.INTRODUCTION	11
I.2.LUBRIFICATION EN REGIME LIMITE	11
I.3.ADDITIFS ANTI-USURE (AW) ET EXTREME PRESSION (EP)	13
I.3.1.REACTIVITE DES ADDITIFS ANTI-USURE (AW) ET EXTREME PRESSION (EP).....	13
I.3.2.COMPOSES ORGANO-SOUFRES.....	14
I.3.3.SOUFRE ACTIF.....	15
I.4.INFLUENCE DE LA NATURE CHIMIQUE DES ADDITIFS SOUFRES SUR LES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES	16
I.4.1.INFLUENCE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU GROUPEMENT ATTACHE.....	16
I.4.2.INFLUENCE DU NOMBRE DE SOUFRE DANS LA CHAINE.....	18
I.4.3.EFFET DE L'OXYDATION DE L' ATOME DE SOUFRE.....	19
I.5.ANALYSE DES TRIBOFILMS FORMES A PARTIR DES ADDITIFS SOUFRES	20
I.6.INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA NATURE DES TRIBOFILMS FORMES A PARTIR DES ADDITIFS SOUFRES	25
I.7.INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES ADDITIFS SOUFRES	27
I.8. MECANISMES REACTIONELS DES ADDITIFS SOUFRES SUR UNE SURFACE METALLIQUE PROPOSES DANS LA LITTERATURE	29
I.9.SYNTHESE ET CONCLUSION	35
<hr/>	
CHAPITRE II –METHODOLOGIES EXPERIMENTALES	41
<hr/>	
II.2.LUBRIFIANTS ETUDIES	44
II.2.1.LA BASE MINERALE UTILISEE.....	44
II.2.2.ADDITIFS AW ET EP : LES COMPOSES ORGANO-SOUFRES.....	44
II.2. TRIBOMETRES POUR ETUDIER LA LUBRIFICATION EN PHASE LIQUIDE	46
II.2.1.TRIBOMETRE 4-BILLES MODIFIE (M4B).....	46
II.2.2.TRIBOMETRE ALTERNATIF LINEAIR (TAL).....	48
II.2.3.REPETABILITE DES ESSAIS.....	49
II.3. TRIBOMETRE SOUS ENVIRONNEMENT CONTROLE POUR ETUDIER LA LUBRICATION EN PHASE GAZEUSE	49
II.3.1.DESCRPTION DU TEC.....	50

II.3.2.PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	52
II.4.CARACTERISATIONS DES TRIBOFILMS.....	53
II.4.1.RECAPITULATIF DES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION DES TRIBOFILMS.....	54
II.5.PLAN D'EXPERIENCE.....	55
 CHAPITRE III –ADSORPTION DES ALKANETHIOLS SUR DIFFERENTES SURFACES	 57
<hr/>	
III.1.INTRODUCTION.....	59
III.2.RAPPELS SUR L'ADSOPRTION.....	60
III.3.DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	61
III.4.RESULTATS D'ADSORPTION.....	62
III.4.1.ADSORPTION SUR LE DLC.....	62
III.4.2.ADSORPTION SUR L'OR.....	63
III.4.3.ADSORPTION SUR L'ACIER OXYDE.....	65
III.4.4.ADSORPTION SUR L'ACIER DECAPE.....	67
III.5.APPLICATION DU PRINCIPE DE LA DURETE CHIMIQUE DE PEARSON POUR L'ADSORPTION DES ALCANETHIOLS.....	68
III.5.1.PRINCIPE DE LA DURETE CHIMIQUE (HSAB-HARD SOFT ACID BASE).....	68
III.5.2.APPLICATION DU HSAB SUR L'ADSORPTION DES THIOLS SUR DIFFERENTS SUBSTRATS.....	71
III.6.CONCLUSION.....	72
 CHAPITRE IV-COMPORTEMENTS TRIBOCHIMIQUES DES ADDITIFS ORGANO-SOUFRES EN PHASE LIQUIDE	 75
<hr/>	
IV.1. INTRODUCTION.....	77
IV.2.PROPRIETES ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT DES ALCANETHIOLS....	77
IV.2.1.MISE EN EVIDENCE DE L'EFFICACITE ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT.....	77
IV.2.2.COMPORTEMENT EN FROTTEMENT ET EN USURE.....	77
IV.2.3.CARACTERISATION CHIMIQUE DES TRIBOFILMS GENERES PAR LES ALKANETHIOLS.....	83
IV.2.4.IDENTIFICATION DES SULFURES DANS LES TRIBOFILMS GENENERES PAR LES ALKANETHIOLS.....	88
IV.2.5.MISE EN EVIDENCE DE L' ACTIVITE DE LA FONCTION THIOL.....	91
IV.2.6.EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA FORMATION DES TRIBOFILMS.....	93
IV.3.PROPRETES ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT DES SULFURES.....	94
IV.3.1.COMPORTEMENT EN FROTTEMENT ET EN USURE.....	94
IV.3.2.CARACTERISATION CHIMIQUE DES TRIBOFILM GENERES PAR LES SULFURES....	98
IV.4.SYNTHESE ET CONCLUSION.....	102

**CHAPITRE V- COMPORTEMENTS TRIBOCHIMIQUES DES ADDITIFS
ORGANO-SOUFRES EN PHASE GAZEUSE** **105**

V.1.INTRODUCTION	107
V.2.COMPORTEMENTS TRIBOLOGIQUES DE L'ACIER 100C6 SOUS VIDE	108
V.3.VALIDATION DE LA LUBRIFICATION EN PHASE GAZEUSE	110
V.4.LUBRIFICATION PAR LES ALCANETHIOLS EN PHASE GAZEUSE	115
V.4.1.COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES ALCANETHIOLS.....	115
V.4.2.CARACTERISATION DU FILM TRIBOCHIMIQUE.....	117
V.5.COMPARAION AVEC LES POLYSULFURES EN PHASE GAZEUSE	121
V.6.APPLICATION DE LA PHASE GAZEUSE A LA LUBRIFICATION DE LA COUPE DES METAUX	122
V.6.1.FLUIDES DE COUPES.....	122
V.6.2.PROCESSUS DE PENETRATION DES FLUIDES DE COUPES DANS LA ZONE DE CONTACT.....	123
V.6.3.COMPORTEMENT DES LUBRIFIANTS DANS LA COUPE DES METAUX.....	125
V.6.4.MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE : SIMULATION PAR LA PHASE GAZEUSE.....	126
V.6.5.RESULTATS.....	128
V.6.6.APPLICATION DE LA THEORIE DE LA DURETE CHIMIQUE A LA TRIBOCHIMIE DES COMPOSES SOUFRES EN PHASE GAZEUSE.....	139
V.7.SYNTHESE ET CONCLUSION	141

**CHAPITRE VI-MECANISMES TRIBOCHIMIQUES DES ADDITIFS ORGANO-
SOUFRES : PRODUITS TRIBOFORMES** **145**

VI.1.INTRODUCTION	147
VI.2.TRIBOFILMS DE SULFURES DE FER (FeS ET FeS₂)	148
VI.2.1.CHIMIE DE FORMATION DES SULFURES DE FER.....	148
VI.2.2.COMPORTEMENT EN FROTTEMENT DU SULFUR DE FER FeS ET DE LA PYRITE FeS ₂	153
VI.2.3.DISCUSSION.....	152
VI.3.MECANISME DE FORMATION DES TRIBOFILMS DE SULFURE (FeS ET FeS₂)	153
V.4.CORRELATION AVEC LES MECANISMES EXISTANTS DANS LA LITTERATURE	154
VI.4.1.MECANISMES REACTIONNELS PROPOSES DANS LA LITTERATURE.....	154
VI.4.2.MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE.....	156
VI.4.3.DISCUSSION ET SYNTHESE.....	158

CONCLUSION GENERALES **163**

ANNEXES **167**

Introduction Générale

Le travail des métaux nécessite l'emploi de produits potentiellement polluants et dangereux pour l'environnement comme les fluides de coupe. Il existe différentes variétés de fluides de coupe et chaque variété est adaptée à une application spécifique. Les fluides de coupe doivent remplir essentiellement deux fonctions principales : la lubrification et le refroidissement. Ces fluides sont généralement constitués d'un produit de base (huile minérale) et d'un mélange d'additif (AW : anti-usure, FM : modificateur de frottement, EP : extrême-pression, anticorrosion, etc...).

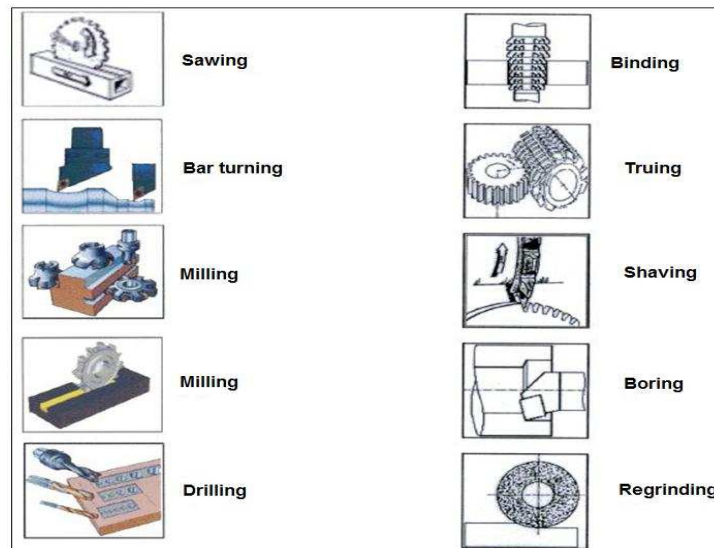


Figure 1 : Quelques techniques utilisées le travail des métaux.

Dans les fluides commercialisés, la plupart des additifs utilisés sont toxiques pour l'homme et pour son environnement. Afin de minimiser les risques, trois solutions sont mises en place :

- **Solutions au niveau du procédé** : il s'agit de suivre des procédés spécifiques, soit d'usiner à sec dans des conditions d'usinage peu sévères et d'améliorer les performances des outils, soit d'utiliser la micro-lubrification par pulvérisation. Ceci réduit considérablement la consommation de fluide dans des opérations d'usinage où le contact entre la pièce et l'outil n'est pas permanent.
- **Solutions au niveau de l'utilisation** : Dans ce domaine, deux possibilités sont admissibles : l'utilisation rationnelle des fluides de coupe et la prolongation de la durée de vie de ces derniers en les recyclant afin de minimiser les risques de pollution.
- **Solutions au niveau de la formulation** : Dans les opérations sévères de travail des métaux, les huiles de coupes sont additivées avec des agents extrême-pression EP. Ces additifs sont généralement à base de chlore et sont toxiques et nocifs pour l'environnement. Afin de réduire l'effet polluant de ces additifs, les fournisseurs font actuellement des efforts pour remplacer les EP chlorés par des additifs sans chlore. Parmi ceux-ci, les plus courants sont les additifs à base de soufre et de phosphore qui sont moins toxiques que les précédents.

L'enjeu actuel des formulateurs de lubrifiants est donc de limiter les teneurs en molécules polluantes à base de chlore, de soufre et de phosphore, soit en trouvant une autre molécule

aussi efficace et moins polluante, soit en essayant de comprendre le mieux possible le mécanisme réactionnel de ces additifs afin d'optimiser son action.

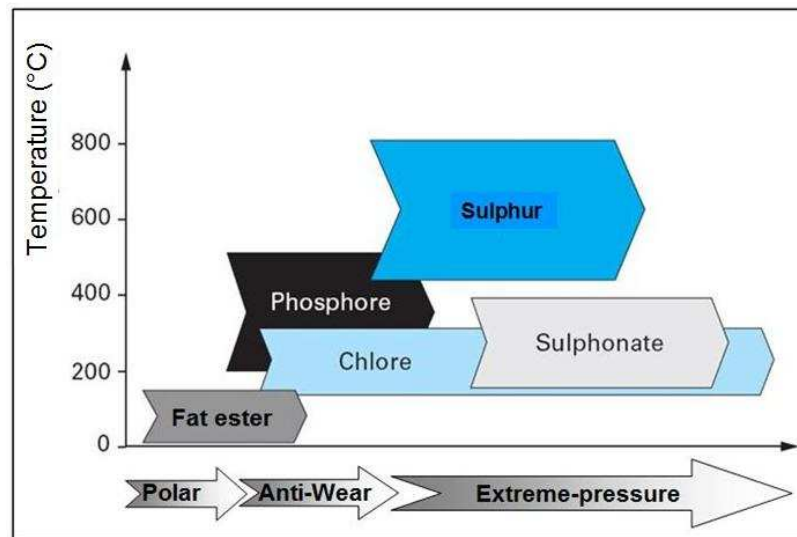


Figure 2 : Les principaux additifs AW et EP utilisés dans la littérature.

Les lubrifiants utilisés dans le travail des métaux doivent posséder trois fonctions principales :

- ✓ Réduire le coefficient de frottement en réduisant les pertes d'énergies durant l'usinage.
- ✓ Réduire l'effet de pression exercée afin d'empêcher la soudure entre les deux surface en contact.
- ✓ Minimiser l'usure de l'outil.

La formulation des lubrifiants exige une maîtrise du fonctionnement de chaque additif (sa réactivité vis-à-vis de la surface métallique et son mode d'action) et de leur impact sur l'environnement. Le choix d'un additif dans une fonction donnée dépend de l'efficacité lubrifiante recherchée. Pour cette raison, il est important de connaître le mode d'action de chaque additif avant que celui-ci soit commercialisé. Les formulateurs de lubrifiant développent différents tests de laboratoire et chaque test remplit une fonction donnée. Ces tests peuvent fournir des indications intéressantes sur le mode d'application ou le comportement du lubrifiant. Parmi ces tests, on distingue: test de mouillage, test d'accrochage du lubrifiant sur l'outil et les tests tribologiques des additifs (AW, FM, et EP) sur lesquels porte notre étude.

L'objectif de ce travail, mené en collaboration avec la société ARKEMA-France, est d'étudier les propriétés tribologiques de certains composés organo-soufrés afin de comprendre le mieux possible leurs mécanismes d'action tribochimique et de les relier à la formulation des additifs AW et EP pour assurer une optimisation de ceux-ci. La procédure expérimentale consiste à simuler la lubrification liquide des composés organo-soufrés par la phase gazeuse suivi par des analyses de surface *in situ*. Ces travaux sont réalisés avec un nouveau tribomètre développé au laboratoire « TEC-Tribomètre sous environnement contrôlé » couplé à des analyses de surface (AES et XPS).

Le présent manuscrit est divisé en 6 chapitres :

- **Le chapitre I** a pour objet de faire l'état d'avancement des travaux dans la littérature concernant les composés organo-soufrés. Nous abordons les notions générales de la lubrification en régime limite ce qui nous permet de mettre en évidence le régime de lubrification où interviennent les propriétés des additifs AW et EP. Nous présenterons ensuite les différents additifs organo-soufrés utilisés, l'influence de leur structure chimique sur les performances tribologiques et les tribofilms générés par ces additifs. Enfin, nous présenterons les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature.
- **Le chapitre II** présente la démarche expérimentale qui consiste à simuler la lubrification en phase liquide par la phase gazeuse. Nous présentons les lubrifiants étudiés, les tribomètres utilisés dans les deux phases liquide et gazeuse et les diverses techniques de caractérisation chimiques et structurales.
- **Le chapitre III** a pour but d'étudier l'adsorption des alcanethiols sur différentes surfaces intéressantes du point de vue tribologique. L'étude de l'adsorption de ces molécules sur une surface métallique va faciliter la compréhension de leurs mécanismes tribochimiques.
- **Le chapitre IV** présente les performances tribologiques obtenues en phase liquide pour différentes molécules soufrées. Nous présentons les résultats tribologiques ainsi que les analyses de surface des tribofilms formés.
- **Le chapitre V** est consacré à la lubrification en phase gazeuse. Nous avons tout d'abord validé la démarche expérimentale en phase gazeuse avec certaines molécules soufrées étudiées en phase liquide. Nous présentons ensuite les résultats tribologiques obtenus avec la phase gaz. Enfin, nous appliquerons cette approche pour modéliser la lubrification dans la coupe des métaux.
- **Le chapitre VI** tente de mettre en évidence un schéma général du mécanisme d'action des additifs soufrés durant la lubrification. Nous avancerons une hypothèse permettant de relier les comportements de différents tribofilms de sulfure de fer à leur structure cristalline.

Chapitre I

Etat de l'Art : Additifs Organo-Soufrés et Tribofilms Mécanismes Théoriques Proposés dans la Littérature

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

I.1. INTRODUCTION	11
I.2. LA LUBRIFICATION EN REGIME LIMITE	11
I.3. ADDITIFS ANTI-USURE (AW) ET EXTREME PRESSION (EP).....	13
I.3.1. REACTIVITE DES ADDITIFS ANTI-USURE (AW) ET EXTREME PRESSION (EP).....	13
I.3.2. COMPOSES ORGANO-SOUFRES.....	14
I.3.3. SOUFRE ACTIF.....	15
I.4. INFLUENCE DE LA NATURE CHIMIQUE DES ADDITIFS SOUFRES SUR LES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES.....	16
I.4.1. INFLUENCE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU GROUPEMENT ATTACHE	16
I.4.2. INFLUENCE DU NOMBRE DE SOUFRE DANS LA CHAINE.....	18
I.4.3. EFFET DE L'OXYDATION DE L'ATOME DE SOUFRE	19
I.5. ANALYSE DES TRIBOFILMS FORMES A PARTIR DES ADDITIFS SOUFRES.....	20
I.6. INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA NATURE DES TRIBOFILMS FORMES A PARTIR DES ADDITIFS SOUFRES	25
I.7. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT TRIBO-LOGIQUE DES ADDITIFS SOUFRES	27
I.8. MECANISMES REACTIONELS DES ADDITIFS SOUFRES SUR UNE SURFACE METALLIQUE PROPOSES DANS LA LITTERATURE	29
I.9. SYNTHESE ET CONCLUSION	35

I.1. INTRODUCTION

Les lubrifiants sont des produits interposés entre les surfaces frottantes d'un mécanisme pour en faciliter le fonctionnement. Leur emploi a commencé depuis l'antiquité et se poursuit jusqu'à aujourd'hui. Généralement, une huile lubrifiante est constituée d'une huile de base qui représente l'ossature du produit. Mais pour certaines applications, et particulièrement à hautes température et pression, l'huile de base n'est plus assez efficace. Afin de répondre aux diverses utilisations, des additifs multiples et différents, spécifiques à chaque usage sont ajoutés aux lubrifiants. Parmi les principaux types d'additifs, citons les additifs dispersants, anti-corrosion, anti-oxydation, viscosité, anti-usure (AW), et les additifs extrêmes pressions (EP). Ces ajouts d'additifs influent sur le comportement du lubrifiant en renforçant certaines de ses propriétés ou en lui ajoutant d'autres dont il est dépourvu [1]. Dans notre étude, nous nous intéressons uniquement aux deux derniers types d'additifs et plus particulièrement aux additifs organo-soufrés.

Des travaux reportés dans la littérature [2-10] sur la compréhension de l'action de ces additifs en régime limite, on retiendra que les produits de réactions sont encore mal identifiés et les mécanismes réactionnels mal démontrés. La compréhension de ces mécanismes est fondamentale pour améliorer la formulation des lubrifiants utilisant des additifs soufrés dans le but d'optimiser la durée de vie et le fonctionnement soumis à des conditions extrême pression. Les études ont permis de déterminer les structures chimiques les plus efficaces ainsi que les concentrations et les pourcentages en soufre les plus adaptés pour avoir une performance optimale [4,8]. Divers mécanismes ont été proposés dans la littérature, la plupart sont attribués à l'adsorption des molécules sur les surfaces métalliques après la rupture de leurs liaisons chimiques sous l'effet de température et de pression.

I.2. LA LUBRIFICATION EN REGIME LIMITE

La lubrification peut être divisée en trois régimes différents suivant les conditions de fonctionnement et illustré par un diagramme appelé « courbe de Stribeck » (voir figure I -1). Cette courbe présente l'évolution du coefficient de frottement (f) et de l'épaisseur de film d'huile en fonction du paramètre de lubrification ($\eta V/W$) où η est la viscosité du lubrifiant, V la vitesse de glissement et W la charge appliquée.

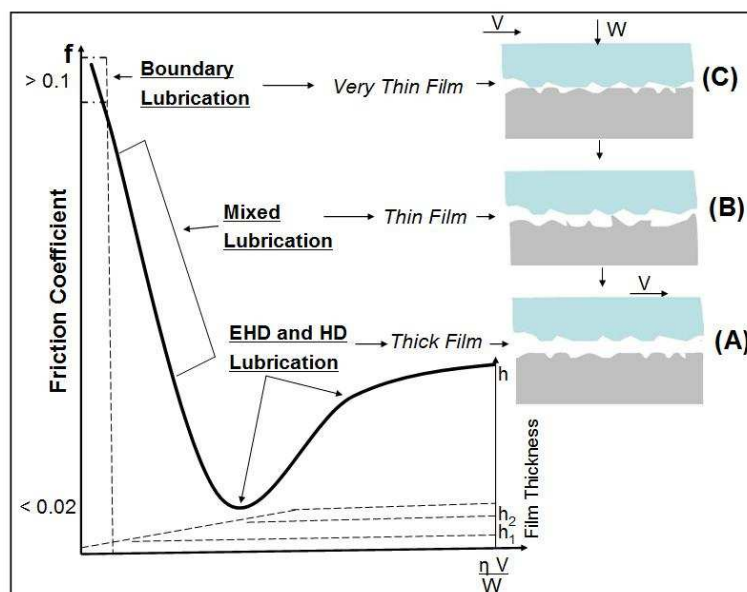


Figure I -1 : Les régimes de lubrification par Stribeck [11].

Suivant l'évolution du coefficient de frottement, on distingue trois régimes de lubrification différentes : le régime hydrodynamique (A), le régime mixte (B) et le régime limite (C). Contrairement au régime limite, les régimes hydrodynamique et mixte dépendent fortement de la vitesse.

Deux caractéristiques permettent de distinguer ces régimes: l'épaisseur relative du lubrifiant par rapport à la rugosité composite des surfaces et la part de pression à l'interface supportée par les aspérités.

- Régime hydrodynamique (A) se caractérise par l'existence d'un film de fluide continu séparant les deux surfaces antagonistes. Dans ces régimes, il n'y a pas de contact entre les aspérités de deux surfaces, la pression à l'interface est supportée par le fluide et c'est sa viscosité qui va influencer ce phénomène de portance. Les coefficients de frottement sont de quelques millièmes.
- Régime mixte (B) est un régime intermédiaire entre le régime hydrodynamique et le régime limite. Lorsque la sévérité du contact augmente (augmentation de la charge, diminution de la viscosité, diminution de la vitesse), l'épaisseur du film de fluide diminue et des interactions entre les aspérités apparaissent. La charge du système est supportée à la fois par le film de fluide et par les aspérités.
- Régime limite (C) apparaît aux très faibles vitesses d'après la courbe de Stribeck. Dans ce régime, la viscosité n'intervient plus pour séparer les deux surfaces par un film fluide. Les deux surfaces se retrouvent en contact ce qui provoque un frottement très fort et peut conduire au grippage. Le frottement et l'usure de deux surfaces en mouvement relatif sont déterminés par les propriétés des surfaces et par les propriétés du lubrifiant autres que sa viscosité. Dans ces conditions, le rôle du fluide se limite à évacuer la chaleur dégagée par le frottement et à transporter les additifs dans les zones frottées. Ce sont les propriétés des additifs (molécules ajoutées à la base) et des surfaces qui contrôlent le frottement.

Pour améliorer les performances des fluides en régime limite afin d'éviter le grippage et avoir un frottement raisonnable, on incorpore à ceux-ci des additifs et en particulier des additifs anti-usures AW et extrêmes pressions EP. Ces composés agissent directement sur la surface métallique en formant par réaction chimique ou adsorption physique, un film protecteur sur les surfaces appelé tribofilm (voir figure I -2).

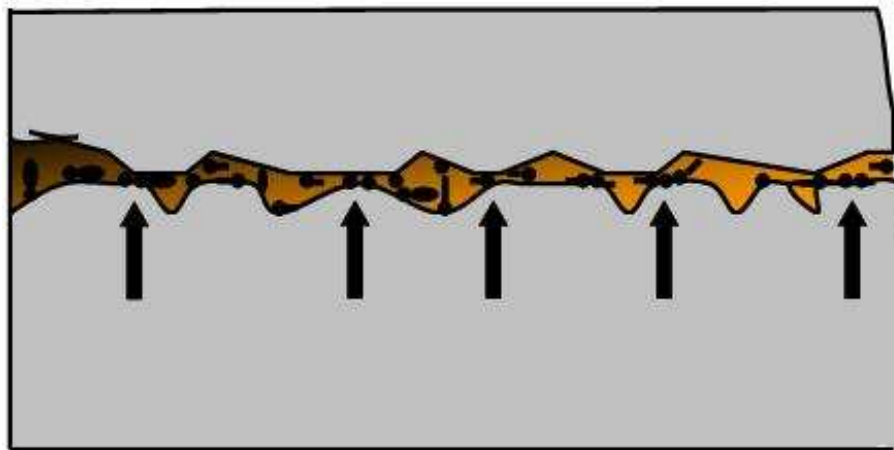


Figure I -2 : Réaction chimique des additifs AW et EP en régime limite.

Les tribofilms formés en régime de lubrification limite ont pour but de réduire le frottement et de protéger la surface contre l'usure, grâce à des réactions chimiques lubrifiants/surface rapides, et induites par les conditions de température et de pression. La lubrification limite est un phénomène complexe dans lequel plusieurs paramètres interviennent tels que les interactions solide-lubrifiant, la métallurgie, la rugosité, la corrosion, la température, la pression et la cinétique des réactions chimiques. C'est ce régime de lubrification où interviennent les propriétés des additifs AW et EP que traite cette étude. La compréhension du mode d'action de ces additifs est un problème qui se pose en lubrification limite et notamment dans les applications de travail des métaux.

I.3. ADDITIFS ANTI-USURE (AW) ET EXTREME PRESSION (EP)

Les additifs anti-usures (AW) et extrêmes pressions (EP) constituent les principaux additifs de formulation des lubrifiants qui protègent l'équipement contre l'usure et lui permettent de fonctionner dans des conditions sévères de pression et de température [9]. Les limites (AW) et (EP) définissent les conditions auxquelles un lubrifiant est soumis à une contrainte dans des environnements de charge appliquée élevée [10]. Dans ces conditions extrêmes, la hauteur des aspérités des surfaces devient supérieure à l'épaisseur du film à l'interface, la couche d'oxyde qui protège la surface est enlevée et les deux surfaces sont mises en contact. Cette situation engendre l'usure, augmente le frottement et peut provoquer la soudure des aspérités. La viscosité de l'huile n'intervient plus dans ces conditions extrêmes, ce sont les additifs présents dans l'huile qui vont interagir chimiquement avec les surfaces métalliques pour former un film protecteur appelé tribofilm dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nm et qui protège les pièces contre l'usure [12]. Les additifs (AW) en formant leur propre film sacrificiel, remplacent la couche protectrice d'oxyde et diminuent considérablement le taux d'usure. Les additifs (EP) ont un comportement similaire aux additifs (AW) mais ils sont plus réactifs chimiquement vis-à-vis des surfaces métalliques soumises à une contrainte. La cinétique de formation des tribofilms (EP) est plus élevée que celle des additifs (AW) et les films formés sont plus durs et épais [9]. Ces additifs protègent la surface métallique et empêchent le choc entre deux surfaces, le cisaillement à des vitesses élevées et le grippage des surfaces. Les additifs (AW) sont utilisés dans une large gamme de lubrifiants comme par exemple dans les huiles de moteur, de boîte de vitesses et dans les fluides de transmission automatique. Les additifs (AW) universellement utilisés sont les dialkyldithiophosphates de zinc (ZDDP). Ce succès est principalement dû à ses bonnes propriétés anti-oxydante et anti-usure et à son faible coût. Les additifs (EP) sont principalement utilisés dans les applications industrielles et spécifiquement dans les fluides de travail des métaux (la coupe des métaux, usinage, etc.). L'usage industriel classe les lubrifiants (EP) selon leur activité chimique. Pour les transmissions, on distingue les huiles moyennement EP (API GL-4) et les huiles très EP (API GL-5). Dans les applications industrielles, on parle d'huiles EP non actives chimiquement pour désigner les huiles non corrosives vis-à-vis des métaux alors que les huiles EP actives chimiquement sont corrosives.

I.3.1. Réactivité des additifs Anti-Usure (AW) et Extrême Pression (EP)

Les additifs (AW) et (EP) sont classés selon leurs réactivités vis-à-vis de la surface métallique en deux types, les additifs actifs et les non actifs [9]. Les additifs actifs sont ceux qui réagissent chimiquement avec la surface métallique pour former un film. Par contre les additifs non actifs forment des films principalement sans réagir avec la surface. Les molécules qui contiennent du soufre, phosphore et des halogénures sont considérées comme des composés actifs tandis que les molécules qui contiennent du bore, aluminium et graphite sont

classées comme des composés non actifs [13]. Les performances (AW) et (EP) sont expliquées par la capacité des additifs à former un film entre les deux surfaces durant le frottement empêchant le contact entre les surfaces métalliques et réduisant ainsi le frottement et l'usure. Généralement, tout composé chimique qui a ces caractéristiques est considéré comme un additif EP/AW. Les additifs classiques (EP) et (AW) sont des composés chimiques solubles dans l'huile qui réagissent avec la surface métallique en formant un film qui réduit l'effet de compression. Les composés soufrés, phosphorés et les halogénés sont les plus utilisés parmi les additifs de lubrification. Le Tableau I -1 présente les principaux composés (AW) et (EP) utilisés en lubrification.

	Familles d'additifs	Propriétés
Additifs Soufrés	Oléfines sulfurisées	Très EP
	Esters sulfurisés	AW et moyennement/très EP
	Disulfures	EP
	Polysulfures	Très EP
	Thiocarbamates	EP
	Dithiocarbamates	AW et EP
Additifs Phosphorés	Alkyl d'acide phosphoré	AW et EP
	Alkyl phosphoré	AW
	Phosphites	AW
Additifs Boratés	Esters boratés	AW et EP
	Borates de potassium	AW et EP
	Borates de calcium	AW et EP
Additifs mixtes	Dithiophosphates métalliques (Zn,Co,Ni,..)	AW, faible EP et Anti-oxydant

Tableau I -1 : Résumé des principaux additifs anti-usure (AW) et extrême pression (EP) utilisés en lubrification.

I.3.2. Composés organo-soufrés

Les composés organo-soufrés occupent une place importante dans l'industrie des lubrifiants. Ils sont largement utilisés comme additifs extrême pression (EP) [14] et anti-usure (AW) [15] pour les fluides de travail des métaux et dans d'autres lubrifiants industriels tels que huiles pour glissières de machines-outils et huiles pour engrenages. Leur rôle est de diminuer le frottement des surfaces sous des pressions et des températures élevées et de protéger la surface contre l'usure. Ils fonctionnent en formant une couche chimiquement réactive avec la surface métallique appelée tribofilm. Les premières huiles (EP) apparurent au 19^{ème} siècle sous la forme d'huiles grasses soufrées ou de dissolution de fleur de soufre dans les huiles minérales pour le travail des métaux. Un mélange de savon de plomb (oléate, naphatéate) associé à du soufre dissous a été fabriqué pour lubrifier les premiers ponts hypoides automobiles. La première paraffine chlorée fut introduite en 1934 et associée à des corps gras soufrés, permet de formuler des huiles (EP) pour des applications d'engrenages et de travail des métaux moins corrosives que les précédentes. A cette époque, les huiles (EP) commercialisées contiennent une forte teneur en soufre, de 10 à 18% en masse qui conduit à

des problèmes de corrosion importants. A partir de 1970, ces additifs ont été remplacés par des additifs moins corrosifs tels que les composés organo-soufrés, organo-phosphorés et sulphosphorés (SP), utilisés à des faibles doses en soufre (1.5 à 2.5%) [16]. Les additifs mixtes sulphosphorés (SP) ont été améliorés pour être encore plus stables thermiquement et moins corrosifs et renfermant, en plus du soufre et du phosphore, de l'azote et du bore. Ces additifs sont toujours utilisés pour la formulation des huiles (EP) de transmission automobiles et d'engrenages industriels. Les progrès continuels des formulations (EP) ont été réalisés pour satisfaire les exigences de graissage sans cesse croissantes des lubrifiants de transmission automobile. Comme performance (AW), ces additifs soufrés agissent sous forme de films adsorbés de mercaptides métalliques (R-S-M) qui protègent la surface. Il a été prouvé que les disulfures sont plus performants en anti-usure AW que les monosulfures à cause de la faible liaison S-S dans les disulfures qui est plus facile à rompre que la liaison C-S dans les monosulfures [17,18]. Comme performance EP, ces additifs agissent en formant un film de sulfures métalliques inorganiques. Leurs propriétés EP dépendent étroitement de leur structure chimique et leur capacité à former des films dans des conditions extrême pression [10,17]. Le Tableau I -2 récapitule les principaux additifs organo-soufrés utilisés dans la lubrification.

Additifs soufrés	Structure chimique
Esters sulfurisés	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{R} \\ \\ (\text{S})_x \\ \\ \text{H}_3(\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{R} \end{array}$
Disulfures	R-S-S-R
Polysulfures	R-S _x -R
Dithiophosphate de zinc	

Tableau I -2 : Les principaux additifs organo-soufrés utilisés dans la lubrification.

I.3.3. Soufre actif

La notion de soufre actif d'un additif soufré correspond à son aptitude à libérer soit du soufre élémentaire, soit des espèces chimiques soufrées très réactives (ioniques et/ou radicalaires), capables de réagir rapidement avec les surfaces métalliques, lors de l'apparition des micro-contacts, pour former le lubrifiant solide protecteur. Cette quantité de soufre actif est d'autant plus importante que le nombre d'atomes de soufre consécutifs dans la molécule de l'additif est grand, et que la température des micro-contacts est élevée; elle dépend par ailleurs de la structure chimique des chaînes organiques liées au soufre et du substrat métallique considéré. Le taux de soufre actif d'un additif, à une température donnée, est généralement défini comme étant la différence (exprimée en pourcentage pondéral) de teneur en soufre avant et après réaction d'un échantillon de cet additif avec une quantité donnée d'un métal finement divisé (généralement le cuivre) pendant un temps déterminé.

Des additifs contenant des quantités voisines de soufre total pourront renfermer des quantités très différentes de soufre actif, et se comporter différemment lors de leur utilisation dans la lubrification.

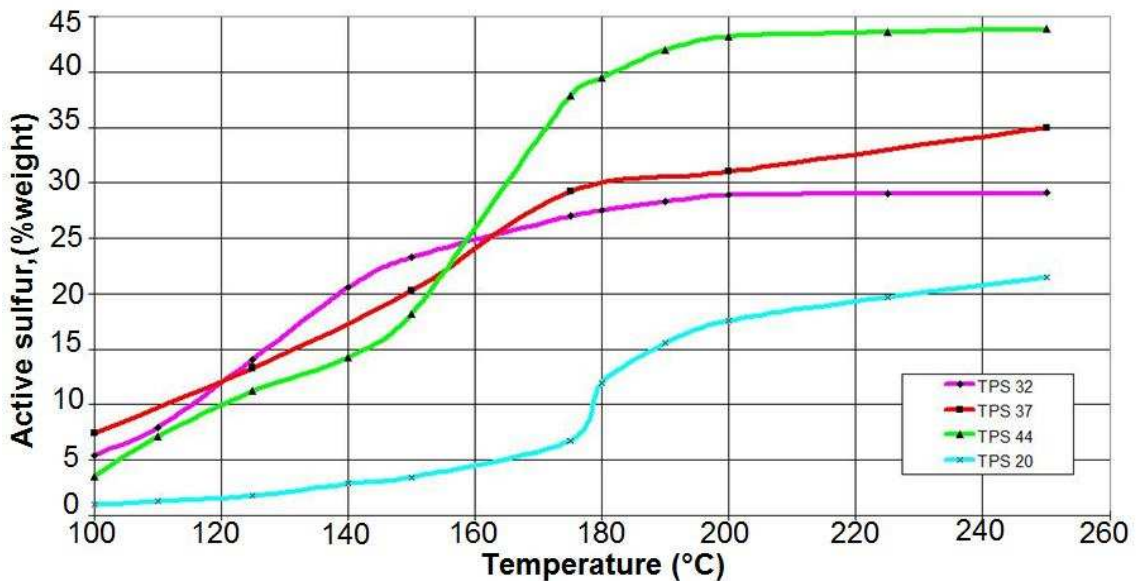


Figure I -3 : Evolution de la teneur en soufre actif de 4 types de polysulfures en fonction de la température [19]

Les courbes ci-dessus (figure I -3) présentent la capacité à libérer du soufre actif de 4 types de polysulfures soumis à une température croissante. Ce graphique permet de prédire en partie les vitesses de réaction des produits soumis à des pressions importantes et donc à des températures importantes. Dans l'optique de réaliser des mélanges, ce graphique s'avère également utile afin de juger la complémentarité éventuelle des produits.

I.4. INFLUENCE DE LA NATURE CHIMIQUE DES ADDITIFS SOUFRES SUR LES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES

La nature chimique des additifs soufrés en régime limite est un facteur important dans la formation des tribofilms sur les surfaces en contact. La nature chimique des additifs diffère principalement par les types des éléments, leur arrangement structural dans la molécule, la longueur de la chaîne, la force des liaisons chimiques, la réactivité et la stabilité chimique. Plusieurs auteurs ont montré que la structure chimique des additifs soufrés influe sur les performances tribologiques [20-24].

I.4.1. Influence de la structure chimique du groupement attaché

D'après la littérature, on voit que la structure chimique des additifs soufrés influe sur les performances anti-usure AW et extrême pression EP des lubrifiants en régime limite.

Davey *et al.* [2] ont montré l'importance de la nature du groupement attaché sur les performances EP. D'après eux, le di-benzyle disulfure et le di-tert-butyle disulfure ont une activité EP similaire et supérieure à celle des autres disulfures testés (di-éthyle disulfure, di-n-propyle disulfure, di-n-butyle disulfure). Ils ont relié cette différence d'activité à la facilité avec laquelle la liaison S-S se rompt. Cette hypothèse est contredite par le fait que le phényle disulfure possède la même force de liaison S-S que les deux composés précédents, mais il a une activité EP plus faible.

Forbes *et al.* [20] ont éclairci l'hypothèse déjà proposée par Davey *et al.* et ont montré que l'activité EP est directement liée à la facilité de la rupture de la liaison C-S conduisant à des entités hydrocarbonées réactives (carbocation ou radicaux) stabilisées par résonance ou par effet électrodonneur [21]. Le groupe propyle (C-C-C) est moins efficace que le groupe allyle (C=C-C) car ce dernier affaiblit la liaison C-S et la stabilise par résonance du radical allyle. Cette stabilisation du groupement organique facilite la coupure de la liaison C-S générant simultanément des espèces sulfurées extrêmement réactives.

La force de la liaison C-S diminue selon l'accroissement de l'effet stérique sur le carbone en position α . Ceci a été confirmé en testant des composés organo-soufrés de groupement différent. L'activité EP augmente selon l'ordre suivant : di-n-butyle < di-sec-butyle < di-tert-butyle mono et disulfures (voir figure I -4).

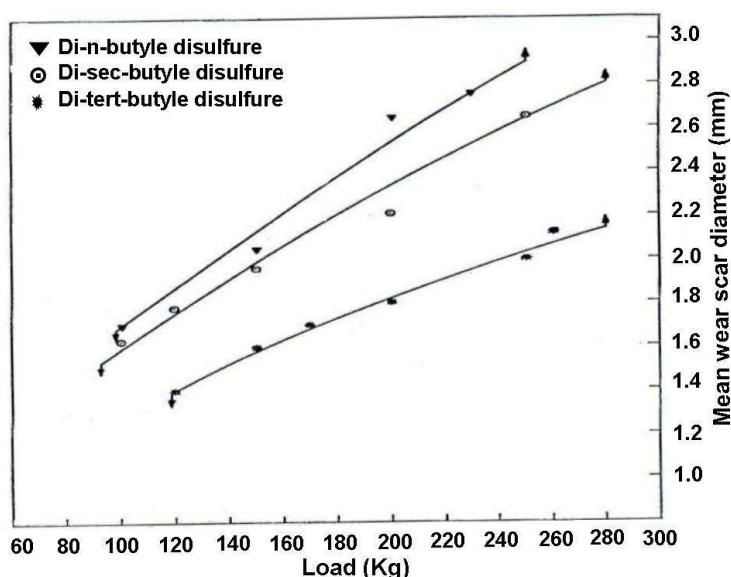


Figure I -4 : Comparaison entre l'efficacité EP du di-n, di-sec, di-ter butyle disulfure [20].

Forbes *et al.* [20] ont aussi montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée diminue l'activité EP et augmente l'activité AW des composés organo-soufrés (voir figure I -5). Ils ont expliqué ces résultats par la diminution de la quantité de soufre adsorbée par unité de surface avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée.

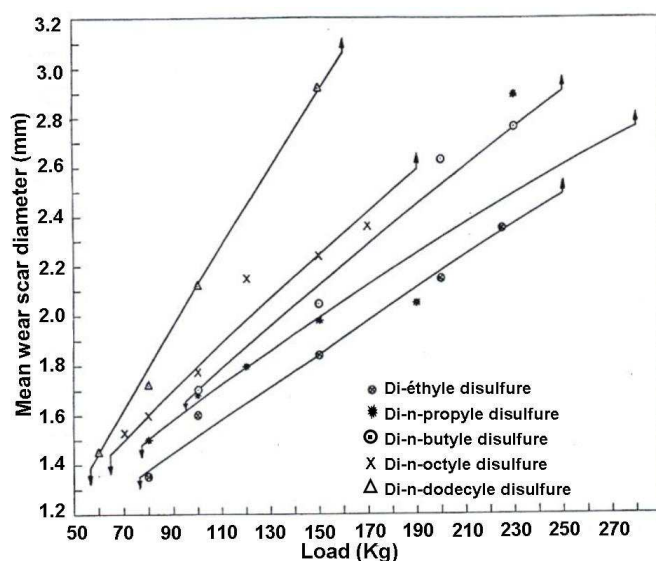


Figure I -5 : Effet de la longueur de la chaîne carbonée sur les activités AW et EP [20].

Hiver *et al.* [22] ont montré que le groupement polaire hydroxyle en position para induit la stabilisation du carbocation formé (hydroxytropylium) afin d'affaiblir la liaison C-S (voir figure I -6). Ce phénomène a été expliqué par le comportement EP qui est élevé par rapport au même composé non substitué en position para.

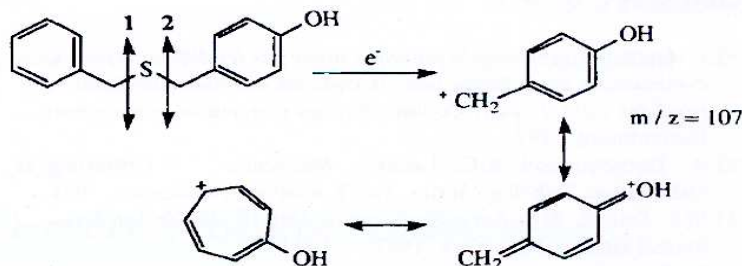


Figure I -6 : Stabilisation du carbocation (hydroxytropylium) [22].

Croszek [23] considère que l'activité anti-usure AW des disulfures dépend du groupement polaire dans la molécule.

La plupart des recherches effectuées ont porté essentiellement sur les mono et les disulfures et excepté quelques résultats publiés sur les trisulfures par Mould *et al.* [25] où ces derniers montrent que les performances des additifs des huiles de coupe sont reliées à leur réactivité vis-à-vis de l'acier et à l'énergie nécessaire pour libérer le soufre de la molécule.

I.4.2. Influence du nombre de soufre dans la chaîne

Après avoir montré l'influence de la structure chimique du groupement attaché sur les performances AW et EP des lubrifiants, une description complète de l'effet de la chaîne polysulfure sur les comportements tribologiques est présentée.

Hilley *et al.* [26] ont montré que les propriétés AW et EP évaluées sur une machine 4-billes s'amélioraient, à teneur en soufre constante, avec l'allongement de la chaîne polysulfure pour une série de polysulfures étudiés. Le tableau I -3 présente la variation des efficacités EP et AW en fonction de l'augmentation de la chaîne polysulfure.

Additifs	Concentration %	Charge Hertzienne moyenne (Kg)	Diamètre des traces usées (mm)
Di-hexadecyle disulfure	1,93	22,4	0,75
Di-hexadecyle trisulfure	0,73	25	0,65
Di-hexadecyle tetrasulfure	0,58	27,7	0,57

Tableau I -3 : Variation de l'efficacité EP et AW en fonction de la chaîne polysulfure [26].

Par contre, l'amélioration des performances AW avec l'augmentation de la chaîne polysulfure ne correspond pas aux autres résultats obtenus dans la littérature. Dans les polysulfures commerciaux de types R-S_n-R (n=2-6), l'augmentation de la longueur de la chaîne en soufre provoque une usure corrosive sur la surface. Les auteurs [4] ont déterminé les structures carbonées les plus efficaces ainsi que les concentrations et les pourcentages en soufre les mieux adaptés.

Didier *et al.* [24] ont confirmé que l'efficacité de l'additif est liée au pourcentage en soufre et que le chiffre optimal est de deux atomes de soufre par molécule pour avoir un additif à la fois performant et peu corrosif.

D'après Sakurai *et al.* [27] le taux d'usure du film est plus élevé avec le soufre qu'avec le dibenzyle disulfure car ce dernier est probablement adsorbé sur le film tandis que le soufre pur cause des problèmes de corrosion et favorise l'usure (voir figure I -7).

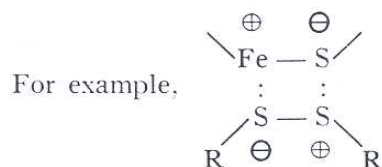


Figure I -7: Adsorption des composés sulfurés sur la couche inorganique de FeS [27].

Chaka *et al.* [28] ont conclu que la réactivité intense des chaînes longues des polysulfures (nombre de liaison S-S) est le facteur principal influant sur la corrosion des surfaces parmi deux autres facteurs (la protection stérique par les chaînes latérales d'hydrocarbures et l'effet chélatant du soufre). La réactivité importante est due à l'augmentation de la stabilisation du radical produit de la rupture homolytique dans les chaînes les plus longues.

Born *et al.* [21] ont étudié les relations entre la structure chimique et les propriétés EP de divers polysulfures organiques dans des conditions de contact différentes. Ils ont constaté que les propriétés EP des polysulfures dépendent de leur proportion relative en liaison C-S par rapport à la liaison S-S, mais qu'elles dépendent aussi, et de façon déterminante, du type de contact lubrifié. Ainsi un additif dont la structure chimique particulière apporte des propriétés EP maximales dans un mécanisme lubrifié donné, peut devenir inopérant s'il est à priori choisi pour la lubrification d'un mécanisme fonctionnant dans des conditions différentes.

I.4.3. Effet de l'oxydation de l'atome de soufre

D'après Forbes *et al.* [20], l'introduction d'un atome d'oxygène sur l'atome de soufre (S=O) affaiblit la liaison C-S tandis que l'introduction de deux atomes d'oxygène (O=S=O) renforce la liaison C-S. La polarité de la liaison S=O peut aussi contribuer à renforcer l'activité EP des sulfoxydes car elle influence la quantité d'additif adsorbée sur la surface métallique. Cette hypothèse est reliée aux comportements tribologiques où le sulfoxyde affaiblit le plus la liaison C-S et il a l'activité EP la plus élevée. Le Tableau I -4 présente l'activité EP des sulfures, sulfones et des sulfoxydes à une même concentration en soufre.

Additifs	Masse %	Charge de soudure (Kg)
Di-tert-butyle monosulfure	2.704	120
Di-tert-butyle sulfoxyde	3	300
Di-tert-butyle sulfone	3.296	190

Tableau I -4: Comparaison des résultats EP des sulfures, des sulfones et des sulfoxydes à une même concentration en soufre [20].

I.5. ANALYSE DES TRIBOFILMS FORMES A PARTIR DES ADDITIFS SOUFRES

D'après les résultats précédents, les additifs soufrés ont des comportements tribologiques différents au niveau usure et extrême pression. Cette différence de comportement dépend de leur structure chimique et de leur réactivité chimique vis-à-vis de la surface métallique. La plupart des recherches ont été consacrées à établir l'influence de la structure chimique des additifs soufrés sur leurs performances AW et EP mais aucune connaissance réelle n'existe sur les films générés par le frottement à partir de ces additifs. Un très grand nombre d'outils d'analyse de surface a été utilisé pour étudier les tribofilms générés par les additifs soufrés. Au début, les auteurs ont utilisé diverses techniques physico-chimiques tels que l'analyse par microscopie électronique (EPMA : Electron Probe Micro-analysis) pour mesurer la concentration et la distribution des éléments chimiques présents sur la surface métallique, la diffraction des rayons X (XRD : X-ray Diffraction) pour identifier la structure cristalline des composés en surface et la microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy) pour avoir une image des traces d'usure.

En utilisant la microscopie EPMA, les auteurs [3,29] ont détecté le soufre uniquement dans les traces d'usure. La concentration en soufre dans la trace augmente avec la croissance de la charge (Région EP). La figure I -8 montre l'augmentation de la concentration de soufre avec l'augmentation de la charge appliquée pour différents additifs soufrés.

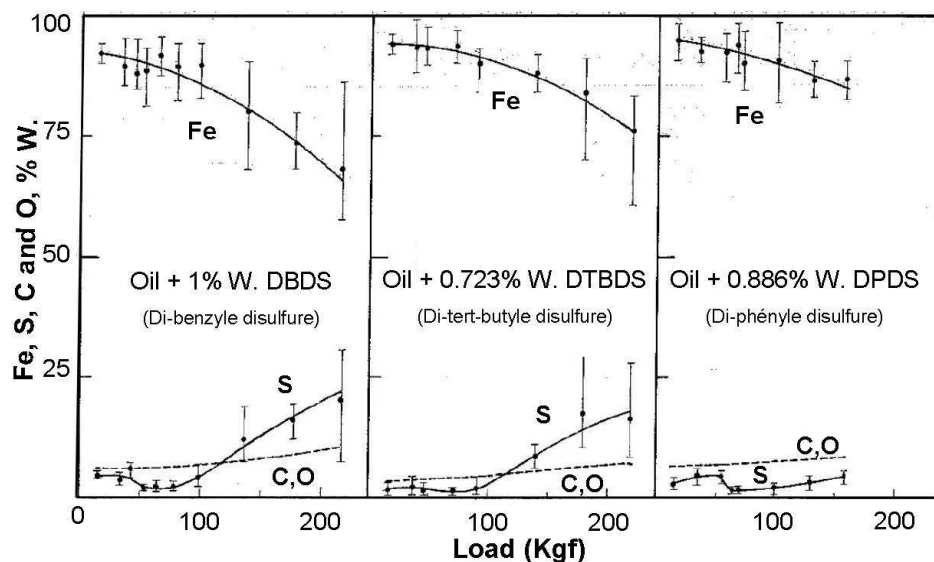


Figure I -8 : Variation de la concentration de fer, soufre, carbone et d'oxygène en fonction de la charge appliquée dans les traces d'usure pour différents additifs soufrés [29].

Grâce à des travaux complémentaires, Coy *et al.* [29] en couplant différentes techniques analytiques améliorent les informations sur les films en surface. Ils ont identifié par diffraction des rayons X (XRD) la nature du soufre sous forme de sulfure de fer FeS dans les traces d'usure. Ces films sont mous et sont sous forme de couches friables qui protègent la surface contre la soudure et empêchent les dommages structuraux sévères.

Bien que diverses techniques d'analyse de surface aient été utilisées pour étudier ces tribofilms, la spectroscopie de photoélectrons XPS est la technique la plus répandue pour identifier la composition chimique de la surface.

Bird *et al.* [30] ont été les premiers à fournir des informations chimiques sur les tribofilms générés à partir de solutions d'huiles contenant du soufre élémentaire et du di-benzyle disulfure. La spectroscopie XPS indique la présence du soufre dans les surfaces usées sous

forme de sulfures et de sulfates et la composition chimique du film dépend de la charge appliquée. Ils n'ont pas réussi à différencier le sulfure de fer FeS du disulfure de fer FeS₂. Baldwin [5] a utilisé l'XPS pour examiner les surfaces frottées après des tests anti-usure Falex pour des solutions contenant différents composés soufrés afin de relier l'efficacité anti-usure avec les produits de la réaction en surface. Il a constaté que les additifs soufrés étudiés réagissent de la même manière en formant du sulfure de fer (FeS) avec des concentrations inversement proportionnelles à la quantité d'usure provoquée. Un bon additif anti-usure correspond à celui qui a le moins de dents (teeth 10-20) par rapport aux mauvais additifs anti-usure (teeth 50-100) (voir tableau I -5). Le tableau I -6 présente les énergies de liaison des composés de référence de soufre.

Additifs Soufrés	E₁ S2p (eV)	Wear (teeth)
ZnDTP	161.1	11.5
2-benzothioyle-tert-nonyle disulfure	161	18
Phenyle sulfure	160.7	61
Benzyle mercaptan	160.8	50
Octadecyle mercaptan	161	19
Dodecyle benzylemercaptan	160.9	15
Ditert-octylemercaptan	162.5±0.1	63±9

Tableau I -5 : Energie de liaison S2p des produits générés en surface à partir des différents additifs soufrés en fonction de leur efficacité anti-usure [5]

Composés référence	Energie de liaison S2p (eV)
Sulfure de fer FeS	160.8
Disulfure de fer FeS ₂	161.6
Soufre S ₈	162.4
Sulphite de sodium Na ₂ SO ₃	165.8
Sulphate de fer FeSO ₄	168.3

Tableau I -6: Energie de liaison S2p de quelques composés soufrés [5].

Par contre, il n'a pas réussi à relier le comportement anti-usure des additifs soufrés à la présence de sulfure de fer (FeS) en surface. Les résultats obtenus avec le diter-octylemercaptan dont l'usure est importante et la concentration en soufre élevée en surface, ne sont pas en accord avec l'hypothèse proposée sur les autres composés soufrés. Il a juste montré la présence de deux pics pour le soufre en surface. Un pic à 160.7 eV est attribué au

sulfure de fer FeS et une autre contribution plus élevée à 162.5 eV représente le soufre pur en surface (la liaison S-S) (voir figure I -9).

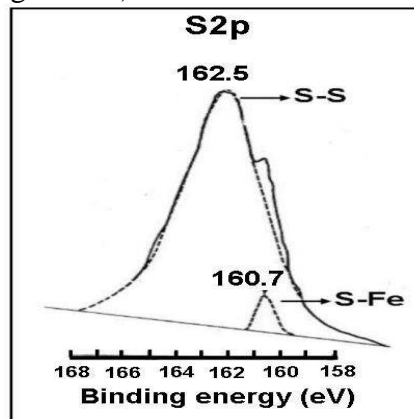


Figure I -9 : Position du pic photoélectrique de soufre S2p observé dans les traces d'usures après le test anti-usure avec le tert-octylepoylsulfure [5]

Wheeler [31], à partir de la spectroscopie des photoélectrons (XPS), montre que sous des conditions sévères, le dibenzyle disulfure forme des sulfures de fer (FeS) et des quantités faibles de sulfate de fer FeSO₄. En outre, il a différencié deux régimes d'usure : un doux (mild wear) et un sévère (severe wear). Dans des conditions douces, une petite quantité de sulfure de fer est détectée dans les traces d'usure tandis que dans des conditions plus sévères, le dibenzyle disulfure par corrosion chimique remplace la couche d'oxyde de fer en formant une couche épaisse de sulfure de fer (FeS) qui s'oxyde superficiellement en sulfate de fer (voir figure I -10).

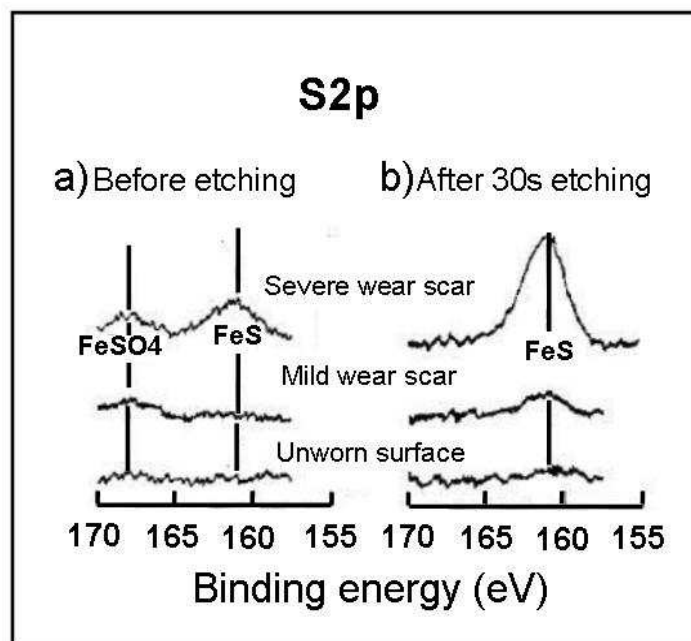


Figure I -10 : Variation du pic photoélectrique de soufre S2p sous différentes conditions (a) avant abrasion ionique (b) après 30s d'abrasion ionique [31]

Zhang *et al.* [32] ont aussi observé la présence de sulfure de fer (FeS) et de sulfate de fer dans les traces usées à partir des dérivés mercaptobenzoxazole contenant des liaisons de type N-C-S.

Cao *et al.* [33] en étudiant les comportements tribologiques des acides gras sulfurés dans les huiles de colza, n'ont pas réussi à identifier le pic de soufre S2p autour de 163.6 eV mais ils ont montré que les surfaces frottées contenaient du FeSO₄ ou Fe₂(SO₄)₃.

Unnikrishnan *et al.* [34] ont montré que le dibenzyle disulfure se décompose durant le frottement pour former une couche épaisse d'un lubrifiant solide de sulfure de fer (pic de soufre S2p situé entre 161.4 et 161.9 eV). La figure I -11 présente le profil XPS du soufre S2p dans la trace d'usure d'une bille lubrifiée avec l'huile qui contient du dibenzyle disulfure.

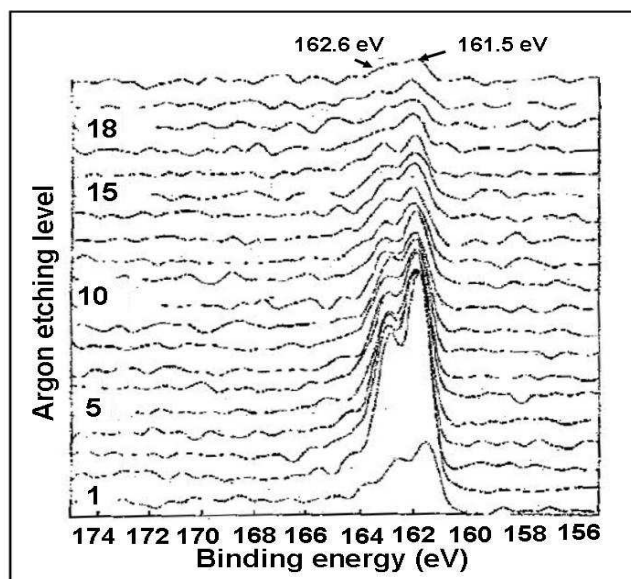
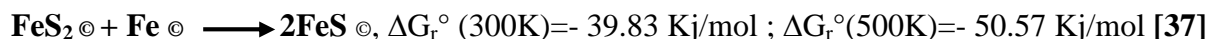


Figure I -11 : Profil XPS du soufre S2p dans la trace d'usure d'une bille lubrifiée avec l'huile contenant 0.5% en soufre de dibenzyle disulfure [34].

Des études similaires par Lara *et al.* [35] ont montré que le di-méthyle disulfure se décompose sur le fer à des températures et de pressions élevées pour former un film de sulfure de fer FeS non stochiométrique.

Par contre, des analyses XPS récentes par Komvopoulos *et al.* [36], ont confirmé la formation des films AW et montrent la présence de différents composés en surface. Chaque composé formé dépend du type d'additif présent dans le lubrifiant. L'huile de base mélangée avec des additifs soufrés conduit à la formation d'un tribofilm qui contient du sulfure de fer et les additifs soufrés sont les plus réactifs et les plus influençables sur les comportements tribologiques parmi un mélange des additifs. En plus, ils ont trouvé que les additifs dés-activateurs empêchent la formation du sulfure de fer FeS et favorise la formation du disulfure de fer FeS₂, ce dernier se décompose à température élevée (T=100°C) en sulfure de fer FeS selon cette réaction :



Même si les analyses par la spectroscopie XPS ont permis d'identifier la présence de sulfure de fer dans le tribofilm, c'est vraiment la spectroscopie d'absorption de rayon X (XANES-X-ray Adsorption Near Edge Structure) qui a permis d'aller plus loin dans la caractérisation des sulfures. Les auteurs ont utilisé la spectroscopie XANES pour différencier les différents sulfures de fer (FeS et FeS₂). L'équipe de Kasrai [38] a montré pour la première fois des informations chimiques et structurales sur les films thermiques et tribochimiques. Les films thermiques se forment à des températures situées entre 100°C et 150°C et ils sont principalement composés de sulfate de fer, dû à l'interaction des additifs avec la couche d'oxyde présente. Sous l'effet de l'élévation de température et du frottement (région AW), la couche de sulfate de fer formée commence à disparaître, ce qui permet à l'additif organo-soufré d'interagir avec le fer natif pour former du disulfure de fer FeS₂. Dans des conditions sévères de pression et température (région EP), le disulfure de fer FeS₂ se décompose

complètement en sulfure de Fer FeS après disparition totale de la couche d'oxyde en surface (voir figure I -12).

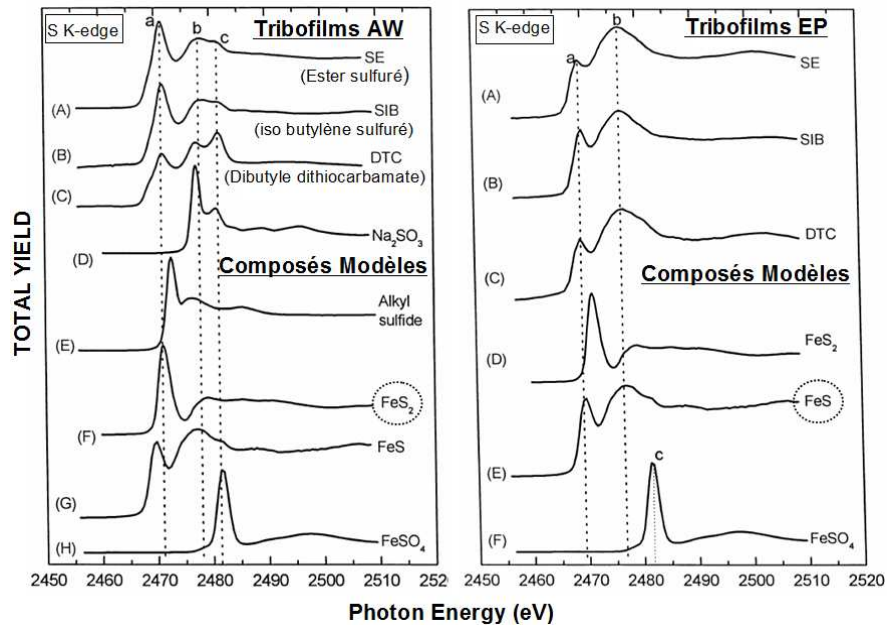


Figure I -12 : Seuil K du soufre en spectroscopie XANES (mode Total Electron Yield) sur des composés standards de sulfure de fer et sur les différents tribofilms étudiés dans des conditions anti-usure (AW) et extrême pression (EP) [38].

En outre, ils ont étudié l'interaction des différents esters de phosphate avec différents additifs soufrés en utilisant les seuils K et L du phosphore et le seuil K du soufre en XANES. Sous des conditions AW, ils ont constaté que l'addition du soufre aux huiles favorise la formation des chaînes longues de polyphosphates à proximité de la surface du film et des chaînes courtes de polyphosphates dans le volume du film. Le spectre S K-edge en XANES montre la formation d'un mélange d'espèces soufrées, composé généralement de sulfate de fer et des formes réduites de soufre [39].

Costello *et al.* [40] en utilisant la spectroscopie XANES pour étudier l'interaction entre les oléfines soufrées et les sulfonâtes de calcium montrent que les oléfines sulfurées réagissent très rapidement avec le substrat de fer pour former du sulfure de fer FeS couvert d'une couche très mince de sulfate en extrême surface. Tandis qu'en présence du sulfonate, le film de sulfure de fer FeS est recouvert de carbonate de calcium CaCO_3 et de sulfonate de calcium qui n'a pas réagi.

La température et la pression semblent avoir une influence importante sur la composition du tribofilm. La composition du tribofilm dans les conditions EP (température et pression élevées) est différente de celle obtenue dans des conditions AW (température et pression faibles) [38].

D'après ces travaux réalisés sur la composition chimique des tribofilms générés par les additifs organo-soufrés, on conclut que ces tribofilms sont encore mal identifiés et que les produits en surface sont généralement composés d'espèces de sulfure (mercaptides, FeS, FeS_2 ...).

