

Thèse de l'Université de Lyon

Délivrée par l'Ecole Centrale de Lyon

Spécialité : Génie des Matériaux

Soutenue publiquement le 16 Décembre 2011

Par

Paule NJIWA

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

**COMPARAISON DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE
DES MOLECULES
DE THIOPHOSPHATES ET DE PHOSPHATES DE ZINC
EN TANT QU'ADDITIFS ANTI-USURE**

Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon

Composition du jury

Pr. Jean Denape	Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes	Rapporteur
Dr. Yvette Jugnet	IRCELYON	Rapporteur
Dr. Anna Frackiewicz	Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne	Présidente du jury
Pr. Pranesh B. Aswath	University of Texas at Arlington	Examineur
Dr. Ardian Morina	University of Leeds	Examineur
Dr. Emmanuel Rigaud	Ecole Centrale de Lyon	Examineur
Pr. Jean-Michel Martin	Ecole Centrale de Lyon	Directeur de thèse
Dr. Clotilde Minfray	Ecole Centrale de Lyon	Co-directeur de thèse

Thèse de l'Université de Lyon

Délivrée par l'Ecole Centrale de Lyon

Spécialité : Génie des Matériaux

Soutenue publiquement le 16 Décembre 2011

Par

Paule NJIWA

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

**COMPARAISON DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE
DES MOLECULES
DE THIOPHOSPHATES ET DE PHOSPHATES DE ZINC
EN TANT QU'ADDITIFS ANTI-USURE**

Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon

Composition du jury

Pr. Jean Denape	Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes	Rapporteur
Dr. Yvette Jugnet	IRCELYON	Rapporteur
Dr. Anna Frackiewicz	Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne	Présidente du jury
Pr. Pranesh B. Aswath	University of Texas at Arlington	Examineur
Dr. Ardian Morina	University of Leeds	Examineur
Dr. Emmanuel Rigaud	Ecole Centrale de Lyon	Examineur
Pr. Jean-Michel Martin	Ecole Centrale de Lyon	Directeur de thèse
Dr. Clotilde Minfray	Ecole Centrale de Lyon	Co-directeur de thèse

À la mémoire de mes grands parents,

et à Alison

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été effectué au LTDS, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, unité mixte de recherche 5513 du CNRS, à l'Ecole Centrale de Lyon sous la direction du Pr. Jean-Michel Martin. Ce travail a également fait l'objet d'une collaboration avec la société Nippon oil corporation au Japon.

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur du LTDS, Denis Mazuyer de m'avoir accepté au sein de son laboratoire.

Ensuite le Pr. Jean-Michel Martin, mon directeur de thèse de m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche.

Que Clotilde Minfray, ma co-directrice de thèse, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me donnant l'opportunité de m'investir dans ce travail de thèse d'une part et d'autre part pour les nombreuses discussions constructives que nous avons eues, les encouragements, les précieux conseils et la bonne ambiance de travail durant ces trois années.

Je tiens à remercier le Professeur Jean Denape et le Docteur Yvette Jugnet de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail de thèse. Le Professeur Aswath Pranesh et les Docteurs, Anna Fraczkiewicz, Ardian Morina et Emmanuel Rigaud pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse pour leurs remarques constructives qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit.

Je remercie également la compagnie Nippon Oil Corporation au Japon, mes fournisseurs en lubrifiants, pour le financement de mes déplacements durant ces trois ans de thèse.

Viens le tour de remercier tous le personnel du LTDS que j'ai côtoyé et qui ont contribué à l'édifice de ces trois ans de thèse :

Thierry Le Mogne (XPS et AES), Mathieu Guibert (Tribolinéaire et Cameron-Plint), Béatrice Vacher (MET), Michel Belin (Tribomètre dynamique), Fabrice Dassenoy (Monitorat), Maria-Isabelle De Barros (Remplacement TP).

Pour les moments passés (pause café, soirée...) à discuter ou raconter des conneries : Alexandre, Alex, Anton, Christine, David, Didier, Fatima, Fida, Lamine, Laura, Leslie, Liza, Gaëtan, Gaylord, Hélène, Hung, Imen, Jiao, Jean-michel, Johnny, Jonathan, Julian, Karyne, Maha, Marine, Mathieu, Mathilde, Maxime, Mehdi, Meriem, les deux Olga, Olivier, Rhéda, Romain, Sheng, Simon, Sophia, Sophie, Stéphanie, Svetlana, Thibaut, Vanessa B...

Doménique Vincentelli, Sylvie Navarro, Hélène Schöch, Suzanne Moro et Laurence Gallitre.

Et un merci particulier à ma Zélie, Kény, mes compas Fipi et Sam, Tonton (Mohamadou) et Pavel.

Mes sincères remerciements vont à ma famille pour leurs soutiens quotidiens et encouragements (Ma'a Cé, tonton Richard, Adou, Boris, Prisca et Lambert, tonton Jules, tonton Alain, ...).

Et Enfin les amis qui n'ont pas été cités ci-dessus...

Table des matières

Remerciements	i
Notations	v
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	ix
Listes des équations	xiii
Introduction générale	1
Partie I. Synthèse bibliographique	5
I.1. Généralités sur la tribologie	6
I.1.1 Frottement	6
I.1.2 Usure	7
I.1.3 Lubrification	9
I.2. Mécanisme d'action de l'additif anti-usure ZDDP	12
I.2.1 La molécule de ZDDP	12
I.2.2 La décomposition du ZDDP	13
I.2.3 Formation du film thermique de ZDDP	14
I.2.4 Formation du tribofilm de ZDDP	15
I.3. Les alternatives au ZDDP	23
I.3.1 Système complètement étranger au ZDDP	23
I.3.2 Solution chimiquement proches du ZDDP	24
I.4. Problématique de la thèse	26
I.5. Références bibliographiques	28
Partie II. Méthodologie expérimentale	33
II.1. Caractérisation du comportement tribologique	34
II.1.1. Tribomètre alternatif linéaire	34
II.1.2. Tribomètre dynamique	35
II.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques	39
II.2.1. Spectrométrie de Photoélectrons (XPS)	40
II.2.2. Spectroscopie Auger (AES)	41
II.2.3. Dépouillement des spectres XPS et AES	42
II.2.4. Spectroscopie d'absorption XANES	42
II.2.5. Microscope Electronique à Transmission	44
II.3. Les matériaux et lubrifiants utilisés	48
II.3.1. Le choix des matériaux	48
II.3.2. Les lubrifiants étudiés	49
II.4. Synthèse	51
II.5. Références bibliographiques	52
Partie III. Comparaison du comportement en usure des additifs ZDDP et ZP	55
III. 1. Effet de la température sur la formation des tribofilms de ZDDP et ZP	56

III.1.1	Comportement en frottement et en usure des additifs ZDDP et ZP à température ambiante (25°C)	56
III.1.2	Comportement en frottement et en usure des additifs ZDDP et ZP à 100°C	68
III. 2.	Discussion	91
III. 3.	Références bibliographiques	94
Partie IV. Etude du comportement tribologique du ZP formulé avec un modificateur de frottement 95		
IV.1.	Comportement tribologique du lubrifiant contenant du ZP et de l'oléate d'urée	96
IV.1.1	Frottement et usure du lubrifiant	96
IV.1.2	Analyses XPS du tribofilm obtenu à partir des lubrifiants contenant de l'oléate d'urée et du phosphate de zinc	97
IV.1.3	Etude de la lame FIB du tribofilm d'oléate d'urée et de ZP	102
IV.1.4	Synthèse	108
IV.2.	Modification du substrat métallique par différents oxydes de fer	109
IV.2.1	Les différents oxydes de fer formés	109
IV.2.2	Résultats obtenus	110
IV.2.3	Synthèse	120
IV.3.	Discussion	120
IV.4.	Références Bibliographiques	123
Partie V. Compréhension du comportement en frottement des films formés avec le ZDDP 125		
V.1.	Conditions d'obtention des films avec le ZDDP	126
V.2.	Conditions d'essais sur le tribomètre dynamique	130
V.3.	Résultats obtenus à sec	131
V.3.1	Comportement du dispositif sans contact	131
V.3.2	Le film thermique de ZDDP	132
V.3.3	Le tribofilm de ZDDP	135
V.3.4	Synthèse des résultats obtenus à sec	138
V.4.	Résultats obtenus en condition lubrifiée	139
V.4.1	Acier 100Cr6	139
V.4.2	Le film thermique de ZDDP	142
V.4.3	Le tribofilm de ZDDP	144
V.4.4	Synthèse résultats en condition lubrifiée	146
V.5.	Synthèse et Discussion	146
V.6.	Références Bibliographiques	149
Discussion générale		151
Conclusion générale et perspectives		155
Annexe		159
Résumé		172
Abstract		172

Notations

a	Demi-largeur de la zone de contact (m)
E	Module d'Young (Pa)
E'	Module d'Young équivalent (Pa)
G	Paramètre adimensionné du matériau
h_c	Epaisseur centrale réelle du film de lubrifiant (m)
h_{min}	Epaisseur minimale réelle du film de lubrifiant (m)
H_c	Epaisseur centrale réelle adimensionnée du film de lubrifiant (m)
H_{min}	Epaisseur minimale réelle adimensionnée du film de lubrifiant (m)
R_a	Ecart moyen arithmétique du profil de rugosité (μm)
R	Rayon (m)
R_x	Rayon de courbure réduit dans la direction x
U	Paramètre adimensionné de vitesse
W	Paramètre adimensionné de charge

Abréviations et Acronymes

AES	Auger Electron Spectroscopy, Spectroscopie d'Electron Auger
AFM	Atomique Force Microscope, Microscope à Force Atomique
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis, Spectromètre Selectif en Energie de Rayons X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EHD	ElastoHydroDynamique
EP	Extrême-Pression
FIB	Focused Ion Beam, Faisceau d'ion focalisé
FY	Fluorescence Yield
HB	Huile de base
MET	Microscope électronique à transmission
PAO	Poly-alpha-oléphine
SXRMB	Soft X-ray Microcharacterization
SGM	Spherical Grating Monochromator

TEY	Total Electron Yield
VLS-PGM	Variable Line Spracing Plane Grating Monochromator
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Spectrométrie de photo électron
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
ZDDP	Dithiophosphate de zinc
ZP	Phosphate de zinc di alkyl

Symboles Grecs

α	Piézo-viscosité (Pa^{-1})
η	Viscosité dynamique (Pa.s)
ζ_0	Coefficient d'amortissement visqueux équivalent du dispositif sans contact
ζ_k	Dissipation visqueuse dans le contact dépendant de la vitesse de glissement
ζ	Coefficient d'amortissement visqueux global
μ	Coefficient de frottement global
μ_k	Coefficient de frottement solide indépendant de la vitesse de glissement
d_k	Variation linéaire du coefficient de frottement avec la vitesse de glissement
λ	Facteur lambda
k	Constante de raideur (N.m^{-1})
N	Charge appliquée (N)
m	Masse mobile (Kg)
Ω	Fréquence circulaire (Hz)
τ	Temps sans dimension
x	Réponse de déplacement
y	Réponse sans dimension de déplacement
y'	Réponse sans dimension de vitesse
$E(\tau)$	Variation d'énergie sans dimension

Liste des tableaux

Tableau 1 : Evolution des normes européennes pour un véhicule à moteur diesel en mg/km. [4]	1
Tableau 2 : Normes euros VI et Japon. [3].....	2
Tableau II-1:Caractéristiques du tribomètre alternatif linéaire.	34
Tableau II-2 : Les principales caractéristiques des techniques d'analyse utilisées dans ce travail.....	39
Tableau II-3 : Principales caractéristiques des microscopes en transmission MET LEO 912 et MET JEOL 2010F du Clyme.....	46
Tableau II-4 : Composition chimique de l'acier 100 C6.....	48
Tableau II-5 : Paramètres rhéologiques.	50
Tableau III-1: Conditions d'essais pour générer les tribofilms de ZDDP et ZP avec le tribomètre alternatif linéaire en configuration bille/plan et cylindre/plan.....	56
Tableau III-2: Coefficient de frottement des lubrifiants HB, ZDDP et ZP à 25 et 100°C avec les vitesses de glissement de 25 et 100 mm/s.	58
Tableau III-3 : Propriétés physiques et paramètres rhéologiques de l'huile de base (HB) à température ambiante (25 °C) et pour 25, 50 et 100 mm/s de vitesse de glissement.	60
Tableau III-4: Quantification XPS obtenue sur les tribofilms de ZDDP et ZP après test alternatif cylindre/plan à température ambiante (25°C) avec une vitesse de glissement de 25 mm/s et une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.....	66
Tableau III-5: Coefficient de frottement des lubrifiants HB, ZDDP et ZP après test de frottement bille/plan à 100°C, 100 mm/s et sous 0,9 GPa de pression de Hertz.....	69
Tableau III-6: Propriétés physiques et paramètres rhéologiques de l'huile de base (HB) pour une vitesse de 100 mm/s.	69
Tableau III-7: Quantification XPS obtenue sur des tribofilms de ZDDP et ZP après un test alternatif en configuration cylindre/plan à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s et une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.....	76
Tableau III-8: Rapport Fe/Zn pour le tribofilm de ZDDP.	85
Tableau III-9 : Rapport Fe/Zn pour le tribofilm de ZP.	90
Tableau IV-1 : Conditions d'essais pour l'obtention des tribofilms à base de ZP et d'oléate d'urée.	96
Tableau IV-2 : Quantification XPS obtenue sur le tribofilm à base d'oléate d'urée.	99
Tableau IV-3 : Quantification XPS obtenue sur le tribofilm à base d'oléate d'urée et de ZP.....	102
Tableau IV-4 : Conditions d'essais pour obtention des tribofilms à base d'oléate d'urée.....	110
Tableau V-1 : Conditions d'essais pour générer les tribofilms de ZDDP.	126
Tableau V-2: Quantification XPS (%at) du film thermique et tribofilm de ZDDP.....	129
Tableau V-3 : Paramètres d'essais du tribomètre dynamique.	131
Tableau V-4 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le dispositif expérimental et l'air.	132
Tableau V-5 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le film thermique et le tribofilm de ZDDP sous une pression de 304 MPa.	133
Tableau V-6 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour l'acier 100Cr6 sans contact en présence d'un ménisque, et en contact avec l'huile de base sous une pression de 304 MPa.	140
Tableau V-7 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le film thermique de ZDDP sous une pression de 304 MPa avec l'huile de base.	142
Tableau V-8 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le tribofilm de ZDDP sous une pression de 304 MPa avec l'huile de base.	144