I.6. INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA NATURE DES TRIBOFILMS FORMES A PARTIR DES ADDITIFS SOUFRES

D'après des travaux précédents, l'équipe de Sakurai [26,41] classe la lubrification en condition extrême pression parmi les réactions de corrosion chimique. Il a été montré que l'oxygène dans l'huile joue un rôle important dans la formation des films d'oxyde et semble avoir une bonne influence sur les comportements tribologiques même en présence des composés soufrés [42-44]. A partir de la réactivité chimique de certains additifs, les auteurs ont conclu que l'oxygène et les films d'oxyde empêchent l'usure des surfaces et réduisent le frottement en améliorant les propriétés EP (voir figure I -13) [45-47]. La figure I -13 présente la variation des comportements (a) d'usure et (b) de frottement de certains additifs soufrés en fonction de la charge appliquée sous atmosphère d'argon et sous air.

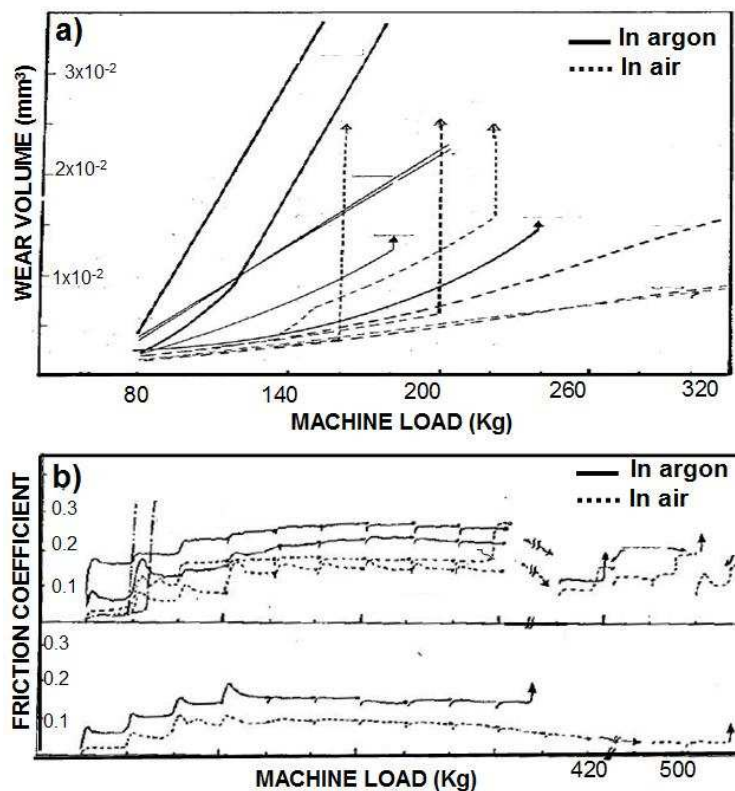


Figure I -13 : Effet de l'environnement sur les comportements (a) d'usure et (b) frottement de certains additifs soufrés [46].

Tomaru *et al.* [46] suggèrent que l'oxygène modifie la réactivité chimique des composés soufrés vis-à-vis d'une surface en acier et joue un rôle important en prolongeant le régime de la lubrification elasto-hydrodynamique EHD. En plus, ils ont observé que les surfaces frottées sous atmosphère d'argon sont plus rugueuses que celles frottées sous air.

Des travaux récents de Murakami *et al.* [48] ont montré que l'augmentation de la concentration en oxygène dans l'huile contenant du dibenzyle disulfure améliore les performances EP et que ceci est probablement lié à la formation d'oxydes et de sulfure de fer dans le film.

Godfrey [49] suggère que la présence de sulfure et d'oxyde de fer sur les surfaces frottées est une condition pour avoir des performances EP élevées.

Wheeler [31] a montré que les sulfures sont formés aux dépens de l'oxyde de fer sous des conditions sévères d'usure (severe wear conditions) tandis qu'une couche épaisse d'oxyde sans sulfure de fer est présente dans les traces usées sous des conditions moyennes d'usure

(mild wear conditions). Certains auteurs ont montré que les films de sulfures permettent probablement la formation de l'oxyde à cause de la structure lacunaire et la densité de défauts élevée des couches de sulfures qui favorise la diffusion de l'oxygène.

Buckeley [50] a étudié l'interaction chimique entre l'oxygène et le soufre en présence de fer sous vide et durant le frottement. Il observe que l'oxygène réduit la formation des films de sulfure de fer (voir figure I -14). La figure I -14 compare l'adsorption statique du sulfure d'hydrogène sous vide et l'adsorption durant le frottement dans l'atmosphère.

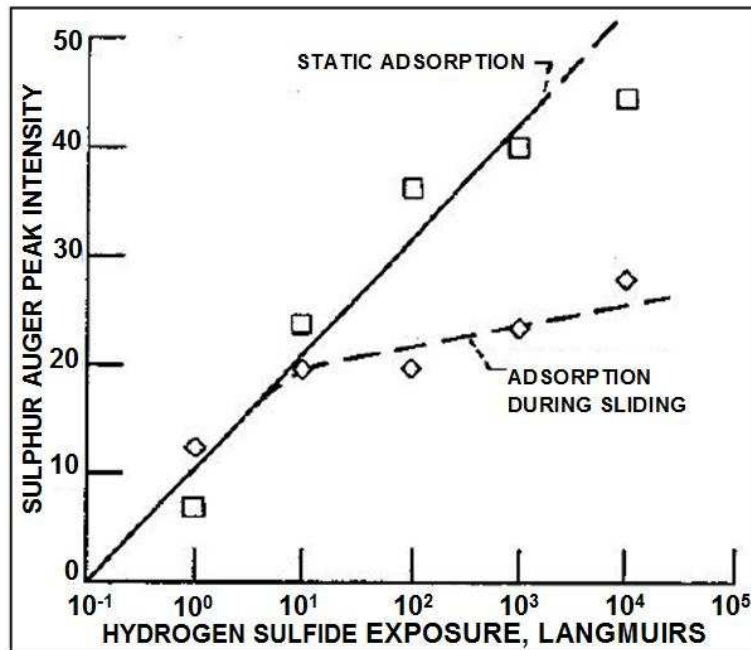


Figure I -14 : Variation de l'intensité du pic Auger de soufre après l'adsorption statique du sulfure d'hydrogène sur une surface de fer natif et l'adsorption durant le frottement [50].

En plus, il a constaté que l'oxygène remplace lentement le soufre dans le film jusqu'à sa disparition totale (voir figure I -15). La figure I -15 présente les spectres Auger du film de sulfure après l'exposition à l'oxygène. La figure I -15 (a) indique la présence de soufre et d'oxygène au début de l'exposition à l'oxygène tandis que la figure I -15(b) montre que l'oxygène remplace complètement le soufre après un certain temps d'exposition.

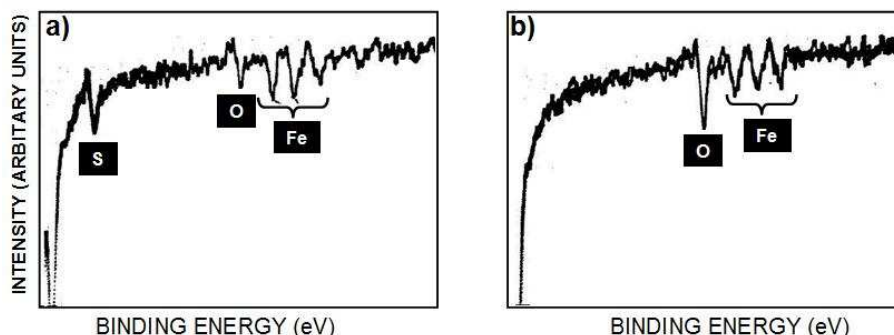


Figure I -15 : (a) spectre AES réalisé sur le film de sulfure au début de l'exposition à l'oxygène (100 Langmuirs of oxygen) et (b) spectre AES après un certain temps d'exposition à l'oxygène (10 000 Langmuirs of oxygen) [50].

D'après ces résultats, on voit que les performances tribologiques des additifs organo-soufrés sont influencées non seulement par leur nature chimique et leur réactivité chimique vis-à-vis

de la surface métallique mais aussi par l'environnement et surtout la présence d'oxygène dans le milieu. En effet, les films de sulfures favorisent la formation des oxydes d'où une quantité importante d'oxyde est observée dans la zone frottée avec les molécules soufrées en comparaison avec la zone non frottée.

I.7. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES ADDITIFS SOUFRES

La température en surface est un des facteurs majeurs dans l'étude des mécanismes d'action des additifs en régime limite. N'importe quel changement sur les surfaces en contact est influencé par une augmentation de la température durant le processus de frottement ou de roulement [8]. L'énergie mécanique est dissipée par le frottement dans le contact. Cette énergie est principalement transformée en énergie thermique qui entraîne une augmentation de la température dans le contact. La figure I -16 montre un exemple de la répartition des températures au cours de l'usinage dans un acier [51]. Plusieurs approches ont été proposées pour estimer l'augmentation de la température en surface. Ces températures sont appelées températures flash (flash temperature) car elles se produisent au niveau de petites surfaces et elles ont une durée de vie courte [52]. Elles dépendent de l'expérience et peuvent atteindre environ 1000°C durant 10^{-6} s [53-54]. La température au niveau des aspérités joue un rôle important dans la lubrification des additifs. Elle influe sur la physisorption et sur la cinétique chimique des lubrifiants sur les surfaces en contact. Il a été mis en évidence que les additifs de lubrification en régime limite réagissent thermodynamiquement avec la surface métallique même à la température ambiante [55].

Plaza *et al.* [56] ont montré que les efficacités extrême pression EP et anti-usure AW de certains additifs soufrés dépendent fortement des produits de la décomposition thermique des ces additifs.

Des températures flash ont été simulées par des chocs thermiques afin d'étudier la réactivité entre les composés soufrés et les métaux [57]. Campbell *et al.* ont observé qu'il existe une différence entre les produits de la décomposition thermique et cette différence est liée au temps de la décomposition et à la température.

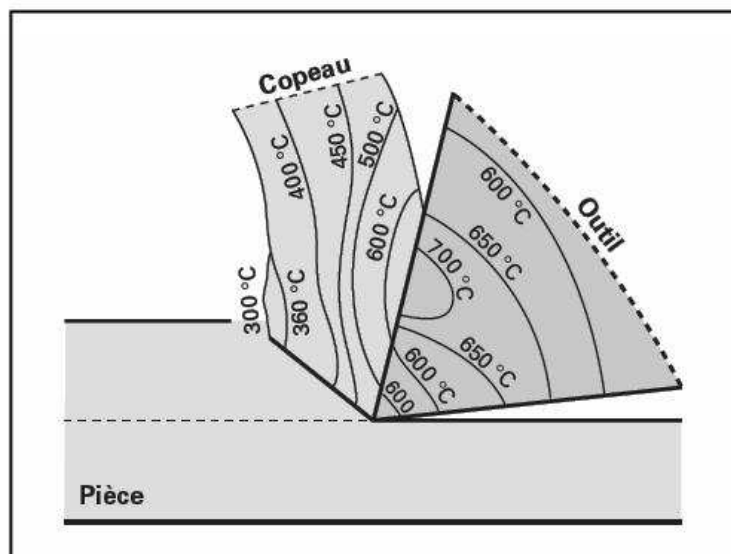


Figure I -16 : Exemple de répartition des températures au cours de l'usinage dans un acier [51].

Barcroft [58] a étudié la réactivité des additifs EP à des températures élevées pour comprendre le mécanisme d'action de ces additifs. Ils ont conclu que plus l'additif est réactif

à des températures élevées, plus il est performant en extrême pression EP. La figure I -17 présente la réactivité de deux composés (DBDS et SPO) avec l'acier en fonction de la température et de leurs performances tribologiques EP (Average Scuffing Load). On voit que le SPO possède des propriétés EP plus élevées que le DBDS car il est plus réactif avec la surface métallique.

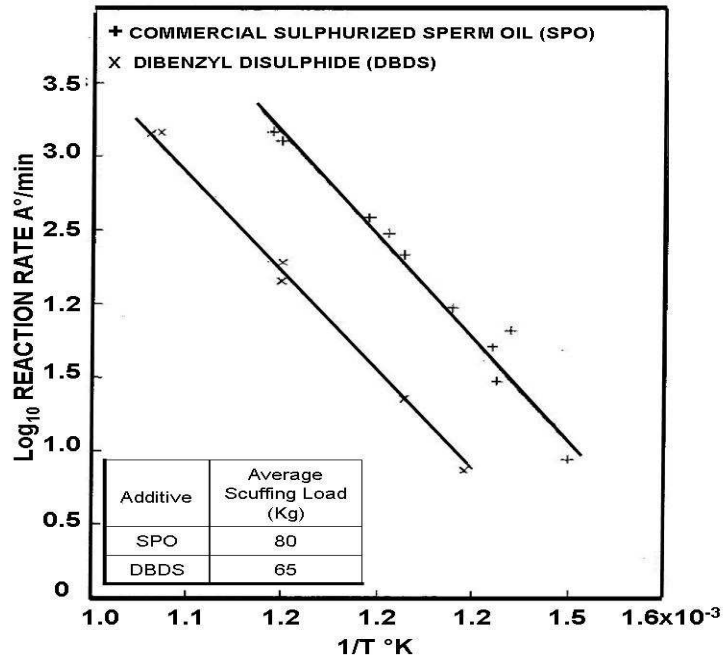


Figure I -17 : Relation entre la réactivité des additifs soufrés (SPO et DBDS) en fonction de la température et les performances EP de ces additifs [58].

Forbes *et al.* [3,59] montrent que l'élévation de la température en présence des fortes contraintes de cisaillement accélère la rupture de la liaison chimique C-S dans l'additif soufré afin de favoriser la formation d'une couche inorganique de sulfure de fer.

Wheeler [31] différencie deux types d'usure : usure douce (mild wear) et usure sévère (severe wear). Dans des conditions sévères de pression et de température, une quantité importante de sulfure de fer est détectée dans les traces d'usure en comparaison avec les conditions douces de pression et de température. Il a conclu que sous l'effet de l'élévation de la température et de la pression, les composés soufrés réagissent par corrosion chimique avec la surface métallique pour former du sulfure de fer.

Groszek [23] a montré que le taux et la chaleur d'adsorption sont deux facteurs importants dans la détermination des activités anti-usure AW des amines et acides carboxyliques.

Des essais effectués par ARKEMA France [19] montrent la variation du coefficient de frottement en fonction de la température. La figure I -18 permet de synthétiser les propriétés en frottement des différents lubrifiants. Elle a été établie à partir d'un grand nombre d'expériences sur un tribomètre équipé d'éprouvettes en acier et a permis de définir un modèle type de variation du frottement en fonction de la température. Ce modèle correspondant à une huile contenant un additif à la fois polaire et réactif chimiquement ; un acide gras, un additif soufré, phosphoré, chloré ou leurs diverses combinaisons (corps gras soufre, S-Cl, S-P, DTPZN, etc.).

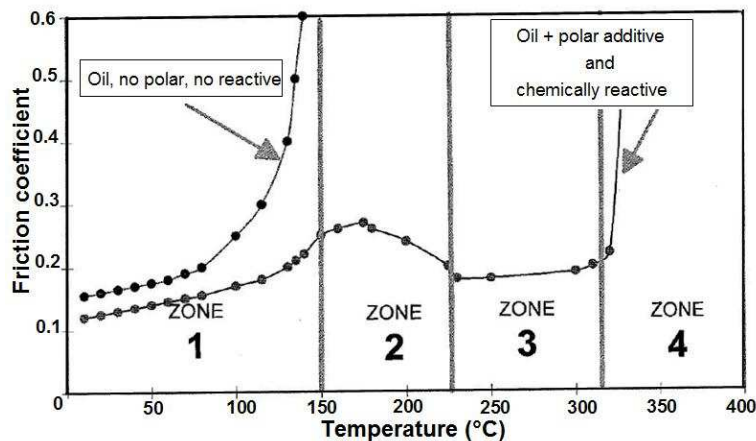


Figure I -18 : Coefficient de frottement en fonction de la température [19].

- La zone I qui est celle de l'adsorption physique due aux seules propriétés polaires du lubrifiant, le coefficient de frottement, constamment croissant, est plus faible que celui de l'huile de base non polaire.
- La zone II est celle de la chimisorption des additifs polaires et réactifs (acide gras par exemple) ou de la réaction chimique des agents EP libérant par décomposition un élément réactif (S, Cl). Le coefficient de frottement passe par un maximum puis décroît progressivement au fur et à mesure que le film protecteur, formé "in situ" par réaction du ou des éléments actifs du lubrifiant avec les métaux en contact, envahit toute la surface de contact et épaisse.
- La zone III pour laquelle le coefficient de frottement est faible, stable et régulier, correspond à la protection efficace des surfaces par une épaisseur stabilisée de produits de réaction (savons, sulfures, chlorures, phosphates, etc.).
- La zone IV, enfin, est celle de la défaillance du film lubrifiant, les surfaces entrent en contact métal-métal, des microsoudures sont initiées ce qui a pour effet d'augmenter brutalement le coefficient de frottement.

En résumé, on voit que la température influe sur le comportement tribologique des additifs soufrés et sur la formation des tribofilms. La température semble avoir un effet limité sur la décomposition des additifs soufrés en favorisant la formation de films de sulfure de fer qui améliore les performances tribologiques.

I.8. MECANISMES REACTIONNELS DES ADDITIFS SOUFRES SUR UNE SURFACE METALLIQUE PROPOSES DANS LA LITTERATURE

Les additifs de lubrification en régime limite fonctionnent préférablement selon différentes actions. Avant d'être adsorbées sur les surfaces métalliques, les molécules de ces additifs se cassent en plusieurs parties fonctionnelles pour former une variété d'espèces organiques fortement adsorbées. Cette forte adsorption résulte des interactions des groupements polaires présents dans les fluides d'hydrocarbure et les substrats de fer [60]. Ceci cause la formation des films issus de la lubrification en régime limite. Des travaux classiques réalisés par Bowden et Tabor [61] ont montré que la formation des films dans la lubrification en régime limite est un facteur important dans l'étude du frottement et l'usure des surfaces.

Kotvis [55] décrit la réactivité des différentes fonctions chimiques avec un substrat de fer afin de comprendre les mécanismes d'action de ces additifs (voir figure I -19).

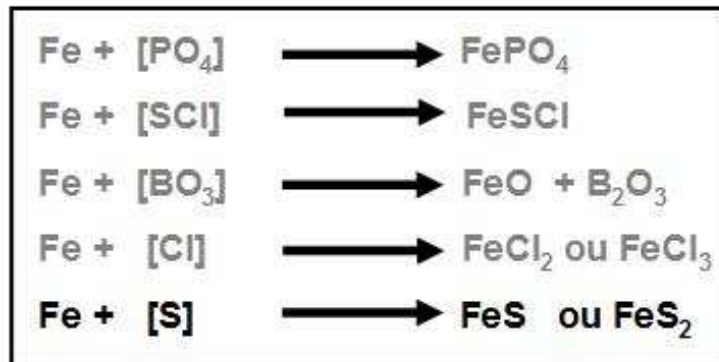


Figure I -19 : La réactivité des quelques fonctions chimiques utilisées comme additifs AW et EP avec un substrat de fer [55].

Concernant les additifs soufrés, il a été démontré que les disulfures sont plus performants en anti-usure AW que les monosulfures et ceci est dû à la formation d'une couche de mercaptide [2,3]. La différence d'activité des disulfures est liée à la capacité de former des couches de mercaptide due à la rupture de la liaison faible S-S [3,4,20]. La réticulation de la molécule par l'atome de soufre augmente la force du film en régime limite [62]. Il est souvent difficile de démontrer les mécanismes d'action des additifs soufrés car les produits finaux de la réaction chimique entre ces composés et le fer métallique sont encore mal identifiés. Parfois, des réactions tribochimiques ont été proposées sans pouvoir être expliquées par la communauté internationale. Cependant, les auteurs croient que les réactions tribochimiques obéissent à la règle universelle des réactions chimiques. Pour cela, il a été nécessaire d'identifier des réactions tribochimiques afin de comprendre le mécanisme de lubrification en régime limite.

D'après Allum et Ford [20], la capacité des composés organo-soufrés à empêcher l'usure et l'endommagement dans les régions EP est liée à leurs capacités à former des films de sulfure de fer FeS. Il a été prouvé que les performances EP sont reliées à la facilité de la rupture de la liaison C-S qui conduit une libération de soufre sur la surface. D'après les résultats AW et EP, les auteurs ont essayé de proposer un mécanisme d'action pour ces composés soufrés.

Forbes *et al.* [3,17], en examinant les propriétés AW et EP, suggèrent un mécanisme de formation de sulfure de fer en distinguant entre deux régions : région anti-usure AW et région extrême pression EP. L'étape 1 suppose l'adsorption de la molécule soufrée sur la surface métallique de fer suivie par une formation d'une couche de mercaptide qui protège le métal contre l'usure grâce à la rupture de la liaison faible S-S. Dans l'étape 2, sous l'effet de l'élévation de la température et des fortes contraintes de cisaillement, la liaison C-S se casse en favorisant la formation d'une couche inorganique de sulfure de fer FeS qui recouvre la surface métallique et la protège dans des conditions extrême pression EP.

La figure I -20 résume le mécanisme d'action des disulfures avec une surface métallique de fer selon Forbes.

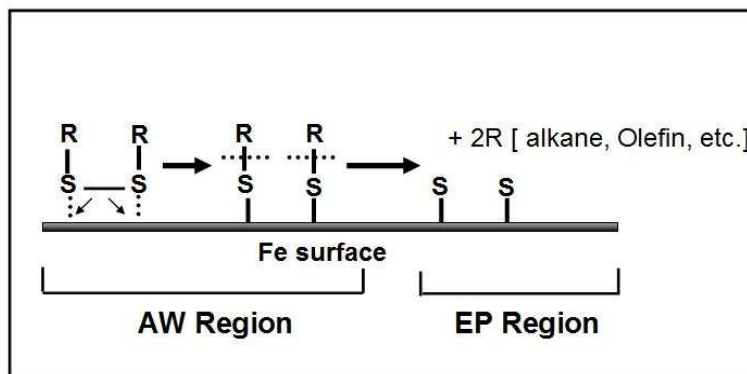


Figure I -20 : Mécanisme d'action des composés soufrés selon Forbes *et al.* [3,17].

Selon Davey *et al.* [2] le mécanisme de formation du sulfure de fer FeS sur la surface métallique de fer natif se fait en plusieurs étapes. La figure I -21 résume le mécanisme d'action proposé pour les monosulfures et les disulfures avec une surface de fer. La réaction (I) représente l'adsorption des molécules soufrées sur le fer métallique sous des conditions moyennement sévères (Mild Loading) suivi d'une formation d'une couche de mercaptide de fer (Fe-S-R). La réaction (II) indique la décomposition des mercaptides en sulfure de fer FeS sous des conditions sévères de pression et de température (Severe Loading).

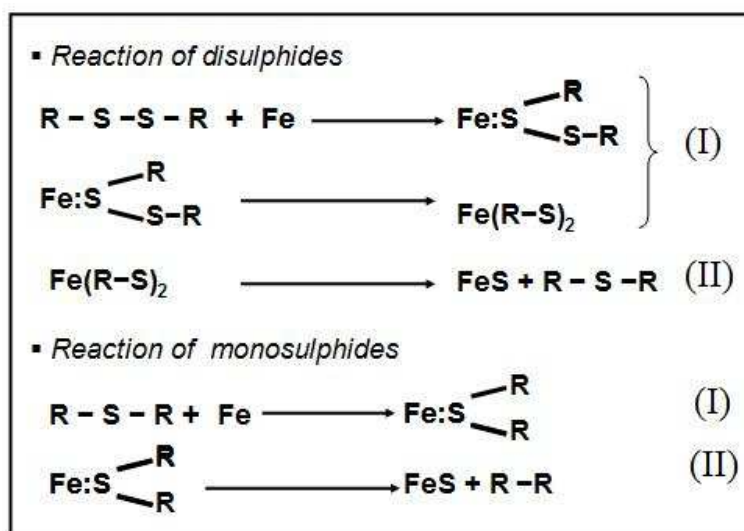


Figure I -21 : Mécanisme d'action des additifs soufrés proposé par Davey *et al.* [2]

Kajdas [6] a décrit un nouveau modèle pour comprendre le comportement chimique de la lubrification EP des additifs soufrés. Il a relié l'action des composés soufrés avec la surface métallique à un mécanisme anionique. Le principe de ce modèle est basé sur l'ionisation des molécules soufrées par des exo-électrons produits sous l'effet de frottement. Ces exo-électrons sont créés sous l'effet de frottement, d'abrasion ou de déformation plastique des matériaux (métallique, non métallique, oxydée ou non oxydée) et possèdent de faibles énergies (2-4 eV) et une durée de vie courte qui diminue avec le temps [63-64]. Le nombre et le type des ions formés dépendent largement du caractère chimique du composé (type de liaison, type du substituent, etc.) et des conditions de frottement (matériaux, charge et composition de l'huile de base). Plusieurs étapes ont été mises en évidence pour comprendre le modèle général du mécanisme anionique des additifs soufrés :

1. Activation de la surface métallique par l'effet de frottement en créant de surfaces fraîches et actives (voir figure I -22).

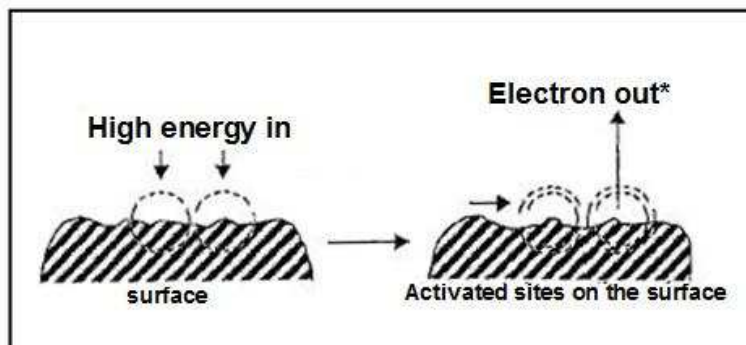


Figure I -22 : Activation de la surface par frottement [65].

2. Emission des exo-électrons de faibles énergies (<10eV) par la surface activée et création des endroits chargés positivement sur la surface (voir figure I -23)

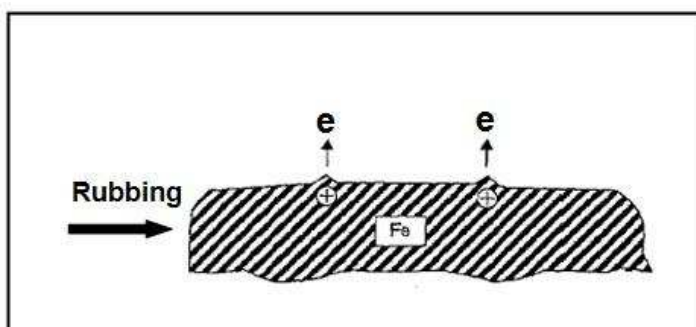


Figure I -23 : Emission des exo-électrons par frottement des surfaces [65].

3. Bombardement des molécules d'additifs soufrées par les exo-électrons qui cause la formation des ions négatifs et des radicaux (voir figure I -24)

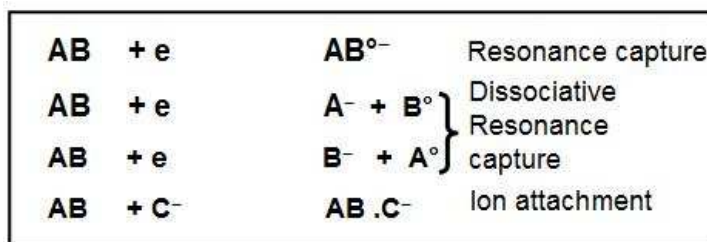


Figure I -24 : Mécanisme de formation des ions négative [65].

4. Réaction des anions $(M-R)^-$ avec la surface métallique en formant une couche métallorganique et des polymères à partir des radicaux (voir figure I -25).

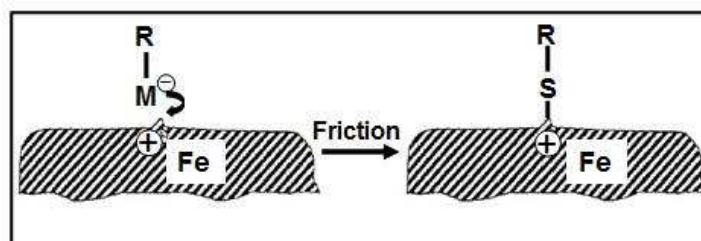


Figure I -25 : Chimisorption des ions négatifs avec la surface de fer [65].

5. Rupture de la liaison chimique M-R sous des conditions extrême pression EP et formation d'une couche inorganique par exemple le sulfure de fer (voir figure I -26)

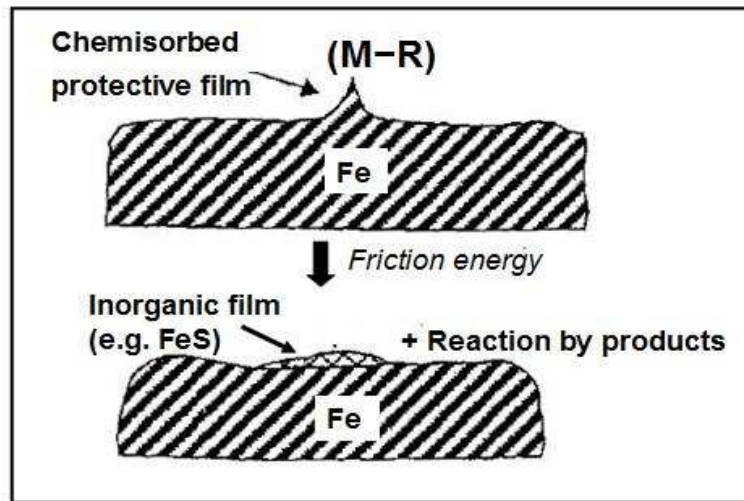


Figure I -26 : Représentation schématique de la rupture de liaison M-R sous des conditions extrême de pression et de température [65]

Mori [7,66], de son côté, explique la lubrification en régime limite des additifs EP par l'activité tribochimique des surfaces métalliques (voir figure I -27). Il a montré que sous des conditions douces (Mild condition), les composés polaires tels que les acides et les phosphates sont efficaces en lubrification à cause de la présence de la couche d'oxyde en surface. Dans des conditions plus sévères (severe condition), les composés non polaires tels que les sulfures réagissent avec les surfaces neuves créées sous l'effet du frottement après la destruction totale de la couche d'oxyde.

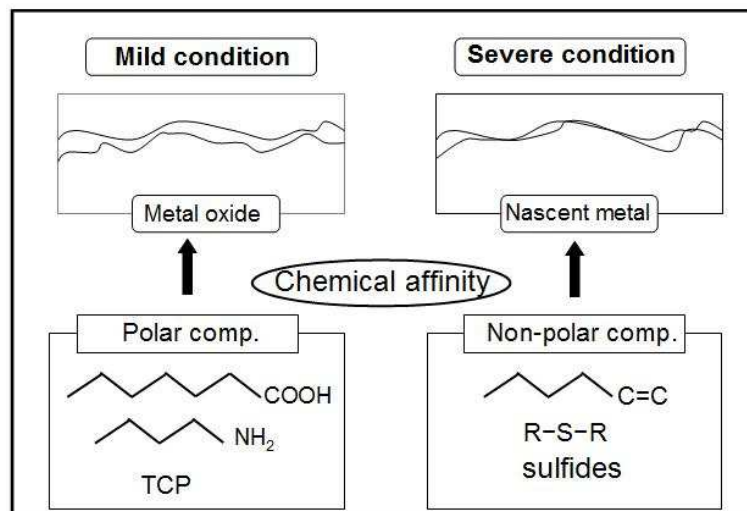


Figure I -27 : Comportements tribologiques et activité d'adsorption des composés polaires et non polaires dans différentes conditions [66].

D'après l'évolution du volume d'éthylène dégagé dans l'enceinte, il a conclu que le di-éthyle disulfure s'adsorbe uniquement sur les surfaces fraîches d'acier pour former du sulfure du fer FeS [7]. Les surfaces d'acier fraîches sont créées après grattage d'une surface d'acier oxydée. La figure I -28 résume le comportement des sulfures sur une surface neuve d'acier.

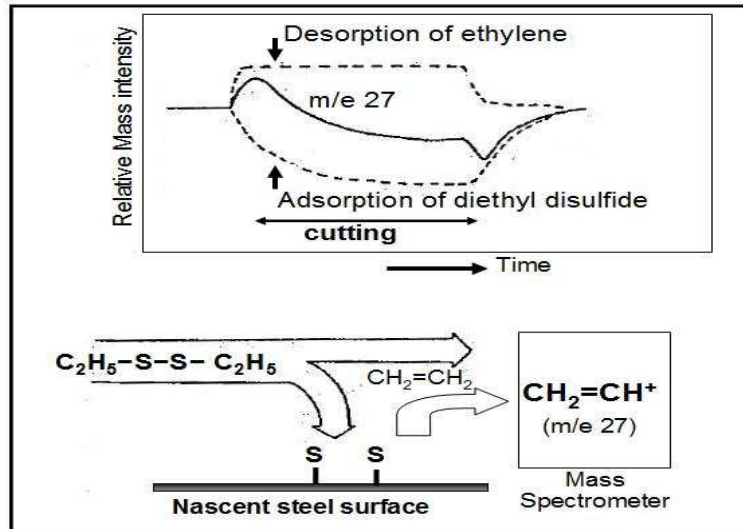


Figure I -28 : Comportement du di-éthyle disulfure avec une surface neuve d'aciers selon Mori [7].

Cependant, cette méthode donne des informations sur les interactions entre les molécules et différentes surfaces ainsi que sur les produits formés mais il manque toujours des informations tribologiques sur le caractère protecteur de ces films.

Costello *et al.* [67] en utilisant la spectroscopie XANES pour étudier l'interaction entre les oléfines sulfurées et les sulfonates de calcium en extrême pression, proposent le mécanisme réactionnel suivant (voir figure I -29). Ce mécanisme aura lieu selon deux étapes. La première étape regroupe la décomposition des oléfines sulfurées en un réactif intermédiaire H_2S . Durant la deuxième étape le composé intermédiaire H_2S réagit avec le fer pour former le sulfure de fer FeS et $FeSO_4$ dans un milieu riche en oxygène. Par contre en présence du sulfonate de calcium, H_2S réagit avec le carbonate de calcium $CaCO_3$ pour former un composé intermédiaire CaS qui réagit avec le fer métallique pour former du sulfure de fer FeS et inhibe la formation de sulfate de fer.

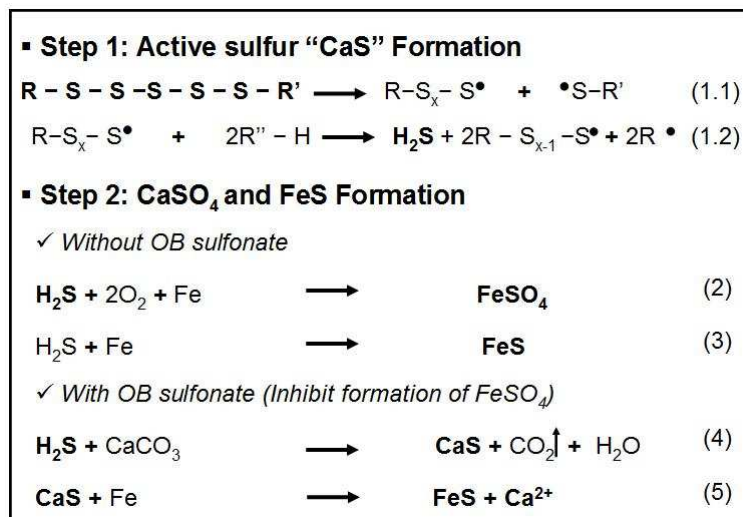


Figure I -29 : Mécanisme tribochimique des additifs sulfurés selon Costello *et al.* [67].

I.9. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

D'après la littérature, on voit que les additifs soufrés améliorent les performances anti-usure AW et extrême pression EP dans la lubrification en régime limite. Ils fonctionnent en formant une couche chimiquement réactive avec la surface métallique appelé tribofilm. Le tableau I -7 présente un résumé des principaux résultats dans la littérature.

Principaux résultats obtenus	
Conditions AW	Conditions EP
<ul style="list-style-type: none"> ▪ L'activité AW signifie la capacité d'additif à réduire l'usure. ▪ Les performances AW dépendent de la structure chimique des composés soufrés. ▪ L'activité AW est liée à la rupture de la liaison S-S dans la molécule. ▪ La propriété AW se traduit par la formation d'une couche de mercaptide qui protège la surface métallique. ▪ Le groupement chimique qui affaiblit la liaison S-S, améliore l'activité AW. ▪ Présence de soufre dans les surfaces usées. ▪ L'augmentation de nombre de soufre dans la molécule soufrée induit à une usure corrosive. ▪ La concentration du sulfure de fer est inversement proportionnelle à l'usure provoquée. ▪ Les composés soufrés s'adsorbent sur la surface métallique pour former des mercaptide ($T < 400K$). ▪ Certains auteurs montrent la formation du disulfure de fer FeS_2 qui se décompose en sulfure de fer FeS dans des conditions extrêmes de pression et de température. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ L'activité EP signifie la capacité d'additif à réduire l'effet de pression et à empêcher la soudure entre deux surfaces. ▪ Les performances EP dépendent de la structure chimique des composés soufrés. ▪ L'activité EP est liée à la rupture de la liaison C-S dans la molécule. ▪ La propriété EP se traduit par la formation d'une couche inorganique de sulfure de fer qui empêche la soudure entre deux surfaces en contact. ▪ Le groupement chimique qui affaiblit la liaison C-S, améliore l'activité EP. ▪ Présence de soufre dans les surfaces usées. ▪ Il y a une augmentation de la concentration de soufre dans les traces d'usure avec l'augmentation de la charge appliquée. ▪ Les performances des additifs des huiles de coupe sont reliées à la réactivité chimique et à l'énergie nécessaire pour libérer le soufre de la molécule. ▪ Les composés organo-soufrés se décomposent à des températures élevées ($T > 500K$) pour former un film de sulfure de fer.

Tableau I -7 : Résumé des résultats bibliographiques sur la tribochimie des composés soufrés.

Les surfaces en contact sont thermodynamiquement influencées par l'élévation de la température en surface due au frottement et ceci cause une modification des caractéristiques des films. Par conséquent, l'action des additifs organo-soufrés en régime limite est liée à la composition et la nature chimique des additifs soufrés, la température en surface, et au phénomène d'adsorption des ces additifs.

A partir de toutes les informations décrites ci-dessus, il semble que la réactivité des composés organo-soufrés dans des conditions de frottement est complexe et dépend à la fois de la nature chimique des composés, des conditions et des paramètres tribologiques. Les produits de réactions sont encore mal identifiés. Actuellement, différents mécanismes tribochimiques menant à la formation du sulfure de fer (FeS ou FeS₂, etc.) ont été proposés mais aucun n'a été clairement démontré.

Un certain nombre de questions restent à éclaircir sur la formation et la composition du tribofilm ainsi que les propriétés anti-usures AW et extreme-pression EP des additifs organo-soufrés. Les principales questions sont :

- Quelles est la composition et la nature exactes du tribofilm généré par les additifs organo-soufrés et quelle influence a-t-il sur les propriétés anti-usure AW et extrême pression EP du tribofilm ?
- Comment les additifs organo-soufrés réagissent avec une surface métallique sous et sans frottement ?
- Quelle est l'influence de la température et la pression sur la composition du tribofilm et sur les comportements tribologiques des additifs organo-soufrés ?
- Est-ce que les comportements tribologiques dépendent de la couche d'oxyde ou de sulfure en surface ?
- Lequel des sulfures FeS ou FeS₂ améliore le comportement tribologique ?

Dans notre travail, nous tenterons d'éclaircir quelques points. Nous tenterons d'identifier plus clairement les produits de surfaces pour mieux comprendre le mécanisme tribochimique des additifs organo-soufrés. Il s'agit d'étudier les interactions de ces additifs avec une surface métallique en simulant expérimentalement la lubrification limite en phase liquide par la phase gazeuse dans un tribomètre sous environnement contrôlé (ECT). La démarche consiste à réaliser des expériences tribologiques dans une enceinte sous UHV en présence de molécules modélisant la fonction chimique des constituants du lubrifiant. L'avantage de cette simulation expérimentale est de simplifier le système tribologique (contrôle de la nature de la surface, du gaz ou mélange de gaz introduits et des paramètres tribologiques). Le contrôle de la pression partielle des gaz introduits permet d'étudier la cinétique de formation et de destruction des films tribologiques. D'autre part, des analyses *in situ* par la spectroscopie XPS et spectroscopie AES permettront d'analyser les tribofilms formés sans passage à l'air et donc sans modification en présence d'oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-E. Felder, Lubrification des surfaces lors de la mise en forme. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 597
- [2]-W. Davey, E. Edwards, The Extreme pressure lubricating properties of some sulphides and disulphides in mineral oil, as assessed by the four ball machine, *Wear*, 1957, 1, 291
- [3]-K.G. Allum, E.S. Forbes, The Load-Carrying Mechanism of Organic sulphur Compounds- Application of Electron Probe Microanalysis *ASLE Trans.*, 1968, 11, 162-175
- [4]-E.S. Forbes, A. Reid, Liquid phase adsorption/reaction studies of organosulfur compounds and their load-carrying mechanism, *ASLE Trans.*, 1973, 16, 50
- [5]-B.A. Baldwin: *ASLE Trans.*, Relationship between surface composition and wear: an-X-ray photoelectron spectroscopy study of surfaces tested organosulfur compounds 1975, 19, 4, 335-344
- [6]-C. Kajdas, a negative-ion concept of EP action of organo-sulfur compounds *ASLE Trans.*, 1983, 28, 1, 21-30
- [7]-S. Mori and Y. Imaizumi, Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions, *Tribology Trans.* 1987, 31, 449-453
- [8]-R.B. Choudhary, Action Mechanisms of Boundary Lubrication Additives, a review, Part 1, *Lubrication Science* 16-4, 2004, 16, 405
- [9]-A.G. Papay, Antiwear and Extreme-pressure Additives in Lubricants, *Lubrication science*, 1998, 10-3, 10
- [10]-E.S. Forbes, Antiwear and extreme pressure additives for lubricant, The British Petroleum Company limited, Bp Research Center, *Tribology*, 1970
- [11]-C. Kajdas, Recueil des conférences, International Tribology Conference, 1990, Esslingen
- [12]-J.M. Georges, J.M. Martin, T. Mathia, P. Kapsa, G. Meille et H. Montes, Mechanism of boundary lubrication with Zinc dithiophosphates, *Wear*, 1979, 53, 9-34.
- [13]-J. Dong, G. Chen, X. Luo, L. Chen, and Z.F. Shi, A new concept formation of permeating layers from noactive antiwear additives, *Lubr. Eng.*, 1994, 50, 17-22.
- [14]-A. Cameron, Lubricating chemistry and tribology chemistry boundary and extreme-pressure lubricating, *Proc.inst.Mech.Eng*, 1987, p335
- [15]-J.M. Palacios, Film formed by antiwear additives and their incidence in wear and scuffing, *Wear*, 1987, 114, p41
- [16]-D.L. Facciano and J.N. Vinci, EP Industrial Gears Oils- A Look at Additive Functions and a comparison of sulphur phosphorus and Leaded Gear oils, *Lubrication Engineering*, 1984, 40, 4, 598
- [17]-E.S. Forbes, The load carrying action of organo-sulphur compounds—a review, *Wear*, 1970, 15, 87-96
- [18]-B.Dacre, and C.H.Bovington, The adsorption and desorption of dibenzyl disulfide and dibenzyl sulphide on steel, *ASLE Transactions*, 25, 2, 272-278
- [19]-Référence, Laboratoire de recherche, ARKEMA France.
- [20]-K.G. Allum and E.S. Forbes, The influence of chemical structure on load-carrying properties of certain organo-sulfur compounds, *J.Inst.Petrol.*, 1965, 51, 145
- [21]-M. Born, G. Parc and D. Paquer, Structure chimique et propriétés extrême pression des sulfures et de polysulfures organiques, *Journal de chimie physique*, 1987, 2, 315
- [22]-P. Hiver, A. Dicko and D. Paquer, New bifunctionalised additives for cold rolling emulsions *Wear*, 1996, 192, 233-236
- [23]-A.J. Groszek, Activation of iron surfaces by chemisorption of some EP and anti-wear additives, *wear* 1971, 18, 4, 279-289

- [24]-R. Didier, M. Scheneider, M. Born, J.L. Mieloszynski and D. Paquer, Influence of heteroatomic systems on anti-wear and extreme-pressure properties of organo-sulfur compounds, C.R. Acad. Sci., Paris, 1996, t. 323, Série II b, p 127
- [25]-R.W. Mould, H. Silver and R.J. Syrett, Investigations of the activity of cutting oil additives I.Organo-sulphur containing compounds, Wear, 1972, 19,67-80
- [26]-R.W. Hilley, H.A.Spikes and A. Cameron, Polysulfides as extreme-pressure lubricant additives, ASLE Lubrication engineering, 1980, 37, 12,73
- [27]-T. Sakurai, I. Sakuji, and H. Okabe, The mechanism of reaction of sulphur compounds with steel surface during boundary lubricating, using S³⁵ as a tracer, ASLE Transactions, 1962, 5, 67-74
- [28]-A. Chaka, J. Harris, X.P. Li, Copper corrosion mechanisms of polysulfides, Revue de l'Institut Francais Du Pétrol , 1996, 51, 1, 171
- [29]-R.C. Coy and T.F.J. Quin, The use of physical methods of analysis to identify surface layers formed by organosulfur compounds in wear tests, ASLE trans., 1974, 18, 3, 163...
- [30]-P. J Bird and G. D. Galvin, The application of photoelectron spectroscopy to the study of EP films on lubricated surfaces, Wear, 1976, 37, p 143
- [31]-D. Wheeler, X-ray photoelectron spectroscopic study of surface chemistry of dibenzyl disulfide on steel under mild and severe wear conditions, Wear, 1978, 47, p 243-257
- [32]-J.Zhang, W. Liu, Q. Xue, The friction and wear behaviors of S-[2-S-(2-hydroxypropyl)benthiazole] dioctyldithiocarbamic acid ester as additive in liquid paraffin, Wear, 1999, 224, p 50-55
- [33]-Y. Cao, L. Yu, W. Liu, Study of the tribological behavior of sulfurized fatty acids as additives in rapeseed oil, Wear, 2000, 244, p 126-131
- [34]-R. Unnikrishnan, J. Christopher, M.C. Jain, V. Martin and S.P. Srivastava, Tribotest journal, 2003, 9-14, 285
- [35]-J. Lara, T. Blunt, P. Kotvis, A. Riga, W.T. Tysoe, Surface chemistry and Extreme-Pressure Lubricant Properties of Dimethyl Disulfide, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 1073-1709.
- [36]-K. Komvopoulos and V. Do, X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Antiwear tribofilms produced on boundary-Lubricated Steel Surfaces from Sulfur and Phosphorus-Containing Additives and Metal Deactivator Additive, Tribology Transactions, 2004, 47, 327
- [37]-L.B. Pankratz, L.B., A.D. Mah and S.W. Waston, Thermodynamic properties of sulphides, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, 1987, D.C., 689, 116-117
- [38]-M.N. Najman, M. Kasrai, G.M. Bancroft, X-ray absorption spectroscopy and atomic force microscopy of films generated from organo-sulfur extreme-pressure (EP) oil additives Tribology Letters, 2003, 14, 4, 225-235
- [39]-M.N. Najman, M. Kasrai, G.M. Bancroft, Investigating binary oil additive systems containing P and S using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy Wear, 2004, 257, 1-2, 32-40
- [40]-M.T. Costello, Study of surface films of overbased sulfonates and sulfurized olefins by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy, Tribology Letters, 2006, 24,2, 163-169
- [41]-T. Sakurai and K. Sato, Study of Corrosivity and correlation between chemical reactivity and load-carrying capacity of oils containing extreme pressure agents, ASLE Trans., 1966, 9,77
- [42]-I.M. Feng and H. Chalk, effect of gases and liquids in the lubrication and surface damage, Wear, 1961, 4, 257-268

- [43]-R.S.Fein and K.L. Kruez, Chemistry of boundary lubrication of steel by hydrocarbons, ASLE Trans., 1968, 8, 1, 55-66
- [44]-R.O. Bjerk, Oxygen—An Extreme-Pressure Agent, ASLE Trans., 1973, 16, 2, 97-106.
- [45]-T. Tomaru, S. Hironaka and T. Sakurai, Effects of oxygen on the load-carrying action of some additives, Wear, 1977, 41, 117-140.
- [46]-T. Tomaru, S. Hironaka and T. Sakurai, Effects of some chemical factors on film failure under EP conditions, Wear, 41, 1977, 141-155.
- [47]-F. Hirano, T. Sakai, Y. Yamamoto, Effect of oxide film formation on friction-Température Characteristics of Oils, especially in four ball testing, Proc. 6th Leeds-Lyon Symp. On Tribology, 1980, 298-306.
- [48]-T. Murakami, H. Sakamoto, Effect of dissolved oxygen on lubricating performance of oils containing organic sulfides, Tribology international, 1999, 32, 359-366.
- [49]-D. Godfrey, Chemical Changes in steel surface during Extreme Pressure Lubrication, ASLE Trans., 1962, 5, 1, 57-66.
- [50]-D.H. Buckeley, Oxygen and sulphur interactions with a clean iron surface and the effet of rubbing contact on these interactions, ASLE Trans., 1973, 17, 3, 206-212.
- [51]-M. Kronenberg, Machining science and application, Pergamon Press, 1966.
- [52]-H. Block, Theoretical study of temperature rise at actual contact under oiliness lubricating conditions, Inst. Mech. Eng., 1937, 2, 222
- [53]-S. Suzuki, F.E. Kennedy, The detection of flash temperatures in sliding contact by the method of tribo-induced thermoluminescence, Trans. ASME, 1991, 113, 120
- [54] H. Usami, K. Funabashi, T. Nakamura, Experimental study of surface temperature during friction and wear test, Proc. 6th Inter. Congress on tribology, Eurotrib, 1993, 3, 40.
- [55]-P.V. Kotvis, Overview of the chemistry of extreme-pressure additives, Lubr. eng. 1986; 42, 363
- [56]-S. Plaza, G. Celichowski, L. Margiewlewski, S Lesniak, Flash thermolysis of debenzyl and diphenyl disulphides, Wear 2000, 237, 295-299.
- [57]-R.B. Campbell, L. Grumberg, Study of reactions of metals with sulphur and phosphorus compounds by pulsed temperatures, Proc. conf. radioisotopes in the physical sciences and industry, Copenhagen, 1960, 235
- [58]-F.T. Barcroft, A technique for investigating reactions between E.P. additives and metal surfaces at high temperatures, Wear, 1960, 3, 440-453.
- [59]-Forbes, E.S., The load-carrying action of organo-sulphur compounds-A review, Wear, 1970, 15, 2, p 87-96
- [60]-D.H. Buckley, CRC Handbook of lubrication, 1987, II, 28
- [61]-F.P. Bowden and D. Tabor, The friction and Lubrication of solids, Clarendon Press, Oxford, 1950
- [62]-Yu. S. Zaslavskii1, S. P. Avdeenko1, V. Yu. Kirsanov1, I. A. Morozova1 and V. A., Stepanov1, Anti wear and anti friction characteristics of tribochemical films of alkyl octa-decenoates and their derivatives, Chemistry and technology of fuels and oil, 1985, 21,12, 647
- [63]-L. G Grunberg, A survey of exoelectron emission phenomena, J. of Appl. Phys., 1958, 9, 85-93
- [64]-F. Brotzen, Emission of exoelectrons from metallic materials, physStat. sol, 1967, 22, 9 3
- [65]-C. Kajdas, Importance of anionic reactive intermediates for lubricant component reactions with friction surfaces, Lubrication science, 1994, 6-3, 203-228.
- [66]-S. Mori, Tribochemical activity of nascent surfaces, Proc. of Int. Conf., Yokohama 1995.
- [67]-M. Costello, R. Urrego and M. Kasrai, Study of surface films of crystalline and amorphous overbased sulfonates and sulfurized omefins by X-ray adsorption near edge structure (XANES) spectroscopy, Tribology Letters, 2007, 26, 2, 173-180.

Chapitre II

Méthodologies Expérimentales

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

II.1. LUBRIFIANTS ETUDIÉS.....	44
II.1.1. LA BASE MINÉRALE UTILISÉE.....	44
II.1.2. ADDITIFS AW ET EP : LES COMPOSÉS ORGANO-SOUFRÉS	44
II.2. TRIBOMÈTRES POUR ÉTUDIER LA LUBRIFICATION EN PHASE LIQUIDE.....	46
II.2.1. TRIBOMÈTRE 4-BILLES MODIFIÉE (M4B)	46
II.2.2. TRIBOMÈTRE ALTERNATIF LINÉAIRE (TAL)	48
II.2.3. RÉPÉTIBILITÉ DES ESSAIS.....	49
II.3. TRIBOMÈTRE SOUS ENVIRONNEMENT CONTRÔLÉ POUR ÉTUDIER LA LUBRIFICATION EN PHASE GAZEUSE :	49
II.3.1. DESCRIPTION DU TEC	50
II.3.2. PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX	52
II.4. CARACTÉRISATIONS DES TRIBOFILMS.....	53
II.4.1. RÉCAPITULATIF DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES UTILISÉES POUR LA CARACTÉRISATION DES TRIBOFILMS	54
II.5. PLAN D'EXPÉRIENCE	55

La recherche en tribologie a été développée du point de vue fondamental et appliqué pour identifier la composition des films formés durant la lubrification en régime limite. La plupart des sources étaient principalement basées sur l'utilisation de divers outils analytiques de surface afin de comprendre le mode d'action des additifs AW et EP dans la lubrification.

D'après le chapitre précédent, nous avons vu que les additifs AW et EP et en particulier les composés organo-soufrés forment des tribofilms dans les zones de lubrification limite. Ces tribofilms ont été mal identifiés et les mécanismes d'action de ces additifs restent encore mal démontrés. Notre objectif est de mettre au point une méthodologie nous permettant :

- ✓ D'étudier les comportements tribologiques des composés organo-soufrés
- ✓ D'identifier les tribofilms formés afin de comprendre les mécanismes d'action de ces composés

Les phénomènes intervenant en lubrification limite sont complexes d'où la nécessité de simplifier les systèmes tribologiques. Dans ce régime, le film d'huile n'intervient pas dans la lubrification mais ce sont les molécules d'additifs qui vont lubrifier le contact et permettre un frottement faible et une usure moins importante.

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans notre étude. Nous présentons les lubrifiants étudiés, les tribomètres utilisés pour étudier les comportements tribologiques des lubrifiants en phase liquide et phase gazeuse et enfin nous exposons succinctement les diverses techniques de caractérisation utilisées pour étudier les tribofilms du point de vue chimique et structurale.

II.1. LUBRIFIANTS ETUDIÉS

Les lubrifiants étant rarement des corps purs, leur refroidissement progressif n'est pas caractérisé par un changement d'état liquide-solide à une température bien définie. Leurs comportements dépendent des conditions auxquelles ils sont soumis, notamment des changements de température et des conditions dans lesquelles ces changements se sont produits [1].

Dans notre étude, les additifs organo-soufrés sont dissous dans une base minérale en phase liquide tandis qu'en phase gazeuse les additifs sont introduits sous forme de vapeur dans une chambre à ultra-vide (UHV) pour lubrifier le contact.

II.1.1. La base minérale utilisée

Les huiles de base minérales tirées du pétrole brut sont constituées d'une très grande variété de molécules contenant des motifs aromatiques, naphthéniques, paraffiniques et iso-paraffiniques. En fonction de la proportion prédominante de ces différents motifs, on distingue trois grandes familles des huiles minérales :

- Les huiles paraffiniques (C_nH_{2n+2}) qui sont des hydrocarbures linéaires ou ramifiés (iso-paraffiniques) caractérisés par une grande stabilité à l'oxydation et un indice de viscosité élevé.
- Les huiles naphthéniques (C_nH_{2n}) qui sont des hydrocarbures cycliques saturés et souvent ramifiés, moins stables à l'oxydation que les huiles paraffiniques et possédant un indice de viscosité faible.
- Les huiles aromatiques, qui sont des hydrocarbures cycliques insaturés, peu stables à l'oxydation et présentant un indice de viscosité très faible.

Une huile minérale n'est jamais composée d'un produit pur mais d'un mélange de ces diverses espèces, donc on parlera d'une base minérale à tendance paraffinique quand les constituants majoritaires de la base ont une structure linéaire.

D'après des études précédentes, il a été prouvé que les molécules polaires dans l'huile de base réduisent le frottement en régime hydrodynamique [2] et que les performances AW et EP dépendent de la présence des molécules à caractère polaire dans l'huile minérale [3]. Les hydrocarbures aromatiques sont des molécules plus polaires et moins stables que les paraffiniques.

Pour cela, il a été décidé dans cette étude, de travailler avec une huile minérale stable avec une quantité minimale des molécules polaires.

La base minérale choisie est une huile « TORILIS 2500 » (viscosité cinématique=95mm².s⁻¹) synthétisée par la société TOTAL, qui est raffinée et dont la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est inférieure à 3%.

II.1.2. Additifs AW et EP : les composés organo-soufrés

Deux types de molécules de composés organo-soufrés ont été sélectionnés dans notre étude: les alcanethiols (R-SH) et les sulfures (R-S_n-R, n ≥ 1).

- **Les alcanethiols (R-SH)** sont des composés organiques qui contiennent un groupement thiol -SH attaché à un atome de carbone. Dans notre étude, nous avons étudié sept thiols dont le détail des molécules est présenté le tableau II -1. Ces thiols possèdent la même fonction S-H mais une longueur de chaîne carbonée différente. Il semble que la longueur

de la chaîne alkyl utilisée influe sur les performances AW et EP de l'additif. Les molécules sont diluées dans l'huile minérale de façon à avoir la même concentration massique en soufre.

Composés soufrés	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
1-Butanethiol	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -SH	99%	Sigma-Aldrich
1-Pentanethiol	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -SH	98%	Merck
1-Hexanethiol	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -SH	>98%	Arkema
1-Octylmercaptan	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -SH	>98%	Arkema
1-Nonanethiol	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₂ -SH	95%	Sigma-Aldrich
Dodecylmercaptan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH ₂ -SH	>98%	Arkema
Octadecanethiol	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₂ -SH	98%	Sigma-Aldrich

Tableau II -1 : Nature des sept thiols testés dans notre étude.

- **Les sulfures (R-S_n-R)** sont des composés organiques qui contiennent un atome ou plusieurs atomes de soufre dans la molécule. Dans notre étude, nous avons choisi des composés modèles des sulfures et des polysulfures qui sont fournis par la société ARKEMA. Les composés modèles sont le mono, di et trisulfure de diméthyle et les polysulfures sont les TPS (**PolySulfures Tertiaires**) qui sont présentés en détail dans les tableaux II -2 et II -3.

La réaction conduisant à la formation d'un polysulfure est la suivante (voir figure II -1):

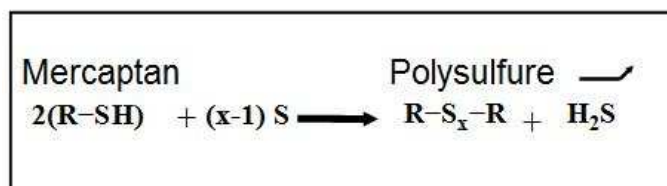


Figure II.1 : Synthèse des polysulfures à partir des mercaptans.

Composés soufrés modèles	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Diméthyle sulfure (DMS)	CH ₃ -S-CH ₃	99%	Sigma-Aldrich
Diméthyle disulfure (DMDS)	CH ₃ -S-S-CH ₃	99%	Sigma-Aldrich
Diméthyle trisulfure (DMTS)	CH ₃ -S-S-S-CH ₃	98%	Sigma-Aldrich

Tableau II -2 : Caractéristiques des trois sulfures modèles

Polysulfures d'Arkema	Formule chimique	Structure carbonée	Structure soufrée dominante	M.M (g/mol)	Teneur en soufre (en poids)
Ditertiododécyl Polysulfure TPS32	$C_{12}-H_{25}-S...S-C_{12}H_{25}$	C12	S5	498	30% < S < 32%
Ditertiododécyl Polysulfure TPS20	$C_{12}H_{25}-S-S-S-C_{12}H_{25}$	C12	S3	434	20% < S < 23%
Ditertiobutyl Polysulfure TPS44	$C_4H_9-S-S-S-C_4H_9$	C4	S3	210	42% < S < 46%

Tableau II -3 : Caractéristiques générales des polysulfures (TPS) fournis par ARKEMA.

II.2. TRIBOMETRES POUR ETUDIER LA LUBRIFICATION EN PHASE LIQUIDE

Les tribomètres sont des appareils de laboratoires qui permettent de simuler la lubrification qui aura lieu dans les applications réelles.

Dans notre étude, on a utilisé deux types de tribomètre : un tribomètre 4-billes modifié et un tribomètre linéaire qui a été récemment développé dans le laboratoire. Le but de l'étude en phase liquide est de valider les essais réalisés en phase gazeuse dans la suite de l'étude.

II.2.1. Tribomètre 4-Billes modifié (M4B)

Le tribomètre 4-billes est un tribomètre classique qui permet d'étudier les propriétés anti-usure AW et extrême pression EP des lubrifiants. Il a été utilisé par la plupart des auteurs pour étudier les performances des composés organo-soufrés [3-5]. Le principe de fonctionnement de la machine est simple. Il consiste à exercer sur trois billes bloquées un effort vertical par l'intermédiaire d'une quatrième bille entraînée par un moteur (voir figure II -2). Ces 4 billes sont immergées dans le lubrifiant que l'on désire tester.

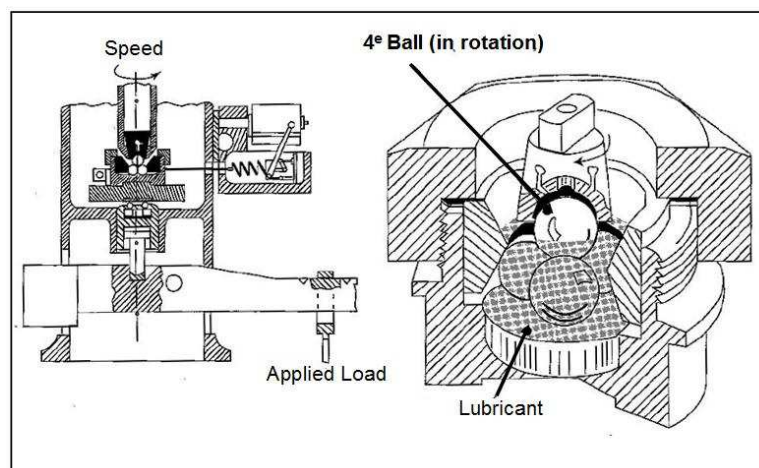


Figure II -2 : Vue générale du tribomètre 4-billes et vue du contact.

Les conditions d'essai sont adaptées aux propriétés, soit extrême-pression, soit anti-usure. Les résultats des essais extrême-pression sont, selon les méthodes, donnés :

- sous forme d'une courbe dite « courbe d'usure » représentant les diamètres d'usure en fonction des charges appliquées.
- en diamètre moyen d'usure des trois billes fixes pour une charge donnée.
- en charge de grippage.
- en charge de soudure.

Les résultats des essais d'anti-usure (AW) sont donnés en diamètre moyen d'usure pour une charge et une durée déterminée par chaque norme.

Dans notre étude, nous avons modifié le tribomètre 4-billes classique en remplaçant les trois billes stationnaires par trois plaquettes car les surfaces planes sont plus facilement analysables (XPS, AES) qu'une bille. Le montage de la figure II -3 a été retenu.

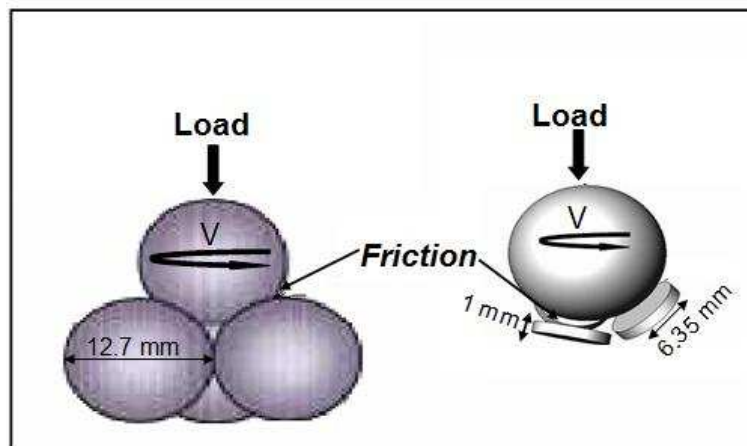


Figure II -3 : Montage de 4-billes standard et 4-billes modifié.

Les plaquettes et la bille sont en acier 100C6 (AISI 52100) dont la composition chimique et les caractéristiques mécaniques sont présentées dans le tableau II -4. La bille est une bille de roulement standard et les plaquettes sont usinées et polies pour l'essai avec des solutions diamantées contenant des particules de 3 μm puis 1 μm de diamètre, donnant une rugosité finale Ra d'environ 25 nm.

Matériau	Composition chimique (%massique)	Dureté	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson ν
Acier AISI 52100 (100C6)	96.9%Fe ; 1.04%C ; 1.45%Cr ; 0.35%Mn 0.27%Si	848 HV ₁₀₀₀	210	0.29

Tableau II -4 : Composition chimique et caractéristiques mécaniques de l'acier 100C6.

Les conditions des essais réalisés sur le tribomètre 4-billes modifié en phase liquide sont proches de celles des essais anti-usure.

Le tableau II -5 présente les conditions expérimentales réalisées sur le tribomètre 4-billes modifié pour chaque additif étudié.

Contact	Sphère/plan
Cinématique	Rotationnel
Charge	127 N
Pression Hertzien maximale	1.5 GPa
Vitesse	1600 tr/min (0.6m/s)
Température	Ambiante —————> 200°C
Durée d'essai	1 heure
Dimensions	
-Plaquette	Ø= 6.35 mm, H= 1mm
-Bille	Ø=12.7 mm
Lubrifiant	1% et 5% en masse de soufre d'additif

Tableau II -5 : Paramètres expérimentaux des essais 4-billes modifié en phase liquide.

II.2.2. Tribomètre alternatif linéaire (TAL)

C'est un tribomètre [6] qui a été récemment développé au laboratoire de type pion/plan ou bille /plan à mouvement rectiligne alternatif qui offre la possibilité de créer des conditions de contact pouvant varier dans une gamme de valeur assez large (voir figure II -4). Le tableau II -6 présente les caractéristiques principales de ce tribomètre linéaire.

Contact	Sphère/plan ; Plan/plan
Cinématique	Linéaire alternatif Vitesse constante sur un cycle
Charge	1 —————> 1000N
Vitesse	0.1mm/s —————> 1m/s
Longueur de la trace	0.1 —————> 4mm
Température	-100°C —————> 500°C
Dimensions	
✓ Plan	10x8x2mm
✓ Pion	Ø=6mm, Ø sphère=16 mm ajustable
✓ Bille	Ø=12.7mm

Tableau II -6 : Caractéristiques principales du TAL.

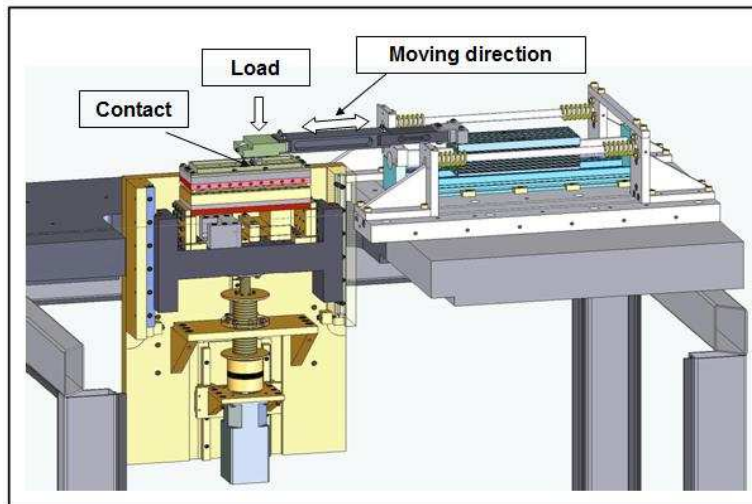


Figure II -4: Vue schématique du TAL [6].

II.2.3. Répétabilité des essais

Un des points les plus importants au cours d'une série d'essais est la notion de répétabilité des résultats. En effet, il arrive que, tout en respectant scrupuleusement les procédures et les protocoles de préparation des essais, les résultats obtenus pour un même produit soient différents. Ces éventuelles variations résultent d'une foule de paramètres dont certains sont très sensibles à la température.

On peut citer :

- la température des différents éléments constitutifs de l'appareil
- le degré de nettoyage des pièces et des éprouvettes
- le soin apporté au montage et démontage des éléments

Pour ce qui est de la préparation des produits, d'autres facteurs entrent en jeu :

- la précision des dilutions
- la qualité des produits et des huiles de base
- la température du mélange
- l'homogénéité de la dilution résultant du temps d'agitation.

Tout cet ensemble de caractéristiques peut influencer et engendrer sur le résultat final des différences d'un essai à l'autre. Ce problème est d'autant plus important que l'on ignore quels sont les paramètres les plus importants, c'est-à-dire ceux qui risquent de créer les perturbations les plus importantes. Fort heureusement, la plage d'erreur est relativement limitée, comme nous le verrons.

II.3. TRIBOMETRE SOUS ENVIRONNEMENT CONTROLE POUR ETUDIER LA LUBRICATION EN PHASE GAZEUSE :

La compréhension de l'action des additifs en régime limite est importante dans le développement des lubrifiants et dans le remplacement des additifs indésirables pour l'environnement. Cependant, l'interaction chimique en lubrification limite dans les conditions industrielles est complexe et sa compréhension nécessite un modèle simplifié car il est difficile d'observer instantanément ce qui passe dans le contact.

D'autre part, plusieurs molécules sont susceptibles de participer aux réactions chimiques qui se produisent dans le contact. En plus, en présence des différentes huiles utilisées, une large variété de produits de seconde génération se forment tribochimiquement par des réactions chimiques avec les molécules de l'atmosphère (oxygène,...) ou avec les additifs eux-mêmes. Il est aussi important de prendre en compte la diversité des surfaces activées durant le contact, et en particulièrement entre les surfaces oxydées ou les surfaces métalliques qui ont des comportements chimiques différents.

Troisièmement, la tribochimie entre les différents composés implique le jeu de différentes interactions physico-chimiques : catalytique, thermique, haute pression, oxydation, polymérisation.... Toutes ces réactions sont inter-croisées et permettent la formation de divers produits qui rendent plus difficile la compréhension des réactions tribochimiques.

En conséquence, l'étude des interactions chimiques qui mènent aux films tribochimiques en régime limite exige une approche modèle simplifiée et le développement de nouveaux outils d'expériences. Un nouveau tribomètre « TEC-Tribomètre sous Environnement Contrôlé » a été développé dans le laboratoire.

II.3.1. Description du TEC

C'est un tribomètre alternatif de type pion /plan. Le plan est fixé au bout d'une canne verticale et le pion au bout d'une canne horizontale qui décrit un mouvement alternatif linéaire (voir figure II -5). L'application de la charge sur le pion se fait automatiquement par l'actionnement d'un moteur linéaire. La mesure des efforts normal et tangentiel se fait par le biais de capteurs optiques et la mesure de la température par un thermocouple fixé au niveau du plan. Les essais de frottement sont réalisés dans une chambre à ultravide (vide limité : 10^{-8} hPa) équipée d'un analyseur de gaz pour suivre l'évolution et la pureté du gaz introduit. Le comportement tribologique des échantillons est évalué par l'enregistrement du coefficient de frottement ($\mu = F_t/F_n$) en fonction du nombre de passages ou de la distance parcourue pendant le test de frottement.

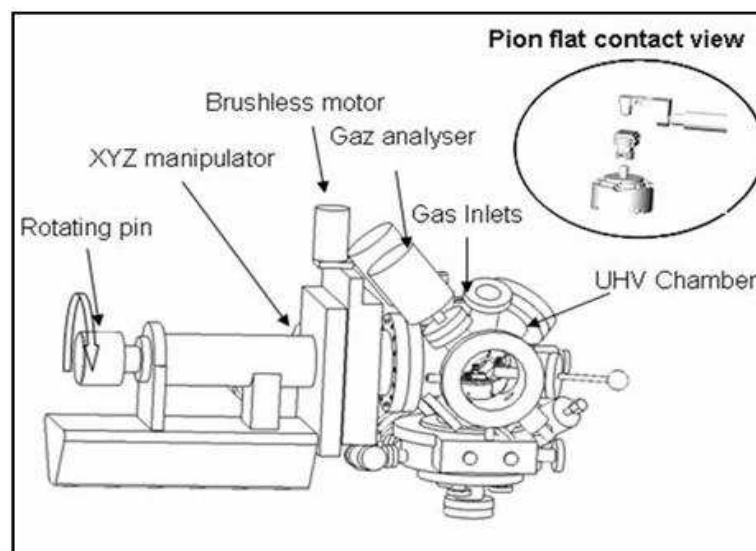


Figure II -5 : Vue générale du Tribomètre sous Environnement Contrôlé et vue détaillée du contact.

Les caractéristiques de ce tribomètre sont présentées dans le tableau II -7.

Contact	Sphère/plan
Cinématique	Linéaire alternatif Vitesse constante sur un cycle
Charge	0.5 ———> 5 N
Vitesse	0.005 ———> 10 mm/s
Déplacement	0.05 ———> 5mm
Température	20 ———> 600°C
Pression dans l'enceinte	10^{-9} ———> 2000 hPa
Dimensions	
✓ Plan	10x8x2mm
✓ Pion	Ø=5mm, Ø= 16mm ajustable

Tableau II -7 : Caractéristiques principales du Tribomètre sous Environnement Contrôlé (TEC).

Ce tribomètre (TEC) a été raccordé à une chambre d'analyse de surface pour que l'on puisse réaliser des analyses *in situ* des tribofilms obtenus sans passage à l'air (voir figure II -6, II -7). Ces techniques d'extrême surface permettent d'analyser une profondeur variant de 0.5 à 10 nm d'où l'intérêt de les coupler à ce tribomètre afin de réduire la contamination par l'air (quelques monocouches en surface) et d'éviter l'effet de l'oxydation qui peut modifier la composition chimique des tribofilms.

Ce tribomètre présente donc plusieurs avantages évidents :

- ✓ Simplification du tribosystème en introduisant une fonction chimique qui représente l'additif dans le contact sur une surface parfaitement contrôlée.
- ✓ Etude de l'interaction entre les additifs en introduisant un ou plusieurs additifs dans le contact.
- ✓ Simulation de la concentration d'additifs en contrôlant la pression partielle du gaz introduit (10^{-9} jusqu'à 2000hPa).
- ✓ Possibilité de l'étude de l'action des additifs à des températures très élevées (20°C jusqu'à 600°C).
- ✓ Capacité de réaliser des analyses de surface *in situ* (XPS et AES) afin d'identifier les produits de réaction sans exposition à l'atmosphère.

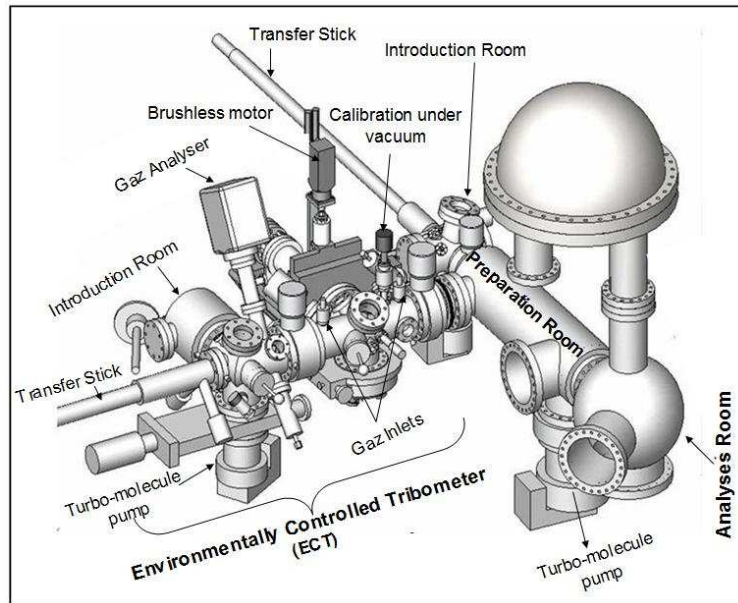


Figure II -6 : Vue schématique de l'ensemble (Tribomètre Sous Environnement Contrôlé (TEC) raccordé au système d'analyse de surface).

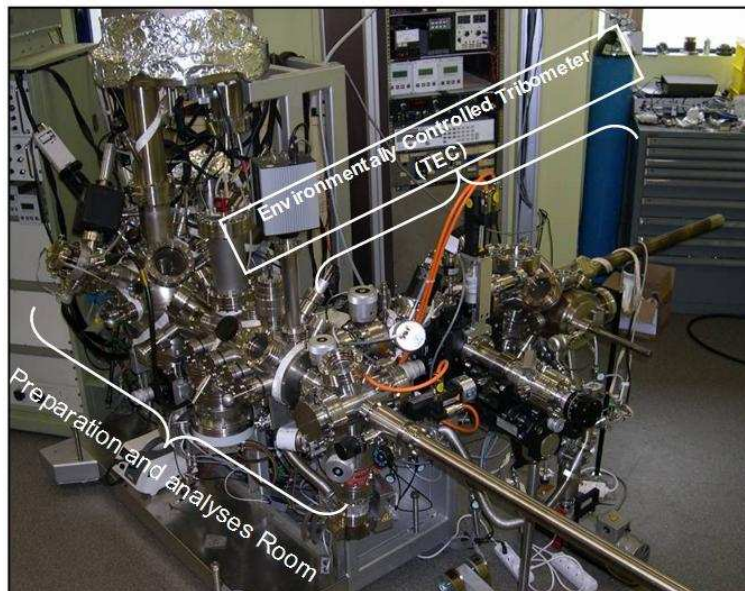


Figure II -7 : Photo de l'ensemble (Tribomètre sous environnement contrôlé « TEC » raccordé à la chambre d'analyse de surface (XPS et AES)).

II.3.2. Paramètres expérimentaux

Comme les composés soufrés sont des additifs utilisés dans la lubrification en régime limite, nous avons sélectionné certaines molécules soufrées pour notre étude. Les molécules soufrées sont introduites sous différentes pressions partielles (10^{-5} hPa jusqu'à la pression de vapeur saturante de chaque composé) à l'aide d'une vanne microfuite dans l'enceinte. Ensuite, nous avons réalisé les expériences de frottement en phase gazeuse en utilisant la configuration pion/plan dans le tribomètre TEC et en employant les conditions tribologiques décrites dans le tableau II -8.

Contact	Pion/plan
Cinématique	Linéaire alternatif
Charge	3.5 N ($P_{\text{Hertz max}}=520 \text{ MPa}$)
Vitesse	0.5mm/s ; 3mm/s
Déplacement	2 \longrightarrow 5mm
Température	Ambiante et $>100^{\circ}\text{C}$
Pression dans l'enceinte	10^{-5} \longrightarrow 3hPa
Dimensions	
✓ Plan	10x8x2mm
✓ Pion	$\varnothing=16\text{mm}$
Acier 100C6	Acier oxydée Acier décapée

Tableau II -8 : Conditions d'essais choisies en phase gazeuse.

Ces conditions des essais sur le TEC sont proches de celles des essais anti-usure classiques. Les matériaux (plan et pion) sont en acier 100C6 (AISI 52100) car ce matériau est souvent utilisé dans diverses applications industrielles et surtout pour les outils de travail des métaux (coupe, usinage, perçage,...).

Les échantillons sont polis pour l'essai avec des solutions diamantées contenant des particules de $3 \mu\text{m}$ puis $1 \mu\text{m}$, donnant un paramètre de rugosité Ra d'environ 25 nm. Ensuite, la surface des échantillons est nettoyée à l'heptane dans un bac à ultrasons.

Dans certains cas de l'étude, le frottement a été réalisé sur une surface d'acier décapée par abrasion ionique afin d'éliminer la couche d'oxyde et la contamination. Le décapage de la surface a plusieurs avantages :

- ✓ enlever la contamination en surface afin de mesurer plus précisément la réactivité des différents produits sur une surface « neuve » qui est normalement représentative d'une surface sévèrement frottée.
- ✓ créer des surfaces neuves en éliminant les couches d'oxydes en surface.
- ✓ comparer entre une surface neuve créée par frottement et une autre créée par abrasion ionique.

II.4. CARACTERISATIONS DES TRIBOFILMS

La caractérisation chimique des tribofilms a été effectuée en couplant des outils d'analyse de surface complémentaires. Les techniques d'analyse de surface utilisées sont toutes basées sur le principe d'interaction des particules incidentes (photons, électrons,...) avec la matière. De ces interactions vont naître de nouvelles particules renseignant sur la nature du matériau et plus précisément sur la nature chimique de la surface étudiée.

Les techniques d'analyse de surface que nous avons exploitées :

- ✓ La spectroscopie des électrons Auger (AES) pour identifier les éléments présents dans les tribofilms.
- ✓ La spectroscopie des photoélectrons (XPS) pour étudier la composition chimique des tribofilms.
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'analyse (EDX) pour observer les surfaces usées et d'identifier les éléments présents.
- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristalline des matériaux.

II.4.1. Récapitulatif des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des tribofilms

Les comportements tribologiques des additifs AW et EP sont liés aux tribofilms générés sur la surface d'où la nécessité de les identifier le plus précisément possible afin de comprendre leurs mécanismes de formation. Les auteurs ont utilisé diverses techniques surfaciques pour caractériser ces tribofilms. La plupart d'entre elles sont basées sur le principe d'interaction de particules (photons, électrons,..) avec la matière.

Dans notre étude, nous avons utilisé quelques techniques de caractérisation pour identifier les tribofilms générés par les composés organo-soufrés. Le tableau II -9 regroupe les principales caractéristiques de ces techniques. Ces techniques d'analyse physico-chimique sont utilisées depuis de nombreuses années. Leurs limitations viennent soit de leur sensibilité, soit de la nature des informations que l'on peut obtenir.

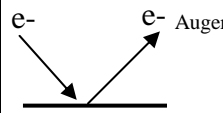
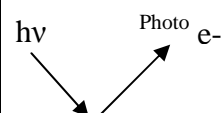
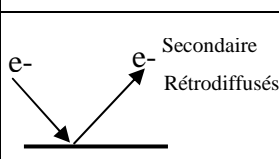
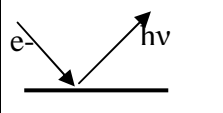
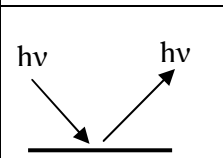
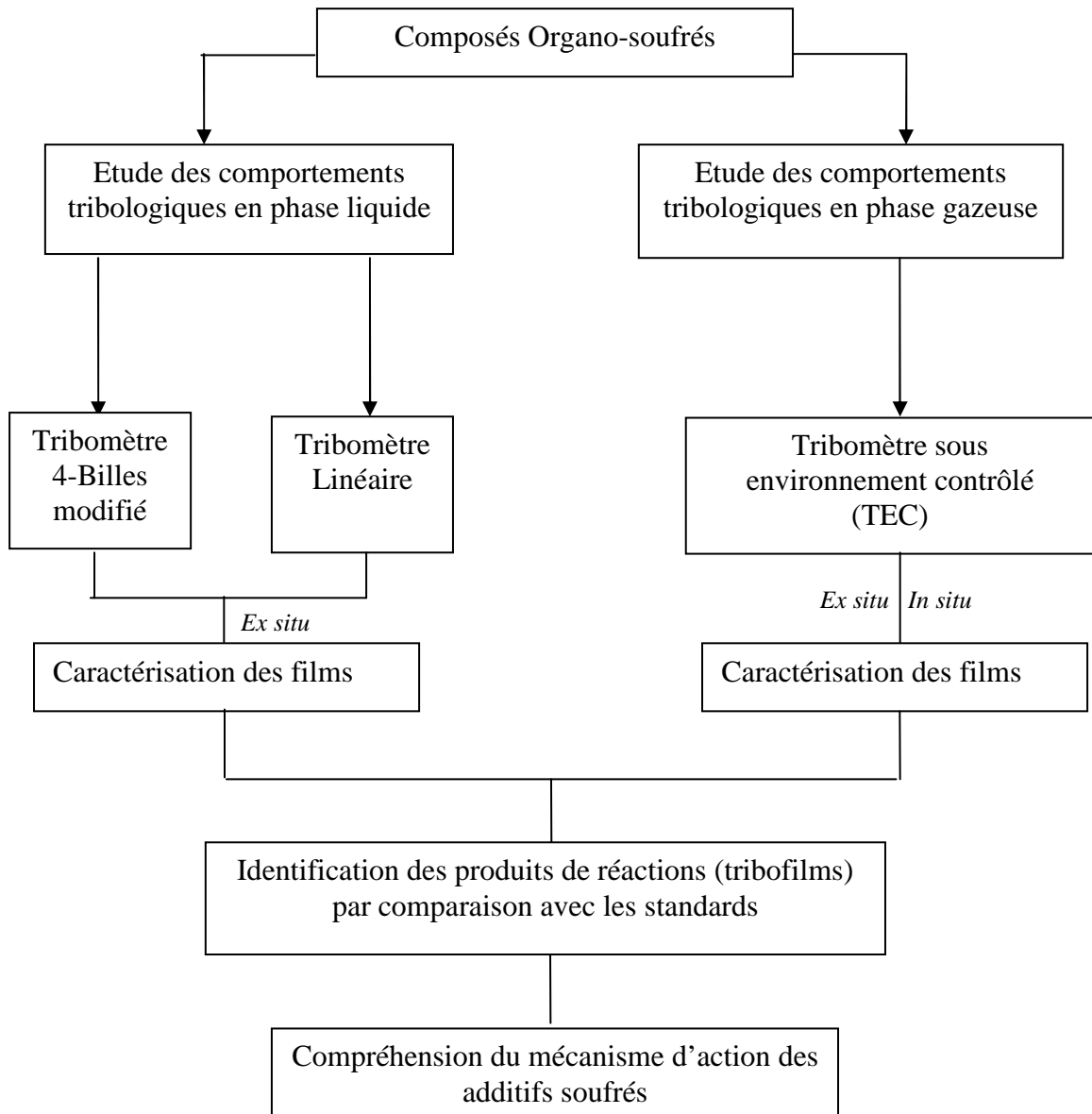
Techniques	Principe	Types d'informations obtenues	Profondeur analysée	Résolution latérale
<u>AES</u>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elémentaire ▪ Semi-quantitative (20% d'erreur) 	1 à 5 nm	0.5 μm
<u>XPS</u>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elémentaire ▪ Environnementale ▪ Semi-quantitative (<30% erreur) 	1 à 10 nm	150x150 μm
<u>MEB</u>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Microstructure ▪ Imagerie ▪ Topographie ▪ Taille et forme 	200 Å°	0.5μm
<u>EDX en MEB</u>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elémentaire ▪ Semi-quantitative 	1μm	1 μm
<u>DRX</u>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Structurale ▪ Elémentaire ▪ Semi-quantitative 	-----	Longueur et largeur du faisceau

Tableau II -9 : Récapitulatif des techniques de caractérisation des tribofilms

II.5. PLAN D'EXPERIENCE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les composés soufrés ont comme spécificité de former des tribofilms dans les zones de lubrification limite. Les produits de surface sont encore mal identifiés et les mécanismes ne sont pas clairement démontrés. Notre objectif est de mettre au point une méthodologie nous permettant de mieux comprendre la mode d'action des ces additifs. Le plan ci-dessus présente la démarche expérimentale que l'on a suivie dans notre étude.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-J. Denis, J. Briant, J.C. Hipeaux, Physico-chimie des lubrifiants
- [2]-F.P. Boden and D. Tabor, The friction and lubrication of solids, part I, oxford University press, 1950
- [3]-K.G Allum and E.S. Forbes, The influence of chemical structure on load-carrying properties of certain organo-sulfur compounds, J. Inst. Petrole., 1965, 51, 145
- [4]-E.S. Forbes, The load-carrying action of organo-sulphur compounds-A review Wear, 1970, 15, 2 p 87-96.
- [5]-W. Piekoszewski, M. Szczerek and W. Tuszynski, The action of lubricants under extreme pressure conditions in a modified four-ball tester, Wear, 2000, 249, 188-193.
- [6]-M. Guibert, B. Nauleau, P. Kapsa, E. Rigaud, Design and manufacturing of reciprocating linear tribometer, Tribologie et couplages multiphysiques, May 2006, Lille, France.

Chapitre III

Adsorption des Alcanethiols sur Différentes Surfaces

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

III. 1. INTRODUCTION	59
III.2. RAPPELS SUR L'ADSORPTION	60
III.3. DEMARCHE EXPERIMENTALE	61
III.4. RESULTATS D'ADSORPTION	62
III.4.1. ADSORPTION SUR LE DLC	62
III.4.2. ADSORPTION SUR L'OR	63
III.4.3. ADSORPTION SUR L'ACIER OXYDÉ.....	65
III.4.4. ADSORPTION SUR L'ACIER DÉCAPÉ.....	67
III.5. APPLICATION DU PRINCIPE DE LA DURETE CHIMIQUE DE PEARSON POUR L'ADSORPTION DES ALCANETHIOLS	68
III.5.1. PRINCIPE DE LA DURETÉ CHIMIQUE (HSAB-HARD SOFT ACID BASE)	68
III.5.2. APPLICATION DU HSAB SUR L'ADSORPTION DES THIOLS SUR DIFFÉRENTS SUBSTRATS	71
III.6. CONCLUSION	72

III. 1. INTRODUCTION

Les n-alcanethiols sont utilisés dans plusieurs applications, comme bio-senseurs, inhibiteurs de corrosion et comme additifs dans les lubrifiants. Des études sur l'adsorption de ces composés sur différentes surfaces métalliques (Au, Ni, Ag et Fe) ont déjà été effectuées pour comprendre les mécanismes réactionnels, mais jusqu'à maintenant ces mécanismes restent encore mal connus [1]. Les auteurs ont montré que ces composés organo-soufrés s'adsorbent sur la surface métallique pour former des couches monomoléculaires auto-assemblées (SAMs : Self Assembled Monolayers). La formation des couches organisées est favorisée lorsque la longueur de la chaîne des molécules augmente [2]. La structure et les propriétés de ces SAMs ont été étudiées par différentes techniques (spectroscopie, microscopie, et électrochimie) afin de comprendre la formation de ces monocouches. La figure III -1 présente l'adsorption des mercaptans sur une surface métallique pour former des SAMs.

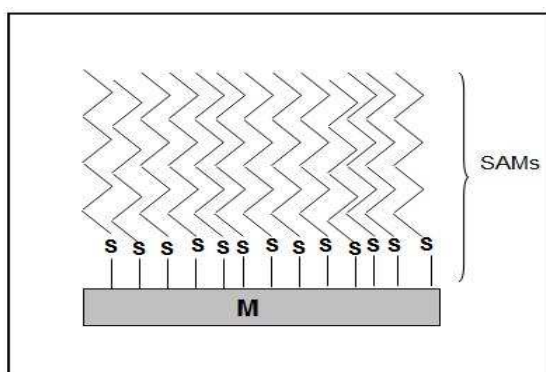


Figure III-1: Self Assembled Monolayers (SAMs)

La chimisorption semble particulièrement importante dans la formation de ces monocouches [3]. La croissance des SAMs sur les surfaces métalliques dépend fortement de l'effet des interactions molécule-molécule et molécule-substrat [4]. La nature de la chaîne latérale d'alkyle et la température de dépôt influent sur la formation et sur la stabilisation des SAMs [5]. La fonction $-SH$ dans la molécule permet l'adhésion des couches organiques sur la surface. Les auteurs, en étudiant le mécanisme de décomposition des mercaptans sur différentes surfaces métalliques, ont montré que la rupture de la liaison $S-H$ se produit à de faibles températures pour former des alkylthiolates ($R-S-Fe$) [6-9]. Cohen *et al.* [1] ont montré que l'adsorption des thiols est un processus assez complexe qui se déroule selon le mécanisme décrit en figure III -2.

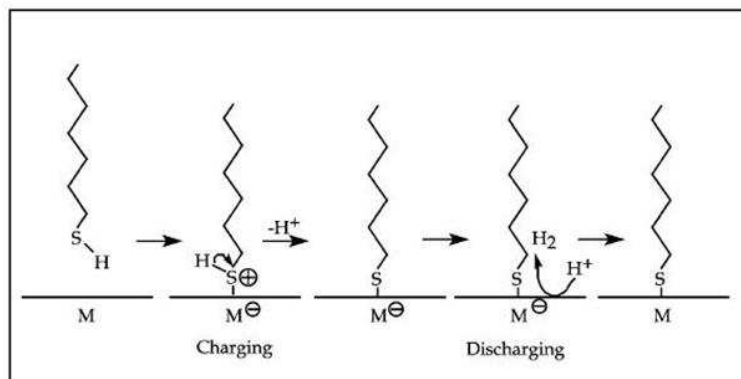


Figure III -2 : Mécanisme proposé pour l'adsorption des thiols sur différentes surfaces métalliques [1].

Le processus se traduit par la rupture de la liaison S–H. Ce fait conduit à une ionisation de la molécule de thiol qui vient alors se lier à la surface métallique de l'électrode qui est négativement chargée.

Il apparaît que la nature de la liaison formée entre le composé adsorbé et le substrat a une influence sur la structure des films de monocouches [8]. A des températures élevées, la liaison S–C dans les alkylthiolates se rompt en libérant des atomes de soufre sur la surface. Cette décomposition thermique entraîne la formation de produits gazeux et d'alkyles adsorbés sur la surface métallique [7,10]. Lara *et al.* [11] ont montré que le diméthyle disulfure se décompose thermiquement sur le fer métallique pour former des films de sulfure de fer.

En outre, les auteurs ont étudié l'effet de la couche d'oxyde de différentes surfaces métalliques sur l'adsorption de ces produits. Ils ont constaté qu'une couche mince d'oxyde est suffisante pour oxyder les thiols en sulfonates [12,13]. Différents composés tels que les sulfinates et les sulfonates ont été observés sur l'oxyde d'aluminium [14] et sur l'oxyde de titane [15]. La cinétique d'adsorption des thiols sur les oxydes est complètement différente de celle obtenue sur les métaux nobles, en particulier l'or [13].

Le but de ce chapitre est d'étudier l'adsorption des alcanethiols sur différentes surfaces intéressantes du point de vue tribologique. Plus précisément, nous nous proposons d'étudier l'adsorption de molécules de mercaptans sur l'or, l'acier et un film de carbone DLC.

Les résultats obtenus sur l'adsorption vont nous apporter des informations complémentaires qui nous permettent de comprendre par la suite les mécanismes tribochimiques des ces additifs durant la phase de lubrification limite

III.2. RAPPELS SUR L'ADSORPTION

L'adsorption consiste en la fixation d'espèces chimiques initialement libres sur une interface. Selon les grandeurs énergétiques des forces intermoléculaires, l'adsorption est classée en deux types :

- La physisorption concerne l'adsorption de molécules faiblement liées à la surface. Les molécules sont généralement liées par des forces du type Van der Waals (12-20 kJ/mole) et par des liaisons hydrogène (16-28 KJ/mole). Compte tenu de ces faibles énergies d'interaction, l'agitation thermique influence fortement ces liaisons. Par conséquence la physisorption sera grandement favorisée par une baisse de la température et défavorisée par une augmentation de cette dernière.
- La chimisorption concerne des molécules fortement liées. Les molécules sont liées par des liaisons covalentes ou ioniques avec des énergies comprises entre 40 et 720 KJ/mole. Ce processus est faiblement perturbé par l'agitation thermique.

La chimisorption de molécules se limite à la formation d'une monocouche car elle ne concerne que le couple molécule-substrat. Dans le cas de la physisorption, un phénomène de condensation c'est-à-dire un empilement de couches adsorbées les unes sur les autres, aura lieu à basse température. Il n'y a pas de limite précise entre chimisorption et physisorption. Il s'agit plutôt d'une façon de distinguer les molécules faiblement liées de molécules fortement liées.

Dans le chapitre I, nous avons vu que les molécules soufrées sont des molécules actives, qui libèrent des atomes de soufre ou des espèces soufrées (ions, radicaux) qui réagissent avec la surface métallique. Ces molécules se décomposent pour former un produit intermédiaire lié à la surface grâce à l'atome de soufre. Il s'agit d'une chimisorption car ces molécules sont fortement liées à la surface.

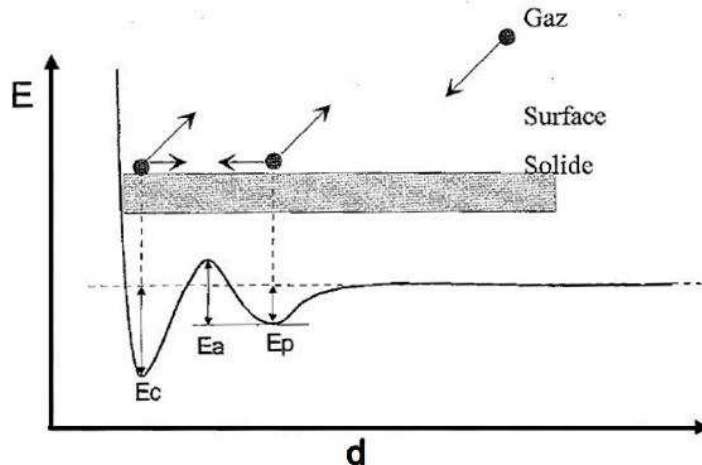


Figure III -3 : Diagramme de Leonard-Jones illustrant la chimisorption d'une molécule avec un état précurseur. E_p est l'énergie de liaison de la molécule avec la surface dans l'état physisorbé, E_a est l'énergie intermédiaire qui permet de passer d'un état faiblement lié dans un état fortement lié (chimisorbé) avec une énergie de liaison E_c .

En considérant le diagramme de Leonard-Jones (voir figure III -3), une molécule adsorbée sur la surface se stabilise à une distance d de la surface qui correspond au minimum énergétique entre la répulsion des cortèges électroniques et les forces d'attraction de la molécule par la surface. La molécule est alors dans un état appelé « précurseur », qui peut être un état physisorbé ou faiblement lié au substrat. A partir de cet état, la molécule peut se désorber si le système fournit une énergie E_p ou alors passer dans un état beaucoup plus lié au substrat et plus stable avec une énergie minimale E_a . On distingue deux sortes d'adsorption :

- **L'adsorption directe**, dans laquelle une molécule frappe la surface et est alors soit réfléchi, soit adsorbée directement en sa position définitive.
- **L'adsorption avec état précurseur** qui est une adsorption en deux temps.

Il est également possible de distinguer l'adsorption non dissociative ou moléculaire, lorsque les molécules restent intactes au cours de l'adsorption et l'adsorption dissociative où il y a une rupture de la molécule au moment de l'adsorption.

III.3. DEMARCHE EXPERIMENTALE

Avant d'étudier le comportement des alcanethiols dans la lubrification, nous nous proposons de définir avec précision la réactivité de ces molécules vis-à-vis d'une surface solide. Nous nous intéressons plus spécifiquement aux matériaux utilisés dans plusieurs applications industrielles comme les outils d'usinage, moteurs de voiture, etc... Pour cela, nous avons choisi différents substrats afin de les comparer avec l'acier :

- Une couche carbone du type ta-C non hydrogéné (Diamant Like Carbon) a été choisie comme matériau inerte. Elle sera noté DLC par la suite.
- L'or (Au) a été sélectionné car ce métal noble ne s'oxyde pas ou très peu en présence d'oxygène. En plus, il est connu que les mercaptans réagissent rapidement sur ce métal pour former des monocouches bien organisées [16].

L'étude portera sur l'acier oxydé (fer oxydé) et sur un acier décapé (fer métallique). Le fer métallique est créé par abrasion ionique d'une surface d'acier oxydé. La spectroscopie Auger

(AES) a été utilisée pour vérifier la disparition de la couche d'oxyde en surface. La nature chimique de la couche d'oxyde a déjà été étudiée dans la littérature [17,18]. L'acier 100C6 est principalement composé du fer, chrome et carbone. Un échantillon d'acier mis à l'air présente trois couches différentes : une couche de contamination généralement constituée de carbone (hydrocarbures) en extrême surface, une couche d'oxydes de fer en dessous, et le substrat d'acier qui est un mélange de fer, chrome et carbone. La figure III -4 présente deux spectres AES d'une surface (a) acier mis à l'air et (b) acier décapé. Sans abrasion, on observe une forte contribution en oxygène et carbone qui montre la présence de la couche d'oxyde et de la contamination. Après décapage par les ions argon, la contribution du carbone disparaît complètement et une nouvelle contribution de carbone apparaît vers des énergies plus élevées. Cette dernière possède une forme de pic différente de celui du carbone de contamination et est attribuée au carbure de fer et de chrome présents dans l'acier. Le pic d'oxygène O_{KLL} à 512 eV est attribuée à l'oxygène sous forme d'oxyde. Ce pic est intense avant abrasion et se réduit après un certain temps d'abrasion. La contribution du fer Fe_{LMM} augmente après abrasion jusqu'à l'apparition des trois pics intenses et caractéristiques du fer pur. Ces observations indiquent bien la disparition de la couche d'oxyde de la surface de l'acier après le décapage ionique.

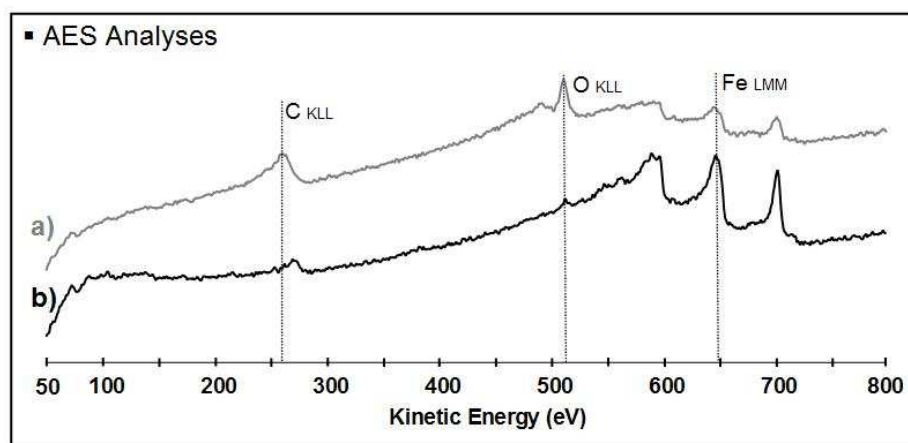


Figure III -4 : Spectres AES réalisé sur un plan (a) acier oxydé et (b) acier décapé ioniquement.

La procédure d'adsorption des alcanethiols consiste à mettre en contact le liquide contenant les molécules avec le substrat à la température ambiante et sous pression atmosphérique. Après un certain temps de contact (une heure d'environ), les échantillons (substrats encore mouillés d'une fine couche de produit) sont introduits dans la chambre d'analyse d'XPS. Une fois analysés, les échantillons sont rincés à l'heptane dans un bain à ultra-sons et sont de nouveau analysés en XPS. Le but de cette manipulation est de savoir si il existe une interaction ou une adsorption des ces molécules sur le substrat. De plus, cela permet d'avoir le spectre XPS du produit pur en excès sur la surface. Cette procédure est appliquée pour tous les substrats cités (DLC, Au, et acier oxydé) sauf sur l'acier décapé, bien entendu. Dans ce dernier cas, les produits sont introduits sous forme de vapeur (0.1 hPa) dans l'enceinte ultravide (UHV) suivi par des analyses XPS *in situ*.

III.4. RESULTATS D'ADSORPTION

III.4.1. Adsorption sur le DLC

En utilisant la procédure expérimentale décrite précédemment, nous avons étudié l'adsorption de l'hexanethiol ($CH_3(CH_2)_5-SH$) sur un substrat recouvert de DLC. Le tableau III -1 et la figure III -5 montrent les résultats XPS de l'adsorption de l'hexanethiol sur le DLC avant et

après 30 min de rinçage avec l'heptane. Les analyses XPS mettent en évidence la présence des éléments de la molécule d'hexanethiol ainsi que du substrat, en particulier le soufre et le carbone. Le carbone C1s à 284.8 eV est attribué aux liaisons C–C et C–H (DLC, chaîne d'alkyle et contamination). Le pic d'oxygène O1s se décompose en deux contributions : une principale à 532.2 eV est attribuée à l'oxygène ponté à l'hydrogène de la liaison (O–H). La deuxième composante (pic O1s à 533.4 eV) apparaît juste après le rinçage, correspond à la contamination.

		C₆H₁₃SH/DLC		Substrat DLC	
		BE (eV)	At. (%)	BE (eV)	At. (%)
S2p_{3/2}	Avant rinçage	163	9	---	---
	Après rinçage	---	0	---	---
C1s	Avant rinçage	284.8	87	284.8	93
	Après rinçage	284.8	91		
O1s	Avant rinçage	532.2	4	532.3	7
	Après rinçage	532.1	6		
		533.4	3		

Tableau III -1 : Quantifications XPS obtenues pour le DLC vierge et pour l'adsorption de l'hexanethiol sur DLC avant et après 30 min de rinçage avec l'heptane.

Le soufre est l'élément caractéristique de la molécule d'hexanethiol. Il a été démontré que l'interaction des mercaptans avec la surface se fait grâce à l'atome de soufre. Le pic S2p_{3/2} de soufre à 163 eV correspond à l'atome de soufre dans la molécule (C–S–H). Ce pic disparaît après le rinçage par l'heptane indiquant clairement que l'hexanethiol ne réagit pas sur un matériau inerte comme le DLC (voir figure III -5).

En conclusion, cette étude sur le DLC nous a permis d'identifier clairement la position du pic S2p_{3/2} dans la molécule d'hexanethiol.

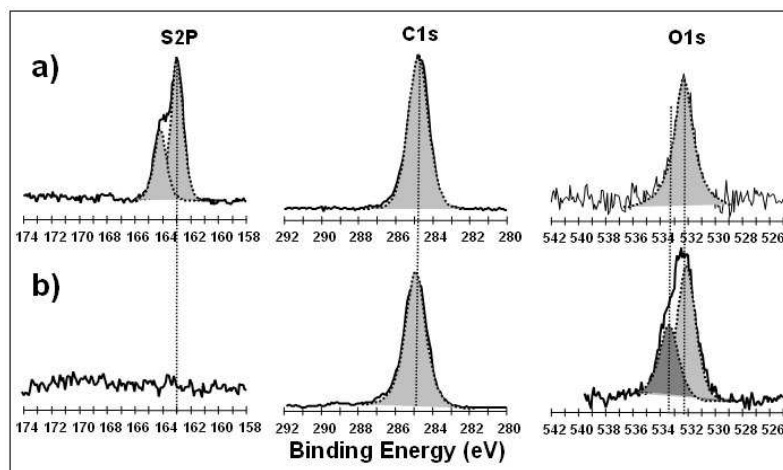


Figure III -5 : Spectre XPS de l'hexanethiol déposé sur le substrat de DLC (a) avant et (b) après 30 min de rinçage avec l'heptane.

III.4.2. Adsorption sur l'or

Nous avons étudié l'adsorption de l'hexanethiol sur un substrat recouvert d'or. En fait, il s'agit d'un plan en acier 100C6 recouvert d'un dépôt d'or obtenu par pulvérisation cathodique. Le tableau III -2 et la figure III -6 présentent les résultats XPS de l'hexanethiol déposé sur l'or avant et après rinçage par l'heptane dans un bain à ultra-sons.

		C₆H₁₃SH/Au		Substrat d'or	
		BE (eV)	At. (%)	BE (eV)	At. (%)
S2p_{3/2}	Avant rinçage	161.9	4	---	---
	Après rinçage	163.7	1		
C1s	Avant rinçage	161.9	4	284.8	49
	Après rinçage	163.9	1		
Au4f_{7/2}	Avant rinçage	284.8	40	84	51
	Après rinçage	284.8	38		
	Avant rinçage	83.8	52		
	Après rinçage	85.1	3		
	Avant rinçage	83.9	55		
	Après rinçage	85.4	2		

Tableau III -2 : Quantifications XPS obtenues pour le substrat d'or et pour l'adsorption de l'hexanethiol sur l'or avant et après 30 min de rinçage avec l'heptane.

L'analyse XPS montre la présence de soufre, carbone et d'or sur la surface avant et après rinçage par l'heptane. Le soufre est l'élément le plus significatif qui prouve que la molécule est bien adsorbée sur le substrat d'or. Le pic de soufre S2p_{3/2} a deux composantes : une principale à 161.9 eV et une autre contribution vers des énergies plus élevées (S2p_{3/2} à 163.5±0.2 eV). Le pic principal à 161.9 eV est décalé de 1 eV vers des énergies plus basses par comparaison au pic S2p_{3/2} dans la molécule d'hexanethiol (S2p_{3/2} à 163 eV). Ce décalage en énergie de liaison ainsi que la présence du pic principal du soufre S2p_{3/2} avant et après rinçage, indiquent clairement que l'hexanethiol s'adsorbe sur l'or sous la forme de thiolate. La contribution S2p_{3/2} à 163.7 eV est attribuée aux atomes de soufre faiblement liés à l'or. Elle peut aussi être attribuée aux dégâts d'irradiation par le faisceau de rayons X dans la structure de la monocouche [19] ou à des espèces soufrées non-pontées [20]. L'or Au 4f_{5/2} possède également deux contributions avant et après rinçage, une principale à 83.8 eV, correspond à l'or pur et une autre contribution à une énergie plus élevée (Au 4f_{5/2} à 85.2 eV), qui est attribuée à l'or ponté à un atome de soufre. Du point de vue quantitatif, on voit qu'il y a 4% de soufre ponté à l'or et 3% de l'or ponté au soufre, ce qui confirme la formation de la liaison Au-S. Le carbone C1s à 284.8 eV est attribué au carbone dans la chaîne d'alkyle et à la contamination. La position de différents pics est corrélée avec d'autres résultats trouvés dans la littérature [21].

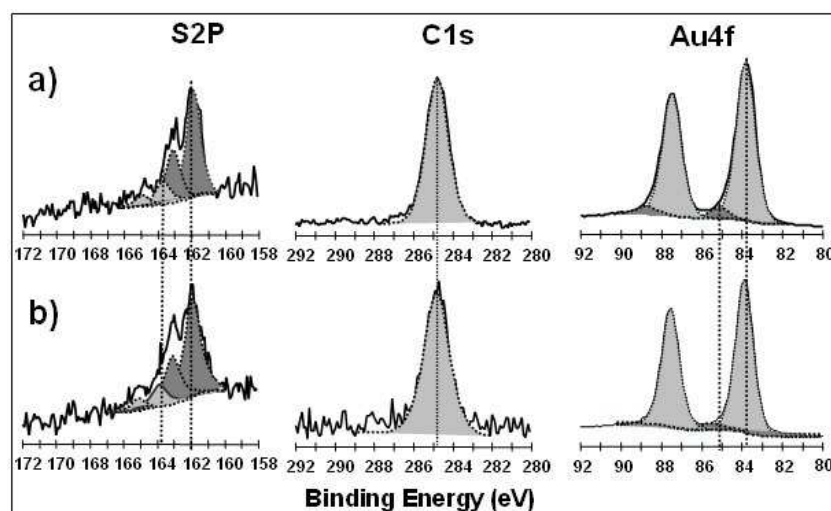


Figure III -6: (a) Spectre XPS de l'hexanethiol déposé sur un substrat recouvert d'or (b) Spectre XPS après rinçage avec l'heptane de l'hexanethiol déposé sur un substrat recouvert d'or.

D'après ces résultats d'XPS, nous avons observé que l'hexanethiol réagit à la température ambiante pour former un film de thiolate sur l'or.

III.4.3. Adsorption sur l'acier oxydé

Nous avons étudié avec la même procédure l'adsorption de l'hexanethiol sur l'acier. Le tableau III -3 résume les résultats XPS de l'hexanethiol déposé sur acier avant et après rinçage avec l'heptane. L'étude du pic $S2p_{3/2}$ du soufre permet la distinction entre deux environnements chimiques différents. La figure III -7 montre l'exploitation du pic $S2p_{3/2}$ du soufre et $C1s$ du carbone. La contribution à 163 eV qui disparaît après rinçage est attribuée à la molécule d'hexanethiol non adsorbée sur l'acier ($R-S-H$). La deuxième composante du soufre vers une énergie plus élevée ($168.2 \pm 0.2 eV$) est présente avant et après rinçage ; elle est attribuée à l'atome de soufre ponté à un atome d'oxygène ($R-S-O$). D'après la littérature [12,13], cette contribution correspond à un atome de soufre dans une forme de sulfonate ($R-SO_3^-$). Cette contribution n'est pas présente sur les autres substrats (DLC et l'or). Ce résultat indique que la molécule d'hexanethiol s'oxyde en présence de l'oxyde de fer pour former un sulfonate. Le carbone (pic $C1s$ à 284.8 eV) correspond aux liaisons C-C et C-H présentes dans la molécule et dans la contamination. L'oxygène possède deux contributions avant et après rinçage par l'heptane. Elles sont localisées à 530 eV (oxyde de fer : Fe_xO_y) et à 532 eV ($O-S$ et H_2O). Le fer (pic à $711 \pm 0.2 eV$) correspond au fer oxydé.

C₆H₁₃SH/Acier		BE (eV)	At. (%)
S2p_{3/2}	Avant rinçage	163	6
		168.2	2
	Après rinçage	---	0
		168.4	2
C1s	Avant rinçage	284.8	71
	Après rinçage	284.8	74
O1s	Avant rinçage	530	3
		532	17
	Après rinçage	530.3	6
		532	17
Fe2P_{3/2}	Avant rinçage	710.8	1
	Après rinçage	711.2	2

Tableau III -3 : Tableau de données expérimentales et de quantifications obtenues sur l'hexanethiol posé sur l'acier avant et après rinçage avec l'heptane.

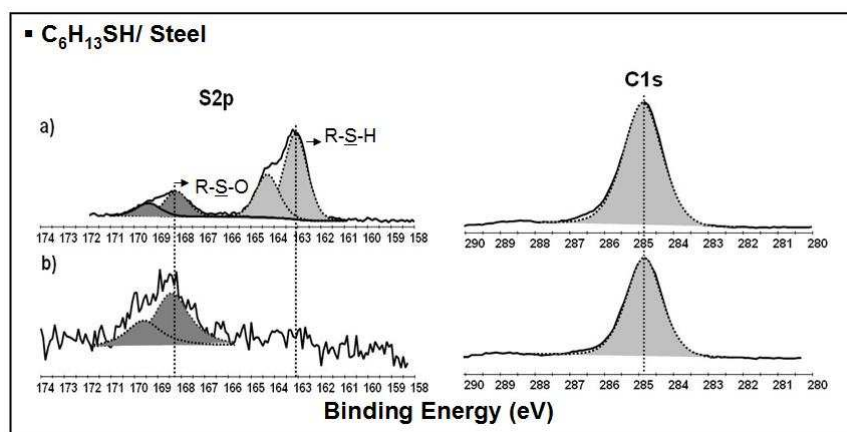


Figure III -7: Spectre XPS de l'hexanethiol déposé sur l'acier (a) avant et (b) après rinçage avec l'heptane.

D'autres alcanethiols (butanethiol et dodécylmercaptan) ont été étudiés avec la même procédure sur acier à température ambiante et à 200°C. Les résultats montrent des comportements similaires à ceux de l'hexanethiol comme le montre le tableau III -4. La partie grisée dans le tableau correspond à l'espèce soufrée présente sur la surface. L'existence de ces deux pics de soufre à température ambiante et à 200°C, montre que la molécule d'hexanethiol ne se décompose pas sur l'acier, même à 200°C pour former du thiolate. Le pic à 163±0.1 eV correspond à la molécule soufrée non adsorbée sur l'acier tandis que le pic à 168.2±0.2 eV est lié à la forme sulfonate.

N-alcanethiols/ Acier		S2p3/2 (eV)		C1s (eV)		O1s (eV)		Fe2p3/2 (eV)	
Butanethiol C ₄ H ₉ SH	T amb	163	2%	284.8	37%	530.1	9%	707.1	1%
		168.1	2%	286.5	8%	532	30%	710.8	3%
T 200°C		284.8	32%	530	13%	707.1	1%		
		286.5	7%	532	31%	710.8	6%		
Hexanethiol C ₆ H ₁₃ SH	T amb	163	6%	284.8	71%	530	3%	710.7	1%
		168.1	2%			531.9	17%		
T 200°C		163.1	5%	284.8	70%	530	6%	710.5	3%
		168.3	1%			532	15%		
Dodécylmercaptan C ₁₂ H ₂₇ SH	T amb	163.1	2%	284.8	36%	530.1	15%	707.2	1%
		168.2	2%	286.5	4%	531.7	21%	710.8	8%
T 200°C		284.8	36%	530.1	15%	707	1%		
		286.5	5%	531.7	20%	710.5	6%		
	288.6	6%	532.8	7%					

Tableau III -4 : Quantifications XPS obtenues pour le butanethiol, l'hexanethiol et le dodécylmercaptan déposés sur l'acier à la température ambiante et à 200°C.

En conclusion, nous constatons que les alcanethiols ne s'adsorbent pas sous forme thiolate sur l'acier oxydé, même à des températures élevées. Par contre, ces composés réagissent avec l'oxyde de fer pour former une espèce de sulfonate en extrême surface. Ceci n'implique pas la décomposition de la molécule mais une adsorption légère de la forme sulfonate. Il n'y a pas de liaison directe entre le soufre et le fer dans ce cas.

III.4.4. Adsorption sur l'acier décapé

La molécule d'hexanethiol est alors introduite sous forme de vapeur (0.1 hPa) sur l'acier décapé dans l'enceinte ultravide. Le tableau III -5 présente les résultats XPS obtenus sur l'acier décapé. Le carbone possède deux contributions : une contribution principale à 284.8 eV attribuée à la chaîne d'alkyle dans la molécule (C-C, C-H) et une autre contribution à 282.9±0.1 eV attribuée au carbone lié au fer sous forme de carbure (C-Fe) dans le substrat d'acier. L'oxygène à 531 eV est attribué à l'oxygène incorporé dans l'acier. Le fer Fe2p_{3/2} à 706.8±0.2 eV correspond au fer métallique pur. Un point remarquable dans cette étude est l'absence de soufre en surface ce qui indique que la molécule ne s'adsorbe pas sur l'acier décapé à la température ambiante. Ces observations ne sont pas en accord avec d'autres résultats trouvés dans la littérature où les auteurs montrent la décomposition des alcanethiols sur le fer métallique. Ce fait peut être lié à la présence d'oxygène dans l'acier ou à la contamination par l'argon en surface ou encore aux conditions de travail en comparaison avec celles dans la littérature. Un éclaircissement sur ce fait sera présenté ultérieurement dans le chapitre VI.

C6H13SH/Acier décapé		BE (eV)	At. (%)
S2p _{3/2}	Avant abrasion	---	0
	Après abrasion	---	0
C1s	Avant abrasion	282.8	11
		284.8	19
	Après abrasion	282.9	12
		---	0
O1s	Avant abrasion	531	13
	Après abrasion	531	8
Fe2p _{3/2}	Avant abrasion	706.6	57
	Après abrasion	706.8	80

Tableau III -5 : Quantifications XPS obtenues sur l'hexanethiol introduit à l'état gazeux sur l'acier décapé avant et après abrasion ionique.

Le tableau III -6 résume les résultats d'adsorption sur les différents substrats.

Adsorptions	DLC	Or	Acier	Acier décapé
Alcanethiols	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pas d'adsorption 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Formation de thiolate d'or (Au-S-R) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pas d'adsorption sous forme thiolate de fer. ▪ Réaction d'oxydo-réduction : formation de sulfonâtes R-SO₃²⁻. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pas d'adsorption sous forme thiolate de fer. ▪ Le fer métallique obtenu par abrasion ionique ne correspond pas véritablement au fer métallique obtenu par frottement.

Tableau III -6 : Résumé de l'étude d'adsorption des alcanethiols sur les différents substrats.

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \cong \frac{(I - A)}{2}$$

μ : potentiel chimique

χ : électronégativité

η : dureté chimique

E : énergie électronique du système chimique

N : nombre d'électrons

I : potentiel d'ionisation

A : Affinité électronique

Le potentiel chimique μ ou respectivement l'électronégativité χ d'un système chimique représentent la tendance des électrons à s'échapper du système considéré. La dureté chimique η d'une espèce n'est que la dérivée seconde du potentiel chimique et 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.

Cette notion de la dureté chimique a été aussi interprétée par la théorie des orbitales moléculaires. Cette théorie (MO) est très utilisée actuellement par les chimistes pour expliquer les structures, les liaisons, la réactivité chimique et les détails des mécanismes 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 (voir figure III -9).

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.

D'après le théorème de Koopman, le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont défini à partir de l'énergie de ces deux orbitales frontières (HOMO et LUMO) :

$$I = -E_{\text{HOMO}}$$

$$A = -E_{\text{LUMO}}$$

La représentation schématique du diagramme moléculaire d'une espèce (figure III -9) permet donc directement une lecture de son électronégativité χ et de sa dureté η .

$\chi = (I + A)/2$ correspond à la position moyenne de l'orbitale moléculaire.

$\eta = (I - A)/2$ correspond à la moitié du gap HOMO / LUMO

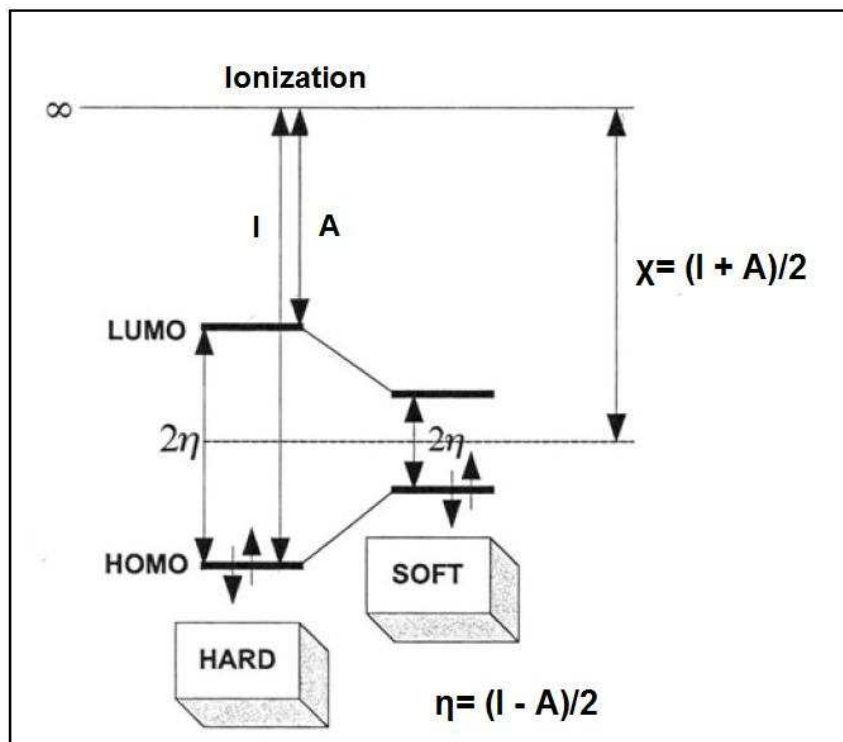
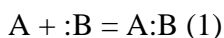


Figure III -9: Schéma représentant la relation entre la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie des orbitales moléculaires (MO) [25].

D'après le digramme, on peut distinguer une molécule dure d'une molle. Quand le gap HOMO / LUMO est grand, soit lorsque la dureté chimique est importante, la molécule est « dure » et 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 :



Le nombre d'électrons transféré peut être estimé en première approximation [23] :

$$\Delta N \approx \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

Pour une interaction acide mou / base molle, $\Delta\chi$ est raisonnable et $\Sigma\eta$ est faible : 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.

En résumé, les espèces doivent donc posséder des duretés relativement voisines pour réagir et donner des composés stables. Pour cela, les combinaisons dur-dur et mou-mou seront préférables aux combinaisons dur-mou car elles sont plus stables.

III.5.2. Application du HSAB sur l'adsorption des thiols sur différents substrats

L'adsorption est simplement une interaction entre deux espèces. Donc, la théorie de la dureté chimique peut être appliquée à ce processus chimique pour expliquer les réactions possibles entre les alcanethiols et les différents substrats étudiés. Le concept est assez général et peut s'appliquer à toutes sortes de milieux : solides, liquides et gaz. Le principe de HSAB sépare les espèces en fonction de l'importance relative de la composante ionique et covalente. Il distingue deux sortes de bases: les bases dures qui renferment des atomes petits et faiblement polarisables, ayant des orbitales pleines de haute énergie et les bases molles qui contiennent des atomes polarisables de faible électronégativité. La distinction entre les acides durs et mous est fondée sur des critères similaires. Les réactions entre les bases et les acides durs, ou entre les bases et les acides mous sont faciles et contrôlées par une cinétique rapide. Les autres réactions obéissent à une cinétique plus lente. Connaissant le caractère des espèces en présence, ce concept permet de prévoir la nature des interactions entre les molécules et les surfaces.

Dans notre étude, Il est important de noter que les alcanethiols sont considérés comme des bases molles qui préfèrent réagir avec les acides mous.

▪ Cas de l'acier

D'après le concept de la dureté chimique, la nature chimique des surfaces a un rôle important dans la compréhension du processus d'adsorption selon la théorie HSAB. Prenons le cas de l'acier qui nous intéresse dans cette étude. Comme déjà vu dans le paragraphe III -3, l'acier est constitué d'un substrat d'alliage métallique contenant principalement du fer métallique recouvert d'une couche d'oxyde de fer. Cette dernière est principalement composée d'hématite (Fe_2O_3) et d'une faible quantité de magnétite (Fe_3O_4) [26].

D'après le tableau de Pearson, le fer oxydé Fe (III) est classé comme acide dur qui préfère réagir avec une base dure tandis que les thiols (R-SH) sont considérés comme des bases molles ce qui implique qu'il y ait peu ou pas interaction entre les thiols et le fer oxydé. Ce fait permet d'expliquer les résultats obtenus pour les alcanethiols et l'acier oxydé. Il n'y a pas d'interaction entre le soufre et le fer (III). Par contre, on note la formation de sulfonate par une réaction d'oxydo-réduction.



Après l'abrasion ionique, le substrat de fer métallique (Fe (0)) apparaît après la disparition de la couche d'oxyde de fer. Ce substrat est classé par Pearson selon un acide mou qui préfère réagir avec les bases molles, ce qui résulte en une interaction entre le fer métallique et les thiols selon cette équation :



Ces observations ne sont pas en accord avec les résultats obtenus sur l'adsorption des alcanethiols sur l'acier décapé. Ce fait montre que l'acier décapé ne correspond pas exactement au fer métallique. Boem [27] montre qu'une surface fraîche formée par frottement est légèrement plus 'propre' chimiquement qu'une surface obtenue par décapage ionique.

▪ **Cas de l'or**

L'or métallique Au (0) est considéré comme un acide mou et les alcanethiols (R-SH) étant des bases molles. La théorie de HSAB prévoit l'adsorption des alcanethiols sur l'or pour former de thiolate selon la réaction suivante :



Le modèle HSAB constitue un outil améliorant la compréhension de l'adsorption des composés sur les différents substrats.

III.6. CONCLUSION

Cette étude nous a permis d'éclaircir la réactivité des alcanethiols sur une surface d'acier afin de mieux comprendre la tribochimie de ces composés. L'adsorption des thiols sur différentes surfaces métalliques et non métallique a été étudiée par la spectroscopie XPS.

Sur un substrat d'or, ces composés forment un film de thiolate (Au-S-R). Ils se chimisorbent sur la surface métallique par l'atome de soufre après la coupure de la liaison S-H.

Sur un substrat d'acier, les alcanethiols ne réagissent pas à cause de la présence de la couche d'oxyde de fer en extrême surface. Ces composés ne s'adsorbent pas comme thiolate sur l'oxyde de fer pour former un film de thiolate. Par contre, une réaction oxydo-réduction conduit à la formation de sulfonate (RSO₃⁻). Ce dernier est détectée uniquement sur la couche d'oxyde de fer ce qui résulte que ces composés s'oxydent uniquement par l'oxyde de fer et que l'oxygène dans l'atmosphère n'intervient pas dans ce processus.

En plus, il a été observé que l'acier décapé par les ions d'argon ne réagit pas véritablement comme le fer métallique, vraisemblablement à cause de l'implantation des ions argons. Nous verrons plus tard que la réaction est différente sur une surface fraîche obtenue par frottement.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-M. Cohen-Atiya, D. Mandler, Studying thiol adsorption on Au, Ag, and Hg surfaces by potentiometric measurements, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 550-551, 267
- [2]-A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical Chemistry of surfaces*, Sixth edition, John Wiley, New York, 1997.
- [3]-A. Tlili, A. Abdelghani, K. Aguir, M. Gillet, N. Jafferezic-Renault, Adsorption characteristics of self-Assembled thiol and dithiol layer on gold, *Materials science and Engineering*, (2006), article in press.
- [4]-M. Volmer-Uebing, M. stratmann, A surface analytical and an electrochemical study of iron surfaces modified by thiols, *applied surface science*, 1992, 55, 19-35.
- [5]-W. Azzam, A. Bashir, A. Terfort, T. Strunskus, C. Woll, Combined STM and FTIR Characterization of Terphenylalkanethiol Monolayers on Au (111): Effet of alkyl Chain Length and Deposition Temperature *Langmuir* 2006, 22, 3647
- [6]-J.A. Syed, S.A. Sardar, S. Yagi, K. Tanaka, Sulfur edge XANES and XPS spectroscopy of ethanethiol adsorbed on nickel, *Surface science* 2004, 556-568, 597-602
- [7]-S.A. Sardar, J.A. Syed, E.I. kenaga, S. Yagi, T. Sekitani, S. Wada, M. Taniguchi, K. Tanaka, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2003, 199, 240-243.
- [8]-B. Parker, Orientation and chemistry of alkyl thiolates on the Ni (100) surface, *Surface Science*, 1993, 292, 223-234.
- [9]-C. Kodama, T. Hayashi, H. Nozoye, Decomposition of alcanethiols adsorbed on Au (111) at low temperature, *Applied Surface Science*, 2001, 169-170, 264-267
- [10]-M.R. Albert, J.P. Lu, Bernasek L., S.L. Bernasek, S.D. Cameron, J.L. Gland, The mechanism of the decomposition of methanethiol on Fe (100), *Surface Science*, 1988, 206, 348
- [11]-J. Lara, T. Blunt, P. Kotvis, A. Riga and W.T. Tysoe, Surface chemistry and extreme-pressure lubricant properties of methyl dimethyl disulfide, *J. Phys. Chem., B*. 1998, 102, 1073-1079.
- [12]-M. Volmer, M. Stratmann, H. Viehhaus, Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols, *Surface and Interface Analysis*, 1990, 16, 278-282
- [13]-C. Pirlot, J. Delhalle, J.J. Pireaux, Z. Mekhalif, Surface modification of polycrystalline iron surfaces by n-dodecanethiol: an XPS investigation, *Surface and Coatings Technology* 2001, 138, 166-172
- [14]-Z. Mekhalif, J. Delhalle, P. Lang, F. Garnier, J.J. Pireaux, Electropolymerization of bithiophene on aluminum surfaces modified by CH₃(CH₂)₉-SH and phi-(CH₂)_m-SH, m=0 to 3, *Journal Electrochemical Society* 1999, 146, 2913.
- [15]-Z. Mekhalif, J. Delhalle, P. Lang, Comparative study of the electrodeposition of polybithiophene films on titanium electrodes: bare and modified with aromatic and aliphatic thiols, *Synth. Metals*, 1998, 96, 16.
- [16]-F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, *progress in surface science*, 2000, 65, 151-256.
- [17]-M. Boehm, Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrification lors du laminage à froid, 1998, Ecole centrale de Lyon, Ecully, France.
- [18]-M. Boehm, C. Grossiord, T. Le-Mogne, J.M. Martin, Un tribomètre analytique sous ultra-vide et son application à la tribochimie de la laminage, *La Revue de la Métallurgie-CIT/science et Genie de matériaux.*, Février 2001.