Liste des figures

Figure I-1 : Différents systèmes en frottement.....	7
Figure I-2 : Abrasion à deux et à trois corps. [15].....	7
Figure I-3 : Cisaillement des jonctions à l'interface et caractéristique de l'usure adhésive. [15].....	8
Figure I-4 : Illustration de l'usure par fatigue. [15].....	8
Figure I-5 : image optique d'un tribofilm de ZDDP. [20].....	9
Figure I-6 : Courbe de Stribeck. [21].....	10
Figure I-7 : Moteur thermique et les différentes zones soumises à des conditions tribologiques sévères.	11
Figure I-8 : Formule simplifiée du dithiophosphate de zinc (ZDDP).	13
Figure I-9 : Les principales étapes du comportement du ZDDP. [26].....	13
Figure I-10 : Dégradation thermique du dithiophosphate métallique : influence de la température sur le taux de dégradation thermique du dithiophosphate de zinc. [26].....	14
Figure I-11 : Influence de la température et du nombre de cycles N sur la formation du tribofilm de ZDDP en suivant la Résistance Electrique de Contact (ECR). [37].....	18
Figure I-12 : Images topographiques en Surface Force Microscopy 100 µm x 100 µm en mode contact de tribofilm formé sur un tribomètre Cameron-Plint en configuration pion-plan avec une solution contenant 1.5 % en masse de ZDDP après différents temps de manipulation : (a) 10 min, (b) 40 min, (c) 60 min et (d) 120 min. [38].....	19
Figure I-13 : Schéma de la structure du tribofilm de ZDDP. [26].....	20
Figure I-14 : Les principales structures de composés phosphorés pour les additifs de moteur.	25
Figure II-1: Vue d'ensemble du tribomètre alternatif linéaire.....	35
Figure II-2 : Vue détaillée de la zone de contact.....	35
Figure II-3 : Système masse-ressort. [2].....	38
Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental. [2].....	38
Figure II-5 : Vue détaillée du contact du tribomètre dynamique. [2, 3].....	38
Figure II-6 : Processus d'émission d'un photoélectron. [6].....	41
Figure II-7 : Schéma représentatif du dispositif expérimental intégrant.....	41
Figure II-8 : Processus d'émission d'un électron Auger ($E = \frac{1}{2}mv^2 = (E_K - E_L) - E_M$). [6].....	42
Figure II-9 : Exemple d'un spectre d'absorption X. [13].....	43
Figure II-10 : Schéma des différentes étapes de préparation d'une lame mince par amincissement ionique (lift-out). [16].....	45
Figure II-11 : Extraction d'une lame FIB après amincissement ionique. [14].....	45
Figure II-12 : Géométrie des échantillons : a) cylindre, b) bille et c) plan.....	49
Figure II-13 : Formules des molécules : a) ZDDP, b) ZP et c) OU.....	50
Figure III-1 : Allure des courbes de coefficient de frottement en fonction du temps obtenues après frottement en configuration bille/plan à 25°C, 100 mm/s et 0,9 GPa avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.....	57
Figure III-2 : Diamètre de la trace d'usure obtenu sur la bille après un test de frottement en configuration bille/plan à 25°C et 25, 50 et 100 mm/s de vitesse de glissement pour une pression de Hertz de 0,9 GPa et avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.....	59
Figure III-3 : Images optiques des traces d'usure des plans obtenus après frottement en configuration bille/plan à température ambiante (25°C) avec une vitesse de glissement de 25 mm/s sous 0,9 GPa de pression de Hertz et avec les lubrifiants ZDDP et ZP.	60
Figure III-4 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille en fonction de la distance parcourue obtenu avec les lubrifiants ZDDP et ZP à 25°C et une vitesse de glissement de 25 mm/s sous une pression maximum de 0,9 GPa.	61
Figure III-5 : Spectres Auger des tribofilms ZDDP et ZP après 6 m et 360 m de distance parcourue 25°C et une vitesse de glissement de 25 mm/s sous une pression maximum de 0,9 GPa.	62

Figure III-6 : Spectres Auger des tribofilms ZDDP et ZP obtenus à 25 mm/s, 25°C et 0,9 GPa.	64
Figure III-7 : Spectres XPS des tribofilms de ZDDP et ZP obtenus à 25°C, 25 mm/s et 0,9 GPa.	65
Figure III-8 : Allure des courbes de coefficient de frottement en fonction du temps obtenues après frottement en configuration bille/plan à 100°C, 100 mm/s et 0,9GPa avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.....	68
Figure III-9 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille après frottement en configuration bille/plan à 100°C, une vitesse de glissement de 100 mm/s et une pression de Hertz de 0,9 GPa avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.....	70
Figure III-10 : Images optiques des traces d'usure des plans obtenues après un test de frottement à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression de Hertz de 0,9 GPa avec les lubrifiants ZDDP et ZP.	71
Figure III-11 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille en fonction de la distance parcourue des lubrifiants ZDDP et ZP à 100°C et une vitesse de glissement de 100 mm/s et sous une pression maximum de 0,9 GPa.....	72
Figure III-12 : Spectres Auger des tribofilms ZDDP et ZP obtenus à 100 mm/s ; 0,9 GPa et 100°C.	73
Figure III-13 : Spectres XPS des tribofilms de ZDDP et ZP obtenus à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous 0,9 GPa de pression de Hertz.	75
Figure III-14 : Spectres XANES obtenus des seuils L (a) et K (b) du phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des phosphates modèles et différents films (film thermique et tribofilm) formés à partir de ZDDP et de ZP (100°C – 100 mm/s – 0,9 GPa).	78
Figure III-15 : Spectres XANES obtenus au seuil L du Phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des phosphates modèles (ZDDP, orthophosphate de zinc et longues chaines de polyphosphate de zinc) et différents films de ZDDP (film thermique formé à 100 et 150°C - tribofilm formé à 100°C). [6]	79
Figure III-16 : Spectres XANES obtenus aux seuils L (a) et K (b) du Soufre en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et tribofilms formés à partir de ZDDP (100°C – 100 mm/s – 0,9GPa).....	80
Figure III-17 : Spectres XANES du seuil L du Zinc en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et différents tribofilms formés à partir de ZDDP et de ZP (100°C – 100 mm/s – 0,9GPa).	81
Figure III-18 : Observations TEM de la coupe transversale FIB du tribofilm de ZDDP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.	83
Figure III-19 : Spectres EDX des différentes zones sélectionnées sur la coupe transversale FIB du tribofilm de ZDDP obtenu à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.	84
Figure III-20 : Images EELS d'une coupe transversale du tribofilm de ZDDP (lame FIB) pour les éléments cartographiés Fe, O, P, S et Zn.....	86
Figure III-21 : Image haute résolution d'une zone sélectionnée du tribofilm de ZDDP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.	87
Figure III-22 : Observations TEM de la coupe transversale FIB du tribofilm de ZP obtenu à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.....	88
Figure III-23 : Spectres EDX de la coupe transversale FIB du tribofilm de ZP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.....	89
Figure III-24 : Image haute résolution d'une zone sélectionnée du tribofilm de ZP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.	90
Figure III-25 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille des lubrifiants HB, ZDDP et ZP après un test de frottement sur tribomètre 4 billes en condition d'extrême-pression.....	92
Figure IV-1 : Coefficient de frottement des lubrifiants HB, HB + OU, HB + ZP et HB + ZP + OU à 100°C et 100 mm/s et 0,9 GPa de pression de Hertz.	96
Figure IV-2 : Diamètre des traces d'usure de la bille des lubrifiants HB, HB + OU, HB + ZP et HB + ZP + OU à 100°C et 100 mm/s et 0,9 GPa de pression de Hertz.	97
Figure IV-3 : Spectre XPS du SG (a), du fer (b) et de l'oxygène (c) du tribofilm obtenu avec le lubrifiant à base d'oléate d'urée (OU).....	99
Figure IV-4 : Spectre XPS du SG (a), du fer (b) et de l'oxygène (c) du tribofilm obtenu avec le lubrifiant à base d'urée et de phosphate.	101

Figure IV-5 : Observation TEM de la coupe transversale FIB du tribofil à base de phosphate et d'urée obtenue par frottement acier/acier en configuration cylindre/plan à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa.	103
Figure IV-6 : Spectres EDX des différentes zones sélectionnées sur la coupe transversale FIB du tribofil* à base d'oléate d'urée et du ZP obtenu à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa.	104
Figure IV-7 : Image TEM d'une coupe transversale du tribofil à base d'oléate d'urée et de ZP pour les éléments Fe, O, P et Zn.	106
Figure IV-8 : Image haute résolution d'une zone de la lame FIB du tribofil obtenu à partir du mélange d'oléate d'urée et de phosphate de zinc.	107
Figure IV-9 : Image haute résolution d'une zone dans la tribofil à base de l'oléate d'urée et du ZP.	108
Figure IV-10 : Schéma récapitulatif des différents essais effectués pour comprendre le rôle des oxydes et hydroxydes de fer.	109
Figure IV-11 : Coefficient de frottement à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa des lubrifiants ZP, ZP + OU, Ech.1 et Ech.2.	111
Figure IV-12 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa des lubrifiants ZP, ZP + OU, Ech.1 et Ech.2.	112
Figure IV-13 : Spectres XPS dans et hors la trace du film formé sur le plan de l'Ech.1.	113
Figure IV-14 : Spectres XPS du SG (a), du fer (b) et de l'oxygène (c) du tribofil de l'Ech.1.	114
Figure IV-15 : Spectres XPS : SG (a), $Fe_{2p3/2}$ (b) et O_{1s} (c) du film obtenu après immersion d'un échantillon d'acier dans l'eau distillée (Ech.2).	115
Figure IV-16 : Spectres XPS dans et hors la trace d'usure du film obtenu sur le plan de l'Ech.2.	116
Figure IV-17 : Profil AES en fonction de la hauteur des pics de l'Ech.2 dans et hors trace d'usure.	117
Figure IV-18 : Spectres XANES obtenus du seuil L du fer en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et les échantillons Ech.1 et Ech.2.	118
Figure IV-19 : Spectres XANES obtenus du seuil K de l'oxygène en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et les échantillons Ech.1 et Ech.2.	119
Figure IV-20 : Spectres XANES obtenus du seuil L du phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et les échantillons Ech.1 et Ech.2.	120
Figure IV-21 : Image de haute résolution TEM de la lame FIB du tribofil de HB + ZP + OU.	121
Figure V-1 : Evolution de coefficient de frottement en fonction du temps obtenue après un test de frottement cylindre/plan avec le lubrifiant ZDDP à 100°C, une vitesse de glissement de 100 mm/s et sous une pression de Hertz 0,6 GPa.	127
Figure V-2 : Spectres XPS du film thermique (a1, a2, a3) et du tribofil de ZDDP (b1, b2) obtenus à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous 0,6 GPa de pression de Hertz.	128
Figure V-3 : Image AFM du tribofil de ZDDP.	129
Figure V-4 : Profil AFM du tribofil de ZDDP.	130
Figure V-5 : Réponse dynamique en déplacement obtenue pour six essais successifs sur un tribofil de ZDDP à sec.	131
Figure V-6 : Réponse libre amortie en déplacement du dispositif sans contact.	132
Figure V-7 : Réponses dynamiques obtenues sur le film thermique de ZDDP à sec avec le tribomètre dynamique sous pression de Hertz de 304 MPa. a) Déplacement mesuré, calculé et calculé avec $\zeta = 0$, b) Vitesse mesurée et calculée, c) Résistance électrique.	134
Figure V-8 : Energie dissipée par l'amortissement visqueux et le frottement solide.	135
Figure V-9 : Réponses dynamiques obtenues sur le tribofil de ZDDP à sec avec le tribomètre dynamique sous une pression de Hertz de 304 MPa : a) déplacement mesuré, calculé et calculé avec $\zeta=0$, b) vitesse mesurée et calculée, c) résistance électrique de contact.	137
Figure V-10 : Energie dissipée par l'amortissement visqueux et le frottement solide du tribofil de ZDDP.	138
Figure V-11 : Réponse dynamique en déplacement de l'essai avec le ménisque de l'huile de base.	139
Figure V-12 : Réponses dynamiques obtenues sur l'acier 100Cr6 en présence de l'huile de base (HB).	141

<i>Figure V-13 : Réponses dynamiques obtenues sur le film thermique de ZDDP en présence de l'huile de base (HB).</i>	<i>143</i>
<i>Figure V-14 : Réponses dynamiques obtenues sur le tribofilm de ZDDP en présence de l'huile de base (HB). ...</i>	<i>145</i>
<i>Figure V-15 : Réponse dynamique en déplacement obtenue pour six essais successifs.</i>	<i>147</i>
<i>Figure 0-1 : Image MET du tribofilm de ZDDP.</i>	<i>152</i>
<i>Figure 0-2 : Image MET d'un tribofilm de ZDDP obtenu à partir d'un essai sur Cameron-Plint en configuration cylindre/plan avec une pression de Hertz de 0,9 GPa.</i>	<i>153</i>
<i>Figure 0-3 : Illustration de la rhéologie à l'interface de deux solides en glissement.</i>	<i>153</i>