- [19]-B. Jäger, H. Schürmann, H.J. Himmel, M. Neumann, M. Grunze, Ch. Wöll, X-ray and low energy electron induced damage in alkanethiolate monolayers on Au-substrates, *J. of research in physical chemistry and chemical physics*, 1997, 202, 263-272.
- [20]-D. G. Castner, K. Hinds and D.W. Grainger, X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur S2p study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions With Gold Surfaces, *Langmuir*, 1996, 12(21), 5083-5086.
- [21]-G. Dodero, L.D. Michieli, O. Cavalleri, R. Rolandi, L. Oliveri, A. Dacca, R. Parodi, L – Cysteine chemisorption on gold: an XPS and STM Study, *Colloids and surfaces, Physicochemical and engineering aspects*, 2000, 175, 121-128
- [22]-R.G. Pearson, Hard and Soft acid base, *Journal of American Chemical Society*, 1963, 85(22), 3533.
- [23]-R.G. Pearson, *Chemical hardness*, ed. WILEY-VCH, 1995.
- [24]-R. G. Parr, R.-A. Donnelly, M. Levy et W-E. Palke, Electronegativity: the densityfunctional viewpoint, *Journal of Chemical Physics*, 1978, 68, 8, 3801-3807.
- [25]-S. Lin, Y. Jin, C. Zhou et A. Erdemir, A quantum chemical approach to frictional interactions between solid oxides, *STLE*, 2003.
- [26]-C. Minfray, Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc, 2004, Ecole centrale de Lyon, France.
- [27]-M. Boem, Approche physico-chimique des additifs de lubrification lors du laminage à froid, 1998, Ecole centrale de Lyon, France.

Chapitre IV

Comportements Tribochimiques des Additifs Organo-Soufrés en Phase Liquide

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

IV.1. INTRODUCTION	77
IV.2. PROPRIETES ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT DES ALCANETHIOLS..	77
IV.2.1. MISE EN EVIDENCE DE L'EFFICACITE ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT	77
IV.2.2. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT ET EN USURE	77
IV.2.2.1. <i>Influence de la concentration massique en soufre</i>	77
IV.2.2.2. <i>Influence de la longueur de la chaîne d'alkyle</i>	78
IV.2.2.3. <i>Influence de la température</i>	82
IV.2.3. CARACTERISATION CHIMIQUE DES TRIBOFILMS GENERES PAR LES ALCANETHIOLS	83
IV.2.4. IDENTIFICATION DES SULFURES DANS LES TRIBOFILMS GENERES PAR LES ALCANETHIOLS.....	88
IV.2.5. MISE EN EVIDENCE DE L'ACTIVITE DE LA FONCTION THIOL.....	91
IV.2.6. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA FORMATION DES TRIBOFILMS	93
IV.3. PROPRIETES ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT DE SULFURES	94
IV.3.1. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT ET EN USURE	94
IV.3.2. CARACTERISATION CHIMIQUE DES TRIBOFILMS GENERES PAR LES SULFURES	98
IV.4. SYNTHESE ET CONCLUSION.....	102

IV.1. INTRODUCTION

D'après l'étude bibliographique, la présence des additifs soufrés améliore les performances tribologiques durant la lubrification liquide en régime limite. Il a été montré que la structure chimique de ces composés influe fortement sur les comportements tribologiques des lubrifiants.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les comportements tribologiques de nouvelles molécules soufrées (n-alcanethiols et polysulfures) en phase liquide (lors d'un test 4-billes modifié) et ainsi tenter de comprendre si ces additifs présents dans l'huile sont capables de participer à des réactions tribochimiques en réduisant le frottement et l'usure. Nous avons donc cherché les conditions et les paramètres expérimentaux compatibles avec cette étude, puis intégrer les résultats obtenus en phase liquide comme hypothèse pour comprendre les comportements de ces molécules en phase gazeuse.

IV.2. PROPRIETES ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT DES ALCANETHIOLS

IV.2.1. Mise en évidence de l'efficacité anti-usure et réductrice de frottement

La comparaison des tests en frottement et en usure va permettre de mettre en évidence l'efficacité anti-frottement et anti-usure des additifs. Le comportement en frottement est évalué à travers le coefficient de frottement enregistré ($\mu = F_t/F_n$) en fonction du temps durant le test de frottement. Le comportement en usure est mesuré par rapport à l'usure moyenne des trois plaquettes durant l'essai. Les essais de frottement ont été réalisés à la température ambiante sur un tribomètre 4-billes modifié selon la procédure détaillée au §II.2.1. Les différents n-alcanethiols testés sont dilués dans la base minérale afin d'avoir la même concentration massique en soufre.

IV.2.2. Comportement en frottement et en usure

IV.2.2.1. Influence de la concentration massique en soufre

Une étude préliminaire sur les comportements tribologiques de différents alcanethiols et en particulier sur l'hexanethiol ($C_6H_{13}-SH$) a permis de déterminer une concentration optimale de l'ordre de 1% en masse de soufre dans la base minérale. L'ajout de 1% environ en masse de soufre dans l'huile minérale réduit légèrement le frottement. Par contre, l'augmentation de la concentration massique en soufre d'hexanethiol (>1% wt. S) diminue significativement le frottement (voir figure IV -1). Cette forte chute du frottement est liée à l'augmentation de la concentration des molécules actives de soufre, ce qui conduit à une usure corrosive importante sur la surface. Cette usure, due à une attaque chimique, provoque une perte de matière sous l'action mécanique du frottement. Plus les surfaces sont usées, plus l'aire de contact est grande, ce qui implique une pression de contact plus faible et donc un coefficient de frottement plus faible. D'après la figure IV -2, nous constatons que la concentration optimale en soufre est de 1% environ en masse pour optimiser à la fois le coefficient de frottement et l'usure.

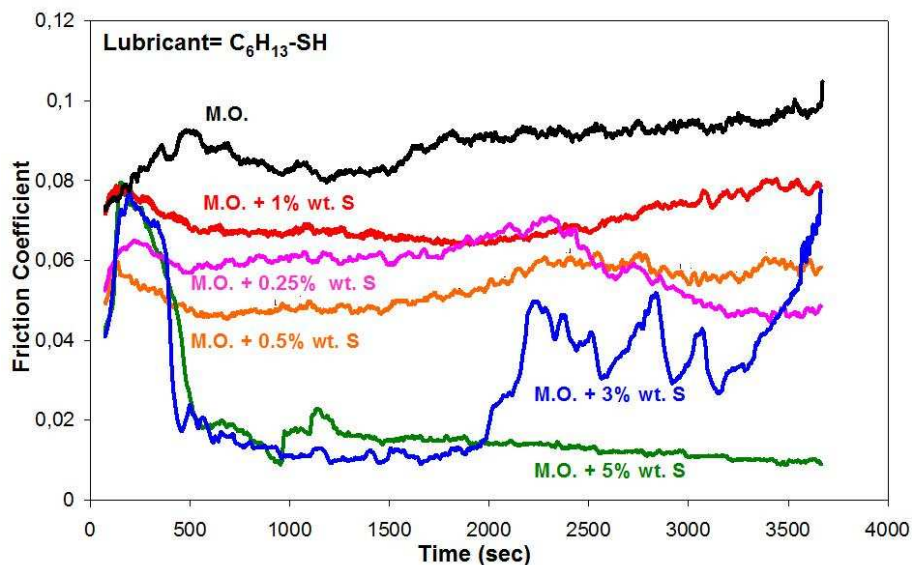


Figure IV -1 : Influence de la concentration massique en soufre de l'hexanethiol sur le frottement. Expériences menées sur le tribomètre 4-billes modifié durant 1heure, à T ambiante, vitesse à 0.6m/s, et pression de contact 1.5 GPa.

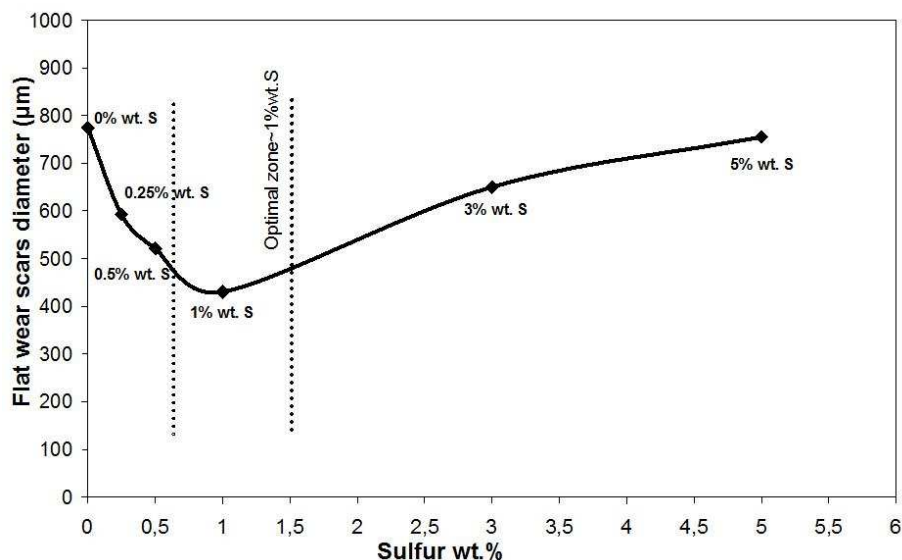


Figure IV -2 : Variation du diamètre d'usure en fonction de la concentration massique en soufre d'hexanethiol à la température ambiante lors d'un essai 4-billes modifié.

IV.2.2.2. Influence de la longueur de la chaîne d'alkyle

Nous avons ensuite étudié le comportement tribologique de plusieurs molécules d'alcanethiols possédant la même concentration massique en soufre (1% en masse) dans la base mais des chaînes alkyles de longueurs différentes. Les essais ont été effectués pendant 1h à la température ambiante sur le tribomètre 4-billes modifié. Les courbes de frottement dans la figure IV -3 présentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour la série des n-alcanethiols testés. Nous constatons que les n-alcanethiols ne réduisent que légèrement le frottement en comparaison à l'huile minérale seule.

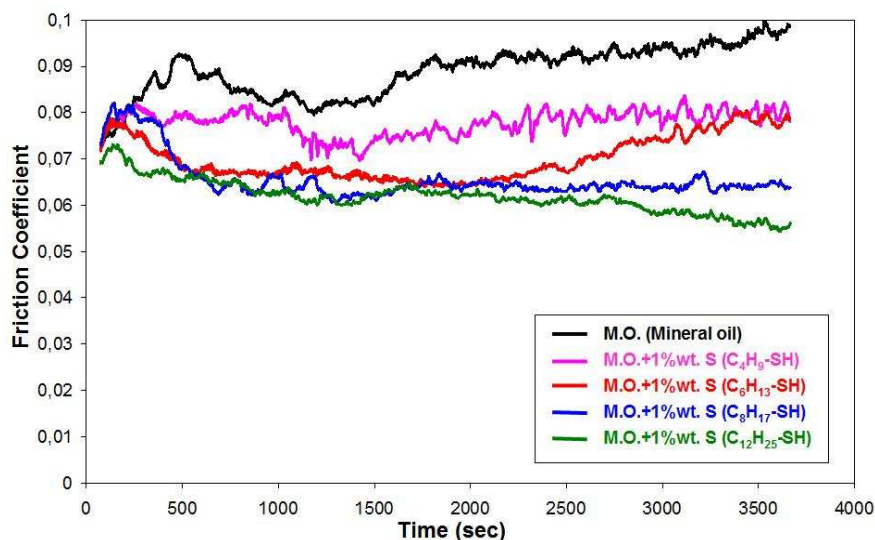


Figure IV -3 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps lors d'un essai 4-billes modifié pour une série des n-alcanethiols. Expériences durant 1 heure avec 1% en masse de soufre, à T ambiante, vitesse 0.6m/s, et pression de contact 1.5 GPa.

Du point de vue de l'usure, les n-alcanethiols présentent des propriétés anti-usure intéressantes (voir figure IV -4). Le diamètre de la trace d'usure observé est inférieur à celui observé pour l'huile minérale. La trace d'usure obtenue avec l'huile seule et les traces lubrifiées avec les mercaptans ont des aspects différents. Les traces avec additifs présentent moins de rayures qu'avec l'huile minérale seule. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée dans la molécule réduit l'usure et le nombre optimal d'atomes de carbone est 6. Au-delà de la molécule d'hexanethiol ($C_6H_{13}-SH$), les alcanethiols se comportent en usure d'une manière similaire. D'autres études ont également été faites sur une longueur de chaîne alkyle impaire ($C_5H_{11}-SH$ et $C_9H_{19}-SH$) et une chaîne alkyle très longue ($C_{18}H_{37}-SH$). Ces trois composés montrent un comportement similaire en frottement et en usure par comparaison avec l'hexanethiol (voir tableau IV -1). Ces résultats mettent en évidence une hypothèse basée sur l'adsorption des n-alcanethiols sur une surface métallique pour former des monocouches assemblées de thiolates de fer (SAMs-Self-Assembled Monolayers) qui la protègent contre l'usure [1].

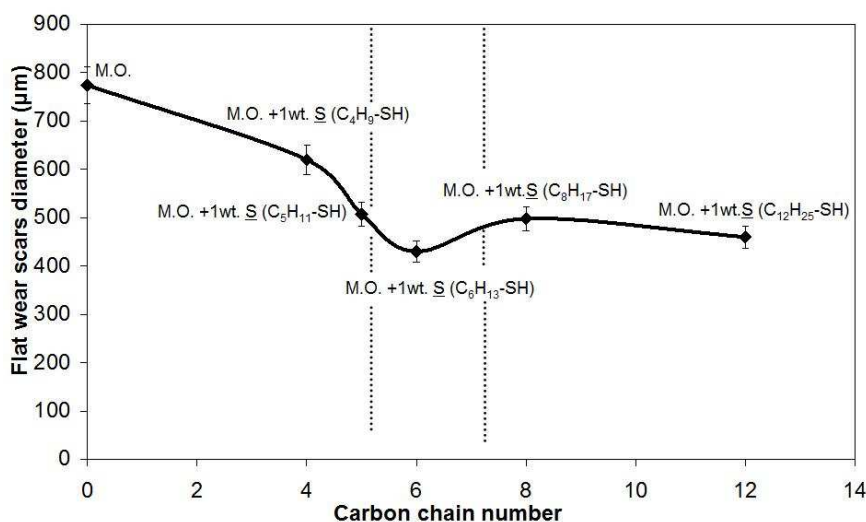


Figure IV -4 : Variation du diamètre d'usure en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle pour une série de n-alcanethiols lors d'un essai 4-billes modifié à température ambiante.

N-alkanethiols testés	Coefficient de frottement	Usure (μm)
1-Pentanethiol ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-SH}$)	0.078	510
1-Nonanethiol ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-SH}$)	0.066	500
1-Octadecanethiol ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-SH}$)	0.06	520

Tableau IV -1 : Comportements tribologiques de trois alcanethiols différents. Expériences menées durant 1 heure avec 1% en masse de soufre, à T ambiante, vitesse 0.6m/s, et pression de contact 1.5 GPa.

Pour aller plus loin dans l'étude, nous avons également étudié le soufre pur, à l'absence des chaînes carbonées. La figure IV -5 présente les comportements en frottement et en usure de trois lubrifiants différents. L'huile minérale comme référence, l'hexanethiol comme un composé soufré possédant une chaîne d'alkyle et le soufre pur. Nous observons que la présence de 1% en masse de soufre pur dans la base augmente fortement le frottement et l'usure par rapport à l'hexanethiol. De ce fait, nous constatons que la chaîne alkyle influe fortement sur le comportement tribologique des alcanethiols et que le soufre pur est très actif provoquant une usure très importante créant de nombreux débris et conduisant à un frottement élevé.

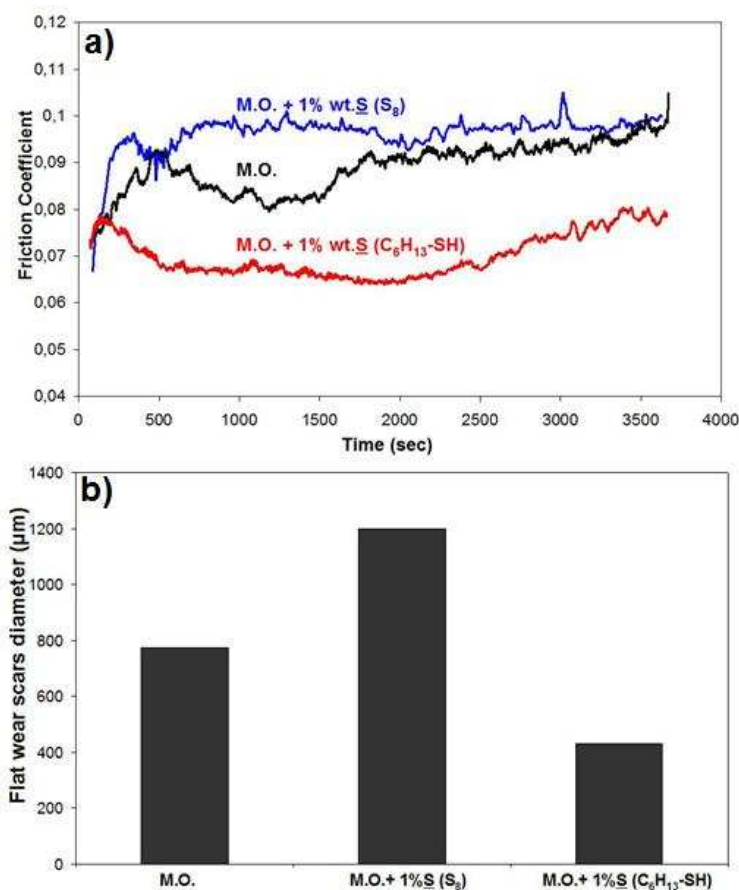


Figure IV -5 : (a) Comportement en frottement et (b) en usure pour l'huile minérale (M.O.), l'huile minérale + 1% en masse de soufre pur et l'huile minérale + 1% en masse de soufre d'hexanethiol. Essai à température ambiante de 1h sur le tribomètre 4-billes modifié.

A la vue de ces résultats, nous pouvons établir une relation directe entre la longueur de la chaîne alkyle et les comportements en usure ainsi qu'en frottement de ces différents additifs. Le coefficient de frottement semble d'autant plus faible que la longueur de chaîne alkyle est longue. Du point de vue microscopique, les traces d'usures lubrifiées avec les alcanethiols

n'ont pas le même aspect que celles lubrifiées avec l'huile minérale et le soufre pur et les tribofilms ne semblent pas complètement homogènes (voir tableau IV -2).

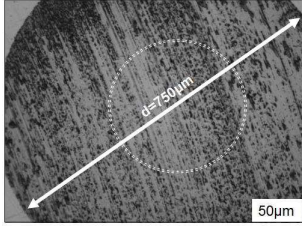
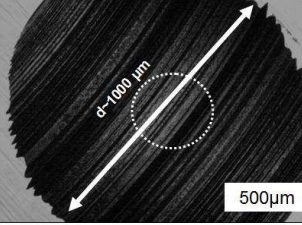
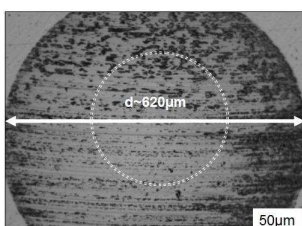
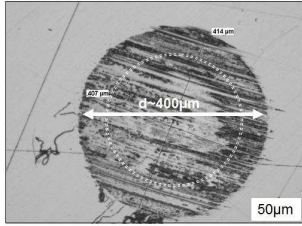
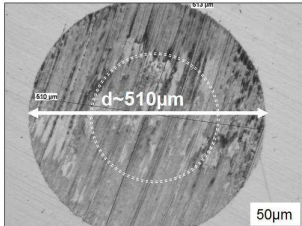
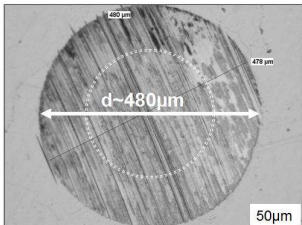
Essai 4-billes modifié à T ambiante		
Lubrifiant	Coefficient de frottement	Usure
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Huile minérale 	$0.08 < \mu < 0.1$	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Huile minérale + 1%wt. S 	$0.09 < \mu < 0.1$	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Huile minérale + 1%wt. S (C₄H₉-SH) 	$0.07 < \mu < 0.08$	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Huile minérale + 1%wt. S (C₆H₁₃-SH) 	$0.06 < \mu < 0.08$	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Huile minérale + 1%wt. S (C₈H₁₇-SH) 	$0.06 < \mu < 0.07$	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Huile minérale + 1%wt. S (C₁₂H₂₅-SH) 	$0.05 < \mu < 0.06$	

Tableau IV -2: Coefficient de frottement et photo optique des traces d'usure de la plaquette pour les différents mercaptans. Expériences durant une heure sur la 4-billes modifié avec 1% en masse de soufre, à T ambiante, vitesse 0.6m/s, et pression de contact 1.5 GPa.

IV.2.2.3. Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur les comportements en frottement et en usure des alcanethiols, nous avons réalisé des tests de frottement à des températures élevées sur le tribomètre 4-billes modifié. Les conditions des tests sont déjà reportées dans le §II.2.1. La figure IV -6 présente les comportements en frottement à $T = 100^{\circ}\text{C}$ et à $T \geq 200^{\circ}\text{C}$ de trois alcanethiols possédant une longueur de chaîne différente. A $T = 100^{\circ}\text{C}$, le frottement en présence des alcanethiols est inférieur à celui observé uniquement avec l'huile minérale tandis qu'à une température supérieure à 200°C , des phénomènes de grippage et parfois des soudures sont observés ce qui conduit à un coefficient de frottement très élevé et une usure très importante. Du point de vue de l'usure, cette dernière est significativement plus importante à 100°C qu'à température ambiante (voir figure IV -7). En résumé, nous constatons que les alcanethiols sont inefficaces en frottement et en usure à températures élevées. Le frottement plus faible à 100°C résulte de l'augmentation de la surface usée.

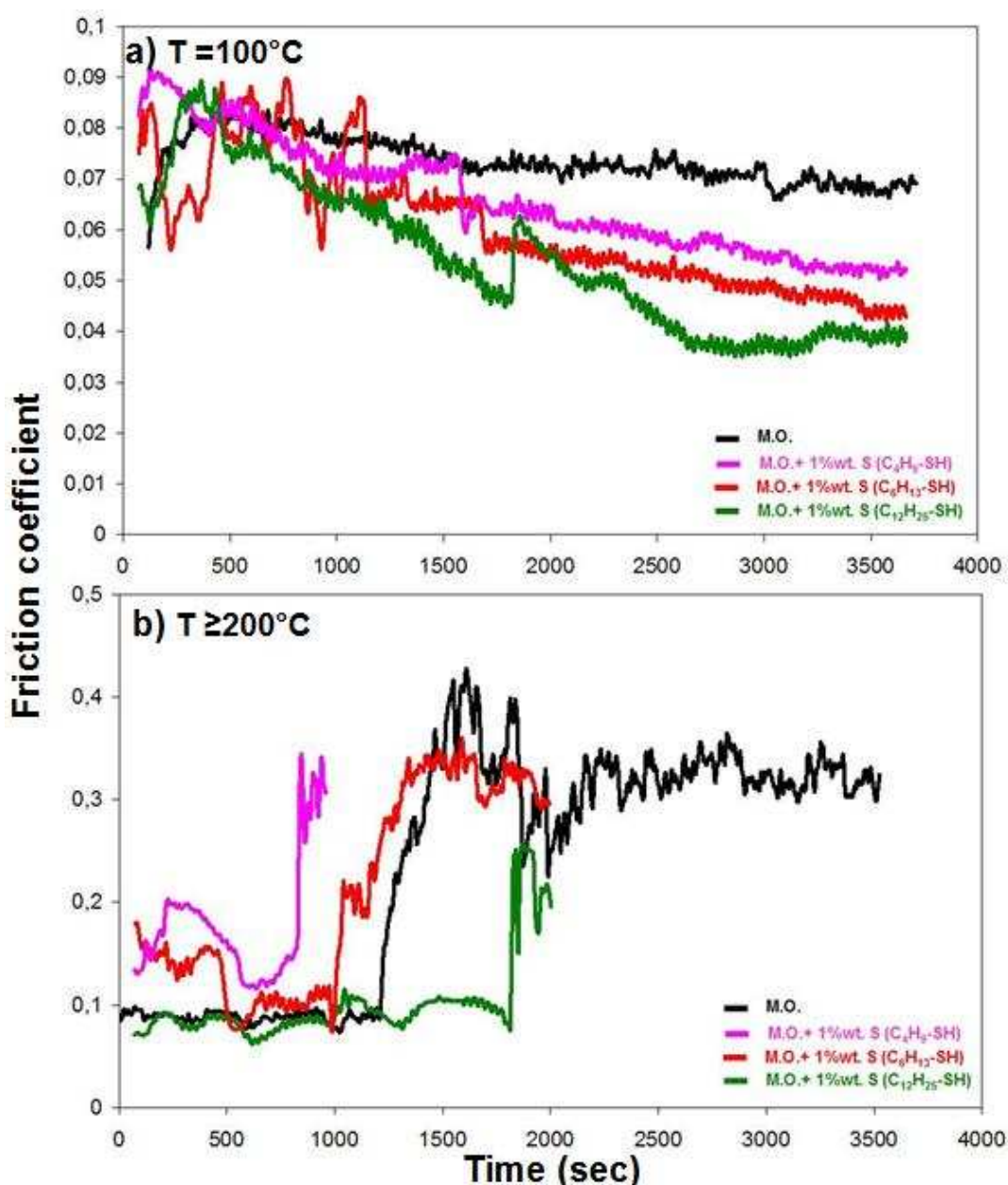


Figure IV -6 : Comportements en frottement des alcanethiols à (a) T 100°C et (b) T ≥200°C.

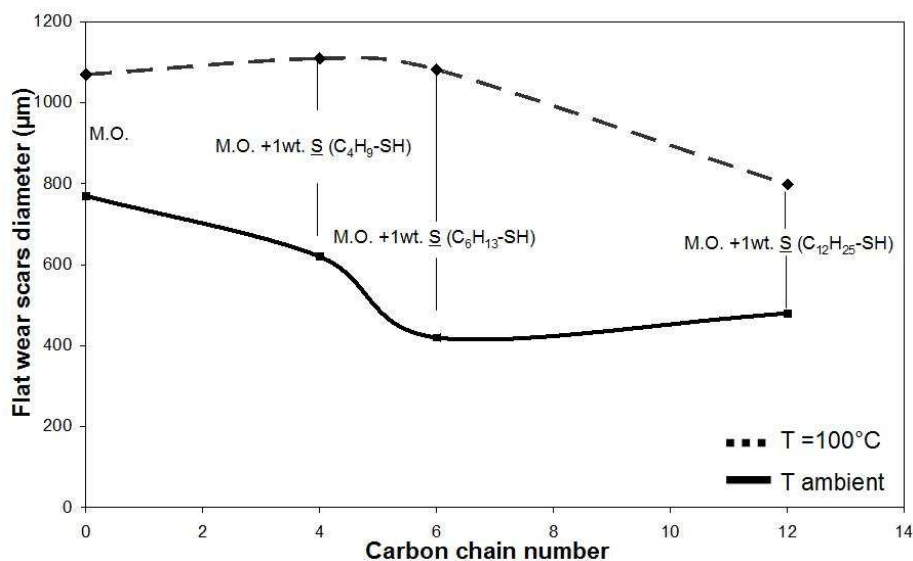


Figure IV -7 : Comparaison entre les comportements en usure des alcanethiols à T ambiante et T =100°C.

IV.2.3. Caractérisation chimique des tribofilms générés par les alcanethiols

Dans cette partie, nous avons appliqué une approche analytique (EDX, XPS) pour analyser les surfaces usées et non usées afin d'identifier la composition du tribofilm formé et de comprendre l'influence de la température sur l'action des alcanethiols.

Analyse EDX

D'après les résultats obtenus sur les comportements tribologiques des différents alcanethiols, nous avons observé que l'hexanethiol (C₆H₁₃SH) est le composé le plus efficace en réduction d'usure à température ambiante parmi tous les alcanethiols testés. Pour cette raison, nous avons focalisé notre étude sur l'analyse des tribofilms générés par l'hexanethiol. Nous avons réalisé des analyses EDX (1µm de zone latérale) dans et hors traces lubrifiées avec l'huile minérale et l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. La figure IV -8 présente les spectres EDX réalisés dans les traces d'usure lubrifiées avec l'huile minérale et l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. Nous remarquons la présence du soufre uniquement dans la trace d'usure lubrifiée avec 1% en masse de soufre d'hexanethiol. D'autres éléments (Fe, Cr, C, O) qui sont présents dans et hors traces d'usure constituent les principaux éléments de l'acier. Ces éléments étant présents partout sur l'échantillon, rendent difficile l'obtention d'information sur le tribofilm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature où le soufre est détecté uniquement dans les traces d'usures lubrifiées avec les composés organo-soufrés [2,3].

Avec l'EDX, nous avons distingué un tribofilm à base de soufre mais nous sommes incapables d'identifier la composition chimique du tribofilm et la nature du soufre présent. Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons utilisé la spectroscopie XPS qui permet de faire des analyses semi-quantitatives en extrême surface (profondeur ≤ 10nm).

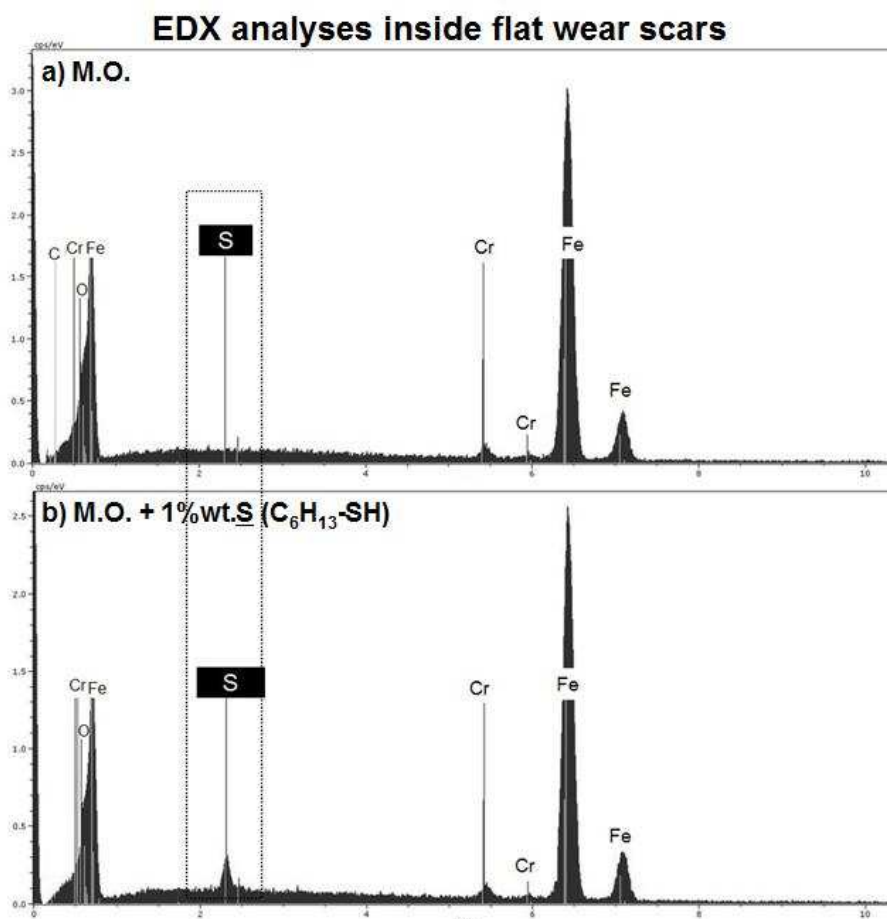


Figure IV -8 : Spectres EDX dans la trace d'usure lubrifiée avec (a) huile minérale et (b) huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol.

Analyse XPS

L'analyse XPS est réalisée dans la trace et hors de la trace d'usure afin de distinguer les différences de composition chimique entre surface frottée et non frottée. La détermination de l'énergie de liaison des pics obtenus permet de différencier les diverses composantes, chaque composante étant caractéristique d'un environnement chimique spécifique. Le tableau IV -3 donne la concentration atomique de chaque élément présent dans et hors trace avant et après 70s d'abrasion ionique lors d'un essai 4-billes modifié avec l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. Globalement, on voit la présence du carbone, oxygène et du fer dans et hors trace tandis que le soufre est uniquement présent dans la trace d'usure. Ces observations indiquent que des réactions tribochimiques se sont produites au cours de l'essai de frottement. Le pic de carbone se décompose en trois contributions : une principale à 284.8 ± 0.2 eV (C-C ; C-H, contamination) et une petite contribution à 286.5 ± 0.2 eV est également liée à la contamination (C-O). Une contribution à 282.5 ± 0.3 eV est observée uniquement après l'abrasion ionique et est attribuée au carbure dans l'acier (carbure de fer et carbure de chrome). De l'oxygène et du fer sont également détectés dans différents états chimiques. La présence de l'oxygène dans et hors trace est due à la présence de la couche d'oxyde de fer (O1s à 529.9 ± 0.2 : Fe_xO_y et à 531.3 ± 0.3 eV : $\text{Fe}(\text{OH})_x$) et à l'oxygène incorporé dans l'acier (O1s à 531 ± 0.2 eV). L'apparition d'une contribution d'oxygène à 532.7 ± 0.5 eV est liée à la contamination par la vapeur d'eau. L'oxygène lié au carbone peut également être présent en surface et en quantité très faible, dans la même position que l'oxygène de l'oxyde (O1s à 531.5 eV). Le fer est présent dans deux états chimiques : du fer métallique ($\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ asymétrique à 706.8 ± 0.2) et une autre contribution à 709.5 ± 0.3 eV. Cette

dernière contribution de fer ne peut pas être complètement attribuée à l'oxyde de fer, elle peut être également due au fer dans un environnement de sulfure de fer dont la position du pic de fer est proche de 710 eV (voir figure IV -16). Ce sont essentiellement le fer et l'oxygène qui sont caractéristiques du substrat. Les positions des pics d'oxygène et de fer sont corrélées avec des valeurs reportées dans la littérature [4]. Il faut noter dans le traitement du pic de fer que nous avons considéré une seule contribution du fer oxydée (Fe2p_{3/2} à 709.6 ±0.2 eV) tandis que le fer oxydé existe réellement dans trois environnements chimiques différents (Fe (II) à 709 eV, Fe(III) à 710.2 eV et FeOOH à 711.9 eV).

M.O. + 1%wt S (C ₆ H ₁₃ SH)		C1s (eV)	at. (%)	O1s (eV)	% at.	S2p _{3/2} (eV)	% at.	Fe2p _{3/2} (eV)	% at.
Hors trace	Avant Abrasion ionique	284.8	25%	529.9	36%	---	---	706.8	2%
		286.5	2%	531.3	20%			709.6	8%
				532.7	7%				
	Après abrasion ionique	284.8	5%	530	8%	---	----	706.6	69%
		282.9	13%	531.6	3%				
Trace	Avant abrasion ionique	284.8	25%	529.9	35%	161.3	4%	706.8	1%
		286.5	6%	531.5	16%			709.8	12%
	Après abrasion ionique	284.8	8%	529.8	12%	161.1	8%	706.7	54%
		282.5	13%	531.5	5%	---		---	

Tableau IV -3: Résultats des analyses XPS dans la trace et hors trace de frottement à température ambiante pour un test 4-billes modifiée avec l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol.

Le soufre est le principal élément caractéristique du tribofilm généré par l'hexanethiol. La figure IV -9 montre la présence d'une couche de sulfure de fer dans la trace d'usure. L'attribution à un sulfure de fer est basée sur des analyses XPS réalisés sur des standards de sulfures. L'abrasion ionique va nous permettre de conclure quant à l'homogénéité du film selon son épaisseur et sur sa composition. Le pic de soufre sous forme de sulfure est présent avant et après abrasion indique qu'une couche importante de sulfure est formée en surface. Par contre, le pic de fer à 710 eV d'environ qui nous semble attribué au Fe-S, disparaît après l'abrasion ionique. L'absence du pic de fer sous forme sulfure de fer qui caractérise le tribofilm est lié à l'effet de l'abrasion ionique qui modifie la composition chimique de tribofilm en réduisant certains éléments chimique (voir § IV.2.4).

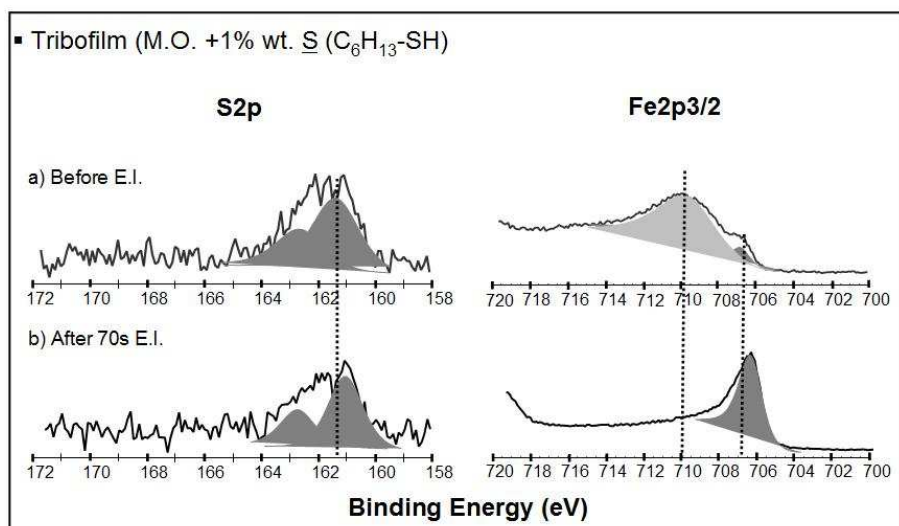


Figure IV -9 : Spectres XPS du soufre S2p et du fer Fe2p_{3/2} dans la trace d'usure lors d'un essai lubrifié avec de l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol : (a) avant abrasion ionique ; (b) après 70 s d'abrasion ionique.

A l'aide des profil XPS (figure IV -10) réalisés dans la trace d'usure lubrifiée avec l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol, on peut remarquer qu'il y a formation d'un film de sulfure de fer (S2p_{3/2} à 161.3±0.2 eV) dans la trace uniquement et que ce film disparaît après un certain temps d'abrasion ionique. Le carbone (pic C1s à 284.8 eV) disparaît après quelques secondes d'abrasion et une autre contribution de carbone (pic C1s 282.5±0.2 eV) apparaît et est attribuée au carbure de fer (C-Fe ; C-Cr) lorsque la profondeur d'analyse atteint le substrat. Ces résultats en XPS nous indiquent que le tribofilm est uniquement formé du sulfure de fer et que la chaîne d'alkyle n'intervient pas dans la formation du film. Cette observation n'est pas cohérente avec l'hypothèse déjà proposée où les alcanethiols forment des thiolates à chaîne d'alkyle qui protègent la surface métallique. Cette hypothèse nous permet de conclure que l'adsorption chimique des alcanethiols est différente de la tribochimie.

De ce fait, nous constatons que la chaîne d'alkyle intervient dans la lubrification mais que son rôle influe uniquement sur la force de la liaison C-S. Ces observations sont en accord avec la littérature où les auteurs ont relié l'efficacité anti-usure et extrême pression des composés soufrés à la rupture des liaisons S-S et C-S.

On remarque qu'après 40s d'environ d'abrasion ionique, une réduction de la quantité d'oxygène sous forme oxyde et qu'il n'y a plus de fer oxydé (Fe-O). Par contre, l'oxygène est toujours présent avec une concentration atomique importante dans la trace par rapport à hors trace et qui se réduit en allant en profondeur. Ce fait montre que l'oxygène est plus important dans le film de sulfure qu'en dehors. Ceci est notamment dû à l'oxygène dissous dans le film de sulfure. Une concentration importante en oxygène a été observée sur des couches épaisses de sulfure et se réduit en allant vers des couches moins épaisses. Ce fait est attribué à l'oxygène diffusé dans les films de sulfure car ces derniers possèdent un désordre de structure et une densité de défauts très élevée [5]. En effet les films de sulfure favorisent la formation de film d'oxyde en surface.

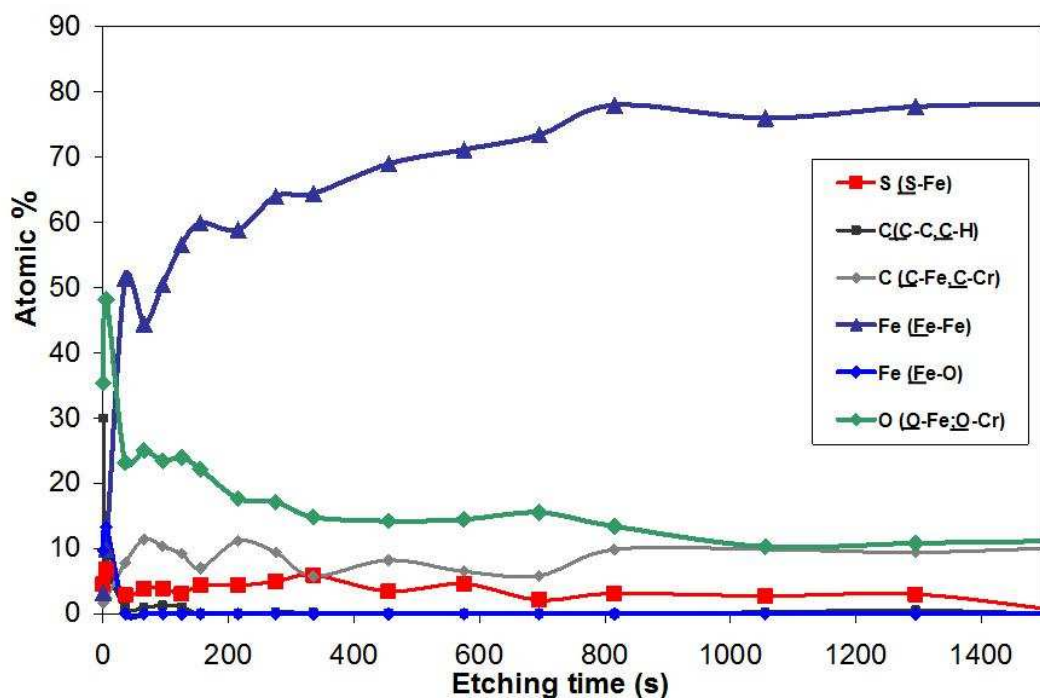


Figure IV -10 : Profil XPS réalisé dans la trace lors d'un essai 4-billes modifié à T ambiante avec une huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. L'évolution du % atomique de chaque élément est représentée en fonction du temps d'abrasion (s).

Le profil XPS (voir figure IV -10) nous a permis d'avoir des informations sur l'évolution de la composition chimique de la trace d'usure en fonction de la profondeur. On voit une couche très mince de contamination en extrême surface composée de carbone (C-C ; C-O ; C-H). Le pic de carbone C1s sous forme (C-O) disparaît après 5 s d'abrasion ionique et le pic C1s (C-C ; C-H) après une dizaine de secondes. Ensuite une couche mince de 4 nm d'oxyde de fer recouvre le film de sulfure riche en oxygène. Il est probable que l'oxygène dans le film de sulfure se trouve, soit dissous dans le film [5], soit sous forme d'oxyde de fer [6]. Par contre, le pic de fer oxydé n'est pas détecté dans le film et ceci est dû à l'abrasion ionique qui réduit l'oxyde de fer. Le mélange d'oxyde et de sulfure de fer est lié à l'oxydation des films de sulfure en surface en oxyde de fer en présence d'oxygène durant l'exposition à l'air ou durant le test. Il est difficile de déterminer quand l'oxydation a eu lieu exactement. En s'appuyant sur les profils réalisés dans et hors traces, nous avons pu estimer l'épaisseur de chaque couche en allant en profondeur (voir figure IV -11).

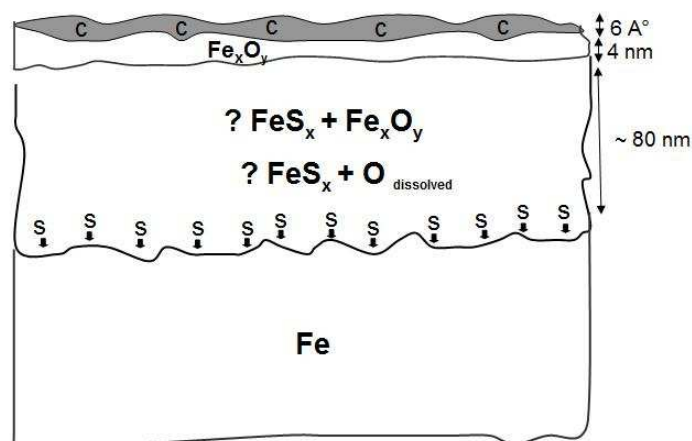


Figure IV -11 : Schéma de la composition du tribofilm obtenu avec une huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. Essai 4-billes modifié d'une 1h à la température ambiante.

Ces observations sont cohérentes avec des résultats obtenus par Watanabe *et al.* [6] où ils montrent la décomposition des films de sulfures en oxyde de fer en présence d'oxygène selon les équations ci-dessous (voir figure IV -12). En plus, ils ont observé que l'oxydation du disulfure de fer FeS₂ est plus rapide que celle du sulfure de fer FeS.

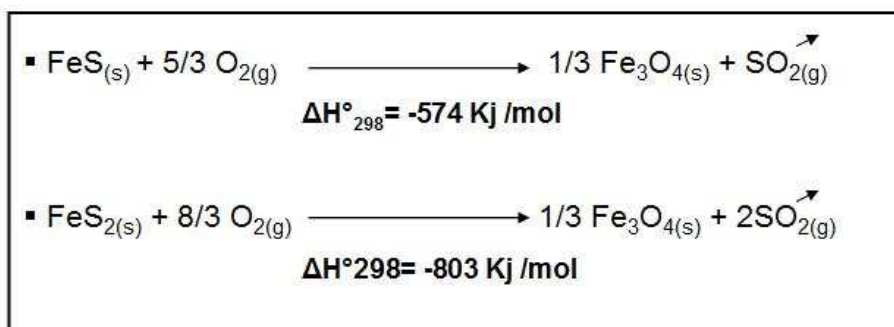


Figure IV -12 : Réactions d'oxydation du sulfure et du disulfure de fer en oxyde de fer en présence d'oxygène [6].

Buckley [7] montre également que l'oxygène remplace le soufre dans les films de sulfures en fonction du temps d'exposition à l'oxygène (voir figure IV -13).

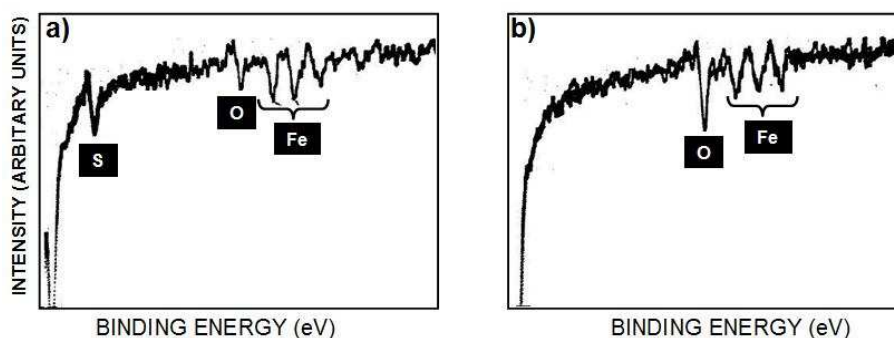


Figure IV -13 : Spectres AES de sulfure de fer (a) après 100 langmuirs d'exposition à l'oxygène ; (b) après 10 000 langmuirs d'exposition à l'oxygène [7].

IV.2.4. Identification des sulfures dans les tribofilms générés par les alcanethiols

Pour tenter de mieux comprendre la nature des sulfures dans le tribofilms, nous avons réalisé des analyses XPS sur deux échantillons standards de sulfure de fer : FeS (sigma-Aldrich) et de la pyrite FeS₂ (Aliaminéraux). Les analyses XPS des standards (FeS et FeS₂) ont été bien corrélées avec d'autres valeurs trouvées dans la littérature (voir tableau IV -4).

Composés de référence	S2p _{3/2} (eV)	Réf.	Fe2p _{3/2} (eV)	Réf.
Iron sulphide (FeS)	160.8-161.2	[8,9]	710.6	[8,9]
Pyrite (FeS ₂)	162.1-162.6	[11,12]	707.2-707.5	[10]
Pyrrhotite (Fe _{1-x} S: Fe ₇ S ₈)	161.1-161.3	[12, 13]	707.45	[13]
Sulfure S ₈	163.6-164.2	[11]		

Table IV -4 : Energie de liaison de différents composés soufrés standards.

Si le soufre et le fer sont sous forme FeS, le pic $S2p_{3/2}$ se trouve vers 161.2 ± 0.3 eV et le pic $Fe2p_{3/2}$ vers 710 ± 0.2 eV et s'ils sont sous forme FeS_2 , vers 162.2 ± 0.2 eV et 707 ± 0.3 eV respectivement. Il est donc possible de distinguer avec l'XPS le sulfure de fer du disulfure de fer dans les tribofilms.

Afin de vérifier et de confirmer la composition chimique des deux standards (FeS et FeS_2), nous avons analysé ces deux échantillons par diffraction X rasante. La position des pics de diffraction permet de déterminer la structure cristalline de chaque composé. Nous constatons que ces deux échantillons possèdent des spectres de diffraction X différents. Les figures IV - 14 et IV -15 présentent les spectres de diffraction X du sulfure de fer FeS et de la pyrite FeS_2 . L'échantillon de sulfure de fer FeS est majoritairement constitué de sulfure de fer dont la structure cristalline est hexagonale tandis que l'échantillon de disulfure de fer est composé d'un mélange de disulfure de fer (pyrite ou marcasite avec une structure triclinique et orthorhombique) et d'oxyde de fer (FeO). L'échantillon n'est pas 100% pur et la présence d'oxyde de fer dans l'échantillon est liée à l'oxydation de la pyrite dans l'atmosphère.

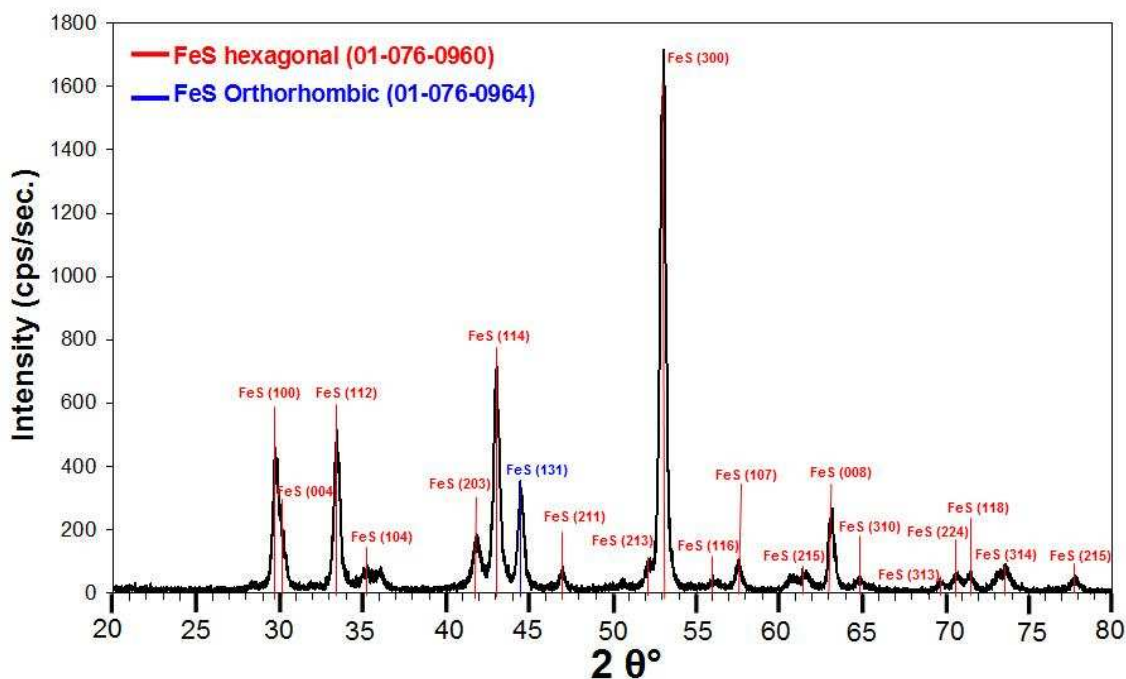


Figure IV -14 : Spectre de diffraction X d'un échantillon standard de sulfure de fer FeS.

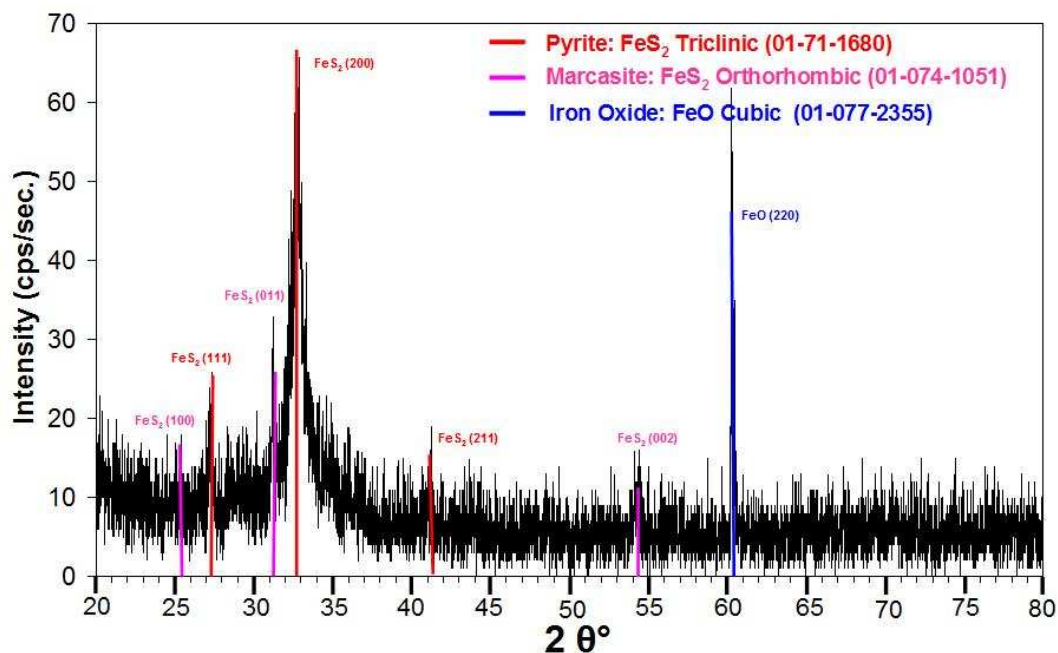


Figure IV -15 : Spectre de diffraction X d'un échantillon standard de pyrite FeS_2

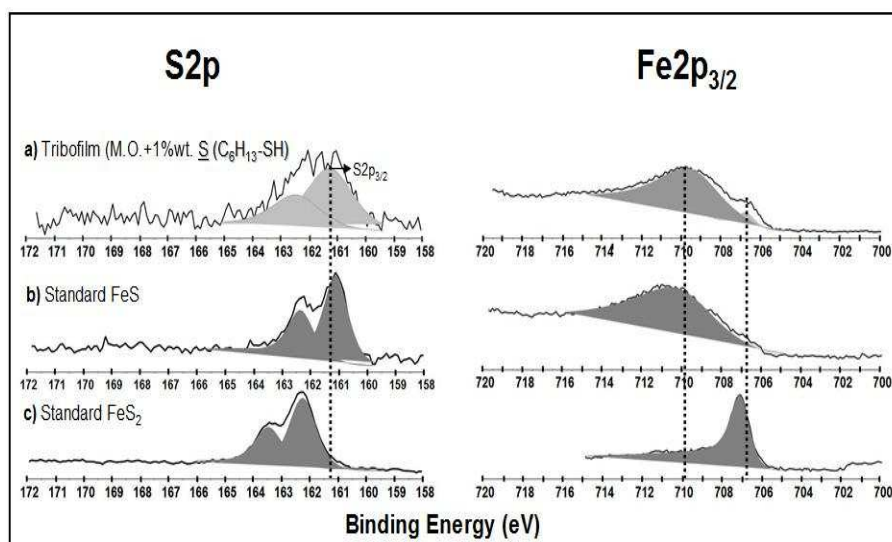


Figure IV -16 : Position en énergie du pic XPS de soufre $\text{S}2\text{p}$ et de fer $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$

- (a) Trace d'usure à température ambiante avec huile contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. Spectre réalisé avant abrasion ionique.
- (b) Un échantillon standard du sulfure de fer (FeS)
- (c) Un échantillon standard de la pyrite (FeS_2)

D'après les analyses XPS (voir figure IV -16), nous remarquons que le spectre du soufre $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ dans le tribofilm généré par l'hexanethiol ressemble majoritairement à celui de l'échantillon standard du sulfure de fer FeS . La position du pic $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ du soufre à 161.3 eV dans le tribofilm est proche de celle de sulfure de fer FeS ($\text{S}2\text{p}_{3/2}$ à 161.1 ± 0.3). La contribution de soufre dans le tribofilm est beaucoup moins importante que celles des standards car l'analyse est effectuée dans la trace d'usure ($200 \times 200 \mu\text{m}$) donc le signal est moins intense.

Le fer dans le tribofilms est présent dans deux états chimiques : une contribution vers 706.8 ± 0.1 eV est attribuée au fer métallique et une autre contribution vers des énergies de liaison plus élevées (Fe $2p_{3/2}$ à 709.8 ± 0.3 eV). Comme déjà souligné précédemment, ce dernier pic ne peut pas être attribué uniquement au fer oxydé (Fe (II) et Fe (III)) car à cette position nous trouvons également le fer sous la forme sulfure de fer FeS. Par contre, il est possible que le tribofilms généré par l'hexanethiol soit composé de pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$: Fe_7S_8). Le pic de soufre à 161.2 eV est aussi proche de la position du soufre dans la pyrrhotite, sulfure de fer non stœchiométrique $Fe_{1-x}S$. Par contre, la position du pic de fer dans la pyrrhotite (Fe $2p_{3/2}$ à 707.4 eV) est proche de celle du fer métallique.

En résumé, ils nous semblent que les tribofilms générés par l'hexanethiol sont composés, soit de sulfure de fer stœchiométrique FeS ou du sulfure de fer non stœchiométrique $Fe_{1-x}S$, soit d'un mélange des deux. Il est difficile avec l'XPS de différencier ces deux sulfures dans les tribofilms.

La figure IV -17 met en évidence l'effet de l'abrasion ionique sur les deux échantillons standards de sulfure de fer FeS et de la pyrite FeS_2 . Nous remarquons qu'après abrasion ionique, la composante soufre dans la pyrite FeS_2 est décalée vers des basses énergies qui sont proches de celles dans le sulfure de fer FeS tandis que le soufre dans FeS est toujours présent à la même position avec une petite contribution qui apparaît vers 163 eV. Cette dernière est attribuée à l'atome de soufre non ponté. Le fer dans FeS_2 est décalé vers des énergies plus élevées et dans FeS vers des énergies plus basses qui sont proches de celles du fer métallique Fe (0). Il nous semble que ces deux standards n'ont pas le même comportement vis-à-vis de l'abrasion ionique.

Nous concluons que l'abrasion ionique modifie la composition chimique de la surface, donc il est préférable d'éviter l'utilisation des ions dans la caractérisation des tribofilms de sulfure.

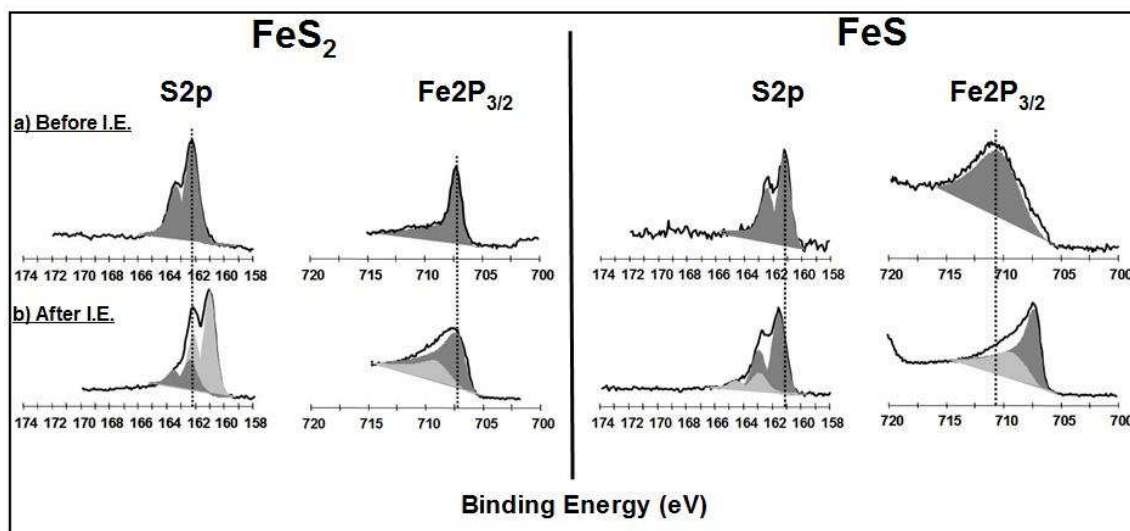


Figure IV -17 : Spectre XPS du soufre S2p et du fer $Fe2p_{3/2}$ pour FeS et FeS_2 : (a) avant abrasion ionique et (b) après abrasion ionique.

IV.2.5. Mise en évidence de l'activité de la fonction thiol

Pour confirmer l'activité de la fonction thiol dans l'amélioration des comportements tribologiques à température ambiante en réduisant le frottement et l'usure, nous avons comparé les analyses XPS réalisées dans une trace d'usure lubrifiée avec l'huile minérale et

une autre lubrifiée avec l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol. Le tableau IV -5 présente la concentration atomique de chaque élément présent dans les deux traces d'usure.

		C1s (eV)	% at.	O1s (eV)	% at.	S2p _{3/2} (eV)	% at.	Fe2p _{3/2} (eV)	% at.
M.O. + 1% wt. S C₆H₁₃SH	Avant Abrasion ionique	284.8 286.5	25% 6%	529.9 531.8	35% 16%	161.3	4%	706.8 709.5	1% 11%
	Après abrasion ionique	284.8 282.5	8% 13%	529.8 531.5	21% 5%	161.2 ---	8%	706.7 ---	43%
M.O.	Avant abrasion ionique	284.8 286.4 288.4	24% 5% 11%	529.6 531.3 532.2	14% 32% 6%	168	1%	707.6 710 712.5	1% 7% 1%
	Après abrasion ionique	284.8 282.4	6% 16%	530.1 531.6	26% 6%	---	---	706.8	44%

Tableau IV -5: Résultats XPS (énergie de liaison et % atomique) sur les traces d'usure lubrifiées à température ambiante avec l'huile minérale (M.O.) et l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol (M.O. +1%wt. S C₆H₁₃SH)

On voit que le carbone, l'oxygène et le fer sont présents dans les deux traces avec les mêmes énergies de liaison sauf que le soufre est présent sous forme de sulfure de fer (pic S2p_{3/2} à 161.3±0.3 eV) uniquement dans la trace lubrifiée avec l'hexanethiol. La position du pic de soufre S2p_{3/2} vers 168 eV dans la trace lubrifiée avec l'huile minérale, est attribuée à l'atome de soufre ponté à l'oxygène sous forme de sulfonate (voir chapitre III). La contribution d'oxygène O1s à 532.2 eV attribuée à l'oxygène ponté au soufre, confirme la présence de sulfonate. Le soufre sous forme sulfonate représente une faible quantité atomique (1%) en extrême surface et il disparaît après 5 s d'abrasion ionique. Le très faible pourcentage de soufre à 168 eV est lié à la présence d'une petite quantité de soufre (quelques ppm) présent dans l'huile minérale.

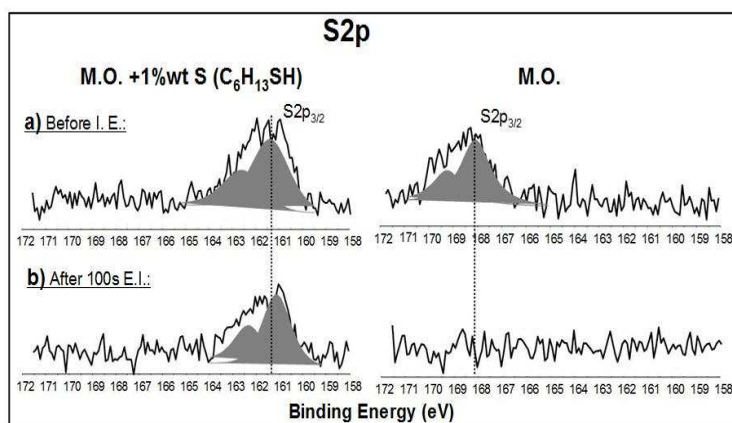


Figure IV -18 : Spectres XPS de soufre S2p dans la trace lubrifiée avec l'huile minérale et l'huile minérale contenant 1% en masse de soufre d'hexanethiol : (a) avant et (b) après 100s d'abrasion ionique.

D'après ces résultats, nous constatons que les alcanethiols et en particulier l'hexanethiol améliore les performances tribologiques à la température ambiante en formant un film riche en sulfure de fer (FeS ou/et Fe_{1-x}S) qui protège la surface et réduit l'usure.

Il faut noter que les autres alcanethiols étudiés (butanethiol, dodécylmercaptan,...), forment aussi du sulfure de fer avec des concentrations différentes qui sont spécifiques à chaque composé.

IV.2.6. Effet de la température sur la formation des tribofilms

Nous avons vu que les alcanethiols ne fonctionnent pas aux températures élevées. Pour cela, nous avons étudié l'évolution de la composition chimique du tribofilm en fonction de la température. Nous avons réalisé des analyses XPS dans une trace lubrifiée avec l'hexanethiol à température ambiante et à 100°C . La figure IV -19 présente le spectre XPS de soufre $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ dans la trace d'usure lubrifiée avec l'hexanethiol à la température ambiante et à 100°C avant et après abrasion ionique. Le pic $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ de soufre à température ambiante disparaît après 1500s d'abrasion ionique tandis qu'à 100°C , après 70s seulement d'abrasion. Le pic de soufre à 100°C possède une contribution vers des énergies plus élevées, attribuables à des espèces sulfurées pontées à la surface sous l'effet de la température.

Ces observations indiquent que l'hexanethiol forme un film de sulfure (FeS ou/et Fe_{1-x}S) à température ambiante. Par contre, à 100°C , un film très mince de sulfure est observé en extrême surface. Ce fait est lié à la volatilité des mercaptans à température élevée où ces derniers s'évaporent de l'huile et la rendent inefficace dans des conditions de lubrification limite.

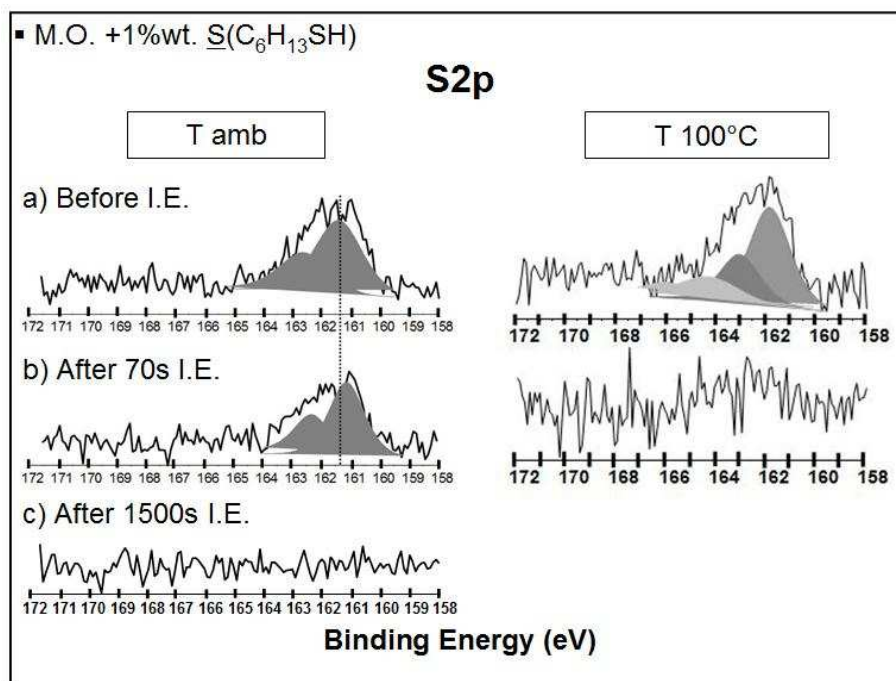


Figure IV -19 : Spectres XPS du soufre $\text{S}2\text{p}$ dans la trace lubrifiée avec M.O + 1% en masse de soufre d'hexanethiol à T ambiante et à 100°C : (a) avant abrasion ionique, (b) après 70 s d'abrasion ionique et (c) 1500s d'abrasion ionique.

IV.3. PROPRIETES ANTI-USURE ET REDUCTRICE DE FROTTEMENT DE SULFURES

IV.3.1. Comportement en frottement et en usure

Nous nous sommes intéressés aux propriétés tribologiques des polysulfures et en particulier les polysulfures tertiaires (TPS). Ces polysulfures, synthétisés par la société ARKEMA France, sont utilisés plutôt comme additifs extrême pression que comme additifs anti-usure lorsqu'ils sont ajoutés dans plusieurs huiles de base. Avant d'étudier ces polysulfures, nous avons effectué une pré-étude avec la même procédure décrite dans le paragraphe IV.2.1 sur des composés modèles de sulfures : diméthyle monosulfure (DMS), diméthyle disulfure (DMDS) et le diméthyle trisulfure (DMTS). Les molécules sont diluées dans l'huile minérale (Torillis 2500) à 1% en masse de soufre. C'est la concentration massique optimale car des concentrations plus élevées en soufre conduisent à une usure corrosive. Les conditions de contact appliquées sont celles énoncées dans le chapitre II : contact bille/plan ($F=127N$; $P_{\text{Hertz max}}=1500\text{MPa}$), vitesse proche de la norme $=0.6$ m/s (1600tr/min) et à la température ambiante.

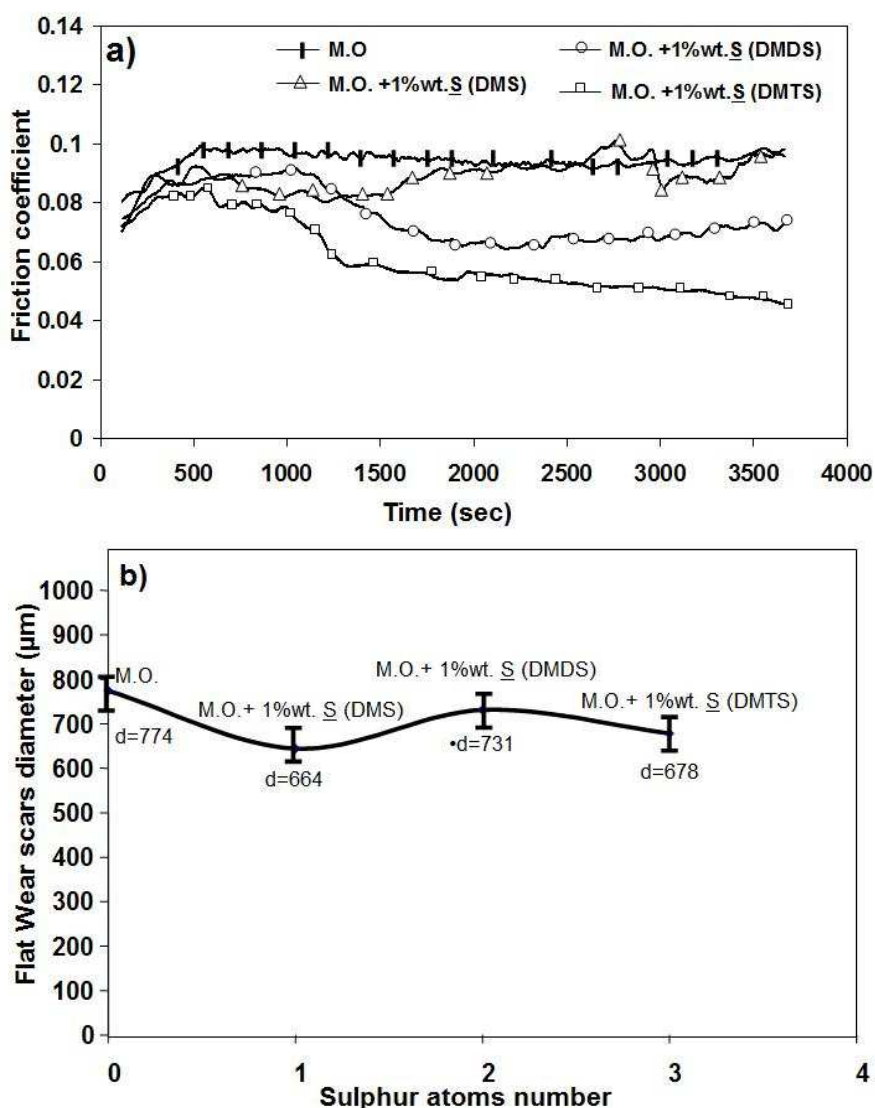


Figure IV -20 : Comportement (a) en frottement et (b) en usure pour les trois composés sulfures modèles (DMS, DMDS, DMTS). Essai sur 4-billes modifié ($V=0.6\text{m/s}$, $P=1500$ MPa) avec 1% en masse de soufre à température ambiante pendant 1h.

La figure IV -20 présente les courbes de frottement et le comportement en usure obtenus avec les trois composés modèles en phase liquide. On voit que le coefficient de frottement obtenu avec le DMTS atteint une valeur minimale ($\mu=0.05$) en comparaison avec le DMDS et le DMS. Par contre la figure IV -20 (b) montre que les composés modèles de sulfures ne réduisent pas efficacement l'usure en comparaison avec l'huile minérale seule et les thiols. Ces observations sont en accord avec les résultats reportés dans la littérature. Il a été montré que l'efficacité des sulfures en extrême pression est liée à la rupture de la liaison C-S [14]. Hilley *et al.* [15] ont montré que les propriétés AW et EP des sulfures s'amélioreraient, à teneur en soufre constante, avec l'augmentation du nombre d'atome de soufre dans la chaîne (voir tableau IV -6).

Additifs	Charge Hertziene moyenne (Kg)	Diamètre des traces usées (mm)
Di-hexadecyle disulfure	22,4	0,75
Di-hexadecyle trisulfure	25	0,65
Di-hexadecyle tetrasulfure	27,7	0,57

Tableau IV-6 : Variation de l'efficacité EP et AW en fonction de la chaîne du polysulfure [15].

Par contre, Chaka *et al.* [16] ne sont pas d'accord avec ce résultat. Ils ont conclu que la réactivité intense des chaînes longues des polysulfures (nombre de liaisons S-S) est le facteur principal qui influe sur la corrosion des surfaces et donc sur l'usure corrosive. La réactivité importante est due à l'augmentation de la stabilisation du radical produit de la rupture homolytique dans les chaînes sulfures les plus longues.

Une étude similaire a été réalisée à la température ambiante avec les polysulfures (TPS 20, TPS32, TPS44). Le tableau IV -7 rappelle la structure chimique des ces composés organo-soufrés qui sont des molécules très actives. La notion de soufre actif d'un additif soufré correspond à son aptitude à libérer soit du soufre élémentaire, soit des espèces chimiques soufrées très réactives (ioniques et/ou radicalaires), elles mêmes capables de réagir rapidement avec les surfaces métalliques, lors de l'apparition des microcontacts, pour former le tribofilm protecteur. Cette quantité de soufre actif est d'autant plus importante que le nombre d'atomes de soufre consécutifs de l'additif est grand, et que la température des microcontacts est élevée. Elle dépend par ailleurs de la structure chimique des chaînes organiques liées au soufre et du substrat métallique considéré [17].

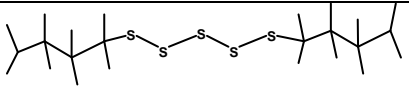
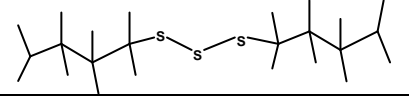
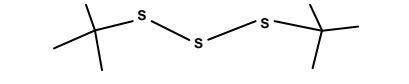
TPS	Structure Chimique
TPS32	
TPS20	
TPS44	

Tableau IV -7 : Structure chimique des TPS étudiés.

Comme dans le cas des composés modèles, les TPS ne réduisent pas l'usure en comparaison avec les alcanethiols. Une usure similaire est observée pour les TPS et l'huile minérale (voir figure IV -21). On remarque aussi sur la figure IV -21 (a) que la valeur du coefficient de frottement est peu influencée par la présence de l'additif ajouté. Ces observations sont en accord avec la littérature où les polysulfures sont considérés comme des additifs extrême-pression et non pas comme des additifs anti-usures [17].

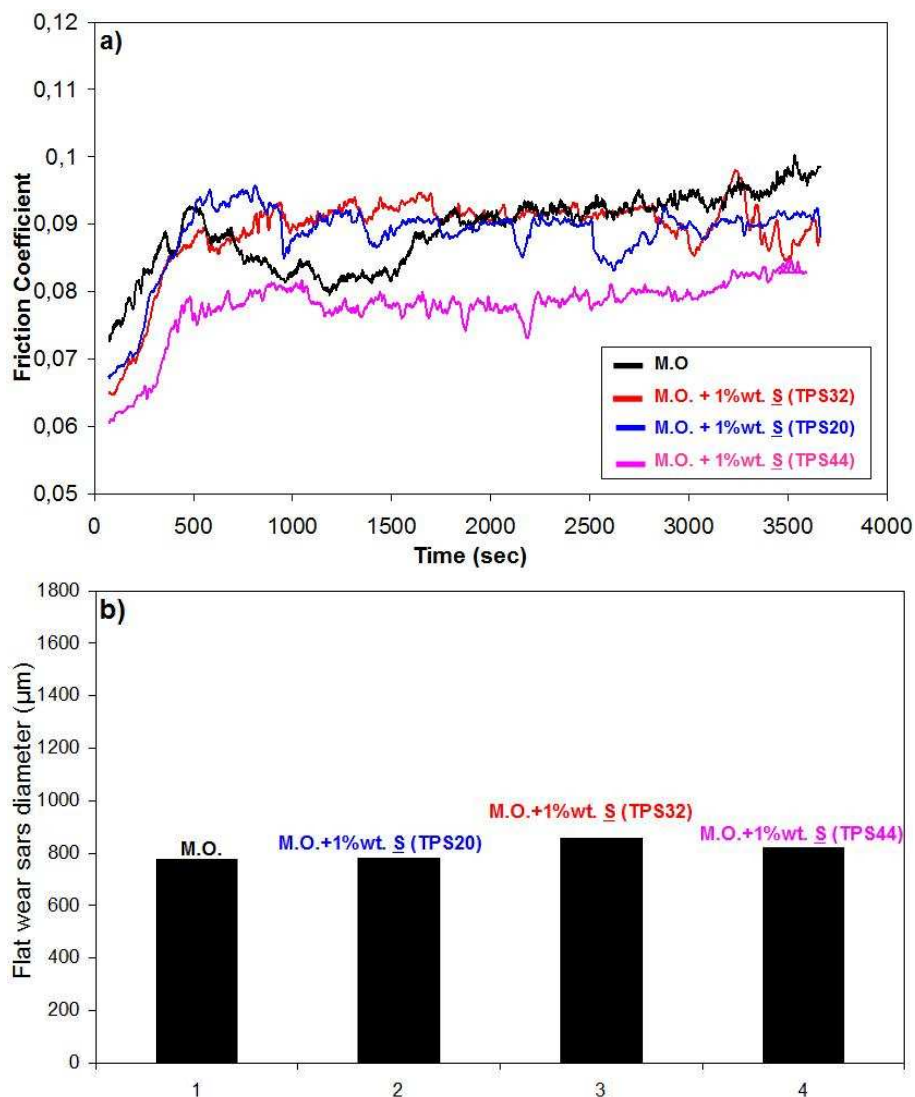


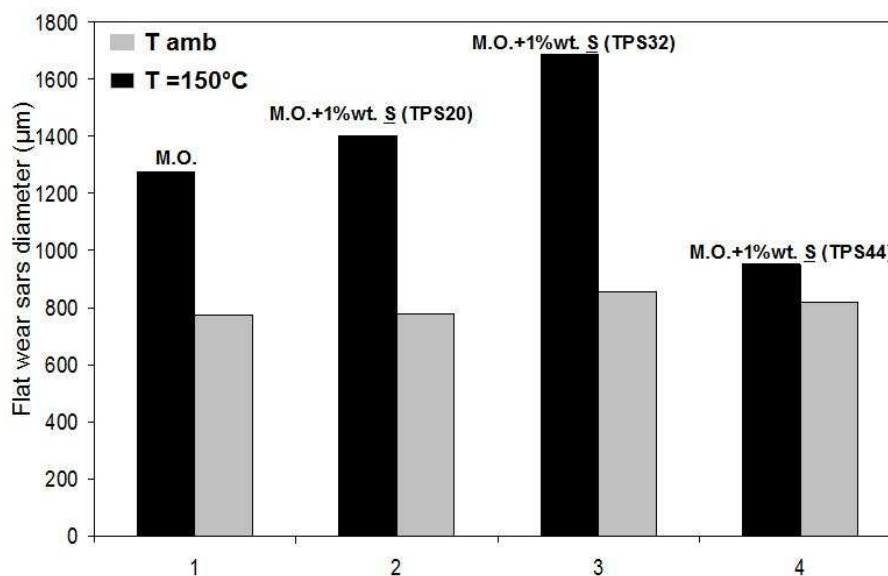
Figure IV -21 : Comportement (a) en frottement et (b) en usure à température ambiante pour les trois TPS étudiés.

Des tests anti-usure avec différentes normes confirment que les TPS ne réduisent pas l'usure. Le tableau IV -8 présente les comportements tribologiques pour 5% en concentration massique de différents polysulfures [17]. On voit que les polysulfures augmentent légèrement l'usure en comparaison avec l'huile de base. On note une usure plus importante avec le TPS 32. Ce fait est lié à la nature chimique de cette molécule (pentasulfure) très active en comparaison avec les autres TPS qui sont moins actifs vis-à-vis d'une surface métallique.

		Base oil	TPS 20	TPS 32	TPS 37LS	TPS 44
4 ball extreme pressure test ASTM D 2783	Welding load (kg)	126	315	500	500	400
	Last non seizure load (kg)	40	100	100	63	80
	Load Wear Index	19	55	81	70	82
4 ball extreme pressure test DIN 51350 / 2	Go load (N)	-	2600	2600	-	3600
	Welding load (N)	< 2000	2800	2800	-	3800
4 ball wear test IP 239	Wear diameter (mm)	0.73	0,83	1.04	1,01	0,95
Reichert test	Wear scar (mm ²)	31	4,0	9,7	9,6	2,6

Tableau IV -8 : Comportements tribologiques de différents TPS selon différentes normes [17].

De nouveaux essais de frottement ont été effectués dans des conditions bien plus sévères, à une température élevée ($T=150^{\circ}\text{C}$). L'évolution du diamètre de la trace d'usure pendant une heure d'essai est présentée sur la figure IV -22.


 Figure IV -22 : Comportement en usure à $T=150^{\circ}\text{C}$ pour les trois TPS étudiés.

On remarque sur la figure IV -22 que l'usure est plus importante à température élevée qu'à température ambiante. Nous pouvons constater à l'aide d'observations en microscopie optique qu'un film tribochimique de couleur noire a bien été créé avec les lubrifiants contenant du TPS en comparaison à celui obtenu avec l'huile minérale seule (voir tableau IV -9). Ce film noir a la particularité de se former uniquement dans la zone de frottement. En effet, en dehors de la zone de contact, on retrouve la surface dans son état initial. Dans le cas de l'huile seule, la surface frottée est très marquée avec une absence du film noir. D'après ces observations, on constate que ces molécules poly-soufrées ne sont pas des additifs anti-usures dans ces conditions de travail, par contre ils sont utilisés comme additifs extrême-pression dans des conditions plus sévères de pression et température où ils réduisent l'effet de pression et empêchent la soudure entre deux surfaces en contact. Pour comprendre le mode d'action de ces TPS dans ces conditions de travail, nous allons effectuer des analyses XPS afin de connaître la nature tribochimique du film et comprendre son inefficacité vis-à-vis de l'usure.

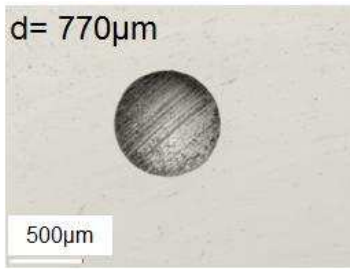
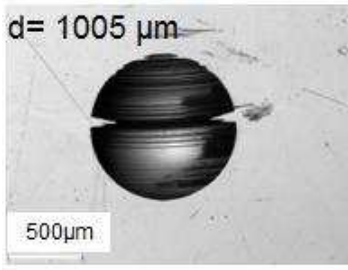
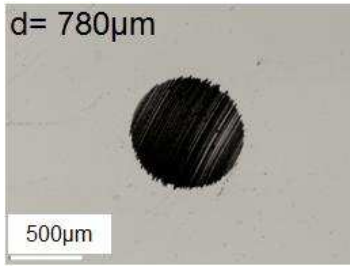
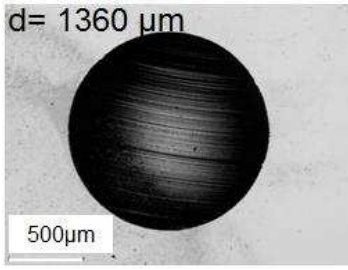
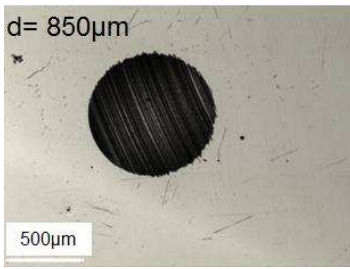
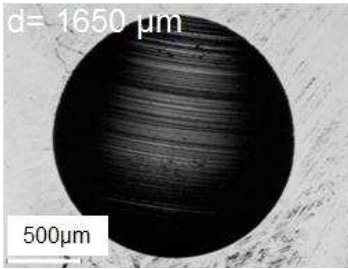
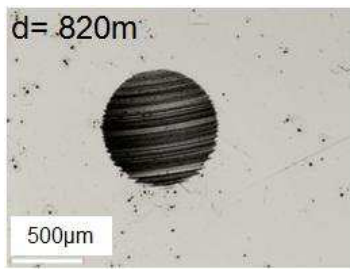
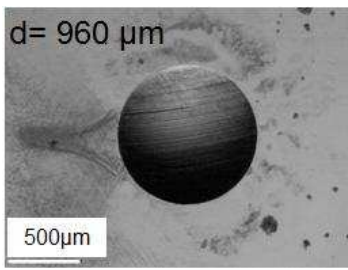
Photo optique		
Lubrifiant	T Ambiante	T =150°C
Huile minérale (M.O.)	d= 770µm  500µm	d= 1005 µm  500µm
M.O. + 1wt. <u>S</u> TPS20	d= 780µm  500µm	d= 1360 µm  500µm
M.O. + 1wt. <u>S</u> TPS32	d= 850µm  500µm	d= 1650 µm  500µm
M.O. + 1wt. <u>S</u> TPS44	d= 820µm  500µm	d= 960 µm  500µm

Tableau IV -9: Observations en microscopie optique des traces d'usures lubrifiées avec les TPS à température ambiante et à 150°C.

IV.3.2. Caractérisation chimique des tribofilms générés par les sulfures

Les analyses de surface (XPS) sont effectuées dans la trace et hors trace d'usure. Les analyses XPS hors traces d'usure à la température ambiante et à 150°C montrent la présence de tous les éléments caractéristiques du substrat et une absence du soufre qui est l'élément caractéristique du film. Le tableau IV -10 résume les concentrations atomiques de chaque élément présent dans la trace d'usure à la température ambiante et à 150°C. La concentration atomique après abrasion n'est pas affichée dans le tableau IV -10 car la vitesse d'abrasion n'est pas le même dans chaque cas. En comparant les résultats obtenus à température ambiante et à 150°C, on remarque que la position du pic S2p_{3/2} de soufre (pic caractéristique du tribofilm) à température ambiante est différente de celle obtenu à 150°C (voir figure IV -23). A température ambiante, le tribofilm semble composé d'un mélange de sulfure de fer FeS (Pic

S $2p_{3/2}$ à 160.8 eV) et de disulfure de fer FeS $_2$ (Pic S $2p_{3/2}$ à 161.9 eV). Par contre à 150°C, quatre contributions de soufre S $2p_{3/2}$ sont observées dans la trace d'usure. Une contribution à 161.9 eV est attribuée au disulfure de Fer (FeS $_2$) et une autre à 163.2 eV est attribuée au produit TPS32 qui est simplement adsorbé en extrême surface. Les deux autres contributions à des énergies de liaison très élevées sont attribuées à l'atome de soufre ponté avec un atome d'oxygène. Le pic S $2p_{3/2}$ du soufre à 167 eV est lié au sulfinate (R-SO $_2^-$) et la contribution vers 168.7 eV est attribuée au sulfate (R-SO $_4^-$). Ces positions des pics sont bien corrélées avec d'autres valeurs trouvées dans la littérature [4]. Ce fait va nous permettre de conclure que les sulfures présents dans le tribofilm sont oxydés en sulfinate et en sulfate en présence d'oxygène. Cette oxydation a lieu en extrême surface car ces deux pics disparaissent après 10s d'abrasion par les ions et peut être liée soit à la température, soit à la durée de l'exposition à l'air.

Cependant, comme mise en évidence dans la partie précédente, l'hypothèse de la modification de l'environnement chimique sous l'effet d'abrasion reste possible. On voit après abrasion un seul pic de soufre S $2p_{3/2}$ à 161.5±0.2 eV. Ce pic peut être attribué au sulfure de fer FeS ou au disulfure de fer qui a été réduit sous l'effet de l'abrasion, d'où la nécessité des analyses *in situ* sans passage à l'air.

Du point de vue de l'analyse quantitative, on remarque que la concentration atomique des sulfures dans les traces augmente après abrasion ionique. Ce fait est expliqué par la disparition de la couche de contamination qui masque les contributions provenant du tribofilm. Les autres éléments présents (fer, oxygène et le carbone) ont des contributions similaires à température ambiante et à 150°C. Le carbone possède trois contributions. Une contribution à 284.8 eV qui est attribuée au carbone $\underline{C}-C$, $\underline{C}-H$. Les deux autres contributions à des énergies plus élevées sont attribuées au carbone ponté à l'oxygène issue de la contamination par l'huile et les solvants de nettoyage ($\underline{C}-O$, pic C1s à 286.6±0.3 eV et $\underline{C}=O$ pic C1s à 288.5±0.3 eV). Le pic C1s qui apparaît à 283.3 eV après abrasion est lié au carbure de fer dans l'acier. L'oxygène existe dans trois environnements différents. Une contribution O1s à 529.8±0.3 eV est attribuée à l'oxygène ponté au fer sous forme d'oxyde de fer (Fe $_x$ O $_y$) et une autre contribution à 531.6±0.3 eV qui caractérise d'une part l'oxygène dans un état chimique hydroxyde de fer (Fe(OH) $_x$) et d'autre part à l'oxygène ponté au carbone ($\underline{O}-C$, $\underline{O}=C$). Le pic O1s à 532.5±0.2 eV est lié d'un part à la contamination (OH $_2$) et d'une autre part à l'oxygène ponté à l'atome de soufre ($\underline{S}-O$). Le fer à 710.3 eV correspond au fer oxydé en surface. Une contribution de fer à 713.5 eV est détectée uniquement à 150°C et est attribuée au trisulfate de fer Fe $_2$ (SO $_4$) $_3$.

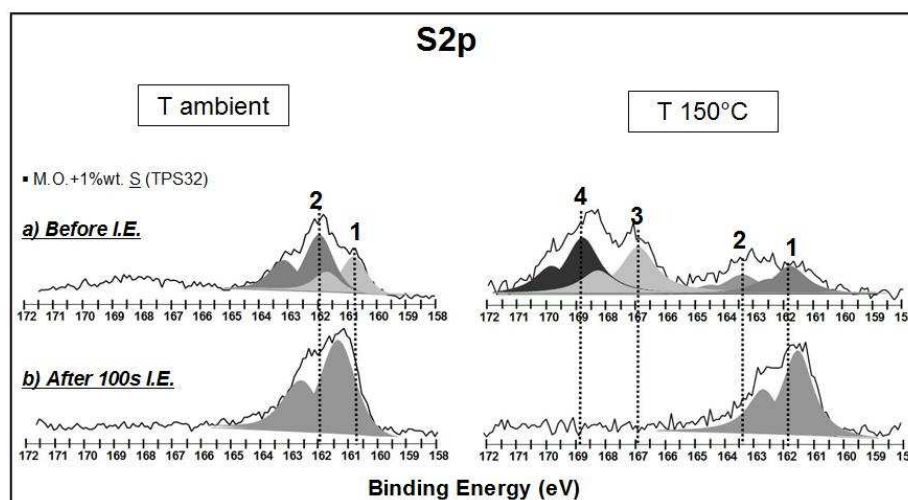


Figure IV -23 : Spectres XPS du soufre dans la trace lubrifiée avec le TPS32 à température ambiante et à 150°C : (a) avant et (b) après 100s d'abrasion ionique.

Trace: M.O. + 1%wt S (TPS32)		C1s (eV)	% at.	O1s (eV)	% at.	S2p _{3/2} (eV)	% at.	Fe2p _{3/2} (eV)	% at.
T amb	Avant Abrasion ionique	284.8	33%	529.8	17%	160.8	2%	710.7	8%
		286.5	6%	531.5	18%	161.9	4%		
		288.4	6%	532.7	6%				
	Après abrasion ionique	283.3	---	530 531.8	---	161.7	---	707 709.8	---
T 150°C	Avant abrasion ionique	284.8	27%	530	19%	161.9	2%	710.3	10%
		286.9	3%	531.7	17%	163.3	1%		
		288.8	3%	532.5	8%	167 168.7	3% 4%		
	Après abrasion ionique	283.2	---	530.1 531.8	---	161.5	---	709 710.6	---

Tableau IV -10 : Résultats XPS (énergie de liaison et % atomique) réalisées dans les traces d'usure lubrifiées avec le TPS32 à température ambiante et à 150°C.

D'après ces observations, nous constatons que le TPS32 à la température ambiante se décompose durant le frottement pour former un tribofilm composé d'un mélange de sulfure et disulfure de fer (FeS et FeS₂). La couleur noire du tribofilm observée en microscopie optique est corrélée à sa richesse en soufre qui conduit à une usure corrosive très importante. En comparant avec les analyses à 150°C, on s'aperçoit qu'il y a un mélange de sulfure (FeS et FeS₂) et d'oxyde de fer en extrême surface à la température ambiante tandis qu'à 150°C, un mélange d'oxyde et uniquement de disulfure de fer FeS₂.

Afin de compléter ces résultats, des profils XPS ont été réalisés dans les traces d'usure à température ambiante et à 150°C (voir figure IV -24). On voit qu'il y a formation d'un film plus riche en soufre en comparaison avec les alcanethiols. Le pourcentage atomique de soufre dans les films est plus important avec le TPS32 qu'avec l'hexanethiol, ce qui confirme la formation de disulfure de fer. Ce n'est pas évident d'identifier le type de sulfure en profondeur car l'abrasion ionique modifie la composition chimique du film. Un point intéressant est de suivre l'évolution des pics d'oxygène O1s et de fer Fe2p_{3/2} dans l'état d'oxyde pendant le profil. En suivant la variation du pourcentage atomique en fonction de la profondeur, on remarque que l'oxygène et le fer dans l'état d'oxyde disparaissent après 8nm d'environ en profondeur. Ces observations mettent en évidence la présence d'une couche d'oxyde de fer d'épaisseur 8nm à la surface. Cette couche d'oxyde qui est deux fois plus épaisse dans la trace qu'hors trace et qu'avec les alcanethiols, est liée à l'oxydation des sulfures présents dans le tribofilm en oxyde de fer en présence de l'oxygène. Ces observations sont en accord avec celles de la littérature. Ning *et al.* [5] ont trouvé une concentration d'oxygène plus élevée sur les films épais que sur les films minces de sulfure. Buckley [7] a montré que l'oxygène remplace le soufre durant l'exposition des films de sulfure à l'air. Watanebe *et al.* [6] ont observé que le disulfure de fer s'oxyde plus rapidement que le monosulfure de fer. En appuyant sur ces hypothèses, nous constatons que le TPS32, molécule très active, se décompose vis-vis la surface métallique en libérant une quantité importante de

soufre pour former un film composé d'un mélange majoritairement de disulfure de fer FeS_2 . Ces films de disulfure s'oxydent à l'air en sulfinates, et sulfates.

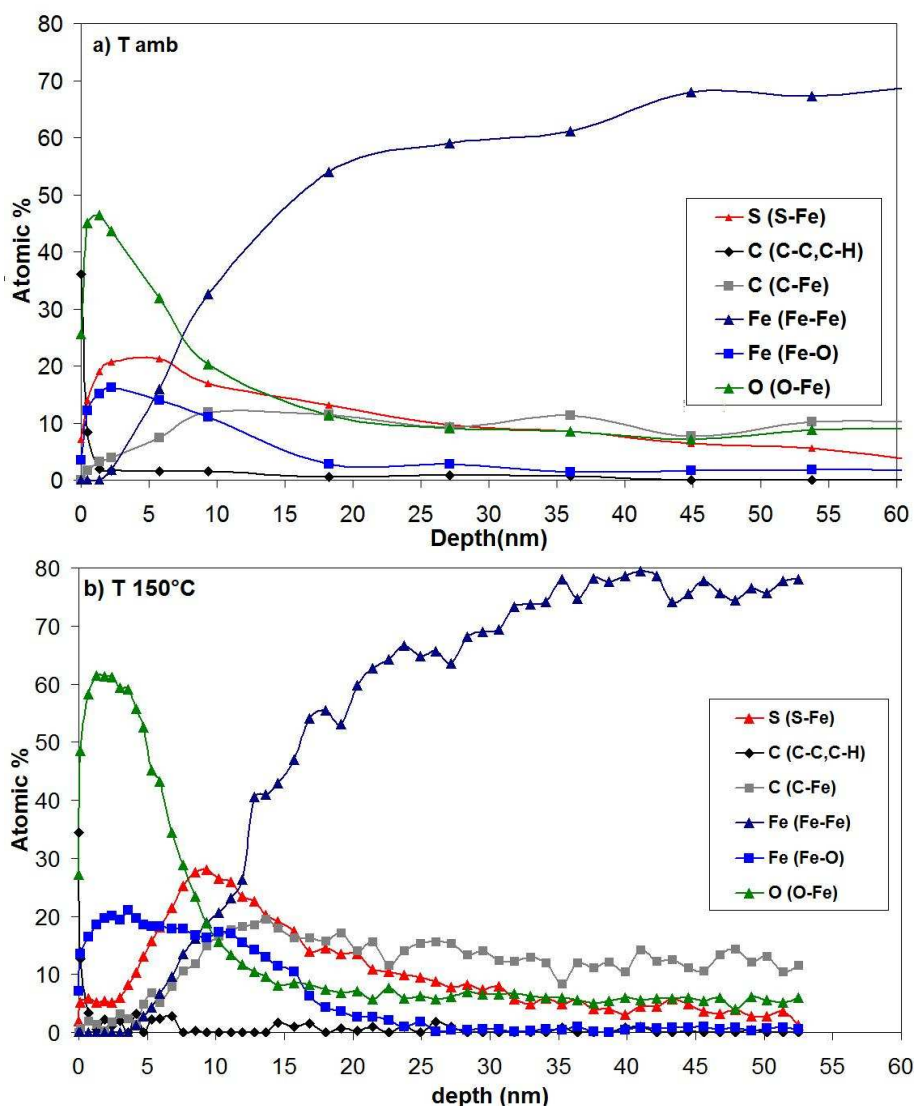


Figure IV -24 : Profils XPS dans les traces lubrifiées avec le TPS 32 à température (a) ambiante et (b) 150°C.

Des analyses XPS réalisées avec d'autres polysulfures (TPS 44), montrent des résultats similaires au TPS 32. Le tribofilm est composé d'un mélange de sulfure et de disulfure de fer mais avec des concentrations moins importantes. Ce fait est compatible avec la structure chimique de cette molécule, le TPS 44 est un trisulfure moins actif vis-à-vis de la surface métallique en comparaison avec le TPS32 (pentasulfure).

D'après toutes ces observations, il nous semble que les polysulfures, qui sont des molécules très actives, délivrent beaucoup plus de soufre en surface par comparaison aux alcanethiols et le soufre concentré favorise la formation du disulfure de fer aux dépens du monosulfure de fer.

IV.4. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les comportements en frottement et en usure de certains composés organo-soufrés (n-alcanethiols et polysulfures) en phase liquide sur un tribomètre 4-billes modifié. Le test 4-billes a été développé pour réaliser un contact entre 3 plans et une bille, facilitant ainsi l'analyse chimique de la surface d'usure en spectroscopie XPS. Les essais de frottement sont réalisés dans des conditions de travail plutôt anti-usure qu'extrême pression.

Nous avons observé que les mercaptans réduisent l'usure en comparaison avec l'huile minérale seule et que la concentration massique optimale en soufre est équivalente à 1% environ. Les mesures du coefficient de frottement montrent une légère réduction du frottement avec ces composés. Par contre, ces alcanethiols sont inefficaces à des températures élevées ($T > 100^\circ\text{C}$) car ces molécules sont très volatiles et s'échappent du lubrifiant le rendant ainsi inopérant.

Des analyses XPS ont montré que le mécanisme de réduction de l'usure et de frottement est lié à la formation d'un tribofilm très riche en sulfure de fer. Ce dernier peut être soit, de sulfure de fer stœchiométrique FeS ou non stœchiométrique Fe_{1-x}S comme la pyrrhotite, soit un mélange des deux. Des profils XPS ont permis d'étudier la composition en profondeur du tribofilm. Le tribofilm semble composé, soit d'un mélange d'oxyde et de sulfure de fer, soit de sulfure de fer contenant de l'oxygène dissout. Ce tribofilm de 80 nm environ d'épaisseur est recouvert d'une couche de 4nm d'oxyde de fer. La présence d'oxyde de fer est due à l'oxydation du sulfure de fer en présence d'oxygène. L'oxygène s'accroche sur les films de sulfure de fer car ces derniers possèdent des désordres et des défauts de structure. A des températures élevées, comme les mercaptans sont des molécules très volatiles et s'échappent du l'huile, un film très mince de sulfure de fer est formé mais il n'est pas suffisant pour lubrifier le contact.

Dans le cas des polysulfures, nous avons observé des coefficients de frottement analogues à celui obtenu avec l'huile minérale seule. Une usure très importante est observée à température élevée par rapport à la température ambiante. Nous avons vu que les polysulfures ne sont pas efficaces pour réduire le frottement et l'usure dans nos conditions. Par contre, ces molécules sont utilisées comme additifs extrême-pression dans des conditions sévères de pression et de température. Les analyses XPS montrent la présence d'un tribofilm majoritairement constitué de disulfure de fer FeS_2 avec un peu de sulfure de fer FeS . Par contre, à des températures élevées, nous avons remarqué que les sulfures de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ et FeS_2) s'oxydent massivement en sulfinate et en sulfate. Il est difficile d'étudier la composition chimique en profondeur du tribofilm car nous avons observé que l'abrasion ionique modifie la composition chimique des tribofilms à base de soufre et de fer. Des profils XPS dans la trace d'usure indiquent juste la présence d'un film riche en soufre. Ce fait explique la forte activité de ces molécules polysoufrées vis-à-vis de la surface métallique en délivrant du soufre concentré en surface qui conduit à une forte usure corrosive. La formation de disulfure de fer semble liée à la concentration élevée en soufre libéré par les polysulfures.

En conclusion, nous avons constaté que les alcanethiols et les polysulfures ne possèdent absolument pas les mêmes comportements tribologiques dans nos conditions de travail. Cette différence de comportement est probablement liée à la nature des tribofilms formés. Du point de vue de la composition chimique des tribofilms obtenus dans les deux cas, nous avons rencontré certaines difficultés pour identifier les espèces chimiques: la contamination, l'oxygène qui conduit à l'oxydation des tribofilms et l'abrasion ionique qui réduit les espèces soufrées à base de fer modifiant ainsi leur composition initiale.

Pour éviter tous ces problèmes de contamination et d'abrasion ionique, nous allons étudier ces molécules en phase gazeuse sur un tribomètre sous environnement contrôlé (TEC), suivi par des analyses XPS *in situ* afin d'identifier la composition chimique réelle de ces tribofilms.

Principaux résultats obtenus en phase liquide	
Les alcanethiols (C_xH_ySH)	Les polysulfures (C_xH_yS_z)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Les alcanethiols réduisent le frottement et l'usure à température ambiante. A des températures élevées, ces molécules très volatiles sont inopérantes car elles s'évaporent du lubrifiant le rendant ainsi inefficace. ▪ La réduction de frottement et d'usure est probablement liée à la formation d'un tribofilm de sulfure de fer (FeS/Fe_{1-x}S) lors de frottement. La concentration en sulfure de fer est inversement proportionnelle à l'usure provoquée. ▪ L'oxygène influe fortement sur les tribofilms en modifiant sa composition chimique : l'oxygène remplace le soufre en formant d'oxyde de fer. ▪ Les profils XPS montrent la présence d'une couche d'oxyde en extrême surface qui disparaît en allant en profondeur. Le tribofilm est composé soit d'un mélange de sulfure et d'oxyde, soit de sulfure de fer avec de l'oxygène dissous. ▪ Le film généré à partir des alcanethiols est plus épais et moins riche en soufre que celui généré par les polysulfures. L'épaisseur de film est de 80nm d'environ. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Les polysulfures, additifs EP, sont inefficaces pour réduire le frottement et l'usure à températures ambiante et élevées. ▪ Les analyses XPS montre la présence d'un film constitué majoritairement de disulfure de fer avec un peu de sulfure de fer. Ce film riche en disulfure de fer semble inopérant en réduction le frottement. ▪ L'oxygène influe fortement sur les tribofilms en modifiant sa composition chimique : l'oxygène remplace le soufre en formant d'oxyde de fer. ▪ Une couche plus importante d'oxyde en extrême surface avec les polysulfures en comparaison avec les alcanethiols. Ceci est lié à la présence d'un film plus riche en sulfure. Le tribofilm est composé d'un mélange de sulfure (FeS et FeS₂) avec de l'oxygène. Ce dernier peut être soit sous forme d'oxyde de fer, soit dissous dans le tribofilm. ▪ Le film généré à partir des polysulfures est moins épais et plus riche en soufre que celui généré par les alcanethiols. L'épaisseur de film est de 50nm d'environ.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-B. Parker and A.J. Gellman, Orientation and chemistry of alkyl thiolates on the Ni (100) surface, *Surface Science*, 1993, 292, 223-234.
- [2]-K.G. Allum and E.S. Forbes The load-carrying mechanism of organic sulphur compounds-Application of electron probe microanalysis, *ASLE Transactions*, 1968, 11, 1962-175
- [3]-P. Hiver, A. Dicko, D. Paquer, Electron probe microanalysis of monosulfides as extreme-pressure additives *Wear*, 1997, 211, p 203-207
- [4]-C. Pirlot, J. Delhalle, J.J. Pireaux, Z. Mekhalif, *Surface and Coatings Technology* 2001, 138, 166-172
- [5]-Z. Ning, Z. Da-Ming, L. Jia-Jun., F. Xiao-Dong, G. Ming-Xi, Effet of sulphide layers on the tribological behaviour of steels under boundary lubrication conditions, *Applied Surface Science*, 2001, 181, 61-67.
- [6]-M. Watanabe, M. Sakuma, T. Inaba, Y. Iguchi, Formation and oxidation of sulfides on Pure Iron and Iron Oxides, *Materials Transactions*, 2000, 41, 7, 865.
- [7]-D.H. Buckley, Oxygen and sulphur interactions with a clean iron surface and the effet of rubbing contact on these interactions, *ASLE Trans.*, 1973, 17, 3, 206-212.
- [8]-J.F. Mouler, W.F. stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy* , eds. J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992.
- [9]-C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Woulder and G.M. Mailenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy*, 1979, Perkin Elmer.
- [10]-D. Brion, Etude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau, *Appl. Surf. Sci.*, 1980, 5, 133.
- [11]-J.R. Mycroft, G.M. Bancroft, N.S. McIntyre, J.W. Lorimer and I.R. Hill, Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surface by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 292, 139-152.
- [12]-A.R. Pratt, I.J. Muir and H.W. Nesbitt, X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation, *Geochimica. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 827-841
- [13]-S. Knipe, J. R. Mycroft, A. R. Pram, H. W. Nesbitt, and G. M. Bancroft, X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 6, 1079- 1090
- [14]-K.G. Allum and E.S. Forbes, The influence of chemical structure on load-carrying properties of certain organo-sulfur compounds, *J.Inst.Petrol.*, 1965, 51, 145
- [15]-R.W. Hilley, H.A.Spikes and A. Cameron, Polysulfides as extreme-pressure lubricant additives, *ASLE Lubrication engineering*, 1980, 37, 12, 73
- [16]-A. Chaka, J. Harris, X.P. Li, Copper corrosion mechanisms of polysulfides, *Revue de l'Institut Francais du Pétrol* , 1996, 51, 1, 171
- [17]-Référence, Laboratoire de recherche, ARKEMA France.

Chapitre V

Comportements Tribochimiques des Additifs Organo- Soufrés en Phase Gazeuse

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

V.1. INTRODUCTION.....	107
V.2. COMPORTEMENTS TRIBOLOGIQUES DE L'ACIER 100C6 SOUS VIDE.....	108
V.3. VALIDATION DE LA LUBRIFICATION EN PHASE GAZEUSE.....	110
V.4. LUBRIFICATION PAR LES ALCANETHIOLS EN PHASE GAZEUSE.....	115
V.4.1. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES ALCANETHIOLS	115
V.4.2. CARACTERISATION DU FILM TRIBOCHIMIQUE	117
V.4.2.1. <i>Analyse chimique en Auger (AES)</i>	117
V.4.2.2. <i>Analyse chimique en XPS</i>	118
V.5. COMPARAISON AVEC LES POLYSULFURES EN PHASE GAZEUSE.....	121
V.6. APPLICATION DE LA PHASE GAZEUSE A LA LUBRIFICATION DE LA COUPE DES METAUX.....	122
V.6.1. FLUIDES DE COUPES.....	122
V.6.2. PROCESSUS DE PENETRATION DES FLUIDES DE COUPE DANS LA ZONE DE CONTACT.....	123
V.6.3. COMPORTEMENT DES LUBRIFIANTS DANS LA COUPE DES METAUX	125
V.6.4. MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE : SIMULATION PAR LA PHASE GAZEUSE	126
V.6.5. RESULTATS	128
V. 6.5.1. <i>Comportement de l'hexanethiol sur l'acier décapé</i>	128
V. 6.5.2. <i>Comportement de l'hexanethiol sur l'acier oxydé</i>	136
V.6.6. APPLICATION DE LA THEORIE DE LA DURETE CHIMIQUE A LA TRIBOCHIMIE DES COMPOSES SOUFRES EN PHASE GAZEUSE	139
V.7. SYNTHESE ET CONCLUSION	141

V.1. INTRODUCTION

Le chapitre précédent présente les comportements tribologiques des composés organo-soufrés en phase liquide. D'après les résultats obtenus, nous constatons que certaines de ces molécules ont des propriétés intéressantes en réduction de frottement et en usure. Par contre, les tribofilms formés sont mal identifiés à cause de la complexité du tribosystème et les molécules étrangères qui interviennent durant la lubrification, d'où la nécessité de simplifier le système afin de mieux comprendre le mécanisme tribochimique de ces composés.

Dans ce chapitre nous présenterons la lubrification en phase gazeuse pour étudier les additifs organo-soufrés. L'avantage de la phase gazeuse est de lubrifier le contact en introduisant une seule fonction chimique durant le frottement dans une chambre à ultravide [1]. Le système est simplifié après avoir éliminé l'effet de l'huile et les solvants, source de contamination.

Plusieurs résultats intéressants ont déjà été obtenus en utilisant cette approche :

- Le carbure de silicium a été lubrifié par l'oxygène pour former des films de silice [2].
- L'hydrogène sulfuré (H_2S) a été utilisé pour lubrifier les surfaces métalliques de molybdène en formant des films minces de disulfure de molybdène MoS_2 dans le contact [3].
- Les surfaces d'aluminium ont été lubrifiées par des molécules d'hexane et d'hexène pour former des films de polymères [4].
- Mori *et al.* [5,6] ont étudié la réactivité des sulfures et des phosphates en phase gazeuse sur des surfaces neuves. Il a constaté que les composés « mous » tels que le di-éthyle disulfure s'adsorbe plus facilement sur la surface frottée que les composés durs tels que le tri-méthyle phosphate.

La simulation de la lubrification limite par la phase gazeuse pour les composés soufrés a été effectuée sur le tribomètre sous environnement contrôlé (TEC) (voir chapitre II). Les essais de frottement sont réalisés avec un contact pion/plan dans une chambre ultravide (UHV) équipée d'un analyseur de gaz pour suivre l'évolution du gaz introduit. Après les essais de frottement, les échantillons sont transférés sans passage à l'air vers la chambre d'analyse (AES, XPS) pour déterminer *in situ* la nature chimique des tribofilms.

L'objectif, dans ce chapitre, est de simuler la lubrification en phase liquide des composés soufrés par la phase gazeuse. Pour valider cette démarche expérimentale, l'action tribochimique des certaines molécules soufrées en phase gazeuse a été étudiée et comparée avec celle obtenue en phase liquide. Nous avons étudié certaines molécules soufrées intéressantes, en utilisant des conditions et des paramètres expérimentaux compatibles avec le contexte de cette étude.

En outre, nous avons utilisé la lubrification en phase gazeuse pour simuler la lubrification dans la coupe des métaux. Nous allons donc dans un premier temps définir les conditions spécifiques pour cette simulation puis réaliser des essais de frottement avec différentes molécules soufrées suivi par des analyses *in situ* de surfaces (AES et XPS) afin de déterminer la nature chimique des tribofilms formés.

V.2. COMPORTEMENTS TRIBOLOGIQUES DE L'ACIER 100C6 SOUS VIDE

Pour comprendre la lubrification en phase gazeuse et comment le gaz influe sur le comportement tribologique en réduisant le frottement et l'usure, il est essentiel de différencier les rôles des films d'oxyde des films de contaminants (eau, carbone, etc.) et du gaz pur introduit. Pour cette raison, il est nécessaire dans premier temps d'étudier le comportement référence de l'acier 100C6 contre l'acier 100C6 sous vide.

Nous avons réalisé des essais de frottement acier 100C6 contre acier 100C6 sous vide (10^{-7} hPa) dans des conditions de frottement déjà décrites dans le chapitre II (Vitesse : 0.5mm/s ; $P_{\max \text{ Hertz}}=0.52$ GPa). Les résultats en frottement sont résumés dans la figure V -1 et sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [7]. La figure V -1 présente des essais de frottement réalisés sous vide dans des conditions différentes. La courbe b) a été réalisée à la température ambiante en présence de la couche de carbone de contamination qui existe sur les échantillons (atmosphère, polissage et solvants de nettoyage). Les courbes a) et d) ont été obtenues à 100°C et 300°C. La courbe c) a été obtenue à la température ambiante après l'élimination de la couche d'oxyde (voir l'explication en détails de la figure V -2).

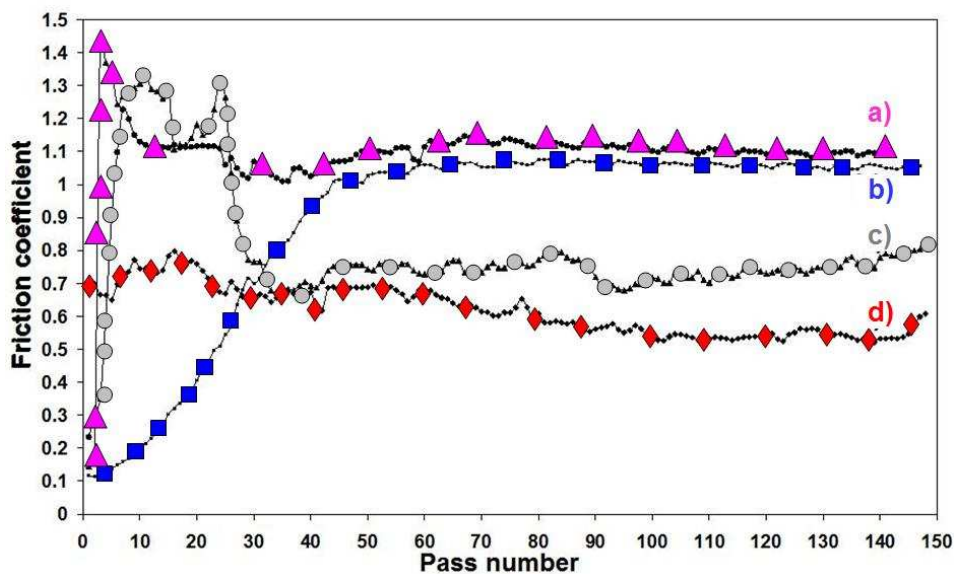


Figure V -1 : Essai de frottement de l'acier 100C6 contre l'acier 100C6 sous vide :

- (a) à 100°C
- (b) à la température ambiante
- (c) après la destruction de la couche d'oxyde native
- (d) à 300°C

En comparant les courbes de frottement a) et b), nous observons que le coefficient de frottement à la température ambiante augmente jusqu'à atteindre une valeur stable vers 1.1 après 40 passages tandis qu'à 100°C, μ augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur de 1.1 après 2 passages. Ce fait est lié à la présence de la couche de contamination qui lubrifie dans un premier temps le contact. Cette couche de contamination disparaît à des températures élevées comme le confirment les analyses AES de la littérature [7]. Dans le cas de l'expérience d) où la couche d'oxyde de fer natif initialement présente sur l'acier est éliminée en chauffant à 300°C, le coefficient de frottement du contact fer métallique/ fer métallique est plus faible que dans le cas oxyde de fer/ oxyde de fer et une usure plus importante est observée à 300°C.

La figure V -2 résume les résultats en frottement obtenus avec l'acier sous vide. Nous observons que le coefficient de frottement chute d'une valeur de 1.1 jusqu'à ce qu'il se

stabilise à 0.7 et l'usure devient très importante avec émission de débris d'usure. Cette chute de frottement est liée à la destruction de la couche d'oxyde par les débris d'usure qui entrent dans le contact, conduisant au facies de grippage.

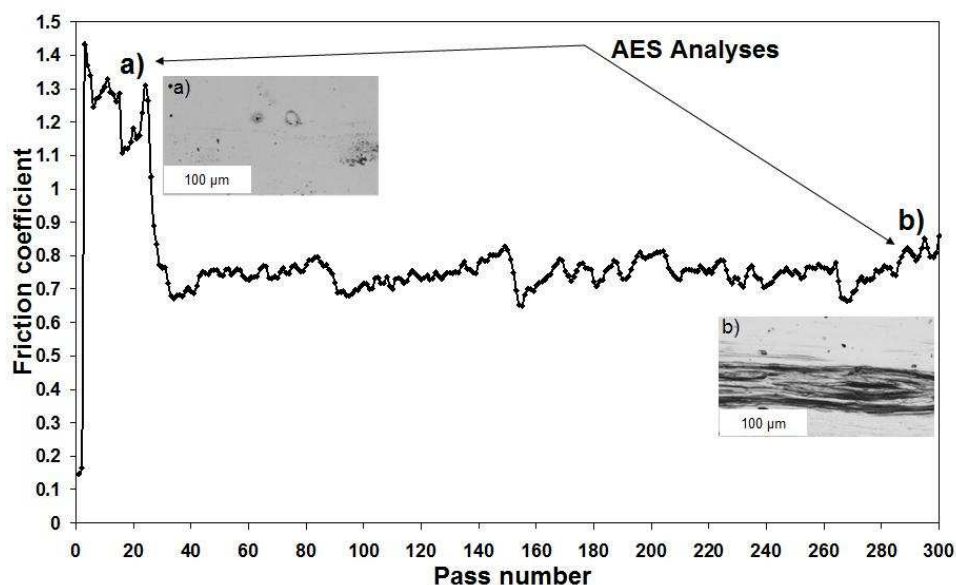
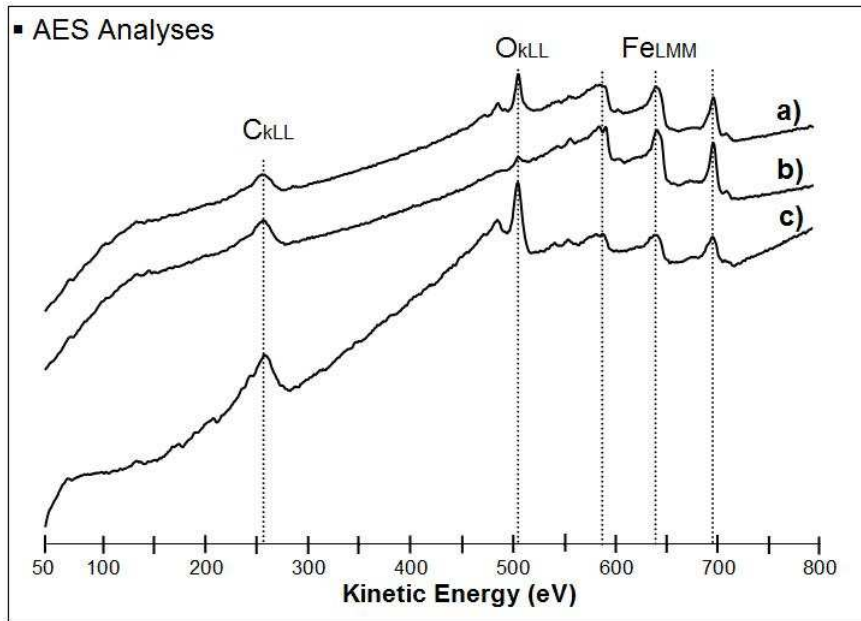


Figure V -2 : Courbe de frottement sous vide acier 100C6/acier 100C6 après destruction de la couche d'oxyde à la température ambiante.

Des analyses Auger réalisées *in situ* sont reportées sur la figure V -3 : a) dans la zone où le frottement est élevé, b) dans la zone où le frottement est faible et c) hors trace d'usure. Nous observons que le pic O_{KLL} de l'oxygène (oxygène dans l'oxyde) qui est intense dans le cas où le frottement est élevé, disparaît dans le cas où le frottement est faible. Ces observations en AES nous ont permis de mettre en évidence la disparition de la couche d'oxyde conduisant au frottement fer métallique/fer métallique.

En comparant l'analyse AES réalisée hors trace et dans la zone où le frottement est élevé, on voit que le pic C_{KLL} de carbone est plus intense hors de la trace que dans la trace, ce qui indique qu'une partie de la contamination est éliminée mécaniquement durant le frottement.

Ces travaux sous vide vont nous servir de référence en vue d'une comparaison ultérieure avec les comportements des molécules soufrés en phase gazeuse. En résumé, le frottement sur oxyde de fer/oxyde de fer est plus élevé que le frottement sur fer métallique/fer métallique.



**Figure V -3 : Analyse AES (a) dans la trace d'usure où le frottement est élevé
(b) dans la trace d'usure où le frottement est faible
(c) hors trace d'usure**

V.3. VALIDATION DE LA LUBRIFICATION EN PHASE GAZEUSE

Avant d'étudier les comportements tribologiques des additifs organo-soufrés, il était important de valider la simulation expérimentale par la lubrification en phase gazeuse par des molécules soufrées modèles. Ces molécules modèles contenant du soufre ont déjà été présentées dans le chapitre II et sont des monosulfures (DMS : diméthyle monosulfure), des disulfures (DMDS : diméthyle disulfure) et des trisulfures (DMTS : diméthyle trisulfure).

Les essais de frottement sont réalisés selon les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II (vitesse=0.5mm/s ; $P_{\max \text{ Hertz}}=0.52$; Longueur de la trace=2mm). Sous vide, avant l'introduction du gaz dans l'enceinte, le frottement sur l'acier est catastrophique avec un coefficient de frottement très élevé ($\mu=1.2\pm 0.2$). L'introduction du diméthyle disulfure DMDS, molécule qui simule un additif soufré, réduit le frottement. La figure V -4 présente le comportement en frottement de la molécule DMDS en phase gazeuse. Pour des faibles pressions de DMDS, le coefficient de frottement est élevé et se stabilise autour d'une valeur de 0.6. Pour des pressions plus importantes (3 hPa), le coefficient de frottement diminue immédiatement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur très faible d'environ 0.1. Des essais réalisés dans les mêmes conditions avec le DMDS à l'état liquide donnent des valeurs de coefficient de frottement similaires à celles obtenues à forte pression en phase gazeuse ($0.07 < \mu_{\text{liq}} < 0.1$).

Ces observations nous ont permis de valider notre simulation par la phase gazeuse pour de fortes pressions de gaz.

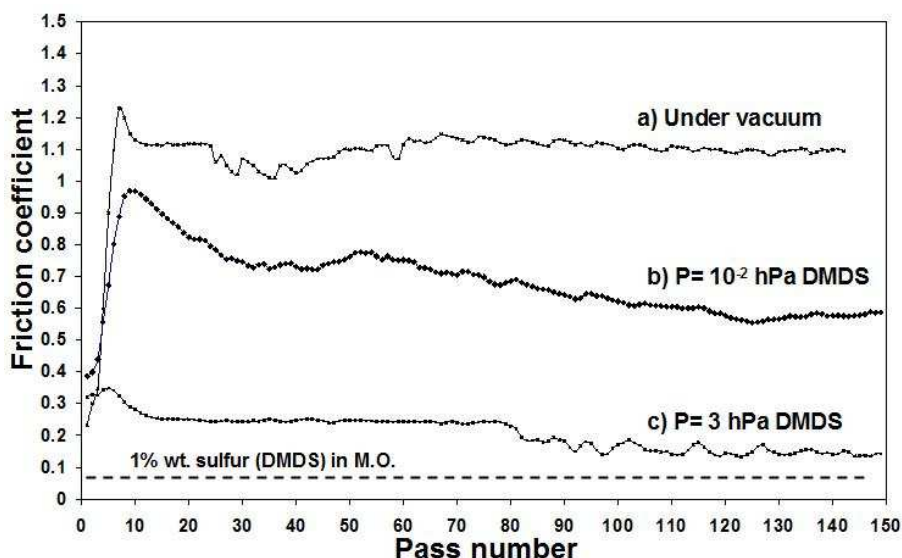


Figure IV -4 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages à la température ambiante pour différentes pressions partielles de DMDS et sous vide.

Les trois molécules modèles ont été étudiées en phase gazeuse dans des conditions de pression de vapeur saturante ($1\text{hPa} < P < 3\text{hPa}$). Leur comportement en phase gazeuse a été comparé aux résultats obtenus en phase liquide sur un tribomètre 4-billes modifié (voir chapitre IV).

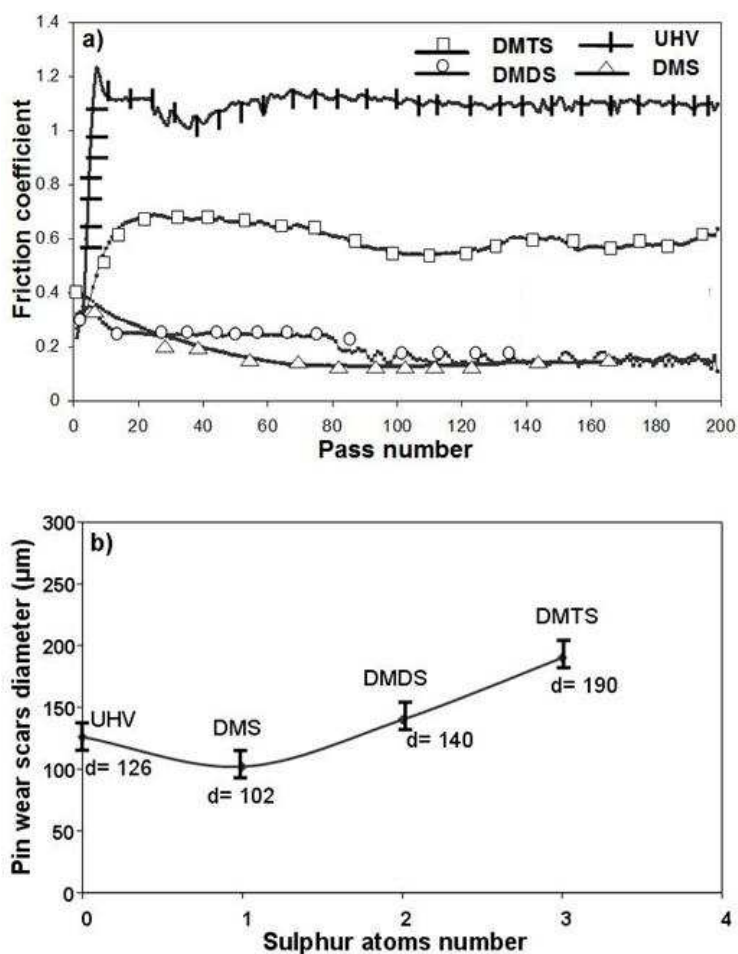


Figure V -5 : a) Courbe de frottement et (b) propriété anti-usure du diméthyle mono, di et trisulfure en phase gazeuse à la température ambiante.