Listes des équations

<i>Eq. I-1</i>	12
<i>Eq. I-2</i>	12
<i>Eq. I-3</i>	16
<i>Eq. I-4</i>	16
<i>Eq. I-5</i>	17
<i>Eq. I-6</i>	17
<i>Eq. I-7</i>	17
<i>Eq. II-1</i>	36
<i>Eq. II-2</i>	36
<i>Eq. II-3</i>	36
<i>Eq. II-4</i>	36
<i>Eq. II-5</i>	36
<i>Eq. II-6</i>	37

Introduction générale

Dans la société occidentale actuelle, la prise de conscience de la communauté internationale et la convergence des données scientifiques autour du réchauffement climatique rendent urgent le développement des technologies favorisant la réduction des émissions de gaz à effet de serre. En effet, les émissions mondiales de gaz carbonique (CO₂) liées aux activités humaines atteignent 30 milliards de tonnes par an. L'industrie lourde et les transports sont les deux secteurs particulièrement responsables de ces émissions (près des trois quarts des émissions de CO₂ dans le monde) [1]. Même le secteur de la navigation, considéré comme l'un des modes de transport les plus propres, est responsable d'environ 2,7 % des émissions annuelles de CO₂ selon l'Organisation Maritime Internationale (OMI) [2]. Compte tenu de l'urgence de la situation, toute action visant à limiter l'émission du CO₂ est à encourager. Dans le domaine des transports, diverses actions sont menées pour remédier aux problèmes de pollution environnementale. En ce qui concerne le domaine de l'automobile, des normes ont été établies pour orienter et encadrer ces actions. On distingue les normes européennes, américaines et japonaises [3] qui évoluent avec l'urgence de la situation. Le Tableau 1 présente l'évolution de la norme européenne pour un véhicule à moteur diesel en termes de teneurs en monoxyde de carbone (CO), en hydrocarbures (HC), en oxydes d'azote (NO_x) et en particules (PM).

Normes	Euro 1 1992	Euro 2 1996	Euro 3 2000	Euro 4 2005	Euro 5 2009	Euro 6 2014
Oxydes d'azote (NO_x)	-	-	500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC)	-	-	-	-	-	-
HC + NO_x	970	900	560	300	230	170
Particules (PM)	140	100	50	25	5	5

Tableau 1 : Evolution des normes européennes pour un véhicule à moteur diesel en mg/km. [4]

Dans le secteur de l'automobile, par exemple, le pot catalytique est une amélioration du pot d'échappement des moteurs à explosion. C'est un des éléments ayant pour objectif de limiter la nocivité des gaz d'échappement précédemment mentionnés. Ces pots sont actuellement pollués par la présence dans les gaz d'échappement, des substances phosphorées et soufrées. Celles-ci proviennent principalement du lubrifiant (additifs), utilisé dans le moteur. Dans le secteur maritime, la prise de conscience par rapport aux rejets polluants des bateaux a été plus tardive que dans le secteur de l'automobile. L'OMI a adopté des nouvelles normes visant à diminuer de 80% les émissions d'oxyde d'azote et de soufre d'ici 2016 [2].

La lubrification d'un moteur thermique [5] est un processus complexe du fait qu'il soit constitué de nombreux systèmes tribologiques. L'utilisation d'une huile lubrifiante permet de réduire le frottement et l'usure. Celle-ci est généralement constituée de 75 % en masse d'un fluide de base appelé « base de lubrifiant » qui peut être d'origine synthétique ou minérale, auquel sont ajoutés 25 % en masse de nombreux additifs dont la nature varie avec la destination du produit (anti-usure, réducteur de frottement, modificateur de viscosité, détergent, dispersant etc...) [6].

L'additif dithiophosphate de zinc (ZDDP ou ZnDTP), grâce à ses propriétés antioxydante, anti-usure et extrême-pressure, fait partie des additifs les plus utilisés dans les lubrifiants pour moteurs thermiques. Son action anti-usure résulte de la formation en régime de lubrification limite d'un film protecteur (50 - 100 nm) à la surface des pièces en contact. Ce film est communément appelé tribofilm. L'additif ZDDP qui a l'inconvénient majeur de contenir du soufre et du phosphore est également utilisé dans les lubrifiants pour boîtes de vitesses automatiques B-CVT (Belt-Drive Continuously Variable Transmission) [7-9].

Le respect des normes environnementales (cf. Tableau 2) impose de développer de nouveaux lubrifiants possédant de bonnes performances en lubrification (frottement faible et usure limitée) [10] tout en tenant compte des limitations d'utilisation actuelles du ZDDP. Plus précisément, il s'agit de réduire, dans ceux-ci, les teneurs en phosphore et soufre (Normes euros VI), éléments essentiels du ZDDP qui endommagent les pots catalytiques.

Composés	Europe - ACEA E6	Japan - JASODX-2
Phosphore %	0,05- 0,08	0,12
Soufre %	0,2 – 0,3	0,5
Cendres sulfatées %	0,75- 1,0	0,9 - 1,1

Tableau 2 : Normes euros VI et Japon. [3]

Pour atteindre ces objectifs plusieurs pistes sont explorées. Elles partent de l'optimisation de systèmes existants (molécule à base de phosphate) jusqu'à la rupture technologique où on envisage l'utilisation de nanoparticules.

L'objectif dans ce travail de thèse se situe dans le cadre de l'optimisation de systèmes actuels. Pour cela, le comportement tribologique (frottement et usure) du phosphate de zinc di alkyl (ZP) est étudié en tant qu'additif anti-usure.

Pour répondre à cette problématique, notre démarche sera présentée en cinq parties.

La première partie portera sur une étude bibliographique présentant des généralités sur la tribologie, les mécanismes d'action du dithiophosphate de zinc (ZDDP) ainsi que les différentes alternatives au ZDDP à nos jours.

La deuxième partie présentera la méthodologie expérimentale utilisée pour répondre à cette problématique.

La troisième partie sera dédiée au comportement anti-usure du phosphate de zinc di alkyl en comparaison à celui du ZDDP. Cette comparaison a été effectuée en fonction de la température du lubrifiant, de la vitesse de glissement de la bille et de la concentration en additif dans le lubrifiant.

La quatrième partie complétera la précédente en formulant le ZP (additif anti-usure) avec un additif réducteur de frottement.

Dans la cinquième partie, des travaux supplémentaires ont été effectués à l'aide d'un nouveau tribomètre développé au laboratoire qui permet d'accéder au frottement sans mesure d'effort tangentiel. Ceci afin de comprendre le comportement en termes de frottement des films formés avec le ZDDP.

Références bibliographiques

- [1] Courtois, B., et al., *Moteurs diesel et pollution en espace confiné*. INRS - Hygiène et sécurité du travail - cahiers de notes documentaires, 4^e trimestre 2005: p. 201.
- [2] Barnéoud, L. and M. De Véricourt, *Navigation et respect de l'environnement en 6 questions*, in *Les dossiers de la recherche*. Août 2011. p. 82-85, 96-97.
- [3] Peckham, J., *Lubes sulfur, ZDTP second only to ULSD impact on NOx traps*, in *Business Library*. 7 Juillet 2003.
- [4] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:171:0001:01:FR:PDF>. Journal officiel L 171/12, 24.6.2011.
- [5] Tung, S.C. and M.L. McMillan, *Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future*. Tribology International, The New Trends and Frontiers in Tribology, 2004. 37(7): p. 517-536.
- [6] Ayel, J., *Lubrifiants pour moteurs thermiques*. Techniques de l'ingénieur BM 2750.
- [7] Minami, I., et al., *Tribochemical approach toward mechanism for synergism of lubricant additives on antiwear and friction reducing properties*, in *Life Cycle Tribology Proceedings of the 31st Leeds-Lyon Symposium on Tribology*. 2005, Elsevier: Trinity and All Saints College, Horsforth, Leeds. p. 259-268.
- [8] Kano, M., et al., *The effect of ZDDP in CVT fluid on increasing the traction capacity of belt-drive continuously variable transmissions*. Lubrication Science, 1999. 11(4): p. 365-377.
- [9] Narita, K. and M. Priest, *Engineering Tribology*, 2007. 221(1): p. 11-26.
- [10] Fessler, R.R. and G.R. Fenske, *Multiyear Program Plan: Reducing Friction and Wear in Heavy Vehicles*. December 13, 1999, Energy Technology Division, Argonne National Laboratory.

Partie I. Synthèse bibliographique

Sommaire

I.1.	Généralités sur la tribologie.....	6
I.1.1	Frottement	6
I.1.2	Usure	7
I.1.3	Lubrification	9
I.2.	Mécanisme d'action de l'additif anti-usure ZDDP	12
I.2.1	La molécule de ZDDP	12
I.2.2	La décomposition du ZDDP	13
I.2.3	Formation du film thermique de ZDDP	14
I.2.4	Formation du tribofilm de ZDDP	15
I.2.4.1	Les différents modèles de formation des tribofilms de ZDDP	15
I.2.4.2	Morphologie, composition et organisation du tribofilm	18
I.2.4.3	Effet de la nature du substrat sur la formation du tribofilm de ZDDP.....	20
I.2.4.4	Propriétés mécaniques du tribofilm de ZDDP	21
I.2.4.5	Comportement du tribofilm sous sollicitation mécanique.....	22
I.3.	Les alternatives au ZDDP	23
I.4.	Problématique de la thèse.....	26
I.5.	Références bibliographiques.....	28

Après une présentation des généralités sur la tribologie, le mécanisme d'action anti-usure du dithiophosphate de zinc (ZDDP) sera décrit. Compte tenu des restrictions actuelles à l'utilisation de cette molécule comme additif anti-usure dans les moteurs thermiques, nous présenterons ensuite les différentes molécules proposées pour le remplacer. Nous évoquerons enfin les différentes interrogations qui restent à éclaircir.

I.1. Généralités sur la tribologie

Étymologiquement, le mot tribologie vient du grec τριβος λογος qui signifie science du frottement. La tribologie est donc une discipline regroupant sciences et technologies s'intéressant aux interactions entre surfaces en contact [11]. Elle traite des problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrification. Ces différents aspects sont déclinés dans les paragraphes suivants.

I.1.1 Frottement

Du fait des dégradations que peuvent provoquer le frottement entre deux corps solides pendant le fonctionnement des machines industrielles, le frottement a toujours eu une importance considérable. Pendant le glissement, les pièces subissent une usure, génèrent des bruits et dissipent de la chaleur, ceci pouvant générer des dysfonctionnements et des avaries [12]. La compréhension du processus de frottement est importante à la fois pour affiner la théorie et pour résoudre les problèmes industriels [13].

Les premières lois de frottement ont été développées par Léonard de Vinci en 1495 qui stipulait que la force que l'on doit appliquer pour permettre le glissement d'un corps est proportionnelle à la charge et ne dépend pas de la surface de contact. En 1699, Amontons redécouvrit les fondamentales du frottement : la force de frottement F_t est proportionnelle à la charge normale F_N permettant de définir le coefficient de frottement μ : $F_t = \mu F_N$. Et par conséquent, le coefficient de frottement μ n'est pas une propriété du matériau mais de l'ensemble du système tribologique. Coulomb [14] confirma et compléta ces expériences en 1785 par l'introduction des notions de frottement statique et frottement dynamique. Hertz présenta son analyse du contact entre solides élastiques en 1881, bien connue sous le nom de Théorie de Hertz. De nos jours, des travaux de recherche montrent que ces lois ne sont pas toujours vérifiées et différentes façons d'interpréter le frottement sont énoncées. La partie 5 de cette thèse présentera plus en détails une nouvelle approche pour étudier le frottement.

Néanmoins, selon le mouvement du frotteur, on distingue deux types de frottement (Figure I-1) :

- ✓ Un frottement de glissement, où le frotteur glisse sur la surface antagoniste (plaque de frein/disque, rideau/glissière, outil de coupe/pièce, arbre/coussinet)
- ✓ Un frottement de roulement et pivotement, où le frotteur roule sur la surface en contact (bille de roulement/bague, roue d'automobile/route, roue de train/rail)
- ✓ La combinaison de ces deux types de frottement (roulement et glissement).

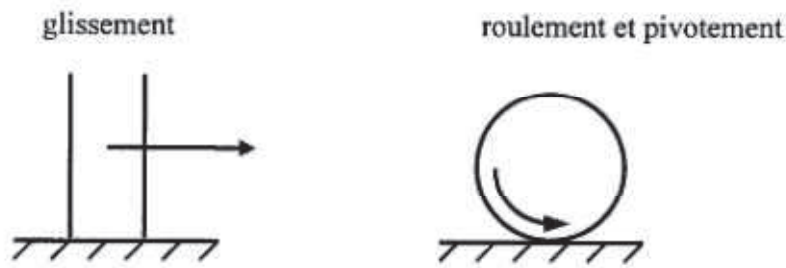


Figure I-1 : Différents systèmes en frottement.