La figure V -5 (a) montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages et la figure V -5 (b) le comportement en usure pour les trois molécules modèles. On voit qu'avec le DMS et le DMDS, μ diminue jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur minimale ($\mu=0.1$). Par contre, avec le DMTS, μ augmente et se stabilise à une valeur de 0.6. Du point de vue de l'usure, on voit que celle-ci augmente en passant d'un monosulfure à un trisulfure, avec une surface noire et très usée pour ce dernier (voir figure V -6).

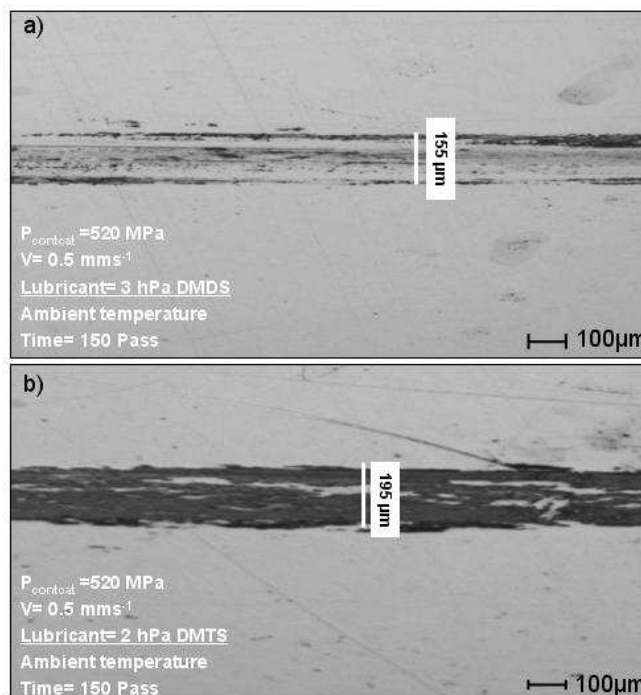


Figure V -6 : Image optique de la trace d'usure obtenue après un test de frottement lubrifié à la température ambiante avec (a) 3 hPa DMDS et (b) 2 hPa DMTS.

Ces résultats en phase gazeuse sont différents de ceux obtenus en phase liquide. Les paramètres expérimentaux utilisés sur le tribomètre 4-billes modifié (M4B) pour la phase liquide sont cependant très différents de ceux utilisés sur le tribomètre sous environnement contrôlé (TEC) pour la phase gazeuse. Le type de mouvement est différent (M4B : Rotatif ; TEC : linéaire), les pressions de contact et les vitesses de frottement sont très différentes (M4B : Vitesse $\sim 0.6 \text{ m/s}$ et $P_{\text{max Hertz}} : 1.5 \text{ GPa}$; TEC : Vitesse $= 0.5 \text{ mm/s}$ et $P_{\text{max Hertz}} : 0.52 \text{ GPa}$). Pour remédier à ce problème, nous avons étudié ces molécules en phase liquide sur le tribomètre linéaire. Ce tribomètre linéaire qui a été décrit dans le chapitre II, permet de réaliser des essais de frottement dans des conditions tribologiques semblables à celles avec le TEC utilisés pour la phase gazeuse.

Tous les résultats des essais de frottement présentés sur les figures V -7 et V -8 ont été obtenus avec une pression de contact de 0.79 GPa et une vitesse de 0.5 mm s^{-1} . La figure V -7 présente le comportement en frottement pour les trois molécules modèles en phase liquide sur le tribomètre linéaire. Nous observons qu'elles ont des comportements en frottement proches de ceux observés dans la phase gazeuse. Pour le DMS, μ diminue jusqu'à une valeur proche de 0.1 puis augmente rapidement jusqu'à une valeur plus élevée. L'augmentation du frottement est liée à la volatilité de la molécule lubrifiante car le DMS est une molécule volatile à température ambiante ($T_{\text{éb}} = 38^\circ \text{C}$) qui s'échappe du système et rend le contact dépourvu de lubrifiant. Pour les deux autres molécules, on voit que le coefficient de frottement se stabilise vers 0.3 avec le DMDS et vers une valeur proche de 0.6 pour le DMTS. Ces observations sont similaires à celles de la phase gazeuse où le frottement avec le DMTS

est très élevé en comparaison avec le DMS et le DMDS. Comme la molécule contenant trois atomes de soufre est très active, ce résultat en frottement élevé pour le DMTS peut être attribué à la concentration importante en soufre qui conduit à une usure corrosive avec des débris et provoque un frottement élevé. Cette explication est corroborée par les résultats en frottement obtenus pour différentes concentrations de DMTS présentés sur la figure V -8. Ils prouvent que la concentration massique de DMTS influe fortement sur le coefficient de frottement. Le DMTS pur fournit un coefficient de frottement très élevé en comparaison avec le DMTS dilué dans l'huile minérale (aucun effet du DMTS dilué dans la base pour le frottement).

Ces résultats obtenus sur le tribomètre linéaire, complètent la validation de notre méthode en montrant que la lubrification en phase gazeuse, pour des pressions de gaz élevées, est similaire à la lubrification liquide.

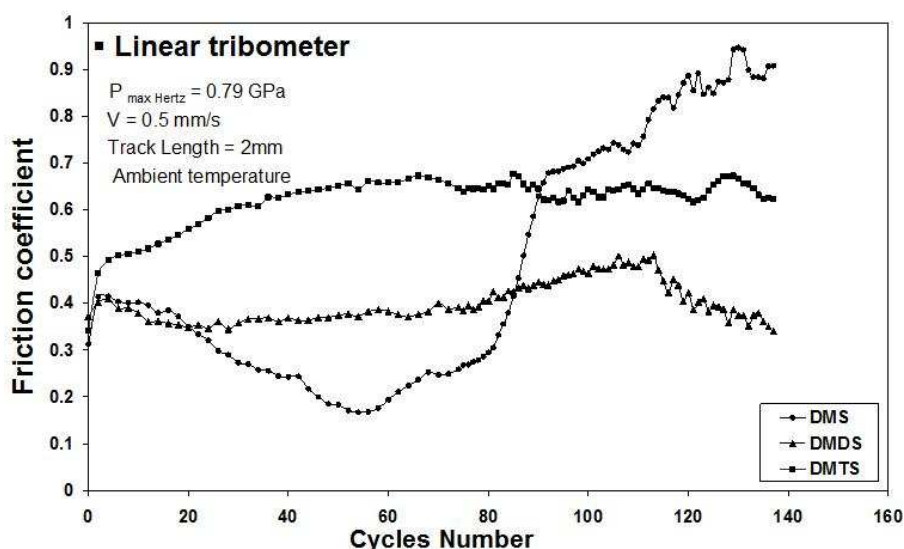


Figure V -7 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sur le tribomètre linéaire pour les trois molécules modèles de soufre.

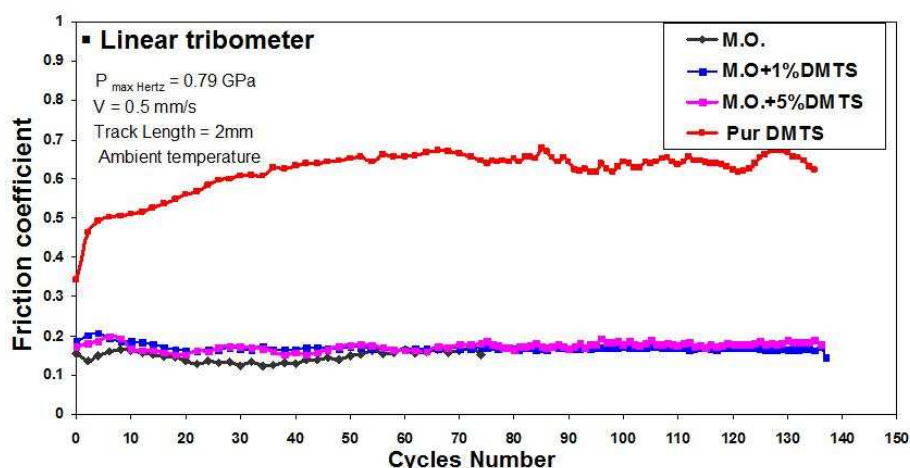


Figure V -8 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sur le tribomètre linéaire pour différentes concentrations massiques de DMTS dans l'huile de base et pour le DMTS pur.

Pour aller plus loin dans notre étude afin de comprendre les différences en comportement en frottement et en usure de ces trois molécules modèles, nous avons réalisé des analyses XPS dans les traces d'usure obtenues avec le tribomètre alternatif linéaire afin de distinguer les différences de composition chimique des surfaces frottées avec chaque molécule.

Le tableau V -1 résume les résultats XPS obtenus pour le soufre S2p_{3/2}, le carbone C1s, l'oxygène O1s et le fer Fe2p_{3/2} dans les traces d'usure lubrifiées avec les trois molécules modèles.

Molécule modèles	S2p _{3/2} (eV)	C1s (eV)	O1s (eV)	Fe2p _{3/2} (eV)
DMTS	162 (9%)	284.8 (29%)	529.9 (11%)	706.8 (2%)
		286.4 (9%)	531.6 (19%)	710.2 (5%)
		288.6 (8%)	532.8 (8%)	
DMDS	161.2 (1%) 168.2 (2%)	284.8 (32%)	529.7 (18%)	706.5 (3%)
		286.7 (7%)	531.3 (17%)	709.7 (8%)
		288.7 (6%)	532.6 (6%)	
DMS	---	284.8 (34%)	529.8 (19%)	706.7 (2%)
		286.7 (7%)	531.4 (18%)	710 (8%)
		288.6 (6%)	532.6 (6%)	

Tableau V -1: Quantifications XPS réalisées en phase liquide sur les traces d'usure lubrifiées avec les molécules modèles (DMS, DMDS et DMTS).

Pour interpréter les analyses XPS, il est important de se concentrer sur le spectre du soufre car il est l'élément caractéristique de la molécule soufrée lubrifiante et du tribofilm qui va être créé durant la lubrification. En effet, les spectres du carbone, de l'oxygène et du fer sont beaucoup plus difficiles à interpréter et apportent moins d'informations sur la nature du film obtenu (voir tableau V -2).

Pic	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Liaison chimique
C1s	284.8	1.6	C-C, C-H
	286.6 ± 0.2		C-O (contamination)
	288.6 ± 0.1		C=O (contamination)
O1s	529.8 ± 0.1	1.5	O-Fe (Fe _x O _y)
	531.3 ± 0.3		O-Fe (FeOOH) ; O=C
	532.6 ± 0.3		H ₂ O ; O-C
Fe2p_{3/2}	706.7 ± 0.2	1.2	Fer métallique
	710 ± 0.3	3.6	Fe (II);Fe(III)

Tableau V -2 : Attribution des énergies de liaisons de carbone, oxygène et du fer aux liaisons chimiques convenables.

La figure V -9 montre les spectres haute résolution du soufre S2p obtenus dans les traces d'usure lubrifiées avec les trois molécules modèles. On remarque que le pic du soufre S2p a une intensité plus importante dans la trace lubrifiée avec le DMTS qu'avec le DMDS et le DMS. En plus, un décalage d'énergie de liaison du pic S2p_{3/2} est observé entre le DMTS et le DMDS. Avec le DMTS, il apparaît vers une énergie de 162.0 eV tandis qu'avec le DMDS il est de 161.2 eV. Une contribution vers 168.2 eV apparaît également avec le DMDS et est attribuée à l'atome de soufre ponté avec l'oxygène. Ces résultats montrent qu'il y a plus de soufre dans la trace lubrifiée avec le DMTS que dans les autres traces et que ce dernier est dans un état chimique différent par rapport aux résultats obtenus avec le DMDS. Il apparaît avec le DMTS que le soufre dans la trace d'usure est dans un état de disulfure de fer FeS₂ tandis qu'avec le DMDS il est plus proche de l'état de sulfure de fer (FeS ou/et Fe_{1-x}S). Dans

la trace lubrifiée avec le DMS, aucun pic de soufre n'est détecté, ce qui corrobore l'hypothèse émise précédemment sur la volatilité de cette molécule qui s'échappe du contact.

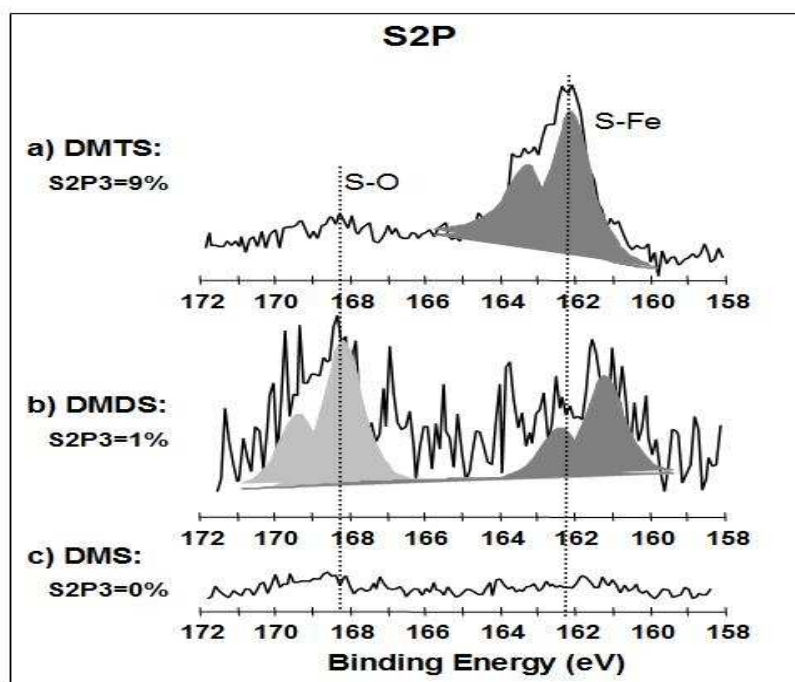


Figure V -9: Comparaison des spectres S2p obtenus dans les traces d'usure lubrifiées avec (a) DMTS pure, (b) DMDS pure et (c) DMS pure.

En résumé, le couplage des essais de frottement et des analyses XPS nous a permis de constater que les molécules actives comme les trisulfures libèrent beaucoup de soufre sur la surface métallique pour former du disulfure de fer FeS_2 . Une usure corrosive importante et un frottement élevé paraissent liés à la présence de FeS_2 dans la trace.

Ces résultats sont étonnants et similaires aux résultats obtenus avec les polysulfures en phase liquide: est-ce que le frottement élevé est dû à la formation du disulfure de fer FeS_2 en surface? La question est difficile à résoudre et elle fera partie de notre travail.

D'autre part, il est important d'étudier le comportement en frottement de ce composé FeS_2 et de différencier ce dernier du sulfure de fer (FeS et Fe_{1-x}S).

V.4. LUBRIFICATION PAR LES ALCANETHIOLS EN PHASE GAZEUSE

D'après le chapitre IV, nous avons observé que les alcanethiols ont des propriétés anti-usure et réductrice de frottement intéressantes. Ces molécules soufrées réduisent l'usure et le frottement en comparaison à l'huile minérale. Il s'agit d'une réaction tribochimique entre ces composés et la surface métallique qui résulte à la formation d'un tribofilm qui protège la surface et réduit le frottement entre les deux surfaces en mouvement.

Parallèlement, l'étude de l'adsorption des mercaptans sur l'acier a montré que ces molécules ne réagissent pas sur une surface d'acier oxydée ou décapée. Pour cette raison, il est intéressant d'étudier les alcanethiols en phase gazeuse afin de comprendre l'action de ces molécules durant le frottement.

V.4.1. Comportement tribologique des alcanethiols

Des essais comparatifs entre le frottement acier/acier sous vide et sous pression de vapeur saturante ($1\text{hPa} < P < 3\text{hPa}$) des alcanethiols sont réalisés sur le tribomètre sous environnement

contrôlé (TEC). Les essais sont effectués à la température ambiante sous une pression maximale de contact de 0.52 GPa pour une vitesse de déplacement de 0.5mm/s.

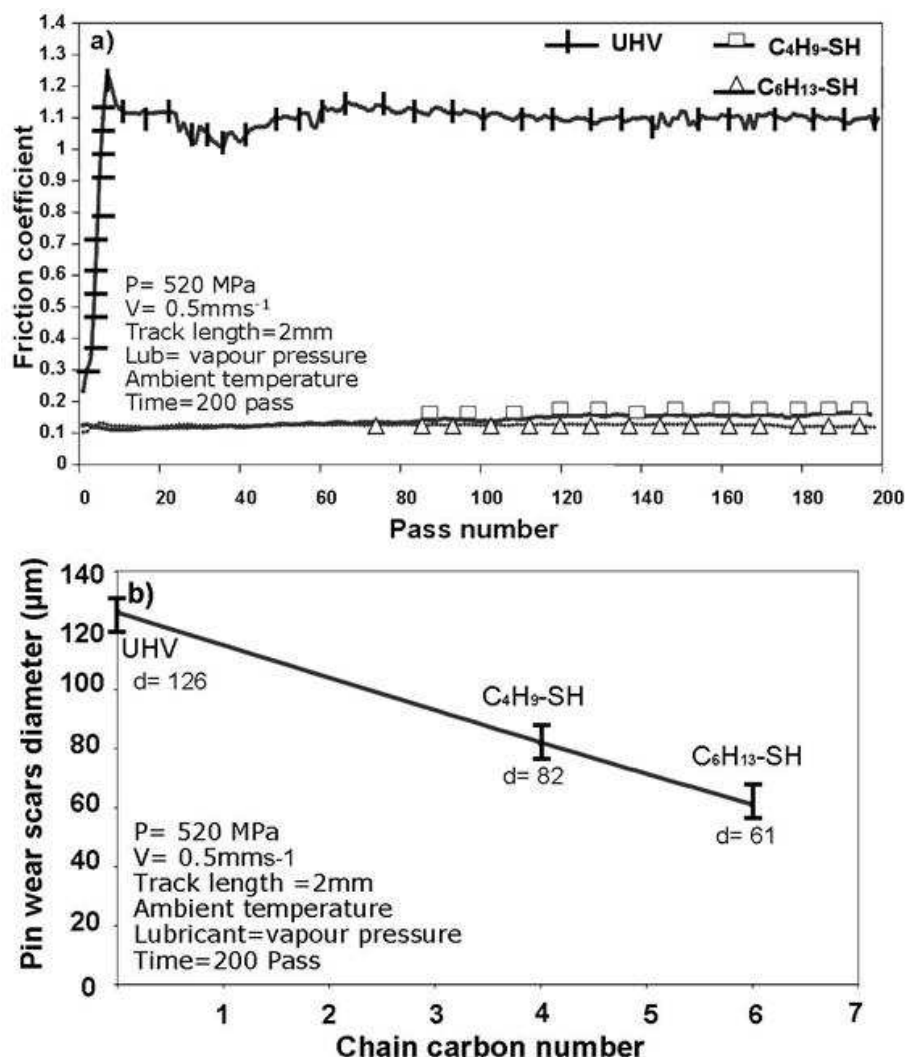


Figure V -10 : (a) Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage et (b) variation du diamètre d'usure en fonction de nombre de carbone dans la chaîne d'alkyle pour le butanethiol et l'hexanethiol.

On remarque sur la figure V -10 (a) que le coefficient de frottement en présence des alcanethiols chute fortement pour atteindre une valeur minimale d'environ 0.1. La valeur du coefficient de frottement est peu différent entre le butanethiol (C₄H₉SH) et l'hexanethiol (C₆H₁₃SH).

En comparant ces résultats en frottement avec la lubrification par les alcanes en phase gazeuse, on s'aperçoit que les alcanethiols influent fortement sur la réduction du frottement. Comme nous sommes en régime limite, ce n'est pas le film d'huile qui lubrifie le contact mais ce sont essentiellement les molécules soufrées qui sous l'effet du frottement génèrent des tribofilms qui réduisent le frottement. Ce fait est expliqué sur la figure V -11 où les molécules d'alcanes (heptane et dodecane), molécules à chaîne carbonée qui simulent l'huile, ne permettent pas de lubrifier le contact. Le coefficient de frottement est élevé ($\mu > 0.6$) et une usure importante est observée dans les traces. Ces essais confirment le fait que l'huile de base n'intervient pas en régime limite et que ce sont les molécules d'additifs qui agissent dans ces conditions de contact.

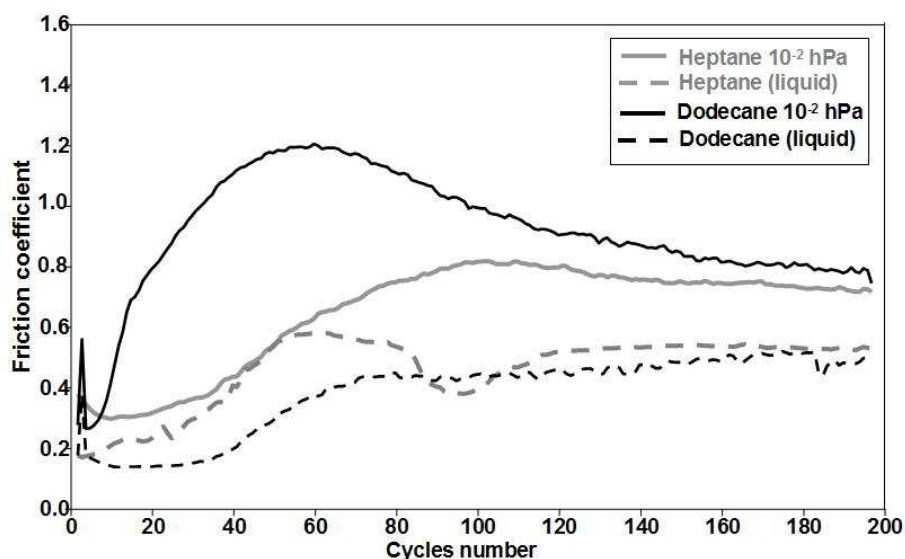


Figure V -11: Coefficient de frottement en présence des alcanes en phase gaz et en phase liquide à 30°C [8]

L'effet anti-usure des alcanethiols est présenté sur la figure V -10 (b) qui compare les diamètres des traces d'usure sur les pions. On observe que dans le cas du frottement sous vide, l'usure est importante par rapport au cas du frottement avec les molécules d'alcanethiols. En plus, on remarque que l'hexanethiol provoque une usure moins importante que le butanethiol. Ces observations sont similaires à celles observées en phase liquide.

En résumé, nous confirmons nos résultats en phase liquide qui montrent que les mercaptans ont des propriétés anti-usure et réductrice de frottement intéressantes.

Pour comprendre le mode d'action des alcanethiols, nous allons réaliser des analyses XPS et AES *in situ* afin de connaître en détail la nature chimique du tribofilm formé.

V.4.2. Caractérisation du film tribochimique

V.4.2.1. Analyse chimique en Auger (AES)

Nous avons réalisé des analyses AES *in situ* dans et hors trace d'usure lubrifiée avec la pression de vapeur saturante de la molécule d'hexanethiol ($C_6H_{13}SH$). L'intérêt de l'analyse *in situ* est de réaliser des analyses chimiques « propres » des surfaces afin d'éliminer l'effet de contamination. Nous avons choisi cette molécule car elle a des propriétés intéressantes en frottement et en usure. La figure V -12 présente les spectres Auger obtenus *in situ* dans et hors trace lubrifiée à la température ambiante avec 3 hPa d'hexanethiol. Nous remarquons que dans la trace, il y a du soufre et pas d'oxygène alors que hors trace il y a de l'oxygène et pas de soufre. Les quantités relatives de carbone et de fer sont quasiment identiques dans et hors trace. Comme le carbone est toujours présent dans et hors trace, il est difficile de savoir si la molécule s'est adsorbée pour former une espèce de thiolate ou si elle s'est décomposée durant le frottement pour former un sulfure. Il est important de noter que le film ne contient pas d'oxygène, ce qui indique que la molécule a principalement réagi avec le fer métallique de l'acier après élimination de la couche d'oxyde. Ceci permet d'expliquer les résultats obtenus en phase liquide où l'on observe que les films de sulfure recouverts d'une couche d'oxyde en extrême surface. Donc, on peut affirmer que cette oxydation des films de sulfure est due à l'oxygène dans l'atmosphère durant la lubrification ou durant le passage à l'air.

D'après ces données en AES, nous constatons que la molécule d'hexanethiol réagit sur le fer métallique après élimination de la couche oxyde par le frottement pour former un tribofilm riche en soufre.

L'AES *in situ* ne permet pas de déterminer l'environnement chimique d'un atome mais la résolution spatiale des analyses Auger est bien plus performante que celle de l'XPS.

Pour compléter notre résultat, il est intéressant de réaliser des analyses XPS *in situ* afin de déterminer la composition chimique réelle du tribofilm généré par les alcanethiols.

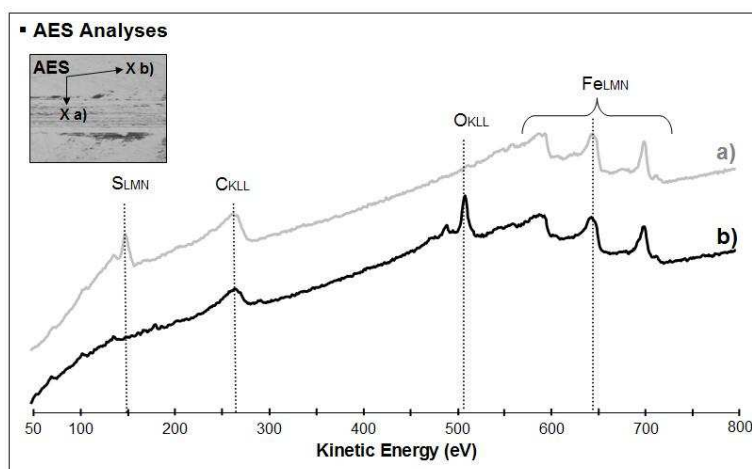


Figure V -12 : Spectres AES *in situ* (a) dans et (b) hors trace d'usure de plan lubrifié avec 3hPa d'hexanethiol ($C_6H_{13}SH$) à la température ambiante.

V.4.2.2. Analyse chimique en XPS

L'analyse XPS des échantillons est réalisée *in situ* dans la trace et hors trace afin de distinguer les différences de composition chimique entre surface frottée et non frottée. L'analyse des pics obtenus permet de mettre en évidence plusieurs composantes et chacune d'entre-elles est caractéristique d'un environnement chimique propre. L'analyse *in situ* permet d'identifier la composition chimique « réelle » du tribofilm car l'échantillon est resté dans le vide après frottement.

La figure V -13 présente les spectres XPS obtenus *in situ* dans la trace d'usure lubrifiée à la température ambiante avec 3hPa d'hexanethiol. Comme la taille de la trace est inférieure à $100 \mu m$, il est difficile d'analyser uniquement dans la trace. Ce point est à signaler durant l'analyse XPS dans la trace, on risque d'analyser dans et les alentours de la trace car les analyses XPS ont une résolution spatiale inférieure aux analyses AES ($1 \mu m^2$ avec l'AES et $200 \mu m^2$ avec l'XPS). Donc, il faut tenir compte qu'une importante contribution des pics XPS analysés dans la trace peut provenir d'hors trace.

Comme déjà vu précédemment, le pic S2p du soufre représente le pic caractéristique du tribofilm généré par les molécules soufrées. Les spectres du carbone et de l'oxygène donnent peu d'information sur la nature du film. Il est cependant très important de regarder l'évolution des pics S2p de soufre et Fe2p_{3/2} de fer afin d'identifier la composition chimique du tribofilm. La figure V -14 compare les spectres S2p de soufre et Fe2p_{3/2} de fer dans et hors trace d'usure. La principale différence observée entre la trace et hors trace est la présence de soufre uniquement dans la trace et le pic de fer métallique est plus intense dans la trace que hors trace. La contribution à 161.4 eV du pic S2p_{3/2} de soufre correspond à l'atome de soufre ponté avec un atome de fer (FeS et/ou Fe_{1-x}S). En comparant le pic Fe2p_{3/2} du fer dans et hors trace, on remarque que la contribution du fer métallique est plus importante dans la trace que hors trace et au contraire pour le fer oxyde. Ce fait indique que le frottement enlève toute ou une partie de la couche d'oxyde. L'hexanethiol vient ensuite réagir avec le fer métallique. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre III, où nous avons montré que les alcanethiols ne s'adsorbent pas sur l'oxyde de fer.

L'analyse détaillée du pic C1s du carbone (voir figure V-13) montre qu'il y a très peu de carbone C–C/C–H et une petite contribution à 283 eV (C–Fe ;C–Cr) dans la trace. Ce résultat montre l'intérêt de l'analyse *in situ*. On voit que le carbone dans la trace correspond au carbone de la chaîne d'alkyle présent dans la molécule tandis que hors trace, il correspond à la fois à la molécule et à la contamination. Le carbone (C–Fe ou C–Cr) correspond au carbure dans l'acier, qui est uniquement observé dans la trace après la disparition de la couche d'oxyde sous l'effet de frottement.

L'oxygène présente deux contributions : une principale à 530 eV est attribuée à l'oxyde de fer (O_y-Fe_x) et une autre composante vers 531.8 eV est attribuée à l'oxygène ponté au fer ou au chrome dans l'acier. Ces deux contributions sont toujours présentes et peuvent être liées à l'analyse des alentours de la trace ou à l'oxygène incorporé dans l'acier.

En résumé, nous avons mis en évidence la présence d'un sulfure de fer (FeS et/ou $Fe_{1-x}S$) dans le tribofilm. Nous avons aussi observé que l'hexanethiol réagit avec le fer métallique pour former une espèce de sulfure de fer qui réduit le frottement. Donc, on peut supposer que la formation d'un sulfure de fer se fait tribochimiquement sous l'action mécanique de frottement.

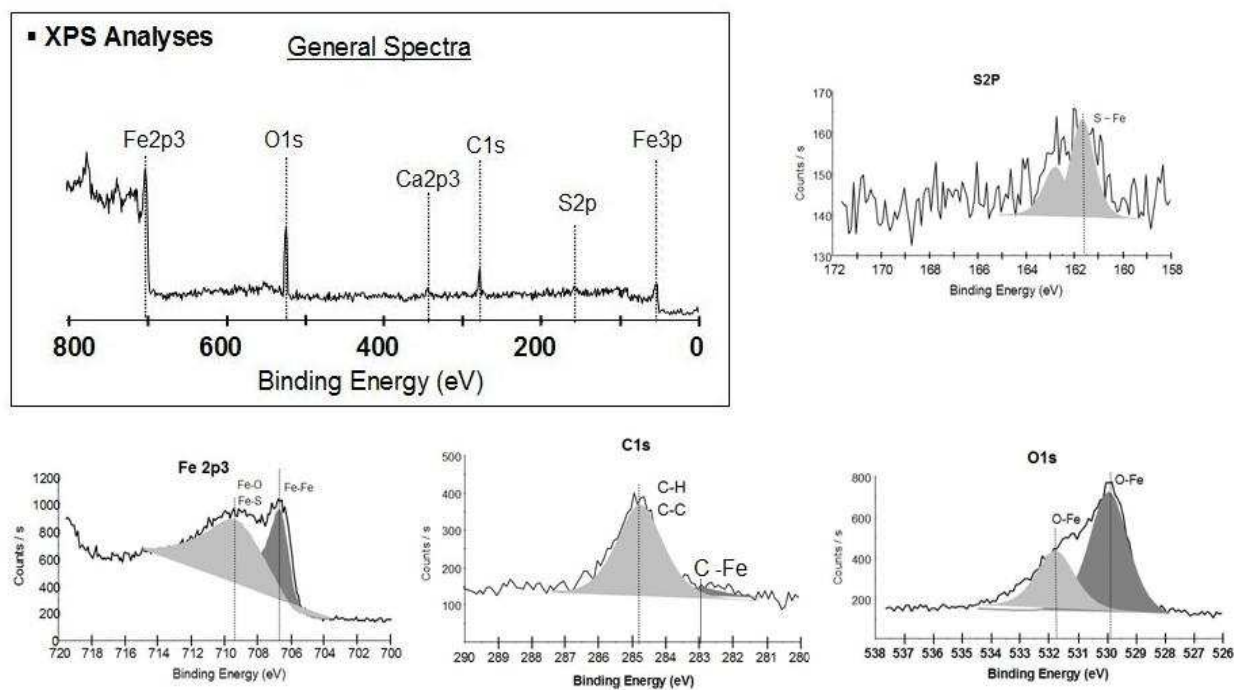


Figure V -13 : Spectre XPS général et des niveaux de cœur S2p, Fe2p3, C1s et O1s dans la trace d'usure lubrifiée avec 3hPa d'hexanethiol.

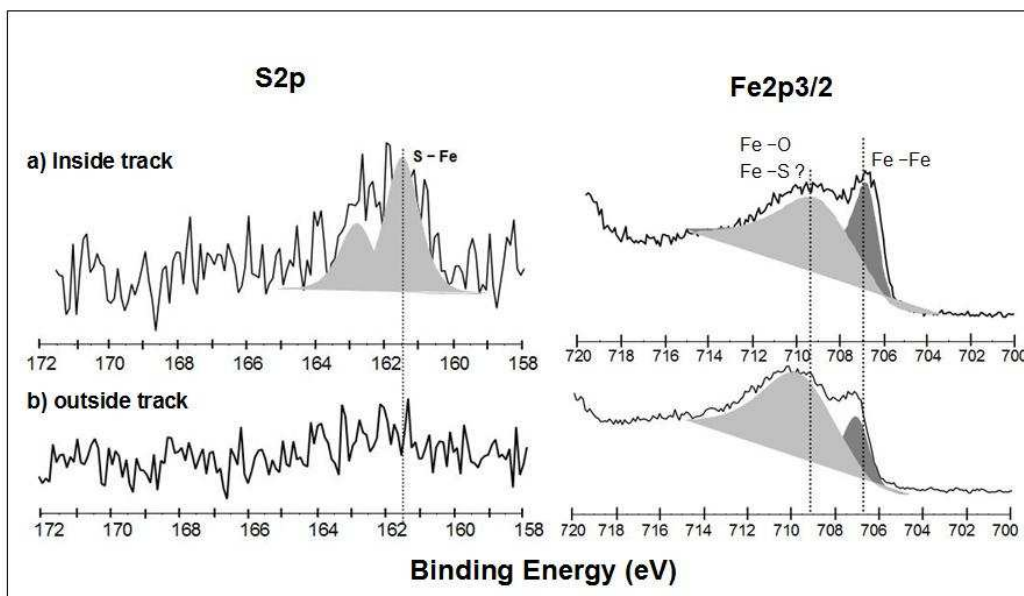


Figure V -14 : Comparaison des spectres S2p3 et Fe2p3 (a) dans et (b) hors trace lubrifiée avec 3 hPa d'hexanethiol en phase gaz à la température ambiante.

Pour confirmer la présence de sulfure de fer (FeS ou/et $Fe_{1-x}S$) dans les tribofilms générés à partir d'hexanethiol, nous avons mis en place une expérience qui nous permet de compléter nos résultats d'analyse. Cette démarche consiste à introduire l'hexanethiol sur une surface de fer métallique créée par frottement. La surface métallique est une trace d'usure (300 μ m de largeur) issue d'un essai de frottement réalisé sous vide où il y a eu une destruction presque totale de la couche d'oxyde. Le tableau V -3 présente les résultats XPS réalisés sur la surface de fer métallique créée par frottement avant et après introduction d'hexanethiol. En comparant les analyses XPS avant et après l'introduction d'hexanethiol, on observe l'apparition d'un pic de soufre à 161.3 eV et d'un pic de fer vers 710.3 eV (voir figure V -15). Le pic de soufre à 161.3 est attribué au soufre dans un état sulfure de fer (FeS/ $Fe_{1-x}S$). Le pic de fer à 710.3 eV semble lié d'un part à l'oxyde fer ou au sulfure de fer FeS.

En couplant les résultats d'XPS de cette procédure avec celles de la lubrification en phase gazeuse, nous constatons que la molécule d'hexanethiol se décompose uniquement sur le fer métallique créée par frottement pour former du sulfure de fer (FeS ou/et $Fe_{1-x}S$). Un éclaircissement de ce fait est présenté dans le chapitre VI.

	Pic	E. (eV)	Largeur à mi-hauteur	%. atomique	Liaison chimique
Avant l'introduction de C ₆ H ₁₃ SH	O1s	529.8	1.4	25	O-Fe (Fe _x O _y)
		531.4		10	O-Fe (Fe-OOH)
	Fe2p _{3/2}	706.5 709	1.2 3.5	25 6	Fe-Fe Fe-O
	C1s	284.8 282.6	1.8	23 11	C-H; C-C C-Fe; C-Cr
Après l'introduction de C ₆ H ₁₃ SH	O1s	529.9	1.4	27	O-Fe (Fe _x O _y)
		531.6		11	O-Fe (Fe-OOH)
	Fe2p _{3/2}	706.5 709	1.2 3.5	19 7	Fe-Fe Fe-O
		710.3	3.5	4	Fe-S (FeS; Fe _{1-x} S) Fe-O
	C1s	284.8 282.6	1.8	25 5	C-H ; C-C C-Fe ; C-Cr
S2p _{3/2}	161.3	1.1	2	S-Fe	

Tableau V -3 : Résultats XPS réalisés sur une surface de fer métallique créée par frottement (a) avant et (b) après introduction de 10⁻¹ hPa d'hexanethiol.

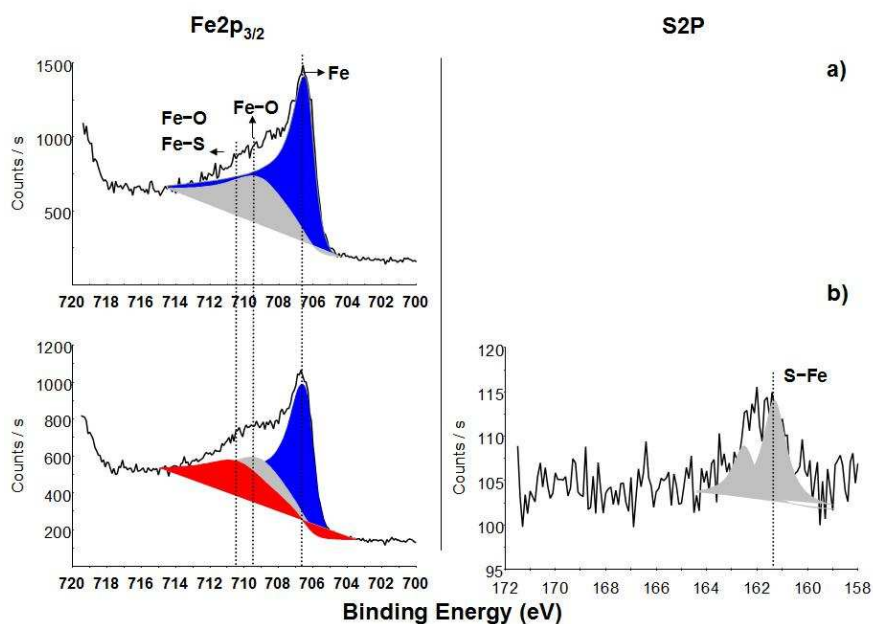


Figure V -15 : Spectres XPS du fer et du soufre réalisés sur une surface de fer métallique créée par frottement (a) avant et (b) après introduction de l'hexanethiol.

V.5. COMPARAISON AVEC LES POLYSULFURES EN PHASE GAZEUSE

De façon similaire à la démarche employée pour l'étude des alcanethiols en phase gazeuse, nous avons étudié les comportements tribologiques des molécules polysoufrées. Ces molécules polysoufrées (TPS32 : chaîne penta-soufrée) sont synthétisées par la société ARKEMA et sont très utilisées comme additifs extrême pression dans plusieurs applications et surtout dans les lubrifiants des outils de coupe. La figure V -16 compare entre la

lubrification en phase gazeuse d'un mono sulfure (hexanethiol) et d'un polysulfure (TPS32). On remarque que la valeur du coefficient de frottement est plus élevée avec le TPS32 qu'avec l'hexanethiol. En ce qui concerne l'usure, on voit que l'usure est très importante avec le TPS32 en comparaison avec l'hexanethiol pour le même nombre de passage. Nous constatons que le TPS32 engendre un frottement catastrophique et une usure très importante par rapport aux alcanethiols qui réduisent le frottement et l'usure. Ces résultats sont en accord avec ceux observés en phase liquide et nous permettent de valider notre démarche expérimentale par la lubrification en phase gazeuse.

En résumé, comme déjà vu précédemment, une forte réactivité des molécules poly-soufrées vis-à-vis de la surface métallique également observée en phase gazeuse, provoque une usure corrosive et un frottement élevé.

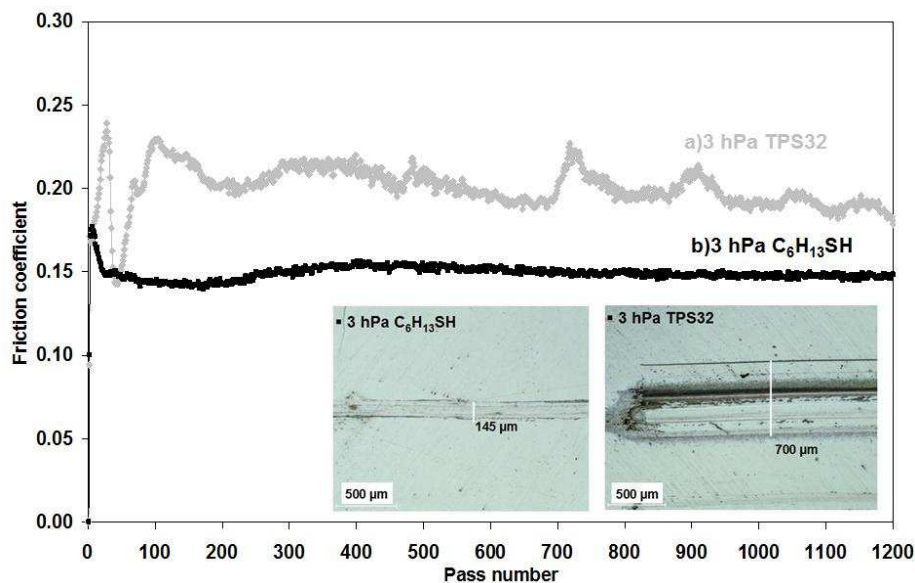


Figure V -16 : Comparaison entre les comportements tribologiques d'hexanethiol et du TPS32 en phase gazeuse à la température ambiante.

V.6. APPLICATION DE LA PHASE GAZEUSE A LA LUBRIFICATION DE LA COUPE DES METAUX

Les nouveaux outils de coupe des métaux représentent une importante amélioration dans le domaine du génie des matériaux. Par contre, certains problèmes sont rencontrés dans ces processus d'usinage. L'un de ces problèmes est le frottement sévère et la température élevée dans les zones de coupe. Le frottement élevé et l'augmentation de la température durant le processus de coupe affectent négativement la durée de vie de l'outil [9]. Pour réduire ces problèmes, des fluides de coupe sont utilisés durant la coupe de métaux afin de refroidir le système et lubrifier le contact.

V.6.1. Fluides de coupe

Les fluides de coupe possèdent diverses fonctions qui sont en général très variées et interviennent à divers moments. Le lubrifiant doit être présent à l'interface métal-outil. Il faut donc que le matériau l'y entraîne ou qu'il puisse s'infiltrer le long de l'interface métal-outil. Les études de Taylor, vers 1883, ont montré que l'eau de savon pour l'arrosage des pièces durant la coupe des métaux augmente les vitesses de coupe et rend les outils plus affûtés.

L'eau de savon remplissait bien les deux fonctions essentielles exigées pour un liquide de coupe aujourd'hui :

- **Refroidissement** de l'outil et de la pièce grâce à la capacité thermique massique élevée de l'eau.
- **Lubrification** de la coupe, grâce à la teneur en corps gras du savon.

Les liquides d'arrosage furent désignés sous le nom d'huiles de coupe car ces liquides comportaient toujours des huiles et le plus souvent des huiles minérales. Les nouveaux liquides de coupe sont désignés sous les noms de liquides chimiques ou synthétiques et bien qu'étant détrônés les huiles de coupe car leur marché croît régulièrement chaque année.

Les trois fonctions principales de ces fluides de coupe sont :

- **Réduction du coefficient de frottement** : une opération d'usinage engendre un contact entre la pièce et l'outil d'où la nécessité d'un lubrifiant qui contribuera à une lubrification mixte ou limite suivant les pressions qui sont exercées.
- **Minimiser l'usure de l'outillage et éviter le collage du produit sur l'outil.**
- **Evacuation de la chaleur dégagée** : le contact outil/pièce/copeaux engendre un dégagement de chaleur important. Le lubrifiant devra donc évacuer ces calories dégagées durant le contact.

Dans notre étude, nous nous intéressons principalement aux deux premières fonctions du fluide de coupe car les additifs organo-soufrés sont généralement utilisés comme additifs anti-usure et extrême pression dans les fluides de travail des métaux.

V.6.2. Processus de pénétration des fluides de coupe dans la zone de contact

L'usinage des métaux a toujours été à l'avant-garde dans le développement des modèles de frottement. D'après Mallock [10], les lubrifiants semblent réagir entre la face d'outil et le copeau pour réduire le frottement mais la question qui a été posée à cette époque est comment le lubrifiant arrive dans le contact.

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'action des fluides de coupe durant leur pénétration dans l'interface outil-copeau.

Williams [11] et Godlevski [12] considèrent que la pénétration du fluide dans la zone de coupe par des capillaires engendrés à l'interface de l'outil-copeau durant le processus de coupe, forme des films par adsorption chimique ou physique sur les parois des capillaires. La figure V-17 montre la présence de ces capillaires selon différents modèles géométriques proposés.

En conséquence, ces capillaires se trouvent tout le long de la surface, et permettent au lubrifiant à l'état liquide ou gazeux de pénétrer dans le contact. La pénétration du fluide dépend du gradient de pression introduit et du mouvement entre l'outil et le copeau [14].

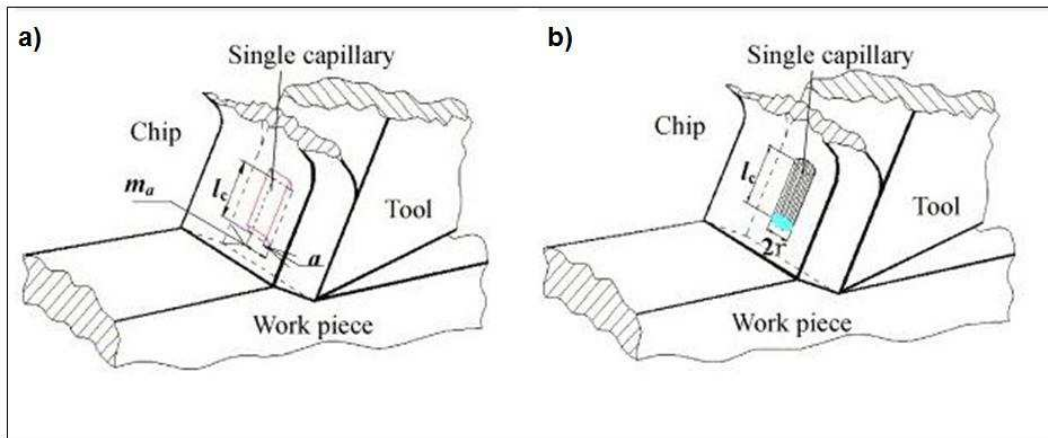


Figure V -17 : Modèles géométriques des capillaires (a) selon Williams and Tabor [11] et (b) selon Godlevski [12].

La lubrification optimale par des fluides de coupe exige une pénétration totale du fluide dans les capillaires de la zone de contact. Le temps de pénétration doit être plus petit que la durée de vie des capillaires [13]. Une pénétration est performante quand le temps de stockage du gaz dans les capillaires est longue [14].

D'après Liu *et al.* [13], la pénétration des fluides de coupe dans le contact peut avoir lieu selon deux étapes. Premièrement, le fluide entre sous forme liquide dans les capillaires et les gouttes s'évaporent (voir figure V -18(a)). Deuxièmement, les molécules gazeuses saturer les capillaires (voir figure V -18(b)).

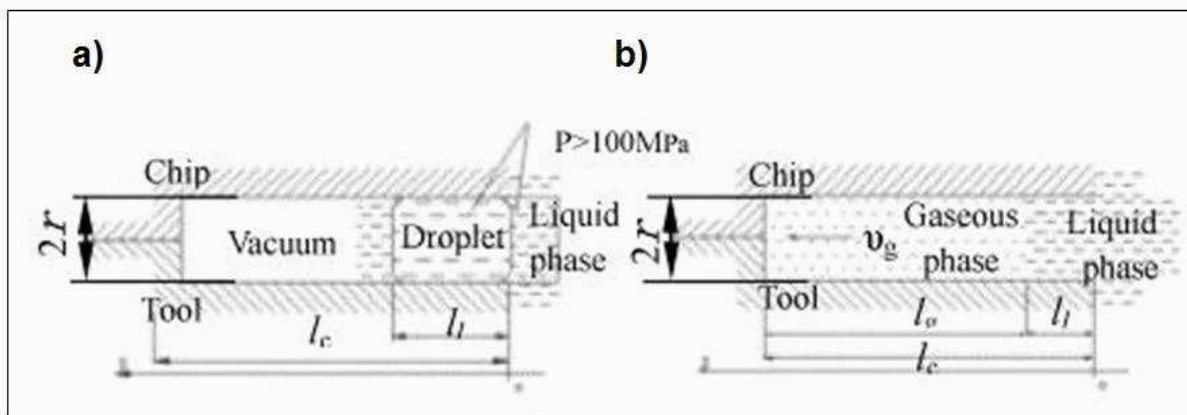


Figure V -18 : Modèle de pénétration du lubrifiant (a) infiltration et évaporation de la goutte et (b) remplissage du capillaire par la phase gaz [13].

Childs [15] a observé qu'à des vitesses faibles de coupe, le lubrifiant peut pénétrer uniquement dans les régions faiblement chargées où le copeau quitte l'outil, puis il traverse tout le long du circuit pour former un film qui réduit le frottement et cause la formation des copeaux minces en comparaison avec le frottement à sec (voir figure V -19).

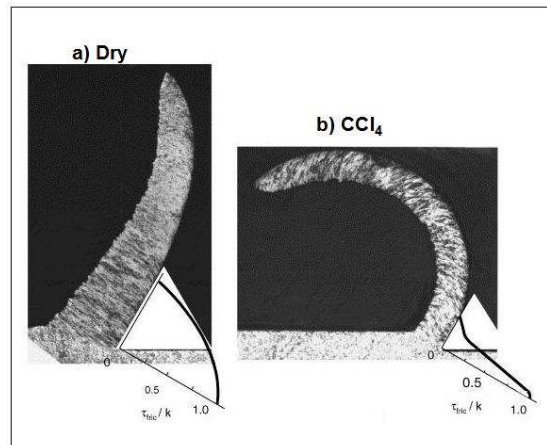


Figure V -19 : Formation du copeau à une faible vitesse de coupe en (a) absence et (b) présence d'un lubrifiant durant l'usinage en tournage [15].

En résumé, il semble que le fluide de coupe pénètre uniquement sous forme gazeuse dans le contact et ce sont les molécules à l'état gazeux qui lubrifient le contact.

V.6.3. Comportement des lubrifiants dans la coupe des métaux

L'ajout de lubrifiant dans le processus de la coupe des métaux, conduit à une réduction des forces de coupes, une diminution du frottement dans la zone de contact et à une augmentation de la durée de vie de l'outil. Ces lubrifiants peuvent être introduits sous forme liquide ou sous forme gazeuse. L'application du dioxyde de carbone comme refroidissant et lubrifiant, réduit les forces de coupes et augmente la durée de vie de l'outil [16]. L'oxygène est un agent efficace dans la réduction de la longueur de contact outil-copeau [17] et la diminution des forces de coupes [11].

Des auteurs ont montré que la lubrification de la coupe des métaux avec la vapeur d'eau est plus performante qu'avec l'eau liquide [12,16].

Le tétrachlorure de carbone (CCl₄) est un bon réducteur de frottement durant l'usinage en tournage (voir figure V -20). Dans des conditions de frottement sec, le coefficient de frottement est élevé, stable et ne dépend pas de la vitesse de la coupe. En présence d'un lubrifiant, le coefficient de frottement est faible et augmente avec la vitesse de coupe. Cette croissance du frottement est accompagnée d'une augmentation de l'épaisseur de copeau.

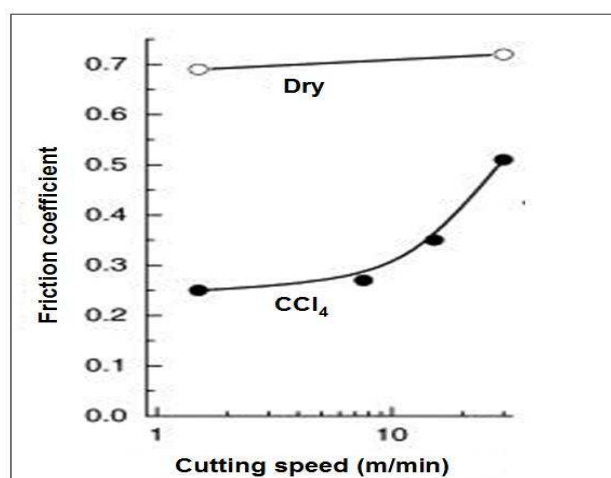


Figure V -20 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de coupe en présence d'un lubrifiant (CCl₄) et à sec [15].

En revanche, pour des vitesses très élevées, l'échauffement par frottement mécanique induit un ramollissement thermique du matériel du copeau qui résulte en une auto-lubrification. Dans ce cas, le lubrifiant n'intervient plus dans la lubrification [15].

La finalité des recherches n'est pas « pourquoi la lubrification est efficace » mais « comment les réactions chimiques se produisent pour permettre la lubrification durant la coupe des métaux ». Les auteurs ont juste montré que la vitesse de la coupe influe sur la lubrification [15] et le fluide de coupe pénètre sous forme gazeux dans le contact [13]. Pour répondre à la question demandée, il était intéressant d'appliquer la lubrification en phase gazeuse à la lubrification de la coupe des métaux. Il s'agit de réaliser des essais de frottement sur le TEC afin de rapprocher le plus possible de la réalité de la coupe des métaux. Les essais de frottements sont effectués sur le TEC avec des conditions expérimentales spécifiques qui simulent la coupe des métaux.

V.6.4. Mise au point de l'expérience : simulation par la phase gazeuse

La lubrification dans la coupe des métaux appartient à la lubrification en régime limite. Dans ce régime, le film d'huile n'intervient plus dans la lubrification et ce sont les additifs présents dans les fluides de coupe qui interagissent sur les surfaces pour lubrifier les zones de contact (voir chapitre I). En résumé, ce qui est important pour lubrifier le contact est la présence des molécules d'additifs qui par l'action mécanique du frottement, réagissent tribochimiquement avec la surface pour former des tribofilms.

Pour comprendre la lubrification dans la coupe des métaux, nous avons suivi une démarche expérimentale spécifique qui simule cette dernière par la lubrification en phase gazeuse afin de se rapprocher le mieux possible du processus d'usinage (voir figure V -21).

- Durant la coupe des métaux, le frottement aura lieu dans deux zones de contact différentes sous vide: un contact de frottement sévère ($P > 1 \text{ GPa}$) entre l'outil et le copeau et un autre moins sévère ($P < 100 \text{ MPa}$) entre l'outil et la pièce métallique. Pour simuler le frottement observé dans la coupe, nous avons réalisé des essais de frottement sur le TEC selon un contact pion/plan avec une pression de contact de 520 MPa (pression maximale atteinte dans le TEC) et une vitesse de glissement de 1mm/s. Un point à noter est que l'outil passe une fois dans la matière durant la coupe. Pour cela, les essais de frottement sont effectués selon un seul cycle (juste un aller/retour) avec une longueur de la trace de 5mm.
- La coupe des métaux engendrent la création de surfaces nouvelles [14]. Ce sont des surfaces très actives chimiquement car elles présentent des liaisons pendantes et des défauts de surface [5-6]. En plus il semble que l'effet de la coupe provoque un arrachement de la couche d'oxyde de fer et conduit à l'apparition du substrat de fer métallique. Pour cette raison, il est intéressant de faire des tests de frottement sur une surface d'acier décapé par l'abrasion ionique afin d'enlever la couche d'oxyde en surface.
- Comme déjà vu précédemment, les fluides de coupe pénètrent sous forme de gaz dans le contact. Pour cela, les essais de frottement sur le TEC sont réalisés en introduisant des pressions partielles de la vapeur d'additif dans l'enceinte ($P = 0.1 \text{ hPa}$ d'additifs).

Après les tests de frottement, les échantillons sont transférés dans une chambre d'analyse (AES, XPS) sans passage à l'air pour réaliser des analyses de surface *in situ* afin d'identifier les produits de réaction issus de la coupe des métaux.

La figure V -21 résume la simulation de la lubrification de la coupe des métaux par la phase gazeuse.

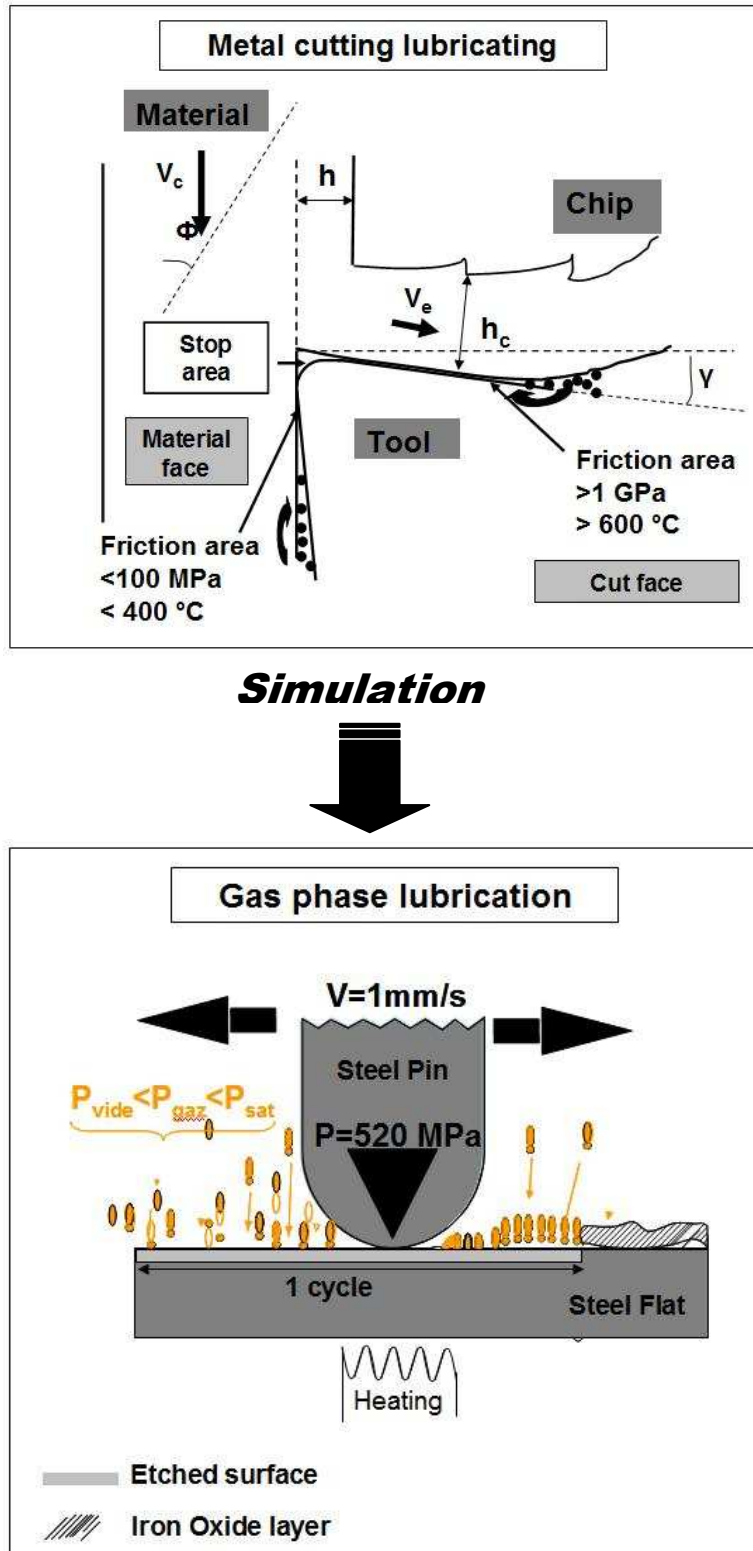


Figure V -21 : Vue schématique de la simulation de la lubrification de la coupe des métaux par la phase gazeuse.

V.6.5. Résultats

V. 6.5.1. Comportement de l'hexanethiol sur l'acier décapé

Résultats tribologiques

Les résultats en frottement sont présentés sur la figure V -22 sous forme de courbe de frottement. La valeur du coefficient de frottement est mesurée à partir de la valeur moyenne de 100 mesures de frottement prises au milieu de chaque passage. Comme déjà vu précédemment, le frottement sur acier décapé sous vide est élevé et se stabilise vers une valeur de 0.6. Par contre, la valeur du frottement obtenue sous vide durant deux passages est inférieure à 0.6 ($\mu=0.4$). Cette différence en frottement est liée aux molécules de contamination adsorbées sur la surface et qui sont éliminées après quelques passages. L'introduction d'hexanethiol réduit le frottement. Quelque soit la pression partielle, le frottement diminue durant le deuxième passage du pion. Cette chute en frottement indique la formation d'un tribofilm en présence de la molécule d'hexanethiol. Le tribofilm a donc été créé après l'activation de la surface durant le premier passage. Cette observation indique que la formation du tribofilm est très rapide et nécessite un seul passage pour activer la surface. Les molécules d'hexanethiol viennent ensuite réagir avec la surface activée pour former un tribofilm réducteur de frottement.

Une question reste encore en suspension et nécessite un éclaircissement : est-ce que c'est la chaîne alkyle ou la fonction thiol $-SH$ qui influe sur la formation du tribofilm ?

Pour répondre à cette question, l'hexane (C_6H_{14}), molécule possédant la même chaîne alkyle mais sans fonction $-SH$, a été introduite dans le contact. Quelle que soit la pression partielle de l'hexane, la valeur du coefficient de frottement est stable et élevée ($\mu>0.7$). Ce comportement en frottement indique que l'hexane n'interagit pas avec la surface activée pour former un film réducteur de frottement en comparaison avec l'hexanethiol. En conséquence, la formation du tribofilm dépend essentiellement de la fonction active ($-SH$) de la molécule.

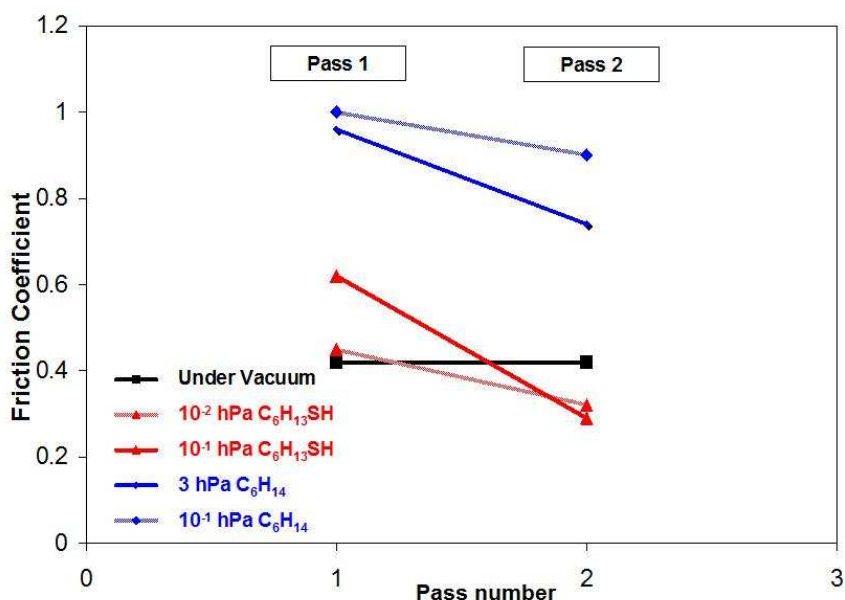


Figure V -22 : Evolution du coefficient de frottement durant deux passages à température ambiante pour différentes pressions d'hexanethiol, d'hexane et sous UHV.

Les observations en microscopie optique confirment la présence d'un tribofilm avec l'hexanethiol. L'usure est plus importante sous vide et avec l'hexane par rapport à

l'hexanethiol. Il semble aussi que l'usure avec l'hexanethiol n'a pas le même aspect qu'avec l'hexane (voir figure V -23).