I.1.2 Usure

L'usure est un processus complexe, qui correspond à l'endommagement des surfaces en contact. Elle peut être une détérioration physique, une attaque chimique selon l'environnement dans lequel le matériau se trouve et dépend aussi de ses propriétés. Elle peut être générée par plusieurs mécanismes physiques, chimiques ou mécaniques indépendants ou non. Quatre modes d'usure différents sont couramment proposés [11, 12, 14] :

L'usure par abrasion : c'est l'endommagement par des aspérités ou des particules dures. En effet, le matériau le plus dur raye le plus tendre. Il peut y avoir abrasion par déformation et par coupe. On distingue également l'usure abrasive à deux corps (Figure I-2.a) de celle à trois corps (Figure I-2.b). L'abrasion à trois corps (Figure I-2.b) concerne, par exemple, une usure due à un fragment qui se détache d'une surface et dont la dureté va augmenter pendant l'essai (écrouissage etc...). Ce débris d'usure de forte dureté va ensuite rayer les surfaces. Le troisième corps peut également être une particule étrangère qui pénètre dans l'interface. Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules. Le plus souvent pour lutter contre l'usure abrasive, les matériaux sont durcis (au moins leur surface).

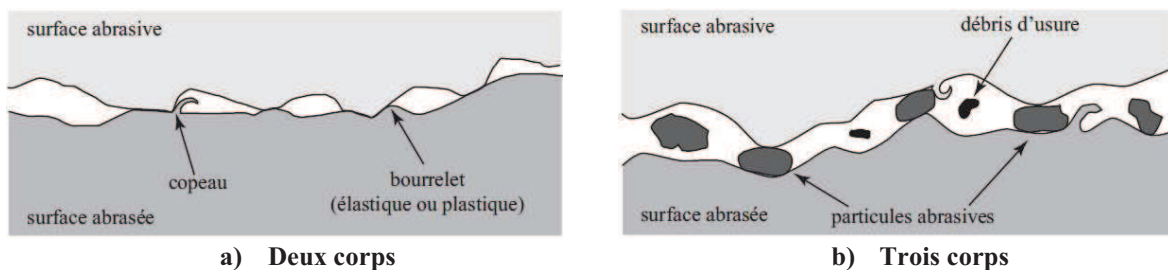


Figure I-2 : Abrasion à deux et à trois corps. [15]

L'usure par adhésion ou grippage : elle se caractérise par la formation des micro-jonctions (microsoudures) au niveau des contacts entre les surfaces frottantes. Dans le cas de

jonctions faibles, le cisaillement se produit à l'interface (Figure I-3). Lorsque les jonctions sont fortes, la rupture se produit au sein du matériau le plus mou qui est transféré sur le matériau le plus dur (Figure I-3).

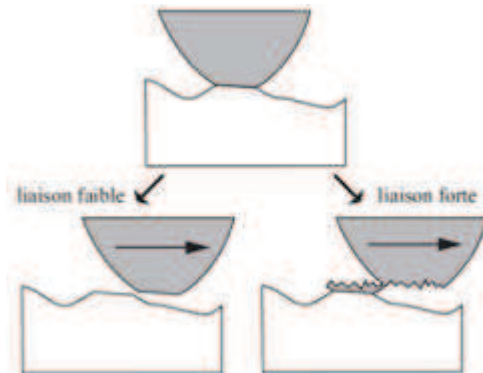


Figure I-3 : Cisaillement des jonctions à l'interface et caractéristique de l'usure adhésive. [15]

L'usure par fatigue : elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de structure métallurgique (Figure I-4).

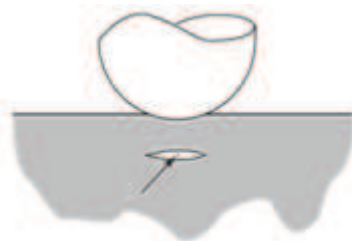


Figure I-4 : Illustration de l'usure par fatigue. [15]

L'usure par réactions tribochimiques [16]: c'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant (lubrifiant...) et la réactivité physico-chimique avec les débris. Dans de nombreux cas de réactions tribochimiques, un film protecteur (tribofilm) est généré sur les surfaces frottantes. C'est par exemple le cas des additifs anti-usure comme le dithiophosphate de zinc (ZDDP) [17, 18]. Un film protecteur constitué de phosphates se forme sur les surfaces par réactions tribochimiques entre l'oxyde de fer natif et les éléments de décomposition de l'additif [19] (Figure I-5).

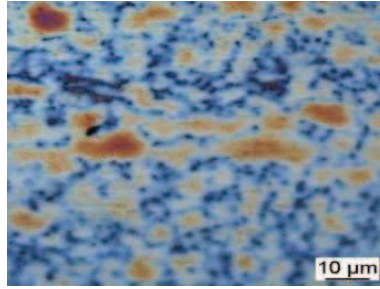


Figure I-5 : image optique d'un tribofilme de ZDDP. [20]

I.1.3 Lubrification

La lubrification est l'un des moyens les plus efficaces actuellement connus pour réduire le frottement et contrôler l'usure. Elle consiste à créer entre les surfaces en mouvement un film mince (entre 0,1 et 100 μm en général) de gaz, liquide, ou solide ayant une résistance au cisaillement la plus faible possible ; ce film assurera la séparation des surfaces et facilitera le mouvement en dépensant le minimum d'énergie possible et en prévenant les endommagements.

Dans le cas de la lubrification en milieu liquide, suivant l'épaisseur du film d'huile généré on distingue trois régimes de lubrification qui sont décrits par la courbe de Stribeck [11] (Figure I-6). Ces régimes dépendent de la charge appliquée, de la vitesse de glissement des deux surfaces, de la viscosité du lubrifiant, de la géométrie du contact et de l'état de rugosité des surfaces. La courbe de Stribeck décrit alors l'évolution du coefficient de frottement entre deux surfaces en contact sous une charge N , glissant à une vitesse de déplacement entre les deux surfaces antagoniste V et avec un lubrifiant de viscosité η .

- **En régime de lubrification fluide ou hydrodynamique (HD)**, le film d'huile à l'interface est assez épais pour qu'il n'y ait pas de contact entre les surfaces en contact. Ce film supporte la charge et son épaisseur dépend de la viscosité du fluide. Le phénomène physique à l'origine de ce comportement est la portance hydrodynamique.

- **Le régime mixte** apparaît lorsque les conditions opératoires deviennent plus sévères (augmentation de la charge, diminution de la viscosité de l'huile et de la vitesse...). L'épaisseur du film diminue et les aspérités de la surface partagent avec le film la charge du système.

- **Le régime de lubrification limite**, c'est lorsque la hauteur des aspérités des surfaces devient supérieure à l'épaisseur du film à l'interface. Cette situation engendre l'usure, augmente le frottement et peut provoquer la soudure des aspérités. Les propriétés

rhéologiques du lubrifiant sont peu importantes dans ce cas. Dans le cas de lubrifiant pour moteur thermique en régime limite, le rôle prépondérant est joué par les additifs et leurs propriétés chimiques.

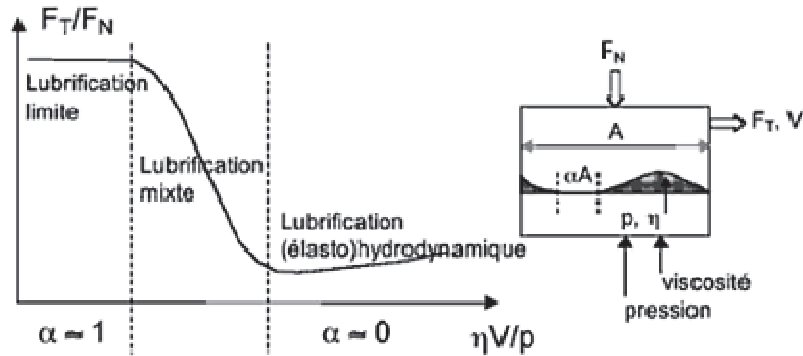


Figure I-6 : Courbe de Stribeck. [21]

Les huiles lubrifiantes actuellement utilisées sont généralement constituées d'un fluide de base appelé « base lubrifiante » qui peut être synthétique ou d'origine minérale, auquel sont ajoutés de nombreux additifs dont la nature varie avec la destination du produit. Les additifs sont choisis pour renforcer d'une part certaines propriétés intrinsèques des huiles de base comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés anti-usure et anti-friction ou le pouvoir de protection anti-rouille, et d'autre part pour apporter aux huiles des propriétés qu'elles ne possèdent pas (ou peu) naturellement comme la détergence, le pouvoir dispersif, l'alcalinité. Ceci serait en vue de neutraliser les composés acides, le pouvoir de protection contre la corrosion des métaux non ferreux, ou les propriétés extrême-pression (EP). Dans certains cas, ils peuvent aussi combattre des défauts apportés par d'autres additifs. Ainsi les additifs anti-mousse évitent la formation de mousses engendrée par la présence dans le lubrifiant d'additifs tensioactifs comme les détergents, les dispersants, les agents émulsifiants des fluides aqueux ou même les additifs d'onctuosité et les anti-rouilles [6].

En s'intéressant de plus près aux additifs anti-usure, on constate qu'ils sont utilisés pour diminuer l'usure sous les conditions de lubrification mixte et limite. En effet, ils agissent en formant, par réaction avec les surfaces métalliques, un film protecteur (tribofilm) qui limite l'usure des surfaces métalliques. Les plus courants sont essentiellement des esters phosphoriques et des dithiophosphates. Les mécanismes d'action de ces différents produits ont fait l'objet de nombreuses études mais n'ont pas encore été totalement élucidés.

Dans le cadre de cette thèse, ce sont les additifs anti-usure pour moteur thermique qui feront l'objet d'une étude approfondie. La Figure I-7 présente une image d'un moteur

thermique. Il est constitué d'un ensemble de contacts tribologiques complexes tels que les guidages linéaires pistons-cylindres, paliers cylindriques lisses, butée, ensemble comes-poussoirs ou comes-patins etc... Ces systèmes fonctionnent dans des conditions tribologiques extrêmement variables. La lubrification de ce type de machine est difficile car tous les régimes de lubrification (hydrodynamique, mixte et limite) y sont rencontrés. Les conditions tribologiques difficiles font que les huiles pour moteurs sont des produits de haute technologie, aux fonctions multiples, qui doivent sans cesse s'adapter aux progrès techniques et aux évolutions des contraintes environnementales, pour offrir à leur utilisateurs, des moteurs plus sobres, moins polluants, plus fiables, plus durables tout en étant plus performants en termes de puissance et surtout de couple moteur spécifique et, enfin, plus facile d'entretien.

Dans un moteur thermique, ces additifs anti-usure agissent particulièrement au niveau du contact come-poussoir et segment-chemise (point mort haut et point mort bas) où des conditions de lubrification mixtes ou limites règnent (Figure I-7). Le paragraphe suivant portera sur l'étude des mécanismes d'action de l'additif le plus utilisé dans ce domaine : le dithiophosphate de zinc (ZDDP).

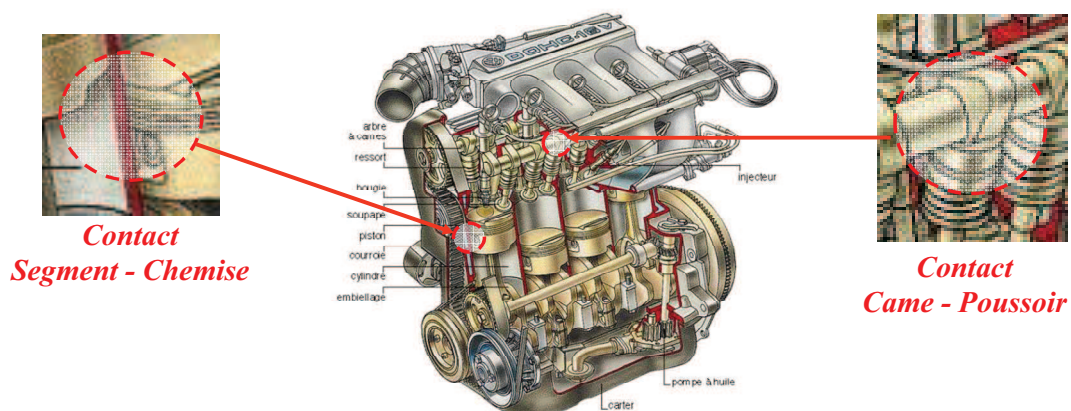


Figure I-7 : Moteur thermique et les différentes zones soumises à des conditions tribologiques sévères.

I.2. Mécanisme d'action de l'additif anti-usure ZDDP

Cette partie présente une synthèse des différents mécanismes d'actions anti-usure de la molécule de ZDDP comme additif pour moteurs thermiques. Les paragraphes présenteront respectivement :

- le processus de formation de la molécule de ZDDP,
- les différentes décompositions que subit cette molécule dans un lubrifiant et son adsorption sur un matériau donné (acier),
- la formation du tribofilm de ZDDP dans des conditions de lubrification limite et les différentes propriétés du film protecteur.

I.2.1 La molécule de ZDDP

L'additif ZDDP a été présenté pour la première fois par Lubrizol en 1941 comme additif antioxydant et ce n'est que plus tard que sa capacité à former des films sur des surfaces métalliques en contact a été observée. La molécule de ZDDP est un « monomère » qui contient du phosphore, de l'oxygène, du zinc, du soufre et des groupements carbonés alkyls ou aryls désignés par le groupement R en périphérie (Figure I-8). Ces derniers servent à la solubilisation de l'additif dans l'huile de base. La synthèse du ZDDP s'effectue en deux étapes [22, 23]. Dans un premier temps, un alcool de type primaire ou secondaire réagit avec du P_2S_5 (pentasulfure de phosphore) ce qui produit du H_2S (sulfure d'hydrogène) et de l'acide dialkyldithiophosphorique (DTPH).



Ce dernier est transformé en sel par un oxyde de zinc.



La molécule de ZDDP peut s'organiser sous deux formes différentes dans un lubrifiant: neutre ($[(RO)_2PS_2]_2Zn$) et basique ($[(RO)_2PS_2]_6Zn_4O$) [24] .

La nature du groupement R dépend des alcools employés lors de la première étape de la synthèse de la molécule. Pour un alcool primaire (resp. secondaire), la molécule de ZDDP contient un groupement primaire (resp. secondaire). Les molécules de ZDDP contenant des groupements alkyls primaires ou secondaires sont en général utilisées dans les moteurs à essence. Par contre celles contenant des groupements aryles sont utilisées dans les moteurs diesels [24]. Il a été montré que la molécule de ZDDP à chaîne primaire présente des propriétés anti-usure plus faibles que celle à chaîne secondaire [24, 25]. Les molécules à longues chaînes sont plus stables thermiquement que celles à courtes chaînes.

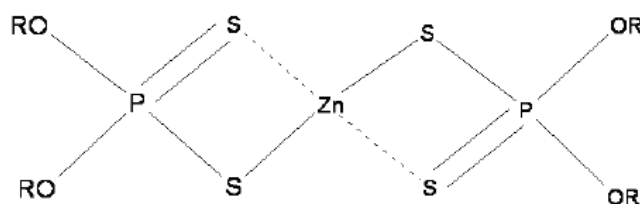


Figure I-8 : Formule simplifiée du dithiophosphate de zinc (ZDDP).

I.2.2 La décomposition du ZDDP

Depuis les années 40, le ZDDP est couramment utilisé comme additif multifonctionnel dans les huiles. Ce n'est qu'en 1950 que ses mécanismes d'action ont suscité l'attention générale. Lorsque la molécule de ZDDP est soumise aux conditions de fonctionnement d'un moteur, on note une instabilité et une décomposition de celle-ci. Sa stabilité dépend du type de chaîne carbonée et du cation métallique qui la compose.

De nos jours, trois principaux mécanismes de décomposition de la molécule de ZDDP au sein du lubrifiant (Figure I-9) sont proposés :

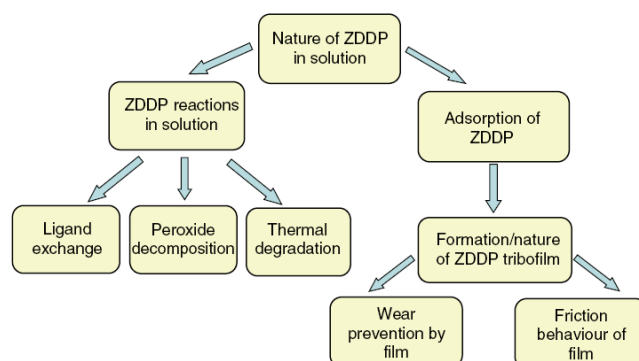


Figure I-9 : Les principales étapes du comportement du ZDDP. [26]

- Par **décomposition thermique** de la molécule [27]:

Cette décomposition a été observée à haute température entre 130°C et 230°C (Figure I-10). Les produits issus de ce processus comprennent des oléfines, des mercaptans (composé organique qui dérive d'un alcool dans lequel l'atome d'oxygène a été remplacé par un atome de soufre), du H₂S, des sulfures alkyls et des résidus polymériques. Lors de cette décomposition thermique un groupement alkyl du ZDDP se déplace d'un atome d'oxygène vers un atome de soufre.

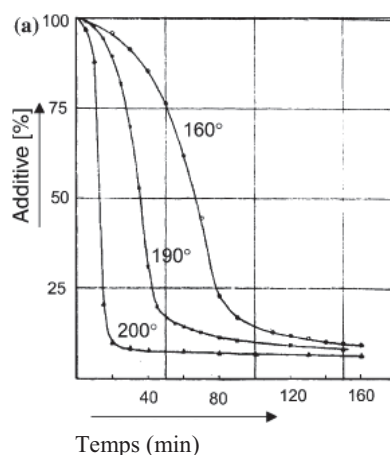


Figure I-10 : Dégradation thermique du dithiophosphate métallique : influence de la température sur le taux de dégradation thermique du dithiophosphate de zinc. [26]

- Par **décomposition hydrolytique** [28]

Spedding et Watkins ainsi que d'autres auteurs ont prouvé l'influence de l'eau dans la décomposition de la molécule de ZDDP pour des températures supérieures à 160°C. Elle permet de former des polyphosphates de zinc et un mélange de sulfure d'alkyl.

- Et par **décomposition oxydante** [29] (par réaction avec des hydroperoxydes et des radicaux peroxydiques présents dans l'huile) :

L'action anti-oxydante du ZDDP vient de sa capacité à décomposer les hydroperoxydes et les radicaux peroxydiques présents dans l'huile et responsables entre autres de l'oxydation des hydrocarbures. Lors de cette décomposition, de nombreuses réactions chimiques sont mises en jeu. Parmi les nombreux produits de décomposition formés, il y a l'acide thionique ((RO)₂P(S)OH)) et le phosphorothioate ester ((RO)₂P(S)OR) qui sont des précurseurs du tribofilm.

La représentativité d'un processus de décomposition par rapport à l'autre dépend des conditions de travail. La plupart des auteurs [19] chemine vers une action combinée thermo-oxydante dans le cas des lubrifiants pour moteur thermique.

I.2.3 Formation du film thermique de ZDDP

La formation du film thermique s'obtient après immersion d'un substrat dans une solution chauffée pendant une durée variable. En effet, cette formation du film thermique consiste en l'adsorption des molécules de ZDDP et/ou de produits intermédiaires de

- Formation de produits précurseurs du film à partir de l'oxydation de la molécule de ZDDP,
- Condensation des phosphates et phosphotiates.

Yin propose un mécanisme assez similaire en 3 étapes [31] :

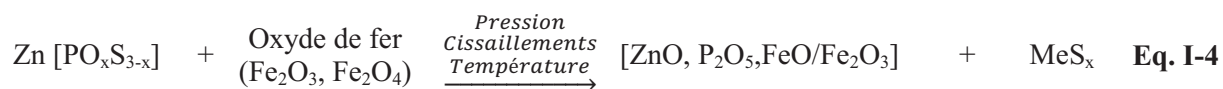
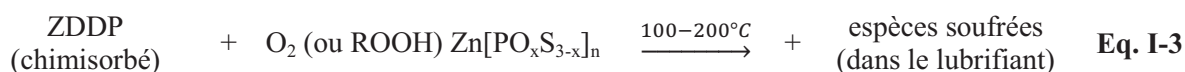
- Physisorption du ZDDP sur l'acier,
- Décomposition du ZDDP par processus thermo oxydatif (la surface s'échauffe sous l'effet du frottement),
- Formation de phosphate avec de longues chaînes dont la longueur est ensuite réduite à cause d'échanges de cations métalliques.

Fuller [32], pour des températures supérieures à 150°C, propose un mécanisme en cinq étapes, proche de celui de Yin mais avec la présence du LI-ZDDP (isomère de liaison du ZDDP avec substitution des atomes d'oxygène par ceux du soufre) :

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

Martin propose le mécanisme suivant [19] :

- Décomposition thermo-oxydative du ZDDP (Eq. I-3)
- Formation d'un film thermique,
- Film modifié par le frottement et notamment en présence de particules d'oxyde de fer,
- Réaction acide-base entre les résidus de la décomposition thermique à base de phosphate et l'oxyde de fer (Eq. I-4).



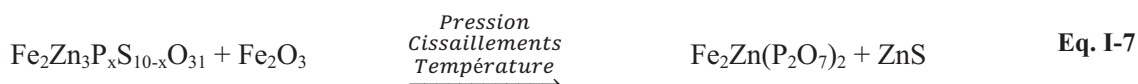
Ce mécanisme est basé sur le principe de la dureté chimique introduit par Pearson [36]. Les acides durs réagissent préférentiellement avec les bases dures tandis que les acides mous réagissent avec les bases molles. L'oxygène présent dans le lubrifiant réagit avec la surface native de fer pour former les particules d'oxyde de fer. Ces particules sont digérées par les phosphates suivant une réaction acido-basique (Eq. I-5) sous conditions sévères.



Cette équation (Eq. I-5) illustre la digestion de l'oxyde de fer pour former un mélange de polyphosphate de zinc et de fer. Dans des conditions tribologiques plus sévères, l'oxyde de fer réagit comme le présente l'Eq. I-6 :



Martin [19] explique également le rôle du soufre dans la réaction tribochimique. Le soufre réagit avec ZnO pour former le ZnS (cf. Eq. I-7).



Tous les mécanismes de formation des tribofilms développés ici ne sont pas très éloignés les uns des autres, car il y a toujours une décomposition (thermo-oxydante) de la molécule de ZDDP, dont les éléments de décomposition s'adsorbent physiquement ou chimiquement sur la surface métallique.

L'apparition du film anti-usure n'est pas instantanée et nécessite des conditions tribologiques sévères. Elle nécessite une période d'activation dont la durée est corrélée à la température. Georges *et al.* [23, 37] ont suivi la cinétique de formation du tribofilm par la mesure de la Résistance Electrique de Contact (ECR) en fonction du nombre de cycles de frottement à différentes températures. La résistance devient infinie avec l'établissement du film tribochimique isolant à l'interface. En dessous de la température de décomposition de l'additif à 160°C, la période d'induction s'étend sur plusieurs centaines de cycles (Figure I-11).

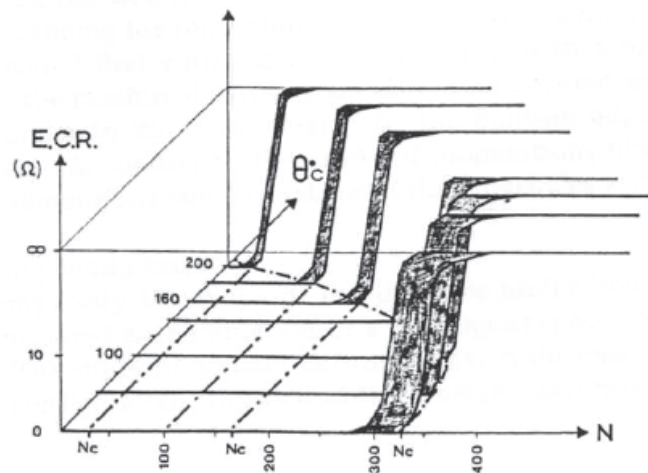


Figure I-11 : Influence de la température et du nombre de cycles N sur la formation du tribofilme de ZDDP en suivant la Résistance Electrique de Contact (ECR). [37]

Suite à cette présentation des différents modèles de formation du tribofilme de ZDDP, le paragraphe suivant portera sur la morphologie, la composition et l'organisation de ce tribofilme.

I.2.4.2 Morphologie, composition et organisation du tribofilme

De nombreuses techniques ont été utilisées pour déterminer la morphologie du tribofilme de ZDDP. Les résultats obtenus à l'issue d'observations en microscopie optique ou à force atomique (AFM, SFM) montrent qu'il a une morphologie hétérogène, composée d'îlots de tailles irrégulières [38] (5-30 μm de diamètre suivant les conditions de formation) (cf. Figure I-12). La Figure I-13 présente la structure d'îlots d'un tribofilme de ZDDP. Aktary *et al.* explique que la morphologie du tribofilme évolue avec le temps par un mécanisme de croissance en trois étapes [26, 38-40] :

- La première est la phase de nucléation, sur certains sites de l'acier, où du tribofilme vient se fixer. [41].
- La deuxième étape est la phase de coalescence des îlots jusqu'à des tailles d'environ 30 μm et leur allongement dans la direction de frottement.
- Dans la dernière étape, les îlots formés dans l'étape précédente se fractionnent et diminuent de taille (cf. Figure I-12). Ceci est dû au frottement.

A l'aide d'images d'interférométrie optique obtenues au cours de la formation du tribofilme, Fujita et Spikes [39, 40] ont développé deux modèles simples pour décrire la croissance du film formé. L'un est basé sur la croissance de l'épaisseur du film et l'autre sur l'élargissement des îlots.

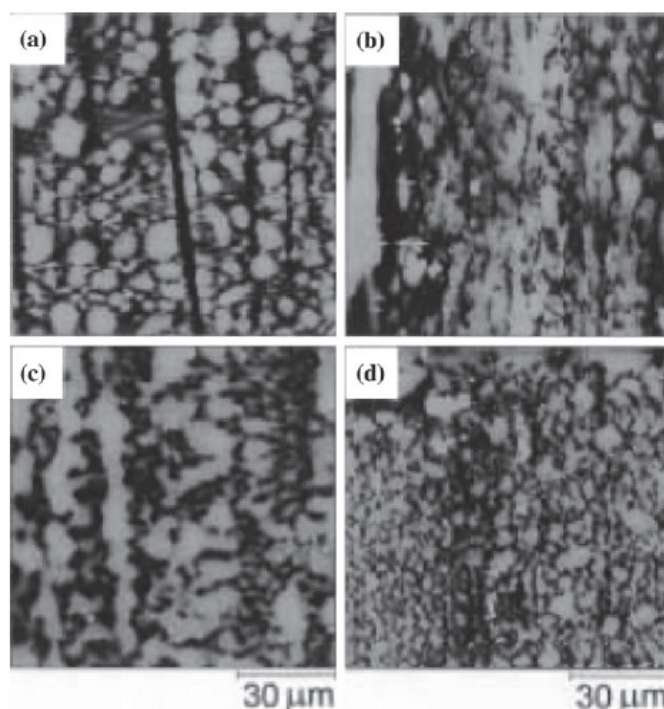


Figure I-12 : Images topographiques en Surface Force Microscopy 100 μm x 100 μm en mode contact de tribofilms formés sur un tribomètre Cameron-Plint en configuration pion-plan avec une solution contenant 1.5 % en masse de ZDDP après différents temps de manipulation : (a) 10 min, (b) 40 min, (c) 60 min et (d) 120 min. [38]

Un très grand nombre de techniques d'analyses de surface et de caractérisation ont été utilisées pour étudier la composition chimique des tribofilms de ZDDP [17, 18, 42]: la spectroscopie d'électrons Auger (AES-Auger Electron Spectroscopy) [23], la spectroscopie de photoélectrons (XPS-X-Ray Photoelectron Spectroscopy) [33], les spectroscopies d'absorption de rayon X (XANES-X-ray Absorption Near Edge Structure et EXAFS-Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [31], la spectroscopie d'ions secondaires avec ou sans détecteur de masse à temps de vol (ToF-SIMS, Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) [20, 33], la spectroscopie infra-rouge (FTIR-Fourier Transform Infrared Spectroscopy) [20], et la microscopie électronique à transmission (TEM-Transmission Electron Microscopy) [43]...