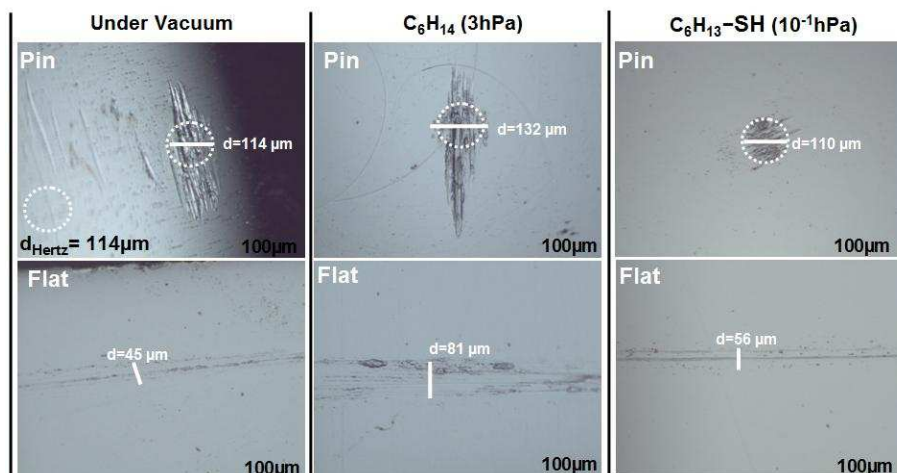


Figure V -23 : Image optique des traces d'usure pendant le test de frottement avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol, 3 hPa d'hexane et sous UHV.

Des tests de frottement avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol sont réalisés à 100°C . La figure V -24 compare les résultats en frottement à température ambiante et à 100°C . Le comportement en frottement à température élevée ($T 100^{\circ}\text{C}$) est similaire à celui à température ambiante. Le frottement chute durant le deuxième passage comme déjà vu précédemment. Par contre, la valeur de coefficient de frottement est élevée durant les deux passages. Ce fait observé à la température élevée semble lié à la désorption des molécules de la surface en chauffant l'échantillon. Du point de vue de l'usure, elle est plus importante à température élevée qu'à température ambiante et ceci semble dû au frottement élevé.

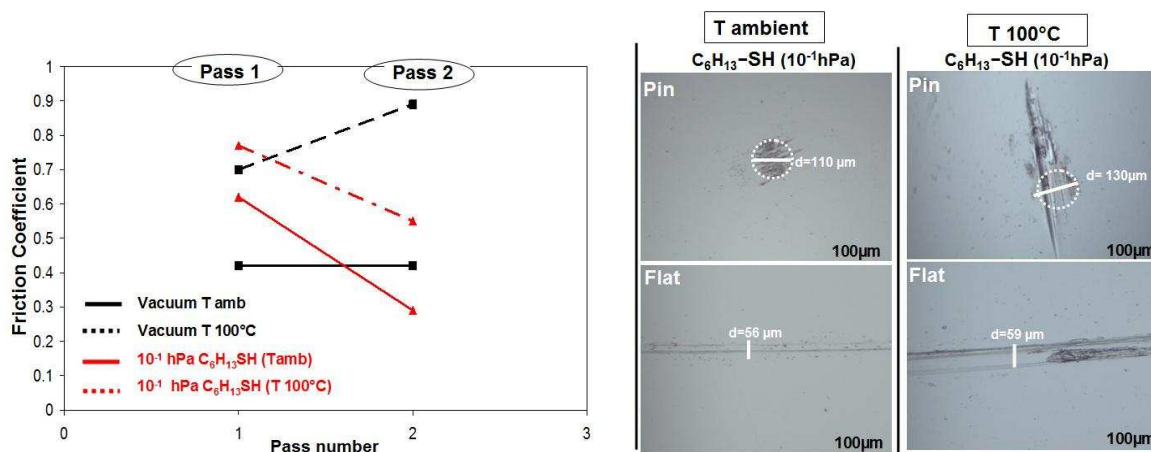


Figure V -24 : Comparaison des comportements en frottement et en usure à la température ambiante et à 100°C . Essai avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol sur l'acier décapé durant deux passages.

D'après ces résultats tribologiques, il apparaît que l'hexanethiol réagit tribochimiquement avec le fer métallique pour former un tribofilme réducteur de frottement et protecteur de la surface. En revanche, l'élévation de la température conduit à la désorption des molécules lubrifiantes, faiblement liées à la surface. Ce fait explique la valeur de frottement plus élevée à 100°C . Des analyses de surface (AES, XPS) *in situ* dans et hors traces permettent d'obtenir des informations intéressantes sur la formation du tribofilme.

Résultats des analyses AES *in situ*

En comparant les analyses AES réalisées *in situ* dans et hors trace d'usure (voir figure V -25), nous allons étudier la composition élémentaire du tribofilm formé. Comme les traces d'usure sont inférieures à 100 μm , la spectroscopie AES est préférable car elle a une résolution latérale d'environ 0.5 μm^2 . Les spectres (a) et (b) représentent les analyses AES *in situ* dans et hors trace d'usure du plan, lubrifié durant 2 passages avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol. Le spectre (c) correspond au plan décapé avant le test de frottement. Le pic de soufre S_{LMM} est uniquement présent dans la trace d'usure. Ce résultat est important car il implique que la surface de fer métallique obtenue par décapage ionique ne réagit pas de façon significative avec la molécule soufrée. Le carbone est détecté dans et hors trace avec une allure de pic différente de celle détectée sur l'acier abrasé, qui correspond au carbure de fer. Ce pic de carbone dans et hors trace est attribué au carbone présent dans la molécule ou à la contamination de la chambre physisorbée sur sa surface. Le fer détecté sur les trois spectres correspond au fer métallique du substrat d'acier.

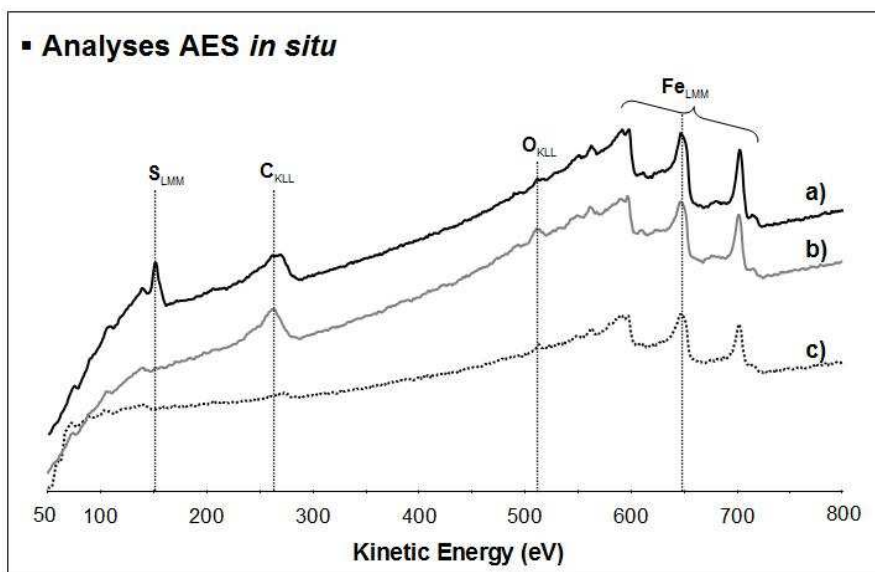


Figure V -25 : Spectres AES *in situ* réalisées (a) dans la trace, (b) hors trace d'usure et (c) plan décapé avant le test de frottement. Essai de frottement à la température ambiante durant 2 passages sur l'acier décapé avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol.

En comparant les analyses AES effectuées *in situ* dans et hors trace (voir figure V -26), à température ambiante et à 100°C, on s'aperçoit qu'à 100°C, le pic de carbone (C-C, C-H) a disparu dans et hors trace. Ces observations confirment l'hypothèse proposée précédemment, que le chauffage désorbe les molécules faiblement liées à la surface et que le carbone présent provient de la contamination ou du carbone dans la molécule juste déposée sur la surface.

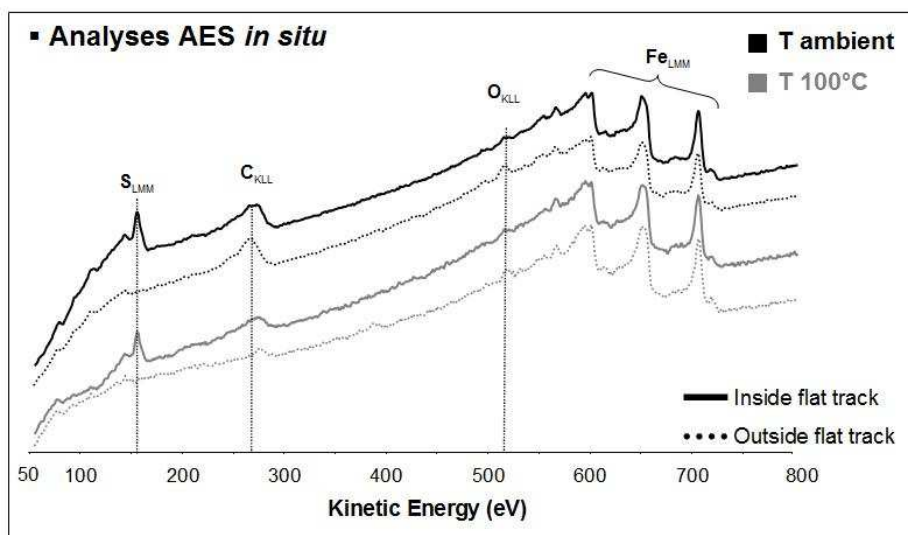


Figure V -26 : Spectres AES *in situ* réalisés dans la trace et hors trace d'usure à température ambiante et à 100°C. Essai de frottement durant 2 passages sur l'acier décapé avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol.

En résumé, les analyses AES *in situ* indiquent qu'un tribofilm à base de soufre est formé uniquement durant le frottement dans la trace d'usure.

Résultats des analyses XPS *in situ*

Pour déterminer la nature du sulfure dans le tribofilm généré par l'hexanethiol sur l'acier décapé (fer métallique), des analyses XPS ont été faites *in situ* dans et hors trace lubrifiée avec cette molécule à la température ambiante. Les seuls produits qui pourront être détectés sont ceux introduits lors de l'essai de frottement et ceux générés par les réactions tribochimiques. Dans notre étude, l'hexanethiol, molécule à chaîne d'alkyle (6 atomes de carbone) liée à une fonction $-SH$, est introduit dans l'enceinte.

Les figures V -27 et V -28 présentent les spectres XPS *in situ* dans et hors trace du plan lubrifié avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol à la température ambiante. Les quantifications calculées pour chaque contribution sont données dans le tableau V -3.

En interprétant les figures V -27 et V -28 et par comparaison avec les standards, on s'aperçoit que le soufre semble être sous forme de sulfure de fer (FeS et/ou $Fe_{1-x}S$). La position de pic de soufre dans la molécule d'hexanethiol est autour de 163 eV (voir chapitre III). Ce décalage d'énergie de liaison confirme l'hypothèse proposée où l'hexanethiol réagit sur la surface décapée durant le frottement pour former un sulfure de fer. L'oxygène O1s à 531 eV dans et hors trace est attribué aux traces d'oxygène incorporées dans l'acier.

Le pic de fer à 706.6 eV est attribué au fer métallique après abrasion ionique de l'acier. Il est difficile d'observer le pic de fer sous forme sulfure de fer FeS stœchiométrique. Cette difficulté semble liée d'une part à la faible concentration atomique de FeS (3%) qui est négligeable par rapport au fer métallique Fe (53%) et à la difficulté d'analyse dans les petites zones. L'analyse du pic C1s de carbone montre la présence du carbone C-C/C-H (C1s à 284.8 eV) et du carbure (C1s à 282.8 eV). D'après la quantification (voir tableau V -4), on voit que le carbone C-C/C-H est présent à 20% et le soufre à 3% dans la trace. Ces pourcentages atomiques sont compatibles avec la stœchiométrie de la molécule d'hexanethiol ($C_6H_{13}SH$). Cette observation indique l'adsorption de la molécule d'hexanethiol dans la trace. En revanche, on remarque la présence de la même concentration atomique de carbone dans la trace qu'hors trace (22%) avec un quasi absence de soufre hors trace. Donc, le fort pourcentage de carbone est dû au signal qui provient de l'extérieur de la trace.

Ces résultats éclairent l'hypothèse proposée précédemment et montrent que la molécule d'hexanethiol s'est décomposée sur la surface tribo-activée en libérant de soufre sur la surface pour former un sulfure de fer (FeS et/ou Fe_{1-x}S). La liaison C-S est évidemment cassée dans la molécule pendant la réaction.

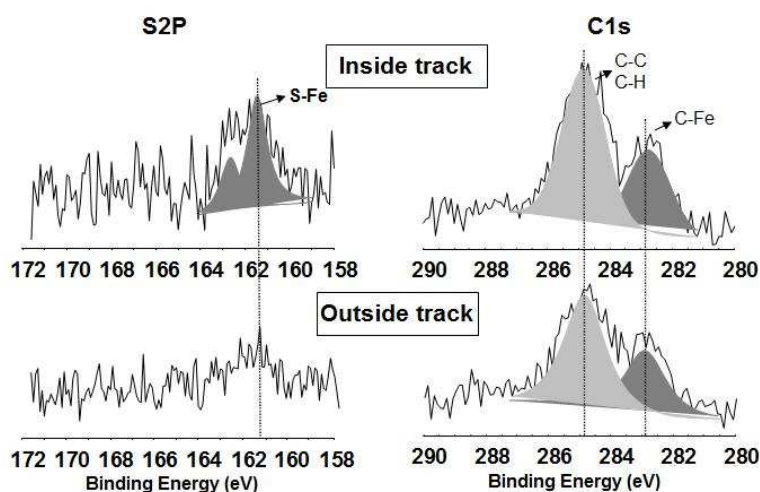


Figure V -27 : Spectres XPS des niveaux de cœur S2p et C1s dans la trace et hors trace. Analyse *in situ* après un test de frottement avec l'hexanethiol sur le fer métallique à la température ambiante.

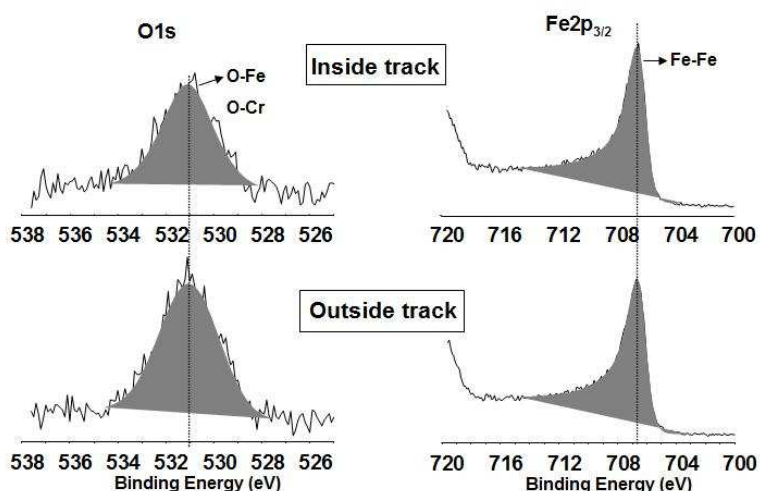


Figure V -28 : Spectres XPS des niveaux de cœur O1s et Fe2p_{3/2} dans la trace et hors trace. Analyse *in situ* après un test de frottement avec l'hexanethiol sur le fer métallique à température ambiante

Elément	Energie (eV) ±0.1 eV	% at. (trace)	% at. (hors trace)	Liaison chimique
Carbone	282.8	11%	13%	Carbure (<u>C</u> -Fe)
	284.8	20 %	22%	<u>C</u> -C, <u>C</u> -H
Oxygène	531	13%	16%	Oxydes : <u>O</u> -Fe, <u>O</u> -Cr
Fer	706.6	53%	49%	Fer métallique : <u>Fe</u> -Fe
Soufre	161.4	3%	0%	Sulfure : <u>S</u> -Fe

Tableau V -4 : Quantifications obtenues à partir des spectres XPS des figures V -27 et V -28.

Le mécanisme de décomposition de l'hexanethiol sous frottement est donc semblable à celui de la décomposition thermique des alcanethiols [18] et des sulfures [19] sur le fer pur. Lara *et al.* ont montré que le sulfure de fer se forme à des températures élevées ($T > 450\text{K}$) sur le fer pur. La figure V -29 présente le pic S2p de soufre attribué au sulfure de fer FeS ($S2p_{3/2}$ 161.4 ± 0.1 eV) sur les films générés à partir de la décomposition thermique du diméthyle disulfure à différentes températures.

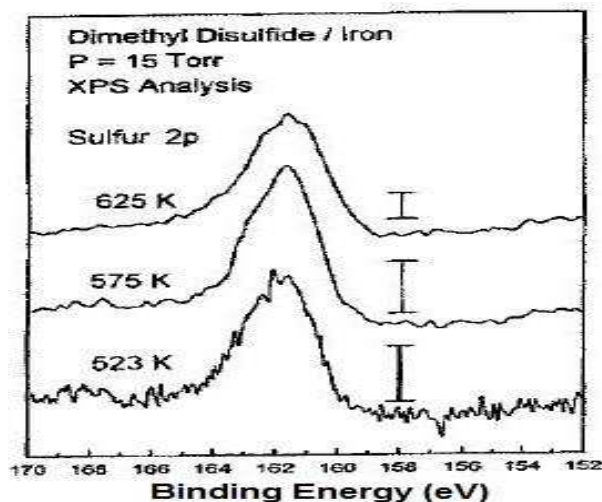


Figure V -29 : Spectres XPS des niveaux de cœur S2p pour la croissance des films de sulfure de fer FeS par décomposition du diméthyle disulfure à 523 K, 575 K et 625K [19].

Les auteurs ont relié la propriété extrême pression (EP) du diméthyle disulfure à la décomposition thermique de la molécule à des hautes températures et pressions. Dans des conditions extrême pression, les températures peuvent atteindre 2500K et le diméthyle disulfure se décompose thermiquement pour former de FeS et parfois du carbone peut être incorporé dans le film. Ces films de sulfure de fer empêchent le soudage et l'adhésion entre deux surfaces métalliques.

En résumé, le tribofilm est composé de sulfure de fer FeS issus d'une réaction tribochimique entre la molécule de thiol et le fer métallique. Le soufre est libéré de la molécule grâce à sa décomposition due au frottement sur le fer métallique. D'après des travaux précédents [19-20], la libération de soufre de la molécule se fait par activation thermique. L'échauffement dans le contact est dû aux températures « flash » créées lors du frottement [21]. Par contre, nos essais de frottement ont été effectués durant deux passages avec des vitesses de glissement lentes (1mm/s) et ces conditions de travail ne permettent pas d'engendrer de telles températures. Donc, on peut négliger l'effet des températures « flash » dans la formation de sulfure de fer.

Comparaison avec le polysulfure (TPS32)

D'après les résultats précédents en phase liquide et gazeuse, le frottement avec les polysulfures, et en particulier le TPS32, est élevé en comparaison avec les alcanethiols. Afin de pouvoir comparer le comportement tribologique de ces deux molécules, des essais de frottement ont été faits avec la même procédure décrite dans le paragraphe V.6.3. Le TPS32 est introduit avec une pression partielle de 10^{-1} hPa dans l'enceinte sous vide. La figure V -30 présente la comparaison en frottement entre l'hexanethiol et le TPS32 à température ambiante. Sur cette figure, on présente les 512 mesures du coefficient de frottement effectuées pendant chaque passage.

A partir des mesures du coefficient de frottement effectuées durant chaque passage, on distingue deux zones différentes de frottement (voir figure V -30). Pour l'hexanethiol, on observe que le coefficient de frottement augmente au début du premier passage (zone A) puis il diminue et se stabilise vers une valeur de 0.45 (zone B). Durant le deuxième passage, le coefficient de frottement est plus faible avec des valeurs inférieures à 0.45. La valeur minimale du coefficient de frottement est observée autour de 0.2 (zone B). Ces observations montrent la formation d'un tribofilm qui réduit le frottement.

Pour le TPS32, on observe des phénomènes de grippage au début de chaque passage (zone A) puis un coefficient de frottement très élevé (μ autour de 2.5) pour les deux passages. Ces observations montrent la formation d'un tribofilm durant le frottement mais ce tribofilm augmente le frottement contrairement à l'hexanethiol. Ce film semble avoir un effet important sur le frottement car le frottement sous vide du métal/métal est autour de 0.6.

Le coefficient de frottement augmente légèrement vers la zone A où le tribofilm lors du premier passage n'a pas eu le temps de se former uniquement sur le pion. En présence d'hexanethiol, le frottement est plus faible durant le deuxième passage car le tribofilm a déjà été formé sur le pion et le plan.

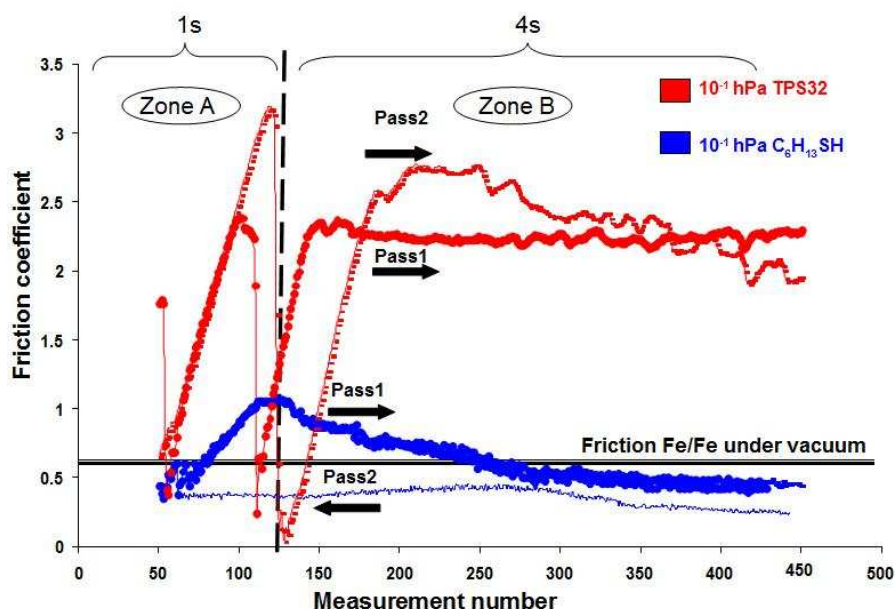


Figure V -30 : Comparaison du comportement en frottement entre l'hexanethiol et le TPS32.

Pour vérifier la formation d'un tribofilm, des analyses AES *in situ* ont été effectuées dans et hors les traces d'usure (voir figure V -31). On observe la présence du soufre uniquement dans la trace d'usure. Une petite contribution du soufre est observée hors trace dans le cas du TPS32 et est liée aux îlots de soufre en surface issue de la forte réactivité des molécules poly-soufrées. Ces observations confirment la formation du tribofilm mais la question reste encore en suspens : comment se forme le tribofilm ?

Il apparaît que les tribofilms sont formés dès le premier passage. Les molécules sont en premier physisorbées en surface puis elles se décomposent sous l'effet de frottement. Donc c'est la pression de contact et le cisaillement qui activent la formation du tribofilm de sulfure. Il semble de plus que l'apport d'énergie mécanique seul soit suffisant pour activer la réaction comme le montre cette expérience à température ambiante. Ces résultats sont nouveaux et permettent de mieux comprendre le mécanisme. Des études complémentaires pour mieux comprendre le mécanisme sont présentées dans le chapitre suivant.

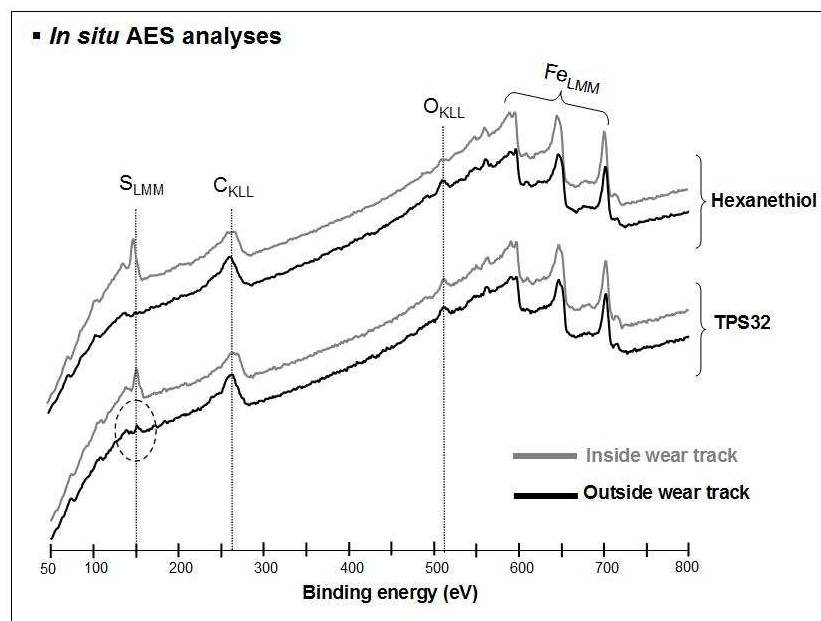


Figure V -31 : Spectres AES *in situ* dans et hors traces d'usure lubrifiée avec l'hexanethiol et TPS32. Test de frottement à la température ambiante durant deux passages.

Pour tenter de comprendre la différence d'efficacité entre ces deux composés, des analyses XPS ont été effectuées *in situ* dans les traces d'usure lubrifiées avec chaque composé. Les analyses XPS obtenues mettent en évidence la présence de carbone, d'oxygène, de fer et de soufre et sont présentées sur la figure V -32 et le tableau V -5. Le carbone, l'oxygène et le fer possèdent les mêmes énergies de liaisons et concentrations atomiques dans les traces lubrifiées avec l'hexanethiol et le TPS32 (voir tableau V -5). Par contre, le soufre qui est l'élément caractéristique du tribofilme, ne présente pas la même position en énergie de liaison avec le TPS32 et l'hexanethiol. En effet, un déplacement chimique relativement faible est observé entre le soufre atomique détecté avec le TPS32 (pic $S_{2p_{3/2}}$ à 161.9 ± 0.1 eV) et l'hexanethiol (pic $S_{2p_{3/2}}$ à 161.4 ± 0.1 eV). Ce fait indique que le soufre présent dans le tribofilme généré par l'hexanethiol n'a pas le même environnement chimique que celui généré par le TPS32. En comparant avec les analyses réalisées sur les standards (voir chapitre IV), il semble que le TPS32 forme un tribofilme à base de FeS_2 alors que l'hexanethiol forme un film à base de sulfure de fer (FeS et/ou $Fe_{1-x}S$).

Elément	Energie ± 0.1 (eV)	$C_6H_{13}SH$	TPS32		Liaison chimique
		% at. (trace) 2passages	% at. (trace) 2passages	% at. (trace) 100 passages	
Carbone	282.9 284.8	11% 20 %	9% 25 %	8% 24%	Carbure (\underline{C} -Fe) \underline{C} -C, \underline{C} -H
Oxygène	531.1	13%	14%	16%	Oxydes : \underline{O} -Fe, \underline{O} -Cr
Fer	706.7	53%	48%	47%	Fer métallique : \underline{Fe} -Fe
Soufre	161.4	3%	-	-	Sulfure : \underline{S} -Fe ($FeS/Fe_{1-x}S$)
	161.9	-	4%	5%	Sulfure : \underline{S} -Fe (FeS_2)

Tableau V -5 : Quantifications obtenues à partir des spectres XPS *in situ* dans les traces d'usure lubrifiées avec l'hexanethiol et le TPS32.

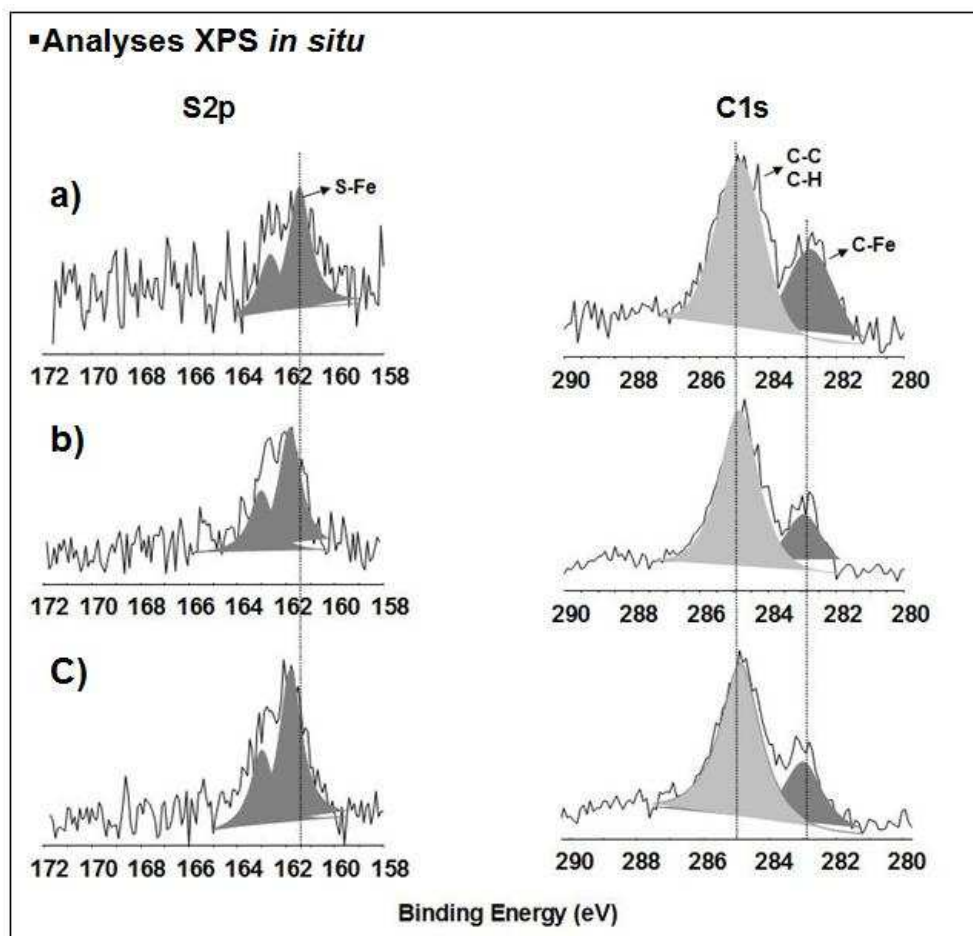


Figure V -32 : Spectres XPS *in situ* des niveaux de cœur S2p et C1s dans (a) la trace lubrifiée avec l'hexanethiol durant 2 passages, (b) la trace lubrifiée avec TPS32 durant 2 passages et (c) la trace lubrifiée avec TPS32 durant 100 passages.

V. 6.5.2. Comportement de l'hexanethiol sur l'acier oxydé

Couplage essais de frottement et analyses Auger *in situ*

Afin d'expliquer pourquoi le tribofilme ne se forme pas sur l'oxyde lors de l'essai de frottement, nous avons réalisé les mêmes expériences décrites dans le paragraphe V.6.3, mais sur une surface d'acier non décapé où la couche d'oxyde est encore présente en extrême surface. La figure V -33 compare les résultats en frottement réalisés avec l'hexanethiol sur (a) l'acier décapé et (b) sur l'acier oxydé. Comme déjà vu précédemment, un film réducteur de frottement et d'usure se forme tribochimiquement sur l'acier décapé (voir figure V -33 (a)). En revanche, ce comportement en frottement n'est pas similaire sur l'acier oxydé. On remarque que le coefficient de frottement sur l'acier oxydé augmente durant le deuxième passage. Ce fait indique l'absence d'un tribofilme réducteur de frottement sur l'acier oxydé. Le frottement relativement faible durant le premier passage est dû à la contamination en surface. Cette contamination en surface disparaît après le frottement du premier passage et résulte en un coefficient de frottement plus élevé durant le deuxième passage.

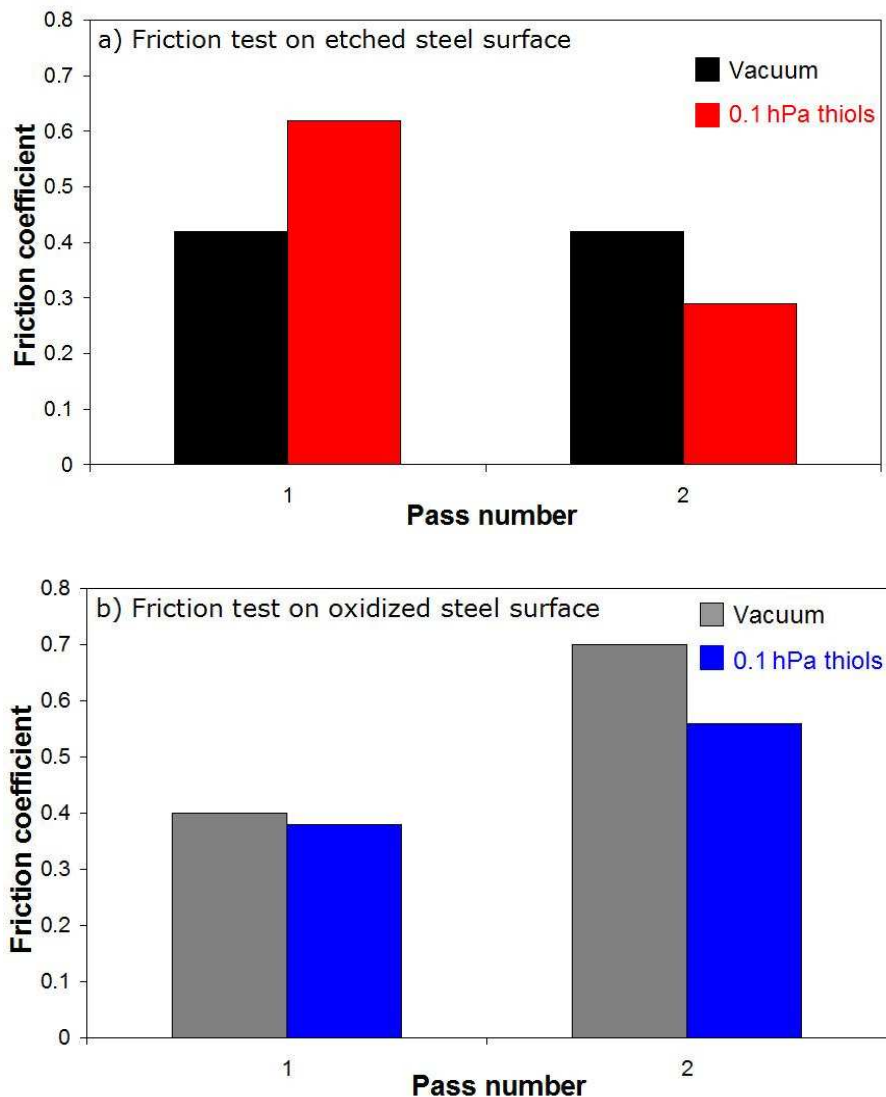


Figure V -33 : Comparaison entre le frottement sur (a) l'acier décapé et (b) l'acier oxydé. Expériences de frottement réalisées à la température ambiante avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol durant deux passages.

Nous pouvons supposer à l'aide d'observations en microscopie optique qu'un film tribochimique protecteur de la surface a bien été créé sur l'acier décapé (voir figure V -34). On remarque dans le cas de l'acier décapé que la surface frottée est marquée en comparaison avec l'acier oxydé.

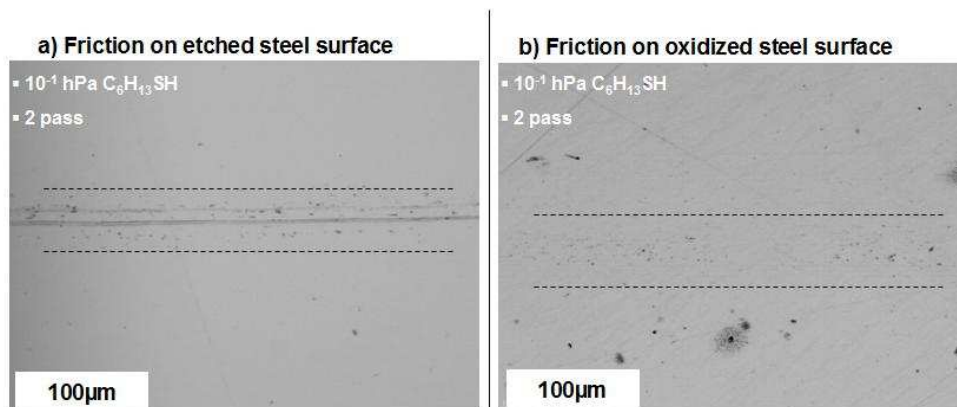


Figure V -34 : Images optiques des traces d'usure observées sur (a) l'acier décapé et (b) l'acier oxydé. Expériences de frottement réalisées à la température ambiante avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol durant deux passages.

Afin de confirmer l'absence du tribofilm sur l'acier oxydé, nous avons réalisé des analyses AES *in situ* dans les traces d'usure des deux plans. Les différents spectres sont reportés sur la figure V -35. Globalement, on voit une nette différence entre les deux spectres. Le soufre, élément caractéristique du tribofilm, est observé uniquement sur l'acier décapé. Ce fait met en évidence l'absence du tribofilm sur l'acier oxydé. Pour l'expérience réalisée sur l'acier oxydé, de l'oxygène sous forme d'oxyde est retrouvé dans la trace en comparaison avec l'expérience sur l'acier décapé. Le carbone correspond à la chaîne d'alkyle dans la molécule et à la contamination.

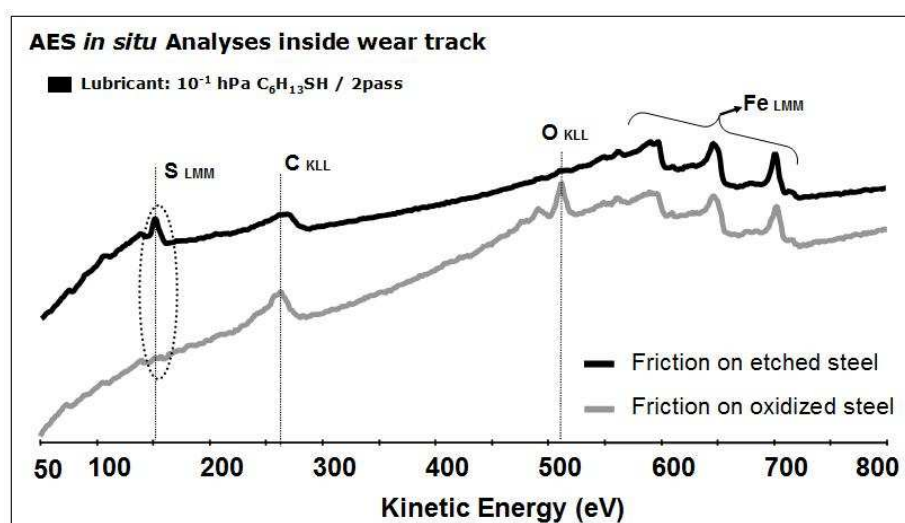


Figure V -35 : Spectres AES réalisés *in situ* dans les traces d'usure des plans pour les deux expériences sur l'acier décapé et l'acier oxydé. Expériences de frottement réalisées à la température ambiante avec 10^{-1} hPa d'hexanethiol durant deux passages.

Dans ce paragraphe, nous avons noté une différence de comportement des molécules d'alcanethiols suivant la nature de la surface. Les alcanethiols ne réagissent pas sur la surface frottée d'acier oxydé tandis qu'ils réagissent sur la même surface d'acier décapé pour former un film réducteur de frottement et d'usure.

Comment peut-on expliquer cette différence de comportement ?

Nous allons tenter d'expliquer ce phénomène au moins partiellement par la théorie de la dureté chimique « HSAB ».

V.6.6. Application de la théorie de la dureté chimique à la tribochimie des composés soufrés en phase gazeuse

Le principe de la dureté chimique « HSAB » a déjà été décrit dans le chapitre III. Cette théorie est appliquée depuis une dizaine d'années pour comprendre les réactions tribochimiques [22-24]. Le principe « HSAB » est généralement appliqué pour les réactions chimiques en solution et peut être utilisé dans d'autres situations où le système n'est pas liquide [25].

La lubrification en régime limite est principalement gouvernée par les processus chimiques entre les additifs et la surface. Le rôle des réactions acido-basiques dans la tribochimie a déjà été expliqué dans la littérature [26].

Durant la lubrification en régime limite, les réactions acido-basiques peuvent se produire selon trois niveaux :

- Interaction chimique entre les différents additifs présents dans le lubrifiant.
- Compétition des additifs à l'adsorption sur la surface.
- Interaction tribochimique dans la formation du tribofilm.

L'énoncé de la théorie est simple : **un acide dur réagit préférentiellement avec une base dure et un acide mou avec une base molle.**

Mori [5] montre que les surfaces métalliques neuves créées par frottement, sont très molles à cause de leur état excité. Ces surfaces métalliques neuves sont plus actives que les surfaces non frottées. Kajdas [26] propose un mécanisme basé sur les exo-électrons. Durant le frottement, il y a émission des exo-électrons de la surface métallique au sein du lubrifiant afin de former une surface chargée positivement qui est considérée comme un acide. Les électrons émis viennent exciter les molécules des additifs pour former des bases. Martin *et al.* [23,27] ont appliqué ce principe à la formation des tribofilms de ZDDP, de MoDTC et pour les mélanges ZDDP/MoDTC.

D'après les travaux présentés, il nous semble utile d'appliquer la théorie « HSAB » à la lubrification en phase gazeuse. En phase gaz, les fonctions chimiques sont introduites dans un environnement bien contrôlé et les surfaces utilisées sont parfaitement propres et maîtrisées du point de vue chimique (surface oxydée, surface décapée, tribofilm formé). Comme la dureté chimique dépend de ces deux paramètres, il est possible d'utiliser cette théorie pour interpréter les réactions tribochimiques des composés organo-soufrés avec la surface métallique en phase gazeuse.

Il a été observé que les composés organo-soufrés ($R-SH$ et $R-S_x-R$) réagissent sur l'acier décapé lors de frottement pour former un film de sulfure de fer tandis que ces composés ne réagissent ni sur l'acier oxydé ni sur l'acier décapé non frotté.

Avant d'interpréter les réactions chimiques possibles, il est important dans un premier temps de classer les espèces présentes dans le système selon la classification de Pearson. Le tableau V -6 résume les différentes espèces mises en jeu dans chaque système tribochimique selon leur dureté chimique.

	Acide	Base
Dur	Fe(III)	SO ₄ ²⁻
Intermédiaire	Fe (II)	SO ₃ ⁻
Mou	Fe(0)	R-S _x -R ; R-SH ; R-S ⁻

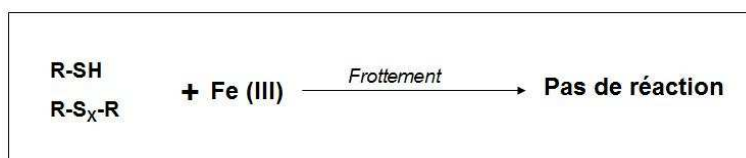
Tableau IV -6 : Classification des différentes espèces présentes dans le système selon le principe de « HSAB »

Comme déjà vu dans le paragraphe précédent, la dureté chimique dépend de la fonction chimique introduite et de la nature de surface. Les composés organo-soufrés (R-S_x-R ; R-SH ; R-S⁻) sont considérés comme des bases molles qui préfèrent réagir avec les acides mous. La surface métallique est constituée de l'acier 100C6. L'acier 100C6 est composé de fer métallique (Fe(0)) recouvert d'une couche d'oxyde de fer (Fe (III) et Fe(II)) en extrême surface (voir chapitre III).

Après identification des espèces présentes lors d'un essai de frottement selon leur dureté chimique, nous pouvons décrire les réactions favorisées :

- **Sur l'acier oxydé :**

L'hexanethiol (R-SH) et le TPS32 (R-S_x-R) sont des bases molles, elles préfèrent donc réagir avec les acides mous plutôt qu'avec les acides durs. Deux passages ne sont pas suffisants pour enlever la couche d'oxyde lors d'un essai de frottement sur l'acier oxydé car les conditions de contact ne sont pas assez sévères, la couche d'oxyde reste intacte en surface. La couche d'oxyde en surface est considérée comme un acide dur. Pour cela, il n'y aura pas de réaction favorable entre l'acier oxydé et les composés organo-soufrés. Donc les observations faites avec les analyses chimiques sont en accord avec les prévisions de la théorie de la dureté chimique.

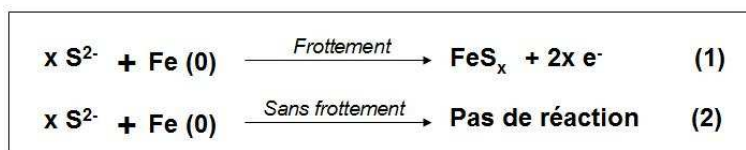


- **Sur l'acier décapé :**

Après l'abrasion ionique, la couche d'oxyde est enlevée et il y a apparition du substrat de fer métallique. Les essais de frottement durant deux passages sur l'acier décapé montrent la présence d'un tribofilm de sulfure de fer issu d'une réaction tribochimique entre la molécule soufrée et le fer métallique. En appliquant la théorie de la dureté chimique sur ce système, on s'aperçoit qu'il y a une réaction préférentielle des molécules soufrées (bases molles) avec le fer métallique (acide mou). Il y a donc formation de sulfure de fer.

En effet, la réaction est très rapide entre les composés organo-soufrés et le fer métallique lors du frottement (2 passages). La réaction aura lieu selon l'équation (1) pour former une espèce de sulfure de fer. Par contre, un point important à noter est que sans frottement, il n'y a pas eu de réaction chimique entre les molécules soufrées et l'acier décapé tandis que la théorie de la dureté chimique prévoit une interaction afin de former du sulfure de fer. D'après Boem [28]

les surfaces fraîches formées par frottement sont plus propres chimiquement qu'une surface obtenue par décapage ionique. Ce fait est compatible avec nos résultats où les molécules soufrées réagissent uniquement sur l'acier décapé et frotté et non pas sur l'acier décapé seul dont la surface n'est pas complètement propre.



En résumé, il nous semble que le modèle « HSAB » permet d'interpréter les réactions tribochimiques. La principale réaction mis en évidence est la formation des sulfures de fer (Fe_xS_y) uniquement sur le fer métallique après l'activation de ce dernier par le frottement. Cette réaction n'est pas observée sur l'oxyde de fer. Des analyses *in situ* ont déjà confirmé ces observations en identifiant les produits de la réaction.

V.7. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons noté l'importance de la lubrification gazeuse pour comprendre la tribochimie des composés organo-soufrés. L'étude a été réalisée sur un tribomètre sous environnement contrôlé (TEC) couplé à une chambre d'analyse de surface (AES et XPS) qui nous permet de réaliser des analyses *in situ* des tribofilms. Ce type d'expérience n'avait pratiquement jamais été fait dans la littérature. La méthode expérimentale consiste à étudier les comportements tribologiques des molécules organo-soufrés en phase gazeuse dans une chambre à ultravide. L'efficacité des molécules est différenciée clairement à partir de l'évolution du coefficient de frottement et de l'usure durant la lubrification en phase gazeuse. Les résultats obtenus en phase liquide sont quasiment similaires aux ceux obtenus en phase gazeuse à forte pression, ce qui valide cette démarche expérimentale et la rend utilisable pour la compréhension de mécanismes réactionnelles des alcanethiols et des polysulfures.

Les essais de frottement sur l'acier couplés avec des analyses de surface *in situ* mettent en évidence le mécanisme de tribo-formation des sulfures de fer en présence des molécules soufrées. La nature des tribofilms dépendent de la molécule soufrée introduite. En présence des alcanethiols, il y a formation d'un film réducteur de frottement et d'usure. Ce film semble composé de sulfure de fer (FeS et/ou Fe_{1-x}S). Par contre, en présence des molécules polysoufrées (TPS32), plus riche en soufre, le frottement est plus élevé et ceci semble relier à la présence d'un tribofilm qui paraît composé de disulfure de fer FeS_2 .

La coupe des métaux fait partie du travail des métaux où le contact est sévère et la lubrification dans ce cas aura lieu en régime limite. Pour cela, il était intéressant d'appliquer la lubrification en phase gaz pour la lubrification de la coupe des métaux. Les conditions des essais sont spécifiques pour cette étude. Comme c'est l'additif dans un état gazeux qui lubrifie dans la coupe, des pressions partielles de molécules soufrées sont introduites dans le contact. Les essais de frottement sont effectués sur l'acier décapé afin de se rapprocher le plus possible de la coupe des métaux car cette dernière engendre des surfaces neuves actives dépourvues d'oxyde de fer. Deux molécules ont été utilisées dans cette simulation comme modèles des additifs soufrées : un monosulfure (l'hexanethiol) et un polysulfure (TPS32).

Le couplage frottement/analyse de surface *in situ* met en évidence la formation très rapide (dès le premier passage) d'un film réducteur de frottement en présence d'hexanethiol sur l'acier décapé. Ce film semble composé uniquement de sulfure de fer. En revanche, ce phénomène n'est pas observé sur l'acier non décapé où il y a encore la couche d'oxyde en surface. Ces observations faites avec les analyses chimiques sont en accord avec les

prévisions de la théorie de la dureté chimique. Par contre, le frottement avec le TPS32 est plus élevé qu'avec l'hexanethiol. Ce comportement a été expliqué par des analyses XPS *in situ* où la nature chimique du tribofilm généré par les molécules polysoufrées (TPS32) semble différente de celle générée par les monosulfures. Du disulfure de fer FeS_2 est détecté dans le tribofilm généré par le TPS32 et cela semble intervenir dans la modification du frottement.

Les expériences nous ont permis de mettre en évidence l'impact de l'oxygène sur les tribofilms de sulfure. Lorsque la couche de sulfure de fer est formée lors d'un essai de frottement sur le TEC, elle ne s'oxyde pas sous vide. Lors de la mise à l'air, la surface est recouverte par une couche d'oxyde. Ce processus est observé lors des tests de frottement en phase liquide dont les tribofilms sont recouverts d'une couche d'oxyde de fer. Cette couche d'oxyde en surface n'est pas présente sur les films de sulfures générés en phase gazeuse. En effet, de nombreux travaux indiquent que l'oxydation du sulfure de fer présent en surface se traduit par la formation d'une couche d'oxyde de fer sur les films de sulfure de fer (voir chapitre D). La croissance de la couche d'oxyde se fait par diffusion de l'oxygène dans les films de sulfures. Il devient donc très difficile d'identifier la composition réelle des tribofilms de sulfures d'où l'importance des analyses *in situ* des surfaces tribologiques.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-J.M. Martin, Th. Le Mogne, M. Boehm, C. Grossiord, Tribology International, 1999, 32, 617-626.
- [2]-J.M. Martin, Th. Le Mogne, Interpretation of friction and wear of ceramics in terms of surface analysis, Surf. Coat. Tech., 1991, 49, 427.
- [3]-I. Singer, T. Le Mogne, C. Donnet, J.M. Martin, Third body formation and friction reduction on Mo/SiC sliding in reactive gases, Trib. Trans., 1996, 39, 950
- [4]-M. Boehm, T. Le Mogne, J.M. Martin, H.M. Dunlop, G. Hauret, Experimental modelling of boundary lubrication using an ultra high vacuum tribometer, Leeds-Lyon sym, Lyon, France, 1998.
- [5]-S. Mori, Y. Imaizumi, Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions Tribology Trans. 1987, 31, 449-453
- [6]-S. Mori, Tribochemical activity of nascent metal surfaces, Proceedings of International Tribology Conference, Tokohama 1995.
- [7]-J.M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord and Th. Palermo, Adsorption and friction in the UHV Tribometer, Tribology Letters, 1997, 3, 87-94.
- [8]-D. Philippon, Lubrification par la phase gazeuse : tribochimie des additifs phosphorés et boratés, 2007, Ecole centrale de Lyon, France.
- [9]-X.B. Wang, Green machining in metal cutting, Chin. J. Mech. Eng., 2000, 36(8), 6-10.
- [10]-A. Mallock, The action of cutting tools, Proc. R. Soc. Lond. 33 (1881-82), 127-139.
- [11]-J.A. Williams, The action of lubricants in metal cutting, J. Mech. Eng. Sci. 19, 1977, 202-212
- [12]-V.A. Godlevski *et al.*, Water steam lubrication during machining, Tribologia, 1998, 162(6) 11.
- [13]-J. Liu, R. Han, L. Zhang and H. Guo, Study on lubricating characteristic and tool wear with water vapor as coolant and lubricant in green cutting, Wear 262, 2007, 442-452.
- [14]-R.D. Han and J.Y. Liu, The kinetic modelling of cutting fluid penetrated capillary during machining, Lubr. Eng., 2005 167(1), 31-33
- [15]-T.H.C. Childs, Friction modelling in metal cutting, Wear, 2006, 260, 310-318.
- [16]-V.V. Podgorkov, Patent of USSR #1549721 MCI B23Q, Method of cutting in application, 1992 (in Russia).
- [17]-G.W. Rowe and E.F. Smart, The importance of oxygen in dry cutting machining of metal on lathe, Br. J. Appl. Phys., 1963, 14, 924-926.
- [18]-V.K. Pareek, T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, A. Ozekcin, J.C. Scanlon, J.C., Oxide metal, The role of morphology and structure in the kinetic evolution of iron sulphide films on Fe-base alloys, 1994, 41, 323.
- [19]-J. Lara, T. Blunt, P. Kotvis, A. Riga, W.T. Tysoe, Surface chemistry and Extreme-Pressure Lubricant Properties of Dimethyl Disulfide, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 1073-1709
- [20]-P.V. Kotvis, Overview of the chemistry of extreme-pressure additives, Lubr. eng. 1986; 42, 363
- [21]-S. Suzuki, F.E. Kennedy, The detection of flash temperatures in sliding contact by the method of tribo-induced thermoluminescence, Trans. ASME, 1991, 113, 120
- [22]-C. Grossiord, Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène. 1998, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.
- [23]-J.M. Martin, C. Crossiord, 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.

- [24]-C. Minfray, Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc. 2004, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.
- [25]-R.G. Pearson, in : Chemical Hardness (Wiley/VCH, New York / Weinheim, 1996).
- [26]-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.
- [27]-J.M Martin, Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach, Tribology Letters, 1999, 6, 1-8.
- [28]-M. Boem, Approche physico-chimique des additifs de lubrification lors du laminage à froid, 1998, Ecole centrale de Lyon, France.

Chapitre VI

Mécanismes Tribochimiques des Additifs Organo- Soufrés: Produits Triboformés

SOMMAIRE DU CHAPITRE VI

VI.1. INTRODUCTION	147
VI.2. TRIBOFILMS DE SULFURES DE FER (FeS ET FeS₂).....	148
VI.2.1. CHIMIE DE FORMATION DES SULFURES DE FER	148
VI.2.2. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT DU SULFURE DE FER FeS ET DE LA PYRITE FeS ₂	150
VI.2.3. DISCUSSION	152
VI.3. MECANISME DE FORMATION DES TRIBOFILMS DE SULFURE (FeS ET FeS₂)	153
VI.4. CORRELATION AVEC LES MECANISMES EXISTANTS DANS LA LITTERATURE	154
VI.4.1. MECANISMES REACTIONNELS PROPOSES DANS LA LITTERATURE	154
VI.4.2. MISE AU POINT DE L'EXPERIENCE	156
VI.4.3. DISCUSSION ET SYNTHESE.....	158

VI.1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les comportements tribochimiques de différents composés organo-soufrés (alcanethiols et polysulfures) en phase liquide et en phase gazeuse. Nous avons observé que les alcanethiols ont des propriétés intéressantes comme réducteur de frottement et d'usure. Nous avons relié ces comportements à la formation d'un tribofilm de sulfure de fer (FeS et/ou Fe_{1-x}S). Par contre, les polysulfures, molécules très actives vis-à-vis de la surface métallique dans les conditions tribologiques que nous avons utilisés, surtout utilisés comme additifs extrême pression, ne réduisent pas le frottement et l'usure. En effet, il semble que ces molécules polysoufrées forment des tribofilms de disulfure de fer FeS_2 , empêchant la soudure et l'adhésion entre deux surfaces soumises à des conditions de frottement extrêmes. Ces tribofilms de FeS_2 augmentent le frottement. Ces tribofilms résultent des réactions entre le fer métallique de la surface frottée et le soufre libéré par les molécules soufrées. La théorie de la dureté chimique prévoit que les composés soufrés (bases molles) réagissent préférentiellement avec le fer métallique (acide mou) et non pas avec l'oxyde de fer (acide dur).

Ce chapitre a pour l'objet de mieux comprendre le mécanisme réactionnel des additifs soufrés durant la lubrification. Un certain nombre de questions concernant les tribofilms de sulfure, leurs formations, leurs compositions chimiques et l'influence de leurs structures atomiques sur les performances tribologiques restent encore mal démontrés. Nous allons donc tenter d'apporter des éléments de réponse à certains de ces questions et notamment:

- ✓ Est-ce que les tribofilms de sulfures dépendent de la nature chimique des composés organo-soufrés ?
- ✓ Est-ce que les performances tribologiques dépendent de la nature du sulfure dans le tribofilm?
- ✓ Est-ce que la structure cristalline des tribofilms de sulfures de fer influe sur leurs performances tribologiques ?
- ✓ Comment se forme le tribofilm lors du frottement ?

Pour répondre à toutes ces questions, nous allons utiliser la chimie de formation des sulfures de fer en solution. Ensuite, nous chercherons à comprendre l'influence de la structure atomique de ces films sur les performances tribologiques. Enfin, nous tenterons de donner une explication du mécanisme réactionnel en nous appuyant sur des essais de frottement effectués dans des conditions très particulières.

VI.2. TRIBOFILMS DE SULFURES DE FER (FeS ET FeS₂)

VI.2.1. Chimie de formation des sulfures de fer

Les sulfures de fer existent dans la nature sous forme solide ou sous forme complexe. On distingue différents types de sulfures de fer issus des réactions chimiques entre le soufre et le fer (voir tableau VI-1).

Matériau	Formule	structure	Propriété	Abondance dans la nature
Mackinawite	FeS _m	Tetragonale P4/nmm	Matériau métastable, formé à partir d'une solution aqueuse	Minéral répandu dans un milieu aqueux à faible température
FeS cubique	FeS _c	Cubique F43m	Matériau instable formé avant FeS _m	Minéral non trouvé naturellement
Troillite	FeS _t	Hexagonale P62c	Stoichiométrique et appartient au groupe Fe _{1-x} S	Minéral principalement trouvé dans les météorites
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S	Monoclinique A2/a Hexagonale P6/mmc	Matériau stable et non stoichiométrique (x>0.2) ; forme monoclinique (Fe ₇ S ₈) et hexagonale (Fe ₁₀ S ₁₁)	Minéral très répandu dans la nature
Smythite	Fe ₉ S _{11s}	Hexagonale R3m	Matériau Métastable et appartient au groupe Fe _{1-x} S	Minéral rare
Greigite	Fe ₃ S _{4g}	Cubique Fd3m	Matériau métastable Fe ^{II} Fe ^{III} sulfure	Minéral assez répandu et particulièrement associé aux systèmes d'eaux fraîches
Pyrite	FeS _{2p}	Cubique Pa3	Matériau stable	Très répandu dans la nature
Marcasite	FeS _{2m}	Orthorhombique Pnmm	Matériau métastable	Minéral répandu dans les systèmes hydro-thermiques et dans les roches

Tableau VI -1 : Les différentes phases solides de sulfure de fer existantes [1].

La cinétique et le mécanisme de formation des sulfures ont été largement étudiés dans la littérature [1]. La formation de la mackinawite FeS_m dans une solution aqueuse se fait selon deux voies réactionnelles [2] :

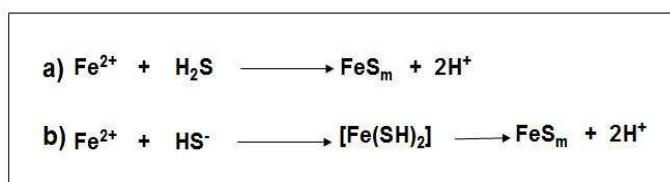


Figure VI -1: Mécanisme de formation du FeS_m dans une solution aqueuse [2].

La mackinawite FeS_m est instable et se transforme en pyrrhotite (Fe_{1-x}S) et troillite (FeS_t).

Le soufre libre S (II) existe principalement en solution sous forme HS⁻ et H₂S avec un peu de S²⁻. Ces ions sont des donneurs d'électron qui réagissent avec le sel de fer Fe²⁺ qui est un accepteur d'électrons pour former un précipité de sulfure de fer FeS_m connu sous le nom de mackinawite.

Bunsen [3] a montré que le sulfure de fer FeS réagit avec les polysulfures pour former de la pyrite FeS₂. Le mécanisme de formation de pyrite se fait selon la réaction suivante :



FeS_m correspond à la mackinawite (sulfure de fer instable) et S(0) au soufre S₈.

La cinétique de formation de la pyrite dans une solution aqueuse augmente avec l'augmentation de la concentration des polysulfures. D'après Rickard [4], le mécanisme de formation de la pyrite FeS₂ dans une solution aqueuse contenant des polysulfures se déroule en deux étapes (voir figure VI -2) :

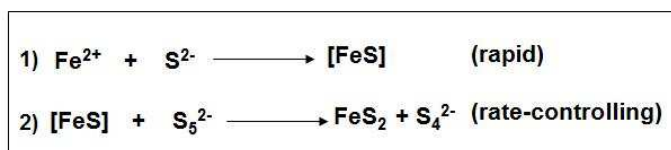


Figure VI -2: Mécanisme de formation du FeS_{2p} dans une solution aqueuse [2].

La première étape est rapide et consiste dans la formation d'un produit intermédiaire de sulfure de fer FeS. Ce sulfure intermédiaire est attaqué par les groupements nucléophiles de polysulfures pour former le disulfure de fer FeS₂. L'excès de soufre dans la solution de sulfure augmente la cinétique de formation du FeS₂ aux faibles températures. L'augmentation de la longueur de la chaîne soufrée augmente l'activité nucléophile de la molécule et cette dernière vient attaquer plus facilement le composé intermédiaire [FeS]. La figure VI -3 présente l'importance des polysulfures dans la formation de FeS₂.

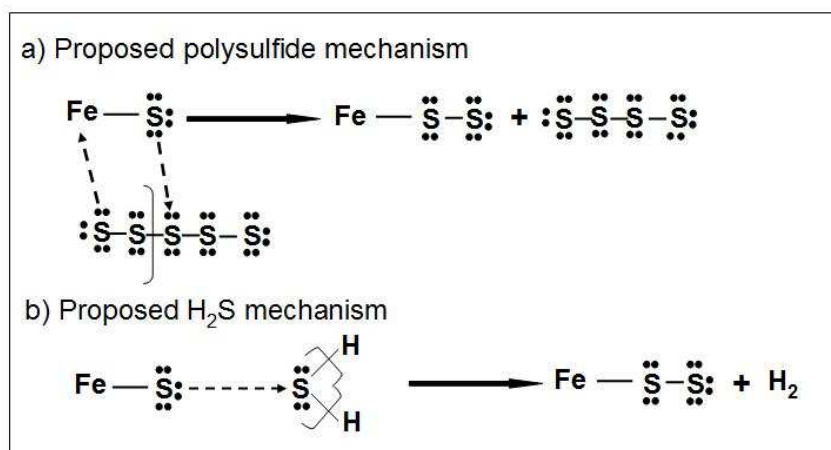


Figure VI -3 : Mécanisme de formation de la pyrite FeS₂ à partir :
 (a) Solution aqueuse FeS + polysulfure
 (b) Solution aqueuse FeS + sulfure d'hydrogène

En conclusion, ces observations ont mis en évidence des points essentiels qui peuvent par la suite nous aider à différencier la tribochimie des molécules soufrées de celle des molécules poly-soufrées. Les molécules mono-soufrées semble favorise la formation de sulfure de fer FeS tandis que les molécules poly-soufrées conduisent à la formation de disulfure FeS₂.

VI.2.2. Comportement en frottement du sulfure de fer FeS et de la pyrite FeS₂

Les essais de frottement couplés avec les analyses de surface ont montré la présence de deux sulfures de fer dans les tribofilms. Nous avons observé que les alcanethiols forment probablement du sulfure de fer (FeS et/ou Fe_{1-x}S), film réducteur de frottement tandis que les polysulfures forment du FeS₂ film inefficace en réduction de frottement.

Pour confirmer ces résultats, il était intéressant d'étudier le comportement en frottement de ces deux sulfures. Nous avons donc réalisé des essais de frottement sous vide avec un pion en acier 100C6 et deux plans, un en FeS et un autre en FeS₂. La structure atomique du standard FeS est majoritairement hexagonale tandis que celle de FeS₂ est sous forme triclinique et orthorhombique (voir chapitre IV).

La figure VI -4 présente le comportement en frottement du FeS et FeS₂ pour 200 et 1000 passages. Des différences significatives en frottement sont observées pour ces deux sulfures. Le frottement sur FeS est plus faible que celui sur FeS₂. Dans le cas du FeS, le coefficient de frottement obtenu est instable en comparaison avec celui du FeS₂. Le frottement augmente durant le test jusqu'à qu'il stabilise à une valeur de 0.37. Par contre, le frottement sur FeS₂ est stable vers 0.4 tout au long du test.