Toutes ces techniques ont permis de montrer que le tribofilms de ZDDP est constitué d'un mélange de phosphates amorphes [44] de fer et de zinc et de sulfures métalliques [20, 33, 43]. La composition chimique des éléments détectés dans le film formé avec le ZDDP varie suivant l'endroit où l'on se trouve dans le film (Figure I-13) [31]. Yin et al. ont montré que la composition chimique du tribofilms varie suivant plusieurs paramètres :

- La durée de frottement : elle influe sur la taille des chaînes de phosphate. Des longues durées de frottement favorisent la formation de longues chaînes de phosphate en surface (~ 5 nm) et des courtes en profondeur (~ 20 nm).
- La concentration en ZDDP : une importante concentration en ZDDP en solution contribue à une importante quantité de phosphates détectée en surface.
- Les températures élevées augmentent le taux de décomposition du ZDDP et aussi modifient la composition chimique du film. A 200°C , le film contient principalement les chaînes courtes d'orthophosphate.

La Figure I-13 montre qu'en s'éloignant du substrat, les chaînes de phosphates apparaissent de plus en plus polymérisées : des polyphosphates de zinc proches du type métaphosphate se trouvent à l'extrême surface du film. Dans le cœur du tribofilme et près du substrat, on trouve principalement de l'orthophosphate.

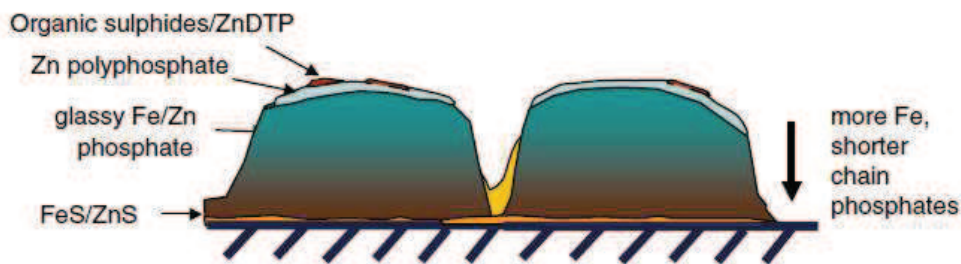


Figure I-13 : Schéma de la structure du tribofilme de ZDDP. [26]

A l'issue de tout ceci, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature du substrat sur la formation de ce tribofilme.

1.2.4.3 Effet de la nature du substrat sur la formation du tribofilme de ZDDP

L'effet de la nature du substrat et notamment de la couche d'oxyde de fer natif a été rarement étudié. Kosuke *et al.* [45] se sont intéressés à ce phénomène en comparant le comportement tribologique de deux couples acier/acier et acier/oxyde de fer en présence d'un lubrifiant contenant du ZDDP à 1% dans le PAO (Poly-Alpha-Oléfine). Cette comparaison a été effectuée sur un tribomètre alternatif en configuration cylindre/plan. Le coefficient de frottement obtenu pour le couple acier/oxyde est de 0,06 soit inférieur à celui obtenu avec le couple acier/acier qui est de 0,11. La composition chimique élémentaire du film obtenu pour le couple acier/acier dans ces conditions est similaire à celle obtenue par le couple acier/oxyde mais avec des compositions élémentaires et une organisation différente.

Keller [46] a montré dans sa thèse, l'influence de la nature du matériau sur le comportement anti-usure de l'additif ZDDP. Différentes fontes ont été testées sur le tribomètre Cameron-Plint en présence du ZDDP. Le renforcement d'une fonte par addition de phosphore et de bore dans sa composition a permis d'augmenter ses propriétés mécaniques. L'étude de l'influence de la microstructure sur la formation du tribofilm a montré que le film tribochimique protecteur ne se forme pas sur les phases très dures comme les eutectiques phosphoreux et les carbures de chrome.

1.2.4.4 Propriétés mécaniques du tribofilm de ZDDP

La morphologie hétérogène du tribofilm de ZDDP (îlots) rend la mesure de ses propriétés mécaniques délicates. Ces propriétés mécaniques sont caractérisées par le module de Young (E) et la dureté mécanique (H). Ces dix dernières années, plusieurs équipes ont travaillé sur l'indentation des tribofilms de ZDDP. Les différents résultats sont difficilement comparables car les tribofilms n'ont pas forcément été réalisés avec les mêmes additifs et dans les mêmes conditions. Ensuite, les essais de nanoindentation n'ont pas été réalisés avec les mêmes appareils, dans les mêmes conditions d'indentation et ne sont pas forcément interprétés de la même façon. Cela rend les comparaisons parfois difficiles. Quelques résultats sont cependant présentés ci-dessous :

Warren *et al.* [47] ont comparé les modules élastiques réduits d'un film thermique et d'un tribofilm de ZDDP à l'aide de l'IFM (Interfacial Force Microscope). Les résultats obtenus mettent en évidence des différences significatives : le module de Young réduit dans les creux est de 25 GPa pour le tribofilm et 36 GPa pour le film thermique. Dans les îlots, il est de 81 GPa pour le tribofilm. Néanmoins, ces mesures ne prennent pas en compte l'influence du substrat.

De même, Graham *et al.* [48] ont étudié l'influence du type de groupement alkyl de la molécule de ZDDP sur la mesure des propriétés mécaniques du ZDDP à l'aide de l'IFM. La valeur maximale de module élastique est obtenue avec le zinc dialkyl dithiophosphate qui présente de meilleures propriétés anti-usure que le zinc diaryl dithiophosphate.

Bec *et al* [49] ont mesuré la dureté et le module de Young des tribofilms de ZDDP grâce à un appareil à force de surface (SFA). Cet appareil a la particularité de permettre une mesure continue de la raideur de contact par des mesures dynamiques. Ainsi la dureté des tribofilms est estimée entre 2 – 4,5 GPa et leur module de Young, entre 80 et 120 GPa. Il est important de noter que Bec *et al.* observent une augmentation du module et de la dureté avec la

pression de contact ce qui leur permet de qualifier le comportement mécanique du matériau de « smart » [49].

Plus récemment, des tests de nanoindentation ont été réalisés sur des tribofilms de ZDDP en température. Ils ont permis de montrer que le tribofilm présente un comportement viscoplastique jusqu'à 50°C et rhéofluidifiant pour des températures légèrement supérieures à 50°C [50, 51].

1.2.4.5 Comportement du tribofilm sous sollicitation mécanique

Plusieurs hypothèses permettent de décrire la formation du tribofilm de ZDDP (cf. I.2.3 et I.2.4) en condition de lubrification limite. Mais une fois le film formé, comment se comporte-t-il dans le contact, lorsqu'il est soumis aux sollicitations tribologiques (pression et cisaillement) ?

Certains auteurs comme Mosey, Gauvin et autres se sont penchés sur le rôle de la pression sur le comportement tribologique du tribofilm formé. Il est important de rappeler que les travaux de Bec *et al.* ont montré par ailleurs que ces tribofilms ont des propriétés mécaniques (E et H) qui augmentent avec la pression.

Mosey *et al.* [52, 53], à l'aide de la simulation numérique en chimie quantique (Car-Parrinello *ab initio* molecular dynamics (AIMD)), ont suivi les modifications structurales au niveau atomique d'un volume élémentaire de phosphates dans des conditions de pressions hydrostatiques (cycle compression/décompression). Ils observent un changement de coordination du zinc avec la variation de pression ayant des effets sur l'enchevêtrement des phosphates.

D'un point de vue expérimental, Gauvin *et al.* ont mis en évidence des transformations structurales *in situ*, à l'aide d'expériences en cellule à enclume de diamant et d'analyse en spectroscopie Raman et également EXAFS sur de l'orthophosphate de zinc [54]. Les pressions hydrostatiques allaient jusqu'à 20 GPa.

Ensuite, Gauvin *et al.* ont étudié l'effet conjoint de la pression et du cisaillement à l'aide d'un tribomètre alternatif combiné à de la spectrométrie Raman *in situ* [42]. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de polymérisation des orthophosphates dans ces conditions.

Au final, les différents résultats montrent qu'il n'y a pas de polymérisations des chaînes de phosphates sous l'effet de la pression et de conditions tribologiques (pression plus cisaillement) comme le laissaient penser des travaux précédents [34].

I.3. Les alternatives au ZDDP

La présence de phosphore et de soufre dans la molécule de ZDDP est connue pour être à l'origine d'émission nocive. En effet, ces éléments empoisonnent les pots catalytiques. Le challenge actuel dans le monde de l'automobile est de trouver de nouvelles alternatives à cette molécule qui respecteraient les normes environnementales sur l'émission des gaz à effet de serre. Deux options sont actuellement envisageables :

- La première est le développement de système complètement étranger au ZDDP ou « zero SAPS » (Sulphated ash, Phosphorus, Sulfur) en utilisant par exemple des nanoparticules [55-57],
- La deuxième est l'optimisation de solutions chimiquement proches du ZDDP (« low SAPS ») tout en limitant les teneurs en phosphore et en soufre [58, 59].

Le Tableau I- 1 présente les principaux additifs qui pourraient être des candidats potentiels à la substitution du ZDDP. Nous développerons quelques alternatives proposées de nos jours [60].

Métal	Soufre	Phosphore	Exemples
✓	✓	✓	MDDP (M n'est pas Zn)
○	✓	✓	Thiophosphates, thiophosphonates
✓	○	✓	Dialkylphosphates de métal
○	○	✓	Phosphates, phosphonates, phosphates d'amines, etc
✓	✓	○	Dithiocarbamates de métal
○	✓	○	Organosulfuré, S-contient les hétérocycliques, cendre de dithiocarbamates
✓	○	○	Organométallique ex : Ti, Sn
○	○	○	Composé organoborane
○	○	○	Autres additif avec /sans Soufre, cendre de sulfate et Phosphore
○	○	○	Nanocolloïdes, ex : carbonates, borates, fullerènes, fullerènes inorganiques

Tableau I- 1: Différentes possibilités d'additifs anti-usure pour remplacer complètement ou partiellement le ZDDP. [60]

I.3.1 Système complètement étranger au ZDDP

Le développement de système complètement étranger au ZDDP ou communément appelé « **zero SAPS** » concerne les composés organoboranes et colloïdaux [60].

Les composés à base de bore ont montré une capacité à réduire le frottement en formant un film protecteur à base de borate (verres de borates) sous des conditions de lubrification limite [61]. Leur existence sous plusieurs formes chimiques (oxyde, ester et acide) est un atout majeur quant à leur utilisation comme additif anti-usure. Par exemple, un additif composé d'ester boraté, de cuivre et de sel d'oléate d'étain forme un film protecteur constitué de cuivre et d'étain métallique [62]. Egalement dans un environnement contenant de l'eau,

l'oxyde de bore (B_2O_3) est connu pour réagir avec l'eau formant ainsi l'acide borique (H_3BO_3) qui agit en tant que lubrifiant solide. La lubrification de l'acide borique est attribuée à sa tendance à former une structure triclinique composée de couches d'atomes de bore, d'oxygène et d'hydrogène liés entre elles. Les atomes de bore, d'oxygène et d'hydrogène dans les couches sont étroitement liés entre eux par des liaisons covalentes alors que les couches sont liées par des forces de van der Waals, ce qui facilite leur glissement dans le contact lubrifié.

De même les additifs à base d'oxygène et d'azote contenant des composés hétérocycliques (pyridine (C_5H_5N)) [60] permettent de réduire l'usure [63]. En effet, les composés N-hétérocycliques ont une affinité élevée avec le fer et sont aisément absorbés sur les surfaces en acier formant ainsi des tribofilms anti-usure.

Le potentiel anti-usure des additifs à base d'hydrocarbures et d'oxygène a été étudié. Ils permettent de former un film constitué de polymère sur la surface sous conditions de lubrification limite comme par exemple un mélange de diacide et diol [60].

Des études sont actuellement menées sur l'utilisation des nanoparticules comme additif anti-usure [64]. Nous pouvons citer comme exemple, des études sur les nanotubes de carbone, les oignons de carbone et les fullerènes inorganiques de type MS_2 [57, 65]. En effet, il y a deux avantages qui permettent de justifier l'utilisation de nano-objets en lubrification : le premier vient de la taille nanométrique des particules. La dimension nanométrique leur permet de rentrer facilement dans le contact tribologique et d'apporter le produit actif directement dans la zone concernée. Le deuxième est lié à la forme fermée, cylindrique ou sphérique, qui leur confère une inertie chimique. Des défauts sont parfois souhaitables car ils facilitent la désintégration de la particule [56]. Le mécanisme d'action de nanoparticules de type fullerène MS_2 est basé sur l'exfoliation de feuillets individuels. Cette modification structurale ne nécessite pas de réaction chimique comme dans le cas des additifs actuellement utilisés [55]. L'inconvénient majeur de ces additifs se trouve au niveau de leur dispersion dans l'huile de base nécessitant l'utilisation de dispersants.

I.3.2 Solution chimiquement proches du ZDDP

Dans la catégorie des solutions chimiquement proches du ZDDP ou « **low SAPS** », plusieurs travaux ont été effectués. Le Tableau I- 1 présente les différentes combinaisons possibles avec le phosphore, le soufre et le métal. Ils sont classés en trois catégories d'additifs :

Additifs à base de phosphore

• **Nouvelles molécules** : ce sont les molécules de type organophosphate de métal et les composés organophosphorés (Figure I-14). Le groupement R est généralement un aryl, alkyl ou hydrogène. Les mécanismes d'action de ce type d'additifs anti-usure ne sont pas encore très bien compris. Il a été montré que la plupart des esters phosphorés réagissent avec la surface de fer durant le frottement pour former les films de phosphates qui leur confèrent le caractère anti-usure.

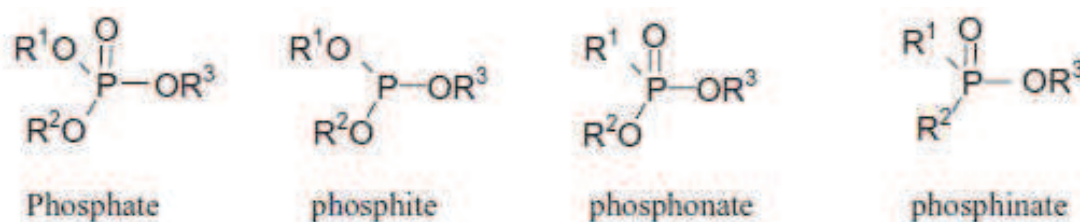


Figure I-14 : Les principales structures de composés phosphorés pour les additifs de moteur.

Gauvin *et al.* [66] ont montré la formation d'un film adhérent obtenu avec les cristaux colloïdaux d'orthophosphate de zinc dispersés dans de la poly-alpha-oléfine (PAO) sous conditions de lubrification limite. Les auteurs ont mis ainsi en évidence le potentiel de cette molécule et notamment son action à température ambiante en tant qu'additif anti-usure.

Shah *et al.* [58, 59] ont démontré également que des nouveaux composés à base de bore et synthétisés avec des quantités réduites de phosphore et de soufre (dithiophosphate de borate), possèdent d'excellentes propriétés tribologiques, une stabilité thermique élevée et une bonne miscibilité avec les huiles.

• **Combinaison de molécules avec le ZDDP** : en l'associant à d'autres molécules, le ZDDP peut être aussi intéressant. Une synergie a notamment été découverte entre l'acide borique et le ZDDP. Elle s'opère en conditions de lubrification limite et donc ce mélange pourrait être une substitution momentanée du ZDDP [60].

Mourhatch *et al.* [67] ont étudié l'effet anti-usure d'un lubrifiant constitué de ZDDP et de fluorure de fer en comparaison avec le ZDDP. Cet additif présente une meilleure performance en usure que le ZDDP avec 0,01% en masse de phosphore. La forte électronégativité de l'atome de fluor dans la liaison P-F augmente également l'affinité du composé anti-usure avec la surface du substrat de fer pendant la formation du tribofilm.

Additifs à base de soufre : Ces additifs sont en général constitués de sulfures. Par exemple, Allum et Forbes [68] ont montré l'effet extrême pression et anti-usure des disulfures

organiques. Leur pouvoir extrême pression et anti-usure dépend de sa facilité à rompre la liaison C-S ainsi que la rupture de la liaison S-S.

Additifs à base de métal (excepté zinc) : peu de travaux ont été effectués pour ce genre de combinaison. Néanmoins, on peut citer les organo-titanes, organo-cadmium et organo-étain qui ont présenté des performances anti-usure [60].

I.4. Problématique de la thèse

Depuis 70 ans, des recherches sont entreprises pour comprendre les mécanismes d'action du ZDDP, l'additif anti-usure le plus utilisé dans les lubrifiants pour moteurs thermiques. Par ailleurs, il contient du phosphore et du soufre qui endommagent les pots catalytiques, et par conséquent qui limite son utilisation en tant qu'additif anti-usure pour les moteurs thermiques.

Dans les paragraphes précédents, l'étude de la molécule de ZDDP en tant qu'additif anti-usure a montré qu'elle agit en condition de lubrification limite par la formation d'un film protecteur sur les surfaces frottantes. Les analyses de surface XPS ont montré que le tribofilm de ZDDP est constitué majoritairement d'un mélange d'orthophosphate mixte de fer et de zinc possédant des chaînes de phosphates un peu plus longues en surface qu'au centre du tribofilm, ainsi que des sulfures métalliques. Le tribofilm de ZDDP se forme à partir du film thermique sous l'effet de la pression et du cisaillement dans le contact tribologique. La température et l'environnement jouent aussi un rôle. Plusieurs mécanismes permettent d'expliquer ses propriétés anti-usure. Ils se résument :

- Soit par une réaction tribochimique entre le ZDDP ou ses produits de décomposition avec l'oxyde de fer natif [19]. Grâce à cette réaction tribochimique, le tribofilm est ainsi bien accroché sur les surfaces frottantes. De plus, si une particule d'oxyde de fer se trouve piégée dans le contact, elle perdrait son caractère abrasif en étant incorporée dans le tribofilm.
- Soit par modification des propriétés du matériau composant le tribofilm sous l'effet de la pression [69] et/ou du cisaillement.
- Soit par la combinaison des deux mécanismes cités ci-dessus.

Cependant, des zones d'ombre restent à éclaircir sur cette molécule de ZDDP :

- La formation du tribofilm peut se faire par l'action combinée de la pression et du cisaillement dans le contact tribologique. Le comportement du tribofilm de ZDDP sous

sollicitation mécanique (pression seule) a déjà été étudié[42]. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude par l'étude de l'effet du cisaillement en plus de celui de la pression sur la formation du tribofilm de ZDDP en condition de lubrification limite.

- L'impact de la nature du substrat sur la formation du tribofilm.
- La compréhension des valeurs élevées des coefficients de frottement obtenus avec le ZDDP...

Cette thèse se positionne comme une contribution à une meilleure compréhension des mécanismes d'action des additifs anti-usure à base de phosphate en vue d'une utilisation plus « propre ». A cet effet, notre choix s'est porté sur la molécule de phosphate de zinc di alkyl (ZP). En plus d'être exempte de soufre, cette molécule est très proche en termes de composition de l'orthophosphate de zinc, l'un des constituants majoritaires du tribofilm formé à partir du ZDDP. Nous espérons qu'avec l'utilisation de cette molécule la phase de dégradation thermo-oxydante nécessaire à l'activation de la molécule de ZDDP ne sera plus justifiée. L'introduction directe du phosphate de zinc dans le contact rendra donc la formation du tribofilm plus aisé. Un grand nombre de questions restent cependant en suspens :

- ✓ Est-ce que le ZP a les mêmes caractéristiques tribologiques que le ZDDP ?
- ✓ Est-ce que le niveau de frottement est équivalent à celui du ZDDP ?
- ✓ Est-ce que l'efficacité du ZP à température ambiante est vérifiée ?
- ✓ Quels sont les mécanismes d'action du ZP en tant qu'additif anti-usure ?
- ✓ Les mécanismes d'action du ZP sont-ils comparables à ceux du ZDDP ?
- ✓ Est-ce que l'absence de soufre contribue à la perte de certaines propriétés (extrême pression notamment) ?

Nous tâcherons de répondre à la plupart de ces questions.

I.5. Références bibliographiques

- [1] Georges, J.-M., *Frottement, Usure et Lubrification*. Eyrolles, CNRS Editions ed. 2000.
- [2] Faiza, D., *Frottement et usure des têtes prothétiques*. 2009, Université de Batna: Batna.
- [3] Zambelli, G. and L. Vincent, *Matériaux et contacts: une approche tribologique*. Presses polytechniques et universitaires romandes ed. 1998. 337.
- [4] Gras, R., *Tribologie: Principes et solutions industrielles*. Dunod ed. 2008. 321.
- [5] Lamy, B. and M.-A. Bueno, *Tribologie-Caractérisation des surfaces-Surfaces industrielles classiques, Surface textiles, Tissus biologiques*, ed. Ellipses. 2011. 192.
- [6] Mathieu, H.J., E. Bergmann, and R. Gras, *Traité des Matériaux: Analyse et technologie des surfaces - couches minces et tribologie*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003: p. 495.
- [7] Minfray, C., *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*, in *Génie des Matériaux*. 2004, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [8] Morina, A., *Lubricant Additive Interactions, Surface Reactions and the link to tribological performance in engines*, in *School of Engineering and Physical Sciences*. 2005, Thesis of Heriot-Watt University: Edinburgh.
- [9] Martin, J.M., *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*. Tribology Letters, 1999. **6**: p. 1-8.
- [10] Minfray, C., et al., *A multi-technique approach of tribofilm characterisation*. Thin Solid Films, 2004. **447-448**: p. 272-277.
- [11] J.Denape, J.Y.P., P. Stempflié, *Tribologie dans les transports, de l'analyse à l'échelle du contact à la fiabilité des systèmes mécanique*. 2006: Presse Polytechnique et Universitaires de Romandes.
- [12] Ayel, J., *Lubrifiants pour moteurs thermiques*. Techniques de l'ingénieur BM 2750.
- [13] Barnes, A.M., K.D. Bartle, and V.R.A. Thibon, *A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil*. Tribology International, 2001. **34**(6): p. 389-395.
- [14] Martin, J.-M., *Etude du mécanisme d'action d'un additif anti-usure en régime de lubrification limite. Aspects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques*. 1978, Thèse de l' Université Claude Bernard-Lyon I: Lyon.
- [15] Khorramian, B.A., et al., *Review of antiwear additives for crankcase oils*. Wear, 1993. **169**(1): p. 87-95.

- [16] Sheasby, J.S., T.A. Caughlin, and J.J. Habeeb, *Observation of the antiwear activity of zinc dialkyldithiophosphate additives*. Wear, 1991. **150**(1-2): p. 247-257.
- [17] Spikes, H., *The History and Mechanisms of ZDDP*. Tribology Letters, 2004. **17**(3): p. 469-489.
- [18] Rowe, J.J.D.e.C.N., *The thermal decomposition of metal O,O-dialkylphosphorodithioates*. Journal of Organical Chemistry, 1967. **32**: p. 647-653.
- [19] H. Spedding and R.C. Watkins, *The antiwear mechanisms of ZDDP's Part I and Part II*. Tribology International, 1982: p. 9-15.
- [20] P. A. Willermet, et al., *Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkylphosphates*. Tribology International, 1995. **28**(3): p. 177-187.
- [21] M.L. Suominen Fuller, et al., Tribology International, 1998. **31**: p. 627.
- [22] Yin, Z., et al., *Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP Part I: the effects of physical parameters*. Wear, 1997. **202**(2): p. 172-191.
- [23] Fuller, M.L.S., et al., *Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy*. Tribology International, 1998. **31**(10): p. 627-644.
- [24] Rossi, A., et al., *Surface analytical studies of surface-additive interactions, by means of in situ and combinatorial approaches*. Wear, 2004. **256**(6): p. 578-584.
- [25] Nicholls, M.A., et al., *Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates*. Tribology International, 2005. **38**(1): p. 15-39.
- [26] Willermet, P.A., et al., *Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkyldithiophosphates*. Tribology International, 1995. **28**(3): p. 177-187.
- [27] R.G., P., *The HSAB principle, Chemical Hardness*. Wiley-VCH, 1997: p. 1-27.
- [28] Georges, J.M., et al., *Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate*. Wear, 1979. **53**(1): p. 9-34.
- [29] Aktary, M., M.T. McDermott, and G.A. McAlpine, *Morphology and Nanomechanical Properties of ZDDP Antiwear Films as a Function of Tribological Contact Time*. Tribology Letters, 2002. **12**(3): p. 155-162.
- [30] Fujita H, Glovnea RP, and S. HA, *Study of zinc dialkydithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part I: Experimental*. Tribology Transaction, 2004. **48**: p. 558-566.

- [31] Fujita H and Spikes HA, *Study of zinc dialkyldithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part II: Kinetic model*. Tribology transaction, 2004. **48**: p. 567-575.
- [32] Aktary, M., M.T. McDermott, and J. Torkelson, *Morphological evolution of films formed from thermooxidative decomposition of ZDDP*. Wear, 2001. **247**(2): p. 172-179.
- [33] Gauvin, M., *Approche analytique in situ du mécanisme anti-usure des phosphates de zinc*, in *Génie des matériaux*. 2008, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [34] Morina, A., et al., *ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication--The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio*. Tribology International, 2006. **39**(12): p. 1545-1557.
- [35] Martin, J.M., et al., *Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dialkyldithiophosphate*. Wear, 1986. **107**(4): p. 355-366.
- [36] Ito, K., et al., *Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide*. Tribology International Interactions of Tribology and the Operating Environment: Proceedings of the 32nd Leeds-Lyon Symposium on Tribology (Lyon, 2005), 2006. **39**(12): p. 1538-1544.
- [37] Julia, Keller, *Etude de l'endommagement tribologique des chemises de moteurs diesel poids lourds et optimisation des matériaux et états de surface*. 2006, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [38] Warren, O.L., et al., *Nanomechanical properties of films derived from zinc dialkyldithiophosphate*. Tribology Letters, 1998. **4**(2): p. 189-198.
- [39] Graham, J.F., C. McCague, and P.R. Norton, *Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates*. Tribology Letters, 1999. **6**(3): p. 149-157.
- [40] Bec, S., et al., *Relationship between Mechanical Properties and Structures of Zinc Dithiophosphate Anti-Wear Films*. Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1999. **455**(1992): p. 4181-4203.
- [41] Bec, S., K. Demmou, and J.-L. Loubet. *Mechanical properties of ZDDP tribofilm measured by nanoindentation: strain rate and temperature effects*. in *IJTC*. 2008. Miami, Florida, USA.
- [42] Demmou, K., et al., *Temperature effects on mechanical properties of zinc dithiophosphate tribofilms*. Tribology International, 2006. **39**(12): p. 1558-1563.
- [43] Mosey, N.J., M.H. Müser, and T.K. Woo, *Molecular Mechanisms for the functionality of Lubricant Additives*. Science, 2005. **307**.