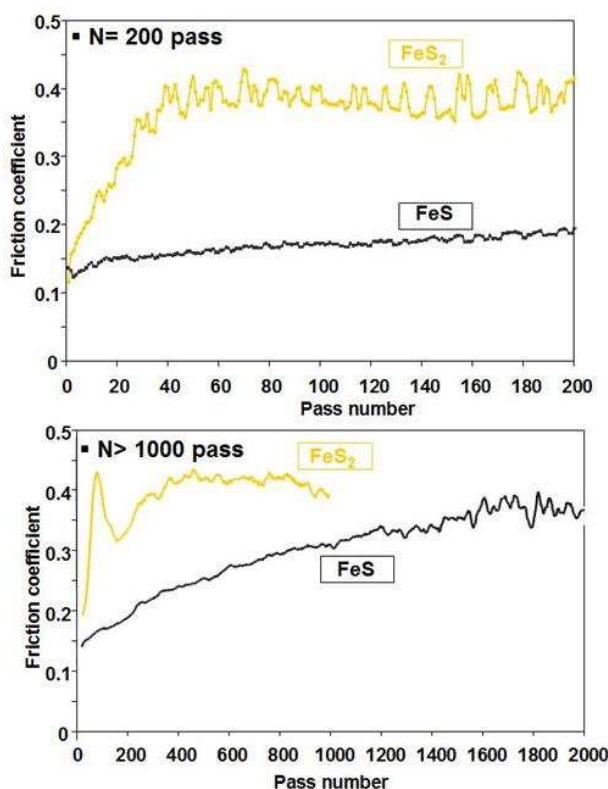


Figure VI -4 : Coefficient du frottement obtenu sous vide pour un couple acier 100C6/ FeS et 100C6/ FeS₂.

Pour expliquer l'instabilité du frottement sur le FeS, nous avons réalisé des analyses XPS sur les traces frottées des standards (voir figure VI -5).

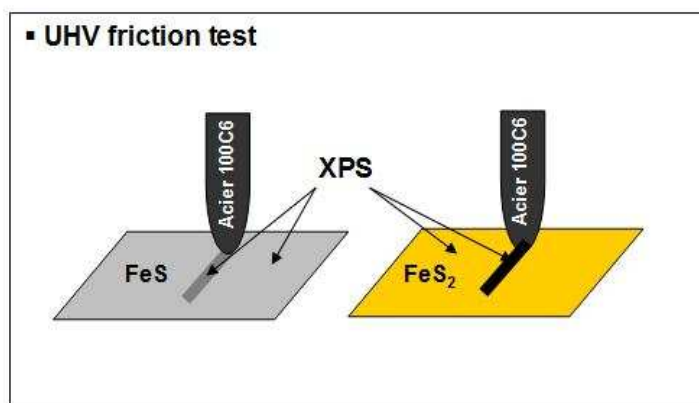


Figure VI -5 : Procédure expérimentale pour l'étude de comportement en frottement du FeS et FeS₂ sous vide.

Les figures VI -6 et VI -7 présentent les spectres XPS du soufre et du fer avant et après le frottement sur les standards. Dans le cas du FeS, nous remarquons une apparition d'une nouvelle contribution de soufre vers 162.2 eV qui correspond au soufre dans l'état FeS₂ après frottement (pic de soufre dans FeS est à 161.1 eV). Sur le fer, trois pics sont distingués : un pic vers 710 eV qui correspond au fer dans FeS et deux autres vers des énergies plus basses (pic Fe2p_{3/2} à 706.9 et 708.1 eV). Le pic à 706.9 eV correspond, soit au fer métallique, soit au fer dans un état de FeS₂. Le pic à 708.1 eV correspond soit au fer ponté à un atome du soufre dans un état spécifique, soit au fer ponté à l'oxygène sous forme oxyde. La présence d'oxyde est due à une légère oxydation du FeS lors de l'exposition à l'air. Ces données en XPS montrent que le frottement instable sur FeS est probablement lié, soit à la modification de sa composition chimique, soit à la rupture des liaisons atomiques, soit à sa décomposition en FeS₂ sous l'effet de frottement mécanique.

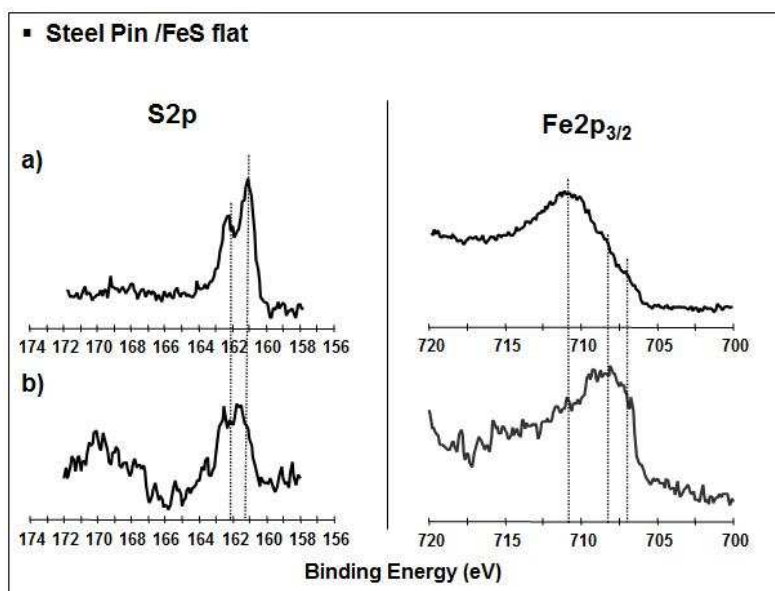


Figure VI -6 : Spectres XPS du soufre et du fer sur le plan FeS (a) avant et (b) après frottement.

Par contre dans le cas du FeS₂, le frottement ne modifie pas sa composition chimique. Les positions des pics du soufre et du fer avant frottement sont les mêmes qu'après frottement. Une petite contribution de soufre à 161.2 eV, semble apparaît après le frottement. Elle peut être attribuée au soufre sous forme de FeS ou Fe_{1-x}S. L'origine de ce pic est due à la rupture de la liaison S-S dans la pyrite sous l'effet de frottement [5]. Cette contribution est cependant

très faible puisque le pic de fer sous forme du FeS ou Fe_{1-x}S est presque invisible. Les valeurs des coefficients de frottement sont compatibles avec les résultats d’XPS.

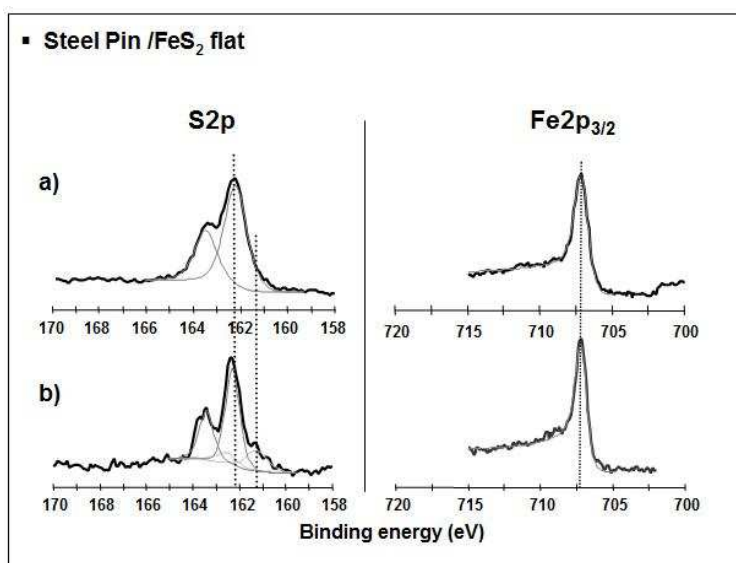


Figure VI -7 : Spectres XPS du soufre et du fer sur le plan FeS₂ (a) avant et (b) après frottement.

En résumé, le frottement sur FeS₂ est élevé par rapport à celui sur FeS. Ce dernier est un lubrifiant solide performant en réduisant le frottement [6-11]. Il possède une température de fusion élevée (1100°C), une faible dureté ainsi qu’une faible résistance au cisaillement. Ce composé adopte une structure hexagonale et il possède une structure lamellaire grâce à un empilement des feuillets Fe–S qui lui confère ses propriétés tribologiques. Des liaisons covalentes fortes de type σ lient le fer et le soufre dans les feuillets hexagonaux. Dans un feuillet, la distance entre un atome de soufre et de fer est de 0.597 nm tandis que la distance des atomes entre les feuillets est de 1.174 nm. Ces feuillets de Fe–S sont reliés entre eux par des liaisons faibles de type π , donnant une faible contrainte interlamellaire de cisaillement et un glissement facile [11]. Dans le MoS₂, les feuillets interlamellaire S–Mo–S sont reliés entre eux par des forces de Van der Waals présentes entre les atomes de soufre [12].

Par contre, le disulfure de fer FeS₂, ne réduit pas le frottement car il possède une structure orthorhombique [6].

En résumé, la différence de structure cristalline des films de sulfures est probablement la cause principale de la différence de comportement en frottement.

VI.2.3. Discussion

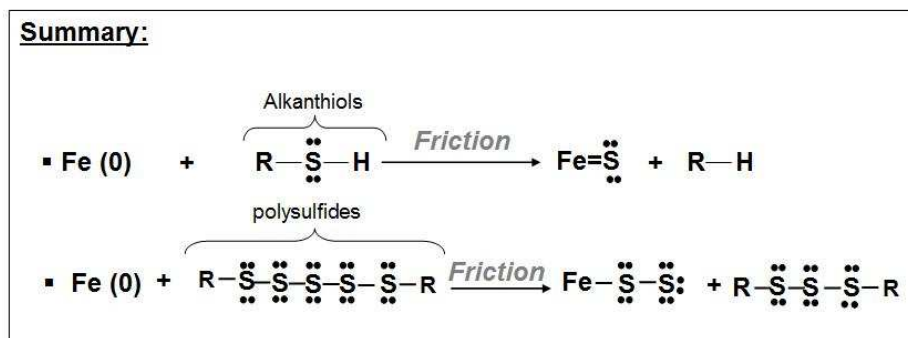
En solution, nous avons noté l’importance de la nature des molécules soufrées sur la formation des sulfures de fer. La formation du disulfure de fer FeS₂ se fait en présence des polysulfures (S₅²⁻) en solution. Le sulfure de fer (FeS/Fe_{1-x}S) est quant à lui formé à partir des ions mono-sulfures RS⁻, HS⁻, ou S²⁻ en solution.

Les essais de frottement complémentaires sur des plans de FeS et FeS₂ ont montré que le frottement sur FeS est plus faible que celui sur FeS₂. Ce fait est lié à la structure lamellaire du FeS qui fournit un frottement faible.

Ces deux résultats corroborent la tribochimie des alcanethiols et des polysulfures. Les alcanethiols se décomposent tribochimiquement pour former un tribofilm de sulfure de fer, réducteur de frottement. Par contre, les polysulfures se décomposent lors du frottement pour former un tribofilm plus riche en soufre, composé essentiellement de disulfure de fer FeS₂, qui augmente le frottement. Cependant dans notre étude, les essais de frottement sont réalisés

dans des conditions moyennement sévères (conditions anti-usure). Il est vraisemblable que dans ces conditions, soit le FeS_2 est efficace en extrême pression afin d'empêcher la soudure des surfaces, soit il se décompose en sulfure (FeS et/ou Fe_{1-x}S) dans des conditions plus sévères (condition extrême pression). La décomposition du FeS_2 en FeS est observée dans les conditions extrême pression ($T > 800^\circ\text{C}$) [13]. Dans des conditions moyennement sévères, uniquement FeS_2 est détecté en surface.

Nous pouvons proposer un processus de formation des tribofilms de sulfures de fer à partir des alcanethiols et des polysulfures. Les différents films des sulfures de fer tribo-formés dépendent de la nature de la molécule soufrée utilisée, ce qui change complètement les performances tribologiques du système.



VI.3. MECANISME DE FORMATION DES TRIBOFILMS DE SULFURE (FeS ET FeS_2)

Les essais de frottement durant deux passages en phase gazeuse couplés avec des analyses *in situ* de surfaces (XPS et AES) montrent la formation d'un tribofilm à base de soufre. La nature du sulfure de fer dans le tribofilm dépend de la nature de la molécule soufrée introduite dans le contact. Ce fait semble relié à l'activité de la molécule vis-à-vis de la surface métallique et sa capacité à libérer du soufre en surface. Cette capacité est quant à elle directement liée aux conditions des tests : pression et température.

Il apparaît que les alcanethiols, molécules moins actives et moins riches en soufre que les polysulfures, forment du sulfure de fer (FeS et/ou Fe_{1-x}S) en comparaison avec les polysulfures qui forment de disulfure de fer FeS_2 ou un mélange ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S} + \text{FeS}_2$).

Comme déjà vu précédemment, lors des essais de frottement sur acier oxydé et décapé couplés avec des analyses de surface *in situ*, les molécules soufrées réagissent tribochimiquement avec le fer métallique (acier décapé). La réaction est très rapide et se fait durant le premier passage du pion. La formation d'un film de sulfure ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ et FeS_2) est donc bien liée à un processus tribochimique ayant pour origine l'action mécanique du frottement. Sur la base de résultats exposés dans le chapitre V, différentes étapes peuvent être distinguées dans le processus de formation du tribofilm (voir figure VI -8) :

- ✓ Elimination de la couche d'oxyde par le frottement afin de créer une surface de fer métallique neuve (défauts, liaisons pendantes, dislocations,...).
- ✓ Physisorption des molécules soufrées sur la surface du fer métallique.
- ✓ Décomposition des molécules soufrées sous l'effet de cisaillement pour former des sulfures de fer.

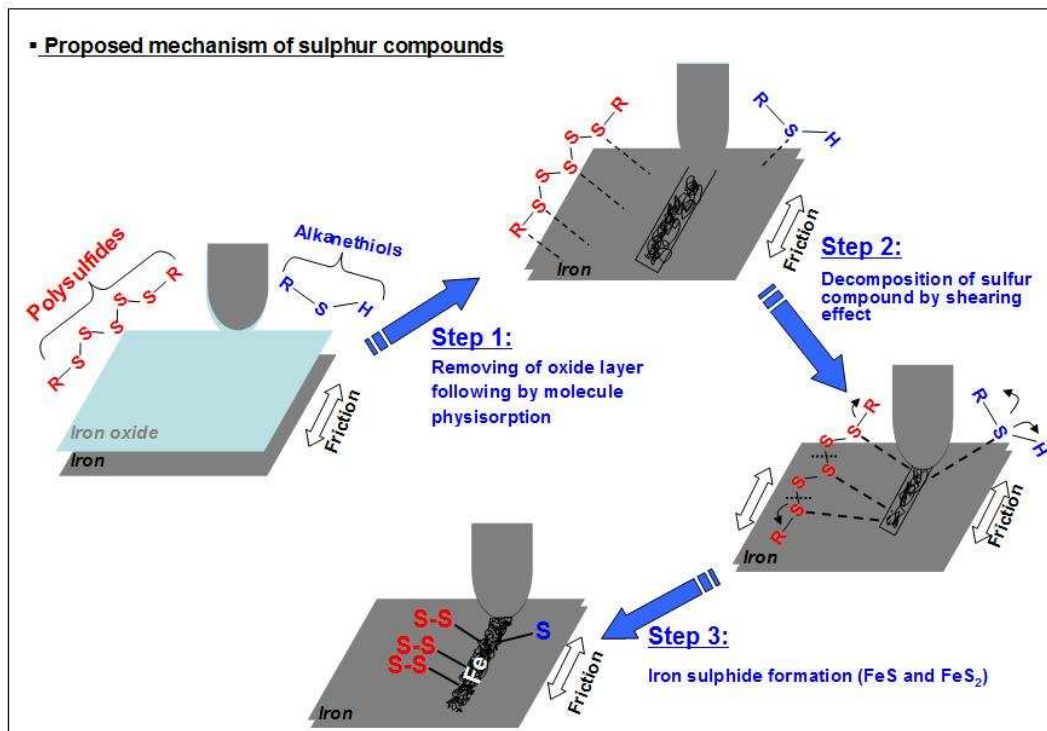


Figure VI -8 : Mécanisme proposé pour la formation du tribofilme généré par les composés soufrés.

VI.4. CORRELATION AVEC LES MECANISMES EXISTANTS DANS LA LITTERATURE

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe à relier notre mécanisme aux mécanismes existant dans la littérature. Dans un premier temps, nous présentons les mécanismes déjà présentés et discutés dans la littérature. Nous discuterons ensuite le mécanisme réactionnel proposé en nous appuyant sur des essais de frottement réalisés dans des conditions particulières.

VI.4.1. Mécanismes réactionnels proposés dans la littérature

D'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre I, les composés organo-soufrés s'adsorbent sur la surface de fer métallique et se décomposent ensuite pour former de sulfure de fer. Le mécanisme réactionnel de base est illustré sur la figure VI -9.

La première étape représente l'adsorption des molécules sur le fer métallique pour former des marcaptides tandis que dans la deuxième étape, les mercaptides se décomposent en sulfure de fer FeS sous des conditions sévères de pression et de température.

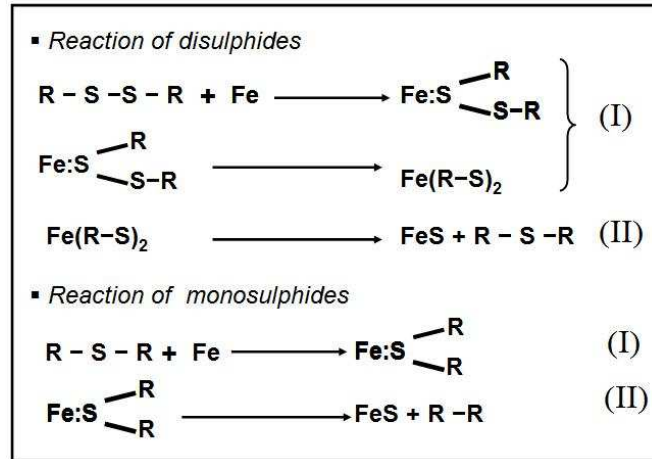


Figure VI -9 : Mécanismes d'action des molécules soufrés proposé dans la littérature [14].

Kajdas [15] applique le modèle d'un mécanisme anionique (Negative -Ion - Radical -Action mechanism) pour comprendre l'action des composés organo-soufrés dans la lubrification. Le modèle est basé sur l'ionisation des molécules soufrées par des exo-électrons produits sous l'effet de frottement. Les molécules de soufre négativement chargées (bases) vont réagir avec la surface de fer métallique positivement chargée (acide) selon le principe de HSAB. Ces exo-électrons (2-4 eV) ont une durée de vie très courte (quelques millisecondes) (voir figure VI -10).

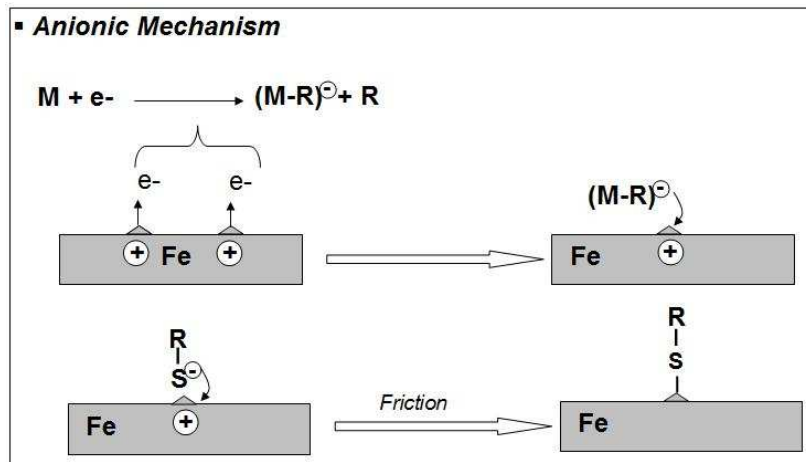


Figure VI -10 : Application du modèle du mécanisme anionique (Negative-Ion - Radical - Action - Mechanism) sur l'action des composés organo-soufrés [15].

Mori [16-17] reporte l'activité tribochimique des surfaces métalliques. Il montre l'importance des surfaces neuves de fer métallique dans la compréhension de la tribochimie des composés organo-soufrés. Ces surfaces nouvelles sont considérées comme acides mous qui préfèrent réagir avec les bases molles tels que les composés organo-soufrés. Mori suggère que la chemisorption des composés soufrés est principalement affectée par l'activité des surfaces neuves et pas par l'effet thermique. Cette hypothèse dégagée par Mori résulte de la mise en place d'un système expérimental permettant de créer de la surface neuve par usinage d'un disque dans une enceinte ultravide. Comme les molécules s'adsorbent loin de la zone de contact, l'effet thermique peut être négligé durant la chemisorption (voir figure V -11). En effet, les surfaces neuves créées mécaniquement présenteraient des liaisons pendantes et de nombreux défauts qui augmenteraient leur réactivité.

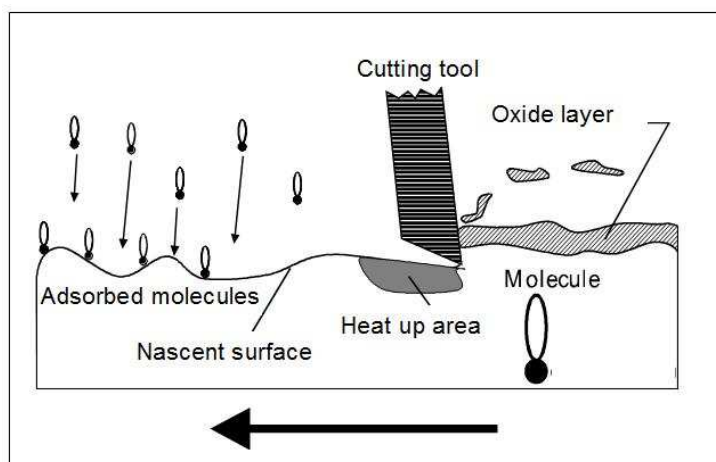


Figure VI -11: Modèle d'adsorption sur les surfaces neuves formé par grattage [16].

D'autres auteurs ont montré que la capacité des additives EP (additifs soufrés) à lubrifier dans des conditions sévères de pression et température est due aux températures « flash » qui se produisent dans des petites zones de contact (ces températures dépendent de l'expérience et peuvent atteindre environ 1000°C durant 10^{-6}s). Cette hypothèse est basée sur des expériences d'adsorption réalisées sous vide où les composés organo-soufrés se décomposent sur le fer métallique à des températures élevées ($T > 500\text{K}$) pour former du sulfure de fer FeS [18-19].

D'après les mécanismes présentés ci-dessus, différents phénomènes semblent être à l'origine des réactions tribochimiques :

- ✓ L'effet des conditions de contact (charge, température).
- ✓ L'activation des surfaces frottées : émission d'électron, apparition de défauts, création de surfaces neuves, liaisons pendantes....

Pour mieux comprendre le mécanisme qui initie la décomposition des molécules soufrées, nous allons mettre en place une expérience modèle qui va permettre de déterminer plus précisément la force motrice du mécanisme réactionnel de formation des tribofilms de sulfures de fer dans notre cas.

VI.4.2. Mise au point de l'expérience

Les expériences menées avec les composés organo-soufrés (hexanethiol et TPS32) ont montré qu'ils se décomposaient sur la surface métallique pour former une couche de sulfure ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ et FeS_2). La réaction se produit uniquement sur la surface frottée et non pas sur la surface décapée. L'élévation de la température à 100°C semble désorber les molécules et les atomes faiblement liés à la surface. A 100°C , la spectroscopie AES a montré qu'il n'y a quasiment plus de carbone sur la couche de sulfure de fer : les molécules ainsi que les chaînes carbonées sont désorbées ce qui entraîne un coefficient de frottement plus élevé par rapport à la température ambiante.

Afin de déterminer la force motrice qui initie la décomposition des molécules soufrées, une démarche expérimentale a été mise en place afin de simplifier le système en étudiant étape par étape le mécanisme proposé. Il s'agit d'activer la surface métallique en réalisant deux passages de frottement sous vide sur une surface d'acier décapé et chauffée à 100°C . Puis, une heure après, on introduit l'additif (hexanethiol) dans l'enceinte. Une fois les molécules

introduites sur l'échantillon (surface découpée et surface activée), l'échantillon est transféré dans la chambre d'analyse Auger (voir figure VI -12).

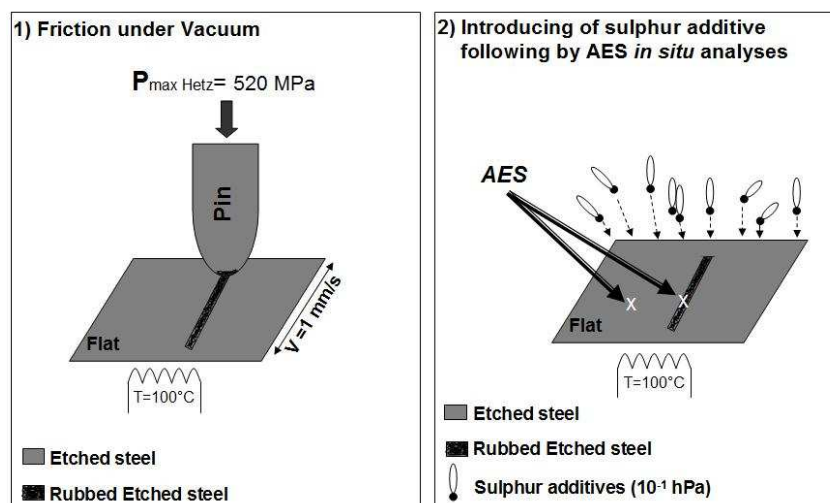


Figure VI -12 : Essai d'activation des surfaces sous UHV et formation de tribofilm de sulfure de fer.

Les analyses AES *in situ* réalisées sur la surface activée par le frottement et la surface découpée par l'argon, montrent la présence d'une petite contribution de soufre uniquement dans la trace activée par le frottement mécanique (voir figure VI -13). La température à 100°C semble n'avoir aucun effet sur la décomposition de la molécule puisque qu'il n'y a pas de soufre hors de la trace. Par contre, la contribution de soufre est plus importante sur la trace lubrifiée avec l'hexanethiol à 100°C. Ces observations montrent que les composés soufrés se décomposent uniquement sur la surface du fer activé même après un certain temps d'activation de la surface (1 heure) et que le cisaillement catalyse la réaction tribochimique. Ces résultats corroborent l'hypothèse déjà proposée où le cisaillement active la formation du tribofilm. Il apparaît qu'une surface neuve formée par le frottement est plus réactive chimiquement qu'une surface obtenue par découpage ionique. Des analyses XPS *in situ* ont montré que le film formé dans la trace est composé uniquement du sulfure de fer (FeS/Fe_{1-x}S).

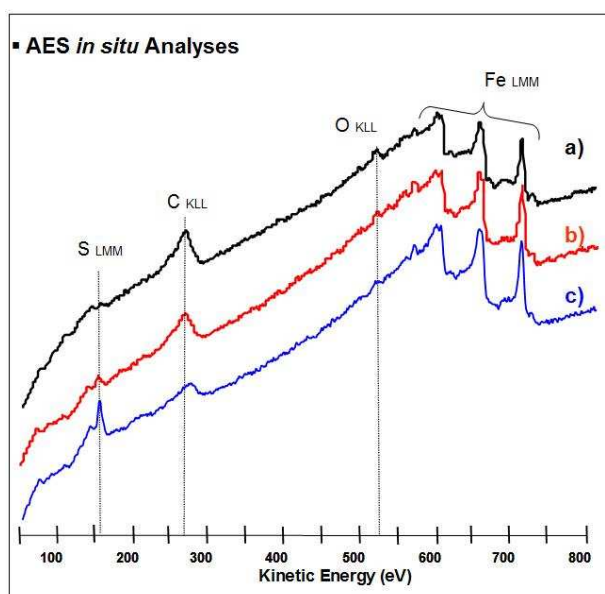


Figure VI -13 : Spectres AES *in situ* réalisés (a) sur la surface découpée à 100°C suivi par introduction d'hexanethiol, (b) sur la surface activée par le frottement à 100°C suivi par introduction d'hexanethiol et (c) trace lubrifiée par l'hexanethiol à T 100°C.

VI.4.3. Discussion et synthèse

En général, une surface métallique à l'équilibre n'est pas particulièrement réactive car sa reconstruction, la relaxation des couches superficielles, ou l'adsorption de molécules diminue fortement son énergie de surface. Par contre, lors d'un processus tribologique, il est probable que le cisaillement des couches superficielles conduise à leur élimination et à la formation de surfaces neuves qui seront beaucoup plus réactives [20].

D'après les études bibliographiques, les réactions tribochimiques semblent initiées soit par l'activation thermique, soit par l'effet du frottement mécanique (création des exo-électrons, création des surfaces neuves, création des défauts...).

Dans nos conditions d'essai, le frottement mécanique seul est suffisant pour activer la réaction comme le montrent les expériences de frottement à la température ambiante et les expériences d'adsorption de molécules soufrées à 100°C sur la surface d'acier décapé.

Par contre, le film de sulfure issu du frottement est plus important que celui formé à partir de la décomposition de la molécule soufrée sur une surface décapée et activée mécaniquement. Ce fait montre que l'activation mécanique de la surface est suffisante pour induire la formation de sulfure de fer mais en faible quantité. En effet, le cisaillement catalyse les réactions tribochimiques en induisant une formation plus importante de sulfure de fer.

L'activité thermique résultant de la création des températures « flash » dans le contact est négligée dans notre étude car les essais de frottement sont réalisés à une vitesse très lente (1mm/s). Ces températures « flash » peuvent être estimées dans le contact.

Le transfert de chaleur dans le système peut être déterminé en calculant le nombre de Peclet P_e :

$$Pe \equiv \frac{vl}{\alpha}$$

v = vitesse de glissement

l = largeur de la trace d'usure

α = diffusivité thermique de l'acier 100C6 ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)

Comme $P_e < 0.1$ (rapport de la vitesse de glissement (10^{-3} m/s) et de la largeur de la trace d'usure ($< 100 \cdot 10^{-6} \text{ m}$) sur la diffusivité thermique de l'acier), la différence de température dans le contact, $\Delta\theta$ est donnée selon cette équation [21] :

$$\Delta\theta = \frac{\mu F v}{4Ja(k_1 + k_2)}$$

où F est la force normale (3.5 N), μ est le coefficient de frottement (0.2), J est l'équivalent chaleur mécanique (4,186 N.m/cal), k_1 et k_2 les coefficients de conductivité thermique des deux surfaces en contact ($k_1 = k_2 = 46,6 \text{ W/mK}$) et l est largeur du contact (50 μm).

$$\Delta\theta = 9 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$$

La température flash $T_f = T_0 + \Delta\theta \sim T_0$ où T_0 est la température de travail.

Donc, la formation de sulfure de fer est uniquement liée à un processus tribochimique ayant pour origine l'action mécanique du frottement. La décomposition des molécules soufrées peut se produire alors, soit par frottement en créant des surfaces neuves, soit par frottement en

émettant des exo-électrons qui initient la décomposition des molécules sur la surface. En effet, l'exposition à l'air d'une surface neuve d'acier créée dans le vide montre une augmentation rapide de la proportion de carbone et d'oxygène puis une stabilisation afin de former une couche d'oxyde de fer en extrême surface. Ces surfaces présentent des défauts de structure (lacunes, dislocations) déstabilisant du point de vue énergétique la surface [22].

En lubrification en phase gazeuse dans l'enceinte sous ultravide, après création des surfaces neuves par frottement, les molécules soufrées viennent réagir avec les surfaces neuves pour les stabiliser. Les molécules sont introduit plus d'une heure après l'activation de la surface et il y a encore une interaction entre ces molécules et la surface activée. Cette observation nous a permis d'éliminer l'effet des exo-électrons créés par frottement dont la durée de vie n'excède pas quelques millisecondes.

En conclusion, il apparaît que nos résultats sont compatibles avec l'hypothèse où les composés organo-soufrés se décomposent tribochimiquement sur la surface neuve du fer métallique et pas sur le fer oxydé pour former un tribofilm de sulfure de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ et FeS_2).

Le mécanisme anionique initié par les exo-électrons ou l'effet des températures « flash » sont pas envisageables pour interpréter la tribochimie des composés organo-soufrés dans nos conditions d'essais.

REFERENCE TRIBOLOGIQUES

- [1]-D. Rickard and G.W. Luther, Chemistry of iron sulfides, Chem. Rev., 2007, 107, 514-562.
- [2]-D. Rickard, D. Kenetic of FeS precipitation: Competing Reaction-Mechanism, Geochim. CosmochimI Acta, 1995, 59, 4357.
- [3]-R. Bunsen, An. Chem. Pharm., 1847, 62, 1.
- [4]-D. Rickard, Am. J. Sci., 1975, 5, 237.
- [5]-J.A. Leiro, S.S. Matilla, K. Laajahelto, XPS study of the sulphur 2p spectra of pyrite, surface science, 2003, 547, 157-161.
- [6]-D. M. Zhuang, Y.R. Liu, J.J. Liu, X.D. Fang, M. X. Guang, Microstructure and tribological properties of sulphide coating produced by ion sulphuration, Wear, 1999, 225-229, 799-805.
- [7]-P. Zhang, J.J. Zhao, W.Z. Han, The tribological properties of low temperature ion sulfidizedcoating of steels, Surf. coat. techn., 2000, 131, 386-390.
- [8]-N. Zhang, D.M. Zhuang, J. J. Liu, B. Li, K. Tao, X.D. Fang, M. X. Guan, Microstructure of iron sulfide layer as solid lubrication coating produced by low-temperature ion sulfurization, Surf. coat. techn., 2000, 132, 1-5.
- [9]-Zhang Ning, Zhuang Da-Minga, Liu Jia-Juna, Fang Xiao-Dongb and Guan Ming-Xib, Effet of sulphide layers on the tribological behavior of steels under boundary lubrication conditions, Appl. surf. sci, 2001, 181, 61-67.
- [10]-I. Lee, I. Park, Solid lubrication coating of FeS layer on the surface of SDK 61 steel produced by plasma sulfnitriding, Surf. coat. techn., 2005, Surf. Coat. Tech., 2006, 200, 3543
- [11]-H.W. Wang, B.s. Xu, J.J. Liu, D.M. Zhuang, S. ch. Wei, G. Jin, The iron sulphide coatings prepared by plasma spraying and their friction-reduction performance, Surf. coat. techn., 2007, 201, 5286-5289.
- [12]-L. Cizaire, Lubrification limite par les nanoparticules, 2003, Ecole centrale de lyon, France.
- [13]-M.N. Najman , M. Kasrai, G.M. Bancroft, X-ray absorption spectroscopy and atomic force microscopy of films generated from organo-sulfur extreme-pressure (EP) oil additives, Tribology Letters, 2003, 14, 4, 225-235
- [14]-W. Davey, E. Edwards, The Extreme pressure lubricating properties of some sulphides and disulphides in mineral oil, as assessed by the four ball machine, Wear, 1957, 1, 291
- [15]-C. Kajdas, a negative-ion concept of EP action of organo-sulfur compounds, ASLE Trans.,1983, 28, 1, 21-30
- [16]-S. Mori, Tribochemical activity of nascent surfaces, Proc. of Int. Conf., Yokohama 1995.
- [17]-S.Mori and Y. Imaizumi: Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions, Tribology Trans. 1987, 31, 449-453
- [18]-V.K. Pareek, T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, A. Ozekcin, J.C. Scanlon, J.C. Oxide metal, The role of morphology and structure in the kinetic evolution of iron sulphide films on Fe base alloys, 1994, 41, 323.
- [19]-J. lara, T. Blunt, P. Kotvis, A. Riga, W.T. Tysoe, Surface chemistry and Extreme-Pressure Lubricant Properties of Dimethyl Disulfide, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 1073-1709
- [20]-M. Boem, Approche physico-chimique des additifs de lubrification lors du laminage à froid, 1998, Ecole centrale de Lyon, France.
- [21]-E. Rabinowicz, Friction and Wear of Materials, ed. Wiley. 1965, New York, 86-88.

[22]-S. Kishimoto, M. Nishioka, Catalytic activity of cold-worked and quenched gold for the decomposition of hydrogen peroxide, *Journal of Physical Chemistry* 76, 1972, pp. 1907.

Conclusion Générale et Perspectives

Les composés organo-soufrés sont plus utilisés comme additifs extrême pression (EP) qu'anti-usure (AW) dans plusieurs applications industrielles et en particulier dans la lubrification du travail des métaux. Dans ces types d'applications en régime limite, les conditions sévères de frottement (températures et pressions importantes) engendrent des phénomènes de grippage et provoquent des soudures entre les surfaces en contact. Pour remédier à ces problèmes, des additifs EP comme les composés soufrés sont ajoutés aux huiles de base afin de réduire l'effet de pression entre les surfaces en contact. Ces molécules soufrées agissent sur la surface métallique pour former des tribofilms de sulfure métallique. La composition chimique de ces tribofilms n'est pas clairement identifiée et les mécanismes d'action de ces molécules ne sont pas encore totalement compris. L'enjeu actuel des formulateurs de lubrifiants est de comprendre le mieux possible les mécanismes réactionnels de ces additifs afin d'optimiser la formulation des lubrifiants. C'est dans l'amélioration de la compréhension des mécanismes d'action des additifs soufrés que s'inscrit cette étude. Le système tribologique courant est complexe d'où la nécessité de le simplifier pour pouvoir accéder aux chemins réactionnels des molécules. Cela nous a conduit à développer une démarche originale qui modélise expérimentalement la lubrification limite des composés soufrés par la phase gazeuse au moyen d'un tribomètre sous environnement contrôlé.

L'utilisation d'un tribomètre sous environnement contrôlé permet, d'une part, de simplifier le système tribologique et, d'autre part, d'étudier *in situ* les mécanismes de formation des films tribochimiques au moyen de techniques d'analyse de surface (XPS, AES). Le couplage *in situ* des expériences tribologiques et des techniques d'analyse de surface permet d'éviter les contaminations et les modifications chimiques des tribofilms. Nous avons simulé la lubrification liquide des composés soufrés par la phase gazeuse afin de simplifier le système tribologique en introduisant un seul additif dans le contact. Nous avons utilisé des conditions de frottement moyennement sévères car le tribomètre est en cours d'amélioration et pour l'instant nous sommes dans l'incapacité de réaliser des tests de frottement dans des conditions très sévères. Des expériences menées avec les mêmes molécules en phase liquide ont été réalisées pour comparer la lubrification liquide et la lubrification gazeuse.

Dans cette étude, nous sommes focalisés sur deux types de molécules soufrées : les alcanethiols ($R-SH$) et les polysulfures ($R-S_x-R$).

Dans la première partie, nous avons étudié ces molécules soufrées en phase liquide sur un tribomètre 4-billes modifié dans des conditions moyennement sévères (conditions anti-usure). Nous avons constaté que ces deux types de molécules ne possèdent absolument pas les mêmes comportements tribologiques. Les alcanethiols réduisent le frottement et l'usure en comparaison avec les polysulfures. Ces derniers sont utilisés comme additifs extrême pression mais ils sont inopérants en réduction du frottement et d'usure. Les analyses de surface *ex situ* (AES, XPS) ont montré que cette différence de comportement est probablement liée à la nature des tribofilms formés. Le film tribochimique généré par les alcanethiols est composé uniquement du sulfure de fer (stœchiométrique FeS / non stœchiométrique $Fe_{1-x}S$) tandis que celui généré par les polysulfures est composé d'un mélange du sulfure de fer et du disulfure de fer FeS_2 . D'autre part, nous avons pu ainsi mettre en évidence la présence de l'oxygène dans les tribofilms soit sous forme d'oxygène dissous, soit sous forme d'oxyde de fer. Par contre, il n'était pas évident de déterminer l'influence de l'oxygène sur les comportements tribologiques. Pour clarifier ce point, il serait intéressant de reproduire des essais de frottements couplés avec des analyses *in situ* de surface sans passage à l'air.

Dans la deuxième partie, nous avons noté l'importance de la lubrification gazeuse pour comprendre la tribochimie des composés organo-soufrés. Dans un premier temps, les résultats obtenus avec des molécules soufrées modèles ont permis de valider la méthode expérimentale. Ensuite, nous avons étudié certaines molécules intéressantes en phase gazeuse afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en phase liquide. Finalement, nous avons appliqué la phase gaz à la lubrification par les composés soufrés dans la coupe des métaux.

L'étude en phase gaz couplée avec des analyses de surface *in situ* (AES, XPS) a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants :

- ❖ Nous avons confirmé la différence des comportements tribologiques entre les alcanethiols et les polysulfures. Les alcanethiols forment du sulfure de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) alors que les polysulfures forment essentiellement du disulfure de fer FeS_2 . En condition plus sévère, le tribofilm généré à partir des polysulfures est composé d'un mélange de sulfure et de disulfure de fer. Ce résultat est observé en phase liquide et semble lié à la décomposition du FeS_2 en $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ sous l'effet de l'élévation de la température et de la pression.
- ❖ La réduction du frottement et de l'usure est probablement liée à la présence du sulfure de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$). Sa structure lamellaire lui confère des propriétés tribologiques intéressantes. En revanche, le disulfure de fer FeS_2 , adopte une structure orthorhombique, il est inopérant en réducteur de frottement. Son efficacité pour éviter la soudure semble liée, soit à la présence du FeS_2 , soit à la présence du $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ issu de la décomposition du FeS_2 dans des conditions très sévères.
- ❖ Les analyses *in situ* ont montré la forte oxydation des tribofilms de sulfures en contact avec l'air. Il n'y a pas d'oxygène ou peu dans les tribofilms générés en phase gaz ce qui montre le rôle prédominant des sulfures dans la lubrification.
- ❖ Nous avons pu utiliser des données de catalyse pour mieux appréhender les mécanismes tribochimiques. Nous avons mis en évidence une différence de réactivité entre une surface créée par frottement et une autre créée par abrasion ionique. Ces deux molécules sont très actives sur une surface frottée et juste un seul passage est suffisant pour activer la réaction tribochimique.
- ❖ La théorie de la dureté chimique prévoit une réaction préférentielle entre les molécules soufrées et le fer métallique et non pas avec le fer oxydé. Cette prévision est validée par les expériences en phase gazeuse. Les composés organo-soufrés forment des sulfures de fer sur le fer métallique alors qu'ils ne réagissent pas sur le fer oxydé.
- ❖ Le mécanisme de formation des sulfures de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ et FeS_2) en présence des composés organo-soufrés a pu être expliqué en nous appuyant sur des tests de frottement couplés avec des analyses de surfaces *in situ*. Les molécules soufrées se décomposent par le cisaillement sur la surface « tribo-activée » après l'élimination de la couche d'oxyde pour former un tribofilm de sulfures de fer. La surface « tribo-activée » est une surface créée par frottement. Cette dernière contient des défauts de structure (dislocations, lacunes, liaisons pendantes,...) où les atomes de soufre viennent réagir afin de stabiliser la surface. Les polysulfures, molécules possédant un excès en soufre, conduisent à la formation de FeS_2 tandis que les alcanethiols, molécules mono-soufrées conduisent à la formation du $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$.

- ❖ Le mécanisme initié par l'activation de la surface métallique élimine les interprétations déjà proposées dans la littérature pour comprendre l'action des molécules soufrées (exo-électron, température flash, etc.). Le cisaillement catalyse les réactions tribochimiques.

Au cours de cette étude, nous avons présenté une nouvelle approche en simulant l'action des composés organo-soufrés en régime limite par la lubrification en phase gazeuse. Cette approche originale est donc un outil prometteur pour les formulateurs des lubrifiants afin de tester de nouvelles molécules avant d'être commercialiser. Nous avons obtenu des résultats importants qui n'ont pas été observés auparavant par les approches classiques et surtout chez les formulateurs.

Pour l'industriel, et en particulier ARKEMA-France, l'enjeu est de comprendre l'action des additifs poly-soufrés dans divers conditions, mais plus particulièrement en extrême-pression. En effet, les essais de frottement ont été réalisés dans des conditions moyennement sévères car le tribomètre est en cours d'amélioration. Il serait intéressant dans le future de réaliser des essais de frottement dans des conditions plus sévères (température et pression plus élevées) afin de se rapprocher le mieux possible de l'action de ces additifs dans ces conditions. Cependant dans nos conditions tribologiques, le coefficient de frottement élevé obtenu avec les molécules poly-soufrées, peut constituer un élément positif dans l'application du travail des métaux. Il permet en effet de modifier plus efficacement l'état de la matière.

D'autre part, l'impact de la structure cristalline sur les performances tribologiques mérite d'être vérifiée grâce à des techniques permettant de visualiser la structure du tribofilm comme de la microscopie en transmission sur des lames FIB (Focus Ion Beam) réalisées sur deux types de tribofilms, un généré par les alcanethiols et un autre généré par les polysulfures. Ces études sont en cours actuellement.

Pour permettre une analyse chimique plus précise des tribofilms, il faudrait également procéder à l'élaboration des tribofilms plus larges de façon à obtenir des analyses XPS uniquement dans la trace d'usure.

Annexes

SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXE 1	168
CALCUL DE PRESSION DE CONTACT AVEC LA THEORIE DE HERTZ	168
ANNEXE 2	169
SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER (AES) ET SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS (XPS)	169
II.1. La spectroscopie des électrons Auger (AES)	169
II.2. La spectroscopie des photoélectrons (XPS)	170
<i>II.2.1. Principe et aspect analytiques</i>	170
<i>II.2.2. Caractérisation du pic photoélectrique et analyse quantitative</i>	171
ANNEXE 3	173
LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET LA DIFFRACTION X (DRX)	173
III.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	173
III.2. La diffraction des rayons X (DRX)	174

Annexe 1

Calcul de pression de contact avec la théorie de Hertz

La théorie de Hertz [1] est fréquemment utilisée pour estimer les pressions dans le contact entre deux corps en contact statique. Le système doit remplir les conditions suivantes :

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

Dans le cas d'un contact pion-plan (voir figure A -1), cette théorie permet d'établir différentes relation en fonction de l'effort normal N , des propriétés élastiques des matériaux et de la géométrie du contact. E_1 et E_2 sont les modules élastiques (modules d'Young) du plan et de la sphère. ν_1 et ν_2 sont les coefficients de Poisson du plan et de la sphère.

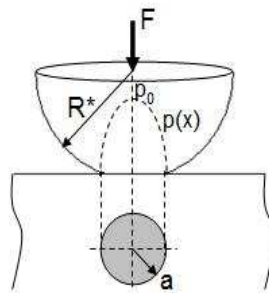


Figure A -1 : Contact Hertzien sphère/plan

Rayon du contact :
$$a = \left(\frac{3 \cdot N \cdot R^*}{4 \cdot E^*} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Pression maximale P_0 au centre du contact :
$$P_0 = \frac{3N}{2\pi a^2} = \left(\frac{6NE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{3}{2} P_m$$

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)

- 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 de corps antagonistes

- N (en N) la charge normale appliquée.

- P_m est la pression du contact moyenne.

Annexe 2

Spectroscopie des électrons Auger (AES) et spectroscopie des photoélectrons (XPS)

II.1. La spectroscopie des électrons Auger (AES)

Le phénomène Auger caractérise un phénomène de désexcitation qui conduit à l'émission d'un électron dont l'énergie cinétique est mesurée. Cet électron est appelé électron Auger. La spectroscopie Auger permet de déterminer la composition élémentaire d'une surface. La source d'excitation est un canon à électrons. Cette source peut être normale ou à effet de champ. Les sources à effet de champ sont plus brillantes; elles ont de plus, une meilleure résolution spatiale.

Les électrons émis par les sources pénètrent la matière et rentrent en collision avec d'autres électrons. Quand ces derniers appartiennent aux niveaux de cœur, un départ provoque des transitions: excitations / désexcitations. De ces transitions naissent les électrons Auger (voir figure A -2).

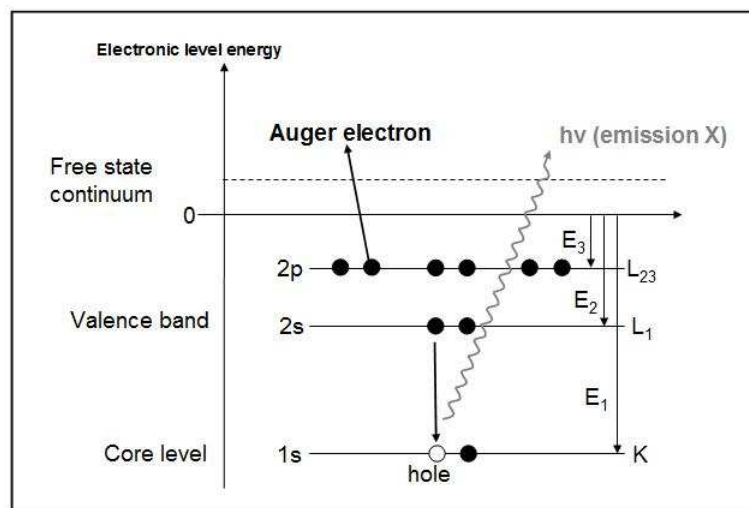


Figure A -2 : Désexcitation d'un atome après ionisation soit par émission X soit par émission d'un électron Auger KLL.

L'émission Auger sera favorisée pour les éléments légers alors que la fluorescence X est favorisée pour les éléments lourds. Dans l'exemple considéré, l'énergie cinétique de l'électron Auger est donnée par :

$$E_{123} = E_1 - E_2 - E_3$$

Chaque électron Auger émis est le résultat de transitions définies et répertoriées. Pour un élément donné, on observe plusieurs émissions Auger.

La source d'électrons utilisée dans notre étude est un canon à effet de champ (FEG1000, Field Emission Gun) permettant donc une bonne résolution latérale avec une taille de spot d'analyse inférieur à 1 μm . En couplant la spectroscopie AES à l'abrasion ionique, nous allons pouvoir faire des profils AES afin d'identifier la composition élémentaire en profondeur.

II.2. La spectroscopie des photoélectrons (XPS)

II.2.1. Principe et aspect analytiques

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est utilisée dans les domaines de la recherche, du développement ou encore de la fabrication. Cette technique permet d'identifier la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur maximale de 10 nm. En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie « $h\nu$ » et émet alors un photoélectron. Ce dernier est éjecté avec une énergie cinétique E_C (voir figure A -3). La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de remonter à l'énergie de liaison de ces derniers qui est caractéristique de la nature de l'atome et de son environnement chimique. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

$h\nu$: Energie incidente du faisceau de rayon X

$E_{\text{cinétique}}$: Energie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon

E_{Liasion} : Energie de l'électron dans l'atome.

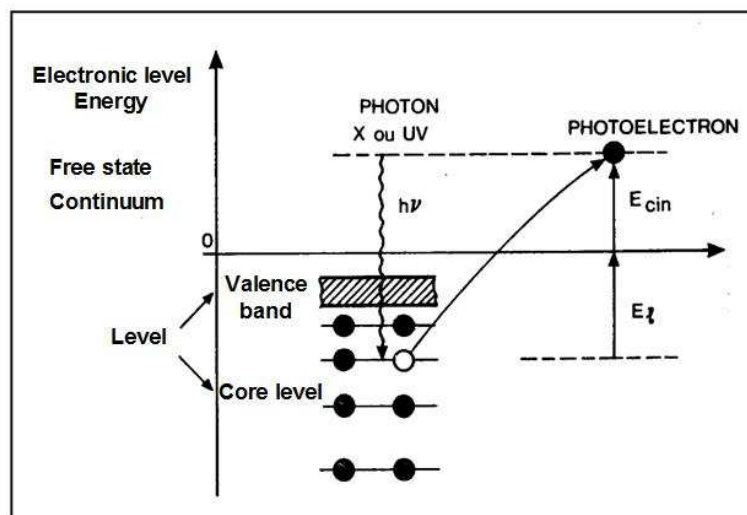


Figure A -3 : Principe de la spectroscopie des photoélectrons XPS

En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 KeV. Les sources X fréquemment utilisées le magnésium et l'aluminium, émettent respectivement à 1253.6 et 1486.6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un photoélectron appartenant à une couche électronique proche du noyau. Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger.

Dans notre étude, l'échantillon est irradié avec des photons issus d'une source X mono chromatique d'aluminium Al $K\alpha$. Le faisceau monochromatique est focalisé à l'aide d'un monochromateur, permettant donc une bonne résolution latérale (200x200 μm), ce qui n'est pas le cas de la source à rayon X non monochromatisé.

Afin de s'affranchir des problèmes de décalage en énergie liées aux phénomènes de charge, tous les spectres XPS sont recalés en utilisant le pic du niveau 1s du carbone de contamination comme référence interne (Energie de liaison : 284.8 eV).

Le traitement des spectres XPS se fait avec un logiciel spécifique « Avantage » qui modélise un pic selon un modèle faisant intervenir un certain nombre de paramètres. L'analyse quantitative a été calculée selon Scofield [2].

En couplant la spectroscopie XPS avec l'abrasion ionique, nous allons pouvoir connaître la composition du tribofilm en profondeur. Le canon à ions utilisée est de marque VG Scientific, modèle EX05, et la zone abrasée est de l'ordre de 1,5 X 1,5 mm.

II.2.2. Caractérisation du pic photoélectrique et analyse quantitative

Un pic photoélectrique est caractérisé par trois grandeurs :

✓ sa **position**

Elle est reliée à l'énergie cinétique du photoélectron et donc à l'énergie de liaison d'un électron d'un niveau électronique dans une configuration électronique donnée. Un changement d'état chimique entraîne un changement de cette configuration et entraîne un déplacement chimique. Celui-ci est caractéristique de l'environnement chimique de l'atome.

✓ sa **forme**

Elle est la conséquence de plusieurs contributions dont la durée de vie de l'état ionisé (distribution lorentzienne), et la résolution de l'appareillage (distribution gaussienne), ...

✓ son **intensité**

L'intensité d'un pic photoélectrique provenant d'un niveau de cœur d'un atome peut être reliée à la concentration atomique N au moyen du modèle suivant :

$$I = A_0 NT \lambda \phi \sigma \left(1 - e^{-\frac{z}{\lambda \sin \theta}} \right)$$

A_0 : aire analysée

N : nombre d'atomes par unité de volume

T : facteur de transmission de l'ensemble de détection du spectromètre

λ : libre parcours moyen des électrons

ϕ : flux total de photons incidents

σ : section efficace de la photoionisation

z : profondeur analysée

θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface

Pour un échantillon d'épaisseur infinie par rapport à la profondeur analysée, l'expression précédente s'écrit :

$$I^\infty = A_0 NT \lambda \phi \sigma$$

L'intensité relative pour deux pics photoélectriques différents pour un même échantillon est :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1 n_1 \lambda_1 T_1}{\sigma_2 n_2 \lambda_2 T_2}$$

Pour la plage des énergies cinétiques intéressant l'XPS (de 100 à 1500 eV), λ peut être approximativement fixé à la racine carrée de l'énergie cinétique du photoélectron. Le facteur de transmission du spectromètre dépend peu de l'énergie cinétique dans le modèle considéré, donc $T_1 = T_2$.

Le rapport des concentrations atomiques de deux éléments est exprimé comme le rapport des intensités des pics corrigé de la racine carrée de l'énergie cinétique et de la section efficace (valeurs de Scofield) :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sqrt{E_{c1}}}{\sqrt{E_{c2}}} \frac{\sigma_1 I_1}{\sigma_2 I_2}$$

La spectroscopie XPS peut être utilisée comme une méthode semi-quantitative, avec une erreur relativement grande ($\leq 30\%$) mais éventuellement quantitative ($\leq 5\%$) lorsqu'on compare des surfaces de composition chimique similaire.

Annexe 3

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction X (DRX)

III.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique de caractérisation de la morphologie du solide. Le MEB utilisé est de type « TESCAN VEGA 5136XM » qui est disponible dans notre laboratoire. Il permet d'obtenir divers types d'information. Le principe consiste à bombarder la surface d'un échantillon par une sonde électronique. L'interaction du faisceau d'électrons incident avec la surface conduit principalement à l'émission des électrons secondaires qui sont détachés de la surface, des électrons rétrodiffusés qui sont renvoyés par la surface et déviés par le cortège électronique sous une petite perte d'énergie et des photons très énergétiques (rayons X) (voir figure A -4).

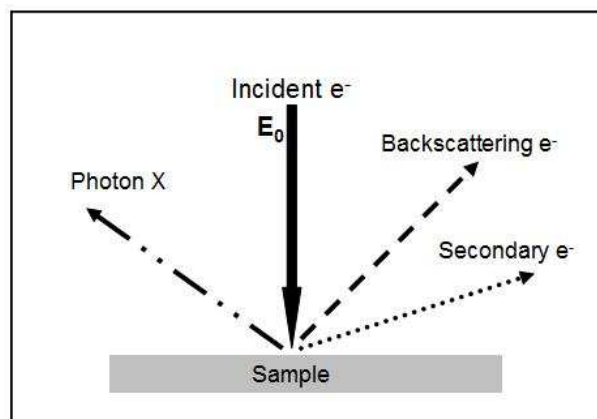


Figure A -4 : Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB).

- L'émission électronique rétrodiffusée (BSE), est constituée d'électrons primaires qui après avoir subi un choc élastique avec les noyaux atomiques. Ces électrons rétrodiffusés dont l'intensité dépend essentiellement de la nature des atomes constituant l'échantillon, fournissent une image liée à la composition. Ils ont une énergie plus ou moins proche de E_0 et proviennent d'une profondeur de l'ordre 0.1 à $1\mu\text{m}$ (volume entre 0.5 et $1\mu\text{m}^3$).
- L'émission électronique secondaire, de faible énergie (10 eV) qui résulte des chocs inélastiques entre les électrons incidents et les électrons du matériau, permet d'obtenir une image de la topographie de la surface. Ces électrons ne sont pas émis que par la zone superficielle de la surface de l'ordre de 200 \AA .
- L'émission des photons très énergétiques (rayons X) issu d'une émission caractéristique de chaque espèce d'atome présents, permet d'identifier la composition élémentaire de la surface. L'analyse X (EDX- Energy Dispersive X-ray) qui est couplée à la microscopie électronique permet de construire des spectres spécifiques de chaque élément présent sur la surface. C'est une méthode qualitative dont la résolution spatiale et la profondeur d'analyse est de l'ordre $1\mu\text{m}$.

III.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD- *X-ray diffraction*) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur les matériaux cristallins. Le principe consiste à envoyer des photons X sur le matériau. Ces derniers sont alors diffractés par les plans cristallographiques de celui-ci (voir figure A -5). Les directions dans lesquelles les faisceaux sont diffractés sont à l'origine des « pics de diffraction », dont la position est déterminée à partir de la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

d = distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques).

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté).

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable détermine deux méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laue
- θ variable, λ fixée : méthode des poudres

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode des poudres pour faire une étude structurale de l'échantillon. Le rayonnement X monochromatique est formé du rayonnement caractéristique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.54098 \text{ \AA}$). L'échantillon tourne autour d'un axe de sorte à faire varier l'angle d'incidence de façon continue. Cette méthode fournit les paramètres sans ambiguïté, même dans le cas de cristaux à faible symétrie et elle permet la détermination du groupe de symétrie et de la structure cristalline du cristal.

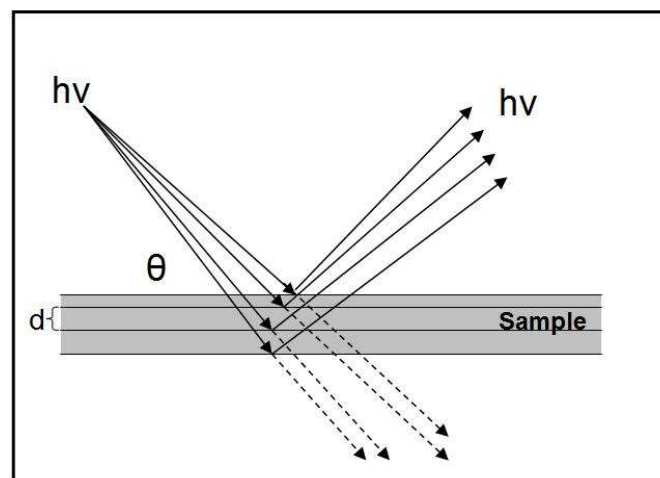


Figure A -5 : Principe de la diffraction X.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES

[1]-Johnson, K.L., *Contact mechanics*, ed. C.U. Press. 1985.

[2]-J.H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *Journal of electron spectroscopy*, 1976, 8, p 129.

RESUME

Les composés organo-soufrés sont utilisés comme additifs extrême pression (EP) et anti-usure (AW) dans plusieurs applications industrielles et en particulier dans la lubrification du travail des métaux. Dans ces types d'applications en régime limite, les conditions sévères de frottement (températures et pressions importantes) engendrent des phénomènes de grippage et provoquent des usures importantes ainsi que des soudures entre les surfaces en contact. Pour remédier à ces problèmes, des additifs AW/EP comme les composés soufrés sont ajoutés aux huiles de base afin de réduire l'usure, le frottement et l'effet de pression entre les surfaces en contact. Ces molécules soufrées agissent sur la surface métallique pour former des tribofilms de sulfures métalliques. La composition chimique de ces tribofilms n'est pas clairement identifiée et les mécanismes d'action de ces molécules ne sont pas encore totalement compris. Pour répondre à ces questions, nous avons développé une démarche originale qui modélise expérimentalement la lubrification limite des composés soufrés en phase liquide par la phase gazeuse au moyen d'un tribomètre sous environnement contrôlé. L'approche par la lubrification en phase gazeuse permet de confirmer les résultats obtenus en lubrification liquide mettant en évidence des différences de comportements tribologiques entre les alcanethiols et les polysulfures. Ces composés organo-soufrés (alcanethiols et polysulfures) se décomposent sous l'effet de cisaillement uniquement sur une surface métallique active, pour former un tribofilm. Les propriétés tribologiques sont gérées par les tribofilms formés, composés de sulfure de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) dans le cas des alcanethiols et d'un mélange de sulfures de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) et de disulfure de fer (FeS_2) dans le cas des polysulfures. La différence de comportement tribologique semble liée à la structure des tribofilms formés. Les sulfures de fer ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) adoptent une structure lamellaire qui leur confère des bonnes propriétés réductrices de frottement en comparaison au disulfure de fer (FeS_2) qui adopte une structure orthorhombique, cette dernière n'ayant pas d'effet réducteur de frottement. Le disulfure de fer (FeS_2) semble avoir un rôle important dans des conditions très sévères en empêchant la soudure des surfaces. Ces nouveaux résultats significatifs n'ont pas été observés auparavant par les approches classiques.

Mot clés : tribochimie, frottement, composés organo-soufrés, acier, travail des métaux, extrême pression, anti-usure, tribomètre UHV, AES, XPS.

ABSTRACT

The organo-sulphur compounds are used as extreme pressure (EP) and anti-wear (AW) additives in several industrial applications and particularly in metal working lubrication. In these kinds of applications in boundary lubrication, the severe conditions of friction (high temperatures and pressures) generate phenomena of seizing and thus cause important wear and welding between the contact surfaces. To solve these problems, AW/EP additives as the sulphur compounds are added to the base oils in order to reduce wear, friction and the pressure effect between the contact surfaces. These sulphur molecules act on metal surface to form metal sulphides containing tribofilms. The chemical composition of these tribofilms is not clearly identified and the reactions mechanisms are still largely unknown. In this work, we develop an original approach to simulate the boundary lubrication of the sulphur compounds in liquid phase by the gas phase lubrication with an environmentally controlled tribometer. The approach by gas phase lubrication confirms the results obtained in liquid lubrication showing a difference of tribological behaviours between the alkanethiols and polysulphides. These organo-sulphur compounds (alkanethiols and polysulphides) decompose under shearing effect, only on activated metallic surface, to form a tribofilm. The tribological properties are related to the nature of tribofilms composed of iron sulphides ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) in the case of the alkanethiols, a mixture of iron sulphides ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) and iron disulphide (FeS_2) in the case of polysulphides. The difference in behaviour seems related to the tribofilms structure. The iron sulphides ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) have a lamellar structure which confers to them good friction reducing properties in comparison with iron disulphide (FeS_2) which has an orthorhombic structure, the latter does not give any effect on friction reducing. The iron disulphide (FeS_2) seems to have an important effect under severe conditions in order to prevent welding of surfaces. These new results are significant and have never been observed before by traditional approaches.

Keywords: tribochemistry, friction, organo-sulphur compounds, steel, metal working, extreme pressure, anti-wear, Tribometre UHV, AES, XPS.



ECOLE CENTRALE DE LYON
DIRECTION DE LA RECHERCHE

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon.

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	maître de conférences	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	AMPERE	ECL

Nbre Ampère 11

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

Nbre DER EEA 2

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CALLARD Anne-Ségolène	maître de conférences	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	INL	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	INL	ECL

O'CONNOR Ian	maître de conférences	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL
ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SEASSAL Christian	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 18

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 22

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
SINOUE Jean-Jacques	maître de conférences	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL

<i>THOUVEREZ Fabrice</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>TREHEUX Daniel</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>VANNES André-Bernard</i>	<i>professeur émérite</i>	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL

89

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 C. GEANTET

Docteur - Institut de Recherche sur la Catalyse - 2 av. Albert Einstein - 69626 VILLEURBANNE cedex

Et de

Monsieur J-L. MANSOT

Professeur - Université des Antilles et de la Guyane - Campus Fouillole - 97159 POINTE-A-PITRE cedex


Monsieur TANNOUS Johny

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

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 30 novembre 2007

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



J. JOSEPH