- [44] Mosey, N.J., et al., *Interpretation of experiments on ZDDP anti-wear films through pressure-induced cross-linking*. Tribology Letters, 2006. **24**(2): p. 105-114.
- [45] Gauvin, M., et al., *Zinc phosphate chain length study under high hydrostatic pressure by Raman Spectroscopy*. Journal of applied physics, 2007. **101**(6): p. 063505.
- [46] Tannous, J., et al., *Synthesis and Tribological Performance of Novel $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ($0 < x < 1$) Inorganic Fullerenes*, in *Tribology Letters*. 2010, Springer Netherlands. p. 83-92.
- [47] Tannous, J., et al., *Understanding the Tribochemical Mechanisms of IF-MoS₂ Nanoparticles Under Boundary Lubrication*, in *Tribology Letters*. 2011, Springer Netherlands. p. 55-64.
- [48] Lucile, Joly-Pottuz., *Nanoparticules lubrifiantes à structure fermée*, in *Génie des matériaux*. 2005, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [49] Shah, F.U., S. Glavatskih, and O.N. Antzutkin, *Synthesis, Physicochemical and Tribological Characterization of S-di-n-octoxyboron-O,O'-di-n-octyldithiophosphate*. ACS Applied materials & interfaces,, 2009. **1**(12): p. 2835-2842.
- [50] Shah, F.U., et al., *Interfacial antiwear and physicochemical properties of alkyl borate-dithiophosphates*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2011. **3**: p. 956-968.
- [51] Spikes, H., *Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils*. Lubrication Science, 2008. **20**: p. 103-136.
- [52] Choudhary, R.B. and P.P. Pande, *Lubrication potential of boron compounds: An overview*. Lubrication Science, 2002. **14**(2): p. 211-222.
- [53] Yao, J. and J. Dong, *Antiwear synergism of borates and dibutyl tin dilaurate*. Lubrication Engineering, 1996. **52**: p. 553-556.
- [54] Rudston, S. and R. Whitby, *The effect of model lubricating oil constituents on the wear of steel*. Journal of the Institute of Petroleum, 1971. **57**: p. 189-203.
- [55] Martin, J.M. and N. Ohmae, *Carbon-Based Nanolubricants*. Tribology in Practice Series Wiley, 2008.
- [56] Cizaire, L., *Lubrification limite par les nanoparticules*, in *Génie des Matériaux*. 2003, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [57] Gauvin, M., et al., *Boundary Lubrication by Pure Crystalline Zinc Orthophosphate Powder in Oil*. Tribology Letters, 2008. **31**(3): p. 139-148.
- [58] Mourhatch, R. and P.B. Aswath, *Tribological behavior and nature of tribofilms generated from fluorinated ZDDP in comparison to ZDDP under extreme pressure*

conditions--Part II: Morphology and nanoscale properties of tribofilms. Tribology International. **In Press, Corrected Proof.**

[59] Allum, K.G. and E.S. Forbes, *The load-carrying properties of organic sulphur compounds. Part II: The influence of chemical structure on the anti-wear properties of organic disulphides.* Journal of the Institute of Petroleum, 1967. **53**: p. 173-185.

[60] N. J. Mosey, M. H. Müser, and T.K. Wao, *Molecular Mechanisms for the functionality of Lubricant Additives.* Science, 2005. **307**.

Partie II. Méthodologie expérimentale

Sommaire

II.1. Caractérisation du comportement tribologique.....	34
II.1.1. Tribomètre alternatif linéaire.....	34
II.1.2. Tribomètre dynamique	35
II.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques	39
II.2.1. Spectrométrie de Photoélectrons (XPS).....	40
II.2.2. Spectroscopie Auger (AES)	41
II.2.3. Dépouillement des spectres XPS et AES.....	42
II.2.4. Spectroscopie d'absorption XANES.....	42
II.2.5. Microscope Electronique à Transmission.....	44
II.3. Les matériaux et lubrifiants utilisés.....	48
II.3.1. Le choix des matériaux.....	48
II.3.2. Les lubrifiants étudiés	49
II.4. Synthèse	51
II.5. Références bibliographiques.....	52

La synthèse bibliographique a conduit à des interrogations par rapport à la compréhension des phénomènes tribochimiques en présence du dithiophosphate de zinc (ZDDP). Dans ce travail de thèse, il est proposé d'aborder cette problématique par une méthodologie expérimentale qui associe des essais de frottement à des caractérisations physico-chimiques des surfaces frottantes après essais.

Dans cette partie, nous commencerons par présenter les techniques utilisées pour la caractérisation du comportement tribologique des additifs étudiés. Ensuite, nous présentons les techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour caractériser les tribofilms formés. Enfin, seront présentés les matériaux et lubrifiants utilisés dans le cadre de ce travail.

II.1. Caractérisation du comportement tribologique

L'étude du comportement tribologique des lubrifiants contenant des additifs anti-usure a été effectuée à l'aide d'un tribomètre alternatif linéaire. Par ailleurs, un tribomètre dynamique a été utilisé pour étudier plus spécifiquement le comportement en frottement des films formés (film thermique et tribofilm) avec l'additif anti-usure ZDDP. Ces deux tribomètres ont été développés au sein du Laboratoire de Tribologie Dynamique des Systèmes (LTDS).

II.1.1. Tribomètre alternatif linéaire

L'image de la Figure II-1 donne une vue d'ensemble du tribomètre alternatif linéaire [1] qui a été utilisé pour générer les films sur les échantillons. Ce tribomètre est proche du tribomètre Cameron-Plint (TE77) mais le mouvement alternatif du bras est généré par un moteur linéaire. Il permet de travailler dans la plupart des configurations de contact : bille-plan, cylindre-plan, plan-plan etc. Seules les configurations bille-plan et cylindre-plan ont été utilisées dans ce travail de thèse. Le bras animé d'un mouvement alternatif frotte sur le plan fixe. Le plan est préalablement plongé dans un bac contenant le lubrifiant à tester. Des résistances électriques permettent de chauffer si besoin le liquide à tester. Un thermocouple de type K permet de mesurer la température du lubrifiant au cours de l'essai (Figure II-2). La charge normale est appliquée à l'aide d'un moteur linéaire et mesurée par un capteur à pont de jauges. La force tangentielle est mesurée par un capteur piézoélectrique. Les conditions opératoires accessibles avec ce tribomètre sont listées dans le Tableau II-1.

Charge	1 → 1000 N
Température	-100°C → 500°C
Vitesse	0,1 mm/s – 1 m/s
Amplitude de débattement	0,1 – 200 mm

Tableau II-1:Caractéristiques du tribomètre alternatif linéaire.

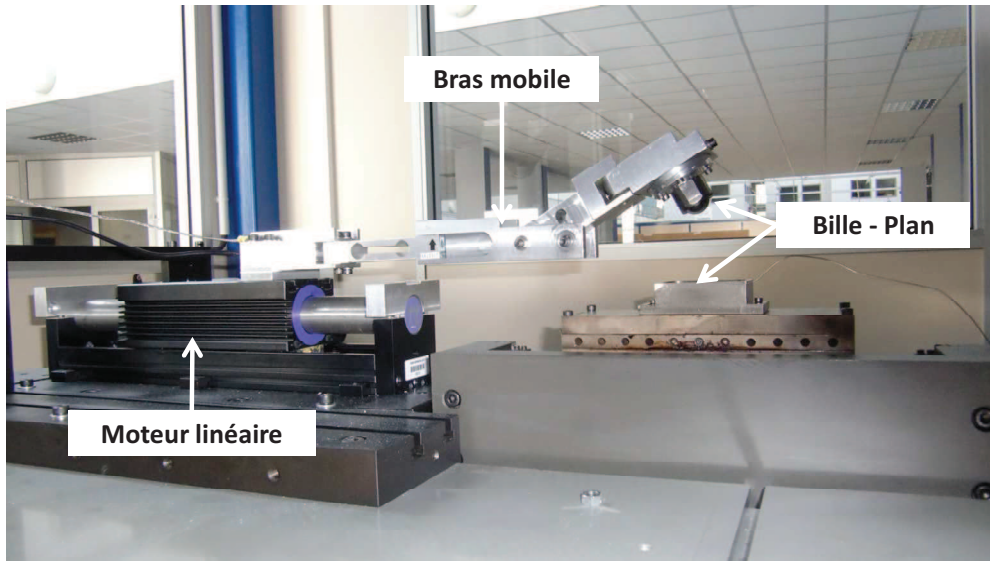


Figure II-1: Vue d'ensemble du tribomètre alternatif linéaire.

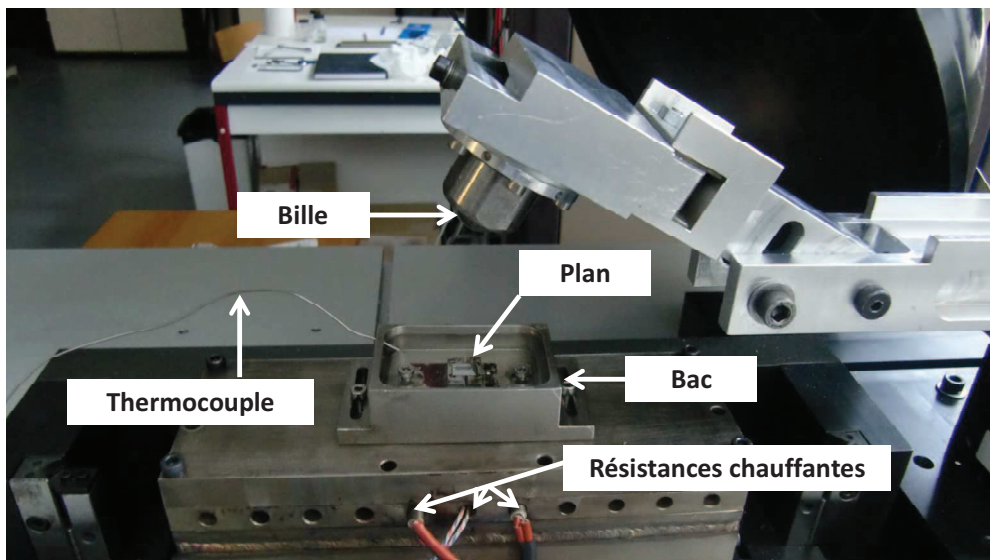


Figure II-2 : Vue détaillée de la zone de contact.

II.1.2. Tribomètre dynamique

Le tribomètre dynamique que nous avons utilisé [2] a été conçu au LTDS. Contrairement à un tribomètre classique, il permet d'identifier les caractéristiques du frottement, sans mesurer la force tangentielle, à partir de l'analyse de la réponse libre amortie d'un oscillateur à un degré de liberté, correspondant à l'un des solides (bille) impliqué dans le système tribologique. Les caractéristiques du frottement sont déduites de l'analyse de la décroissance de la réponse en énergie du système mécanique. Cette réponse est obtenue à

partir d'une mesure simultanée des réponses en vitesse et en déplacement du pion hémisphérique.

L'équation du mouvement reliée au système présenté sur la Figure II-3 est l'équation différentielle du second ordre suivante :

$$m\ddot{x} + c_0\dot{x} + kx = -\mu(\dot{x})N \quad \text{Eq. II-1}$$

Où x représente le déplacement, m la masse mobile, c_0 le coefficient d'amortissement visqueux sans contact, k la constante de raideur, N la charge appliquée et $\mu(\dot{x})$ représente le frottement dans le système.

Le coefficient de frottement global $\mu(\dot{x})$ peut être décomposé en une contribution μ_k indépendante de la vitesse de glissement et un coefficient d_k qui traduit la variation linéaire du coefficient de frottement avec la vitesse de glissement (Eq. II-2) :

$$\mu(\dot{x}) = \mu_k \operatorname{sgn}(\dot{x}) + d_k \cdot \dot{x} \quad (\dot{x} \neq 0) \quad \text{Eq. II-2}$$

En introduisant de nouvelles variables (Eq. II-3) on obtient l'Eq. II-4.

$$\Omega^2 = \frac{k}{m}, \quad \tau = \Omega t, \quad y = \frac{kx}{N}, \quad 2\zeta = \frac{c_0 + Nd_k}{\sqrt{km}} \quad \text{Eq. II-3}$$

$$y'' + 2\zeta y' + y = -\mu(y') \quad \text{Eq. II-4}$$

Le coefficient d'amortissement visqueux global ζ peut être décomposé en une contribution ζ_0 associée au dispositif expérimental sans contact et en une contribution ζ_k correspondant à la dissipation visqueuse dans le contact dépendant de la vitesse de glissement (Eq. II-5).

$$\zeta = \zeta_0 + \zeta_k \quad \text{Eq. II-5}$$

La mesure simultanée des réponses vitesse et déplacement permet d'identifier l'énergie cinétique et l'énergie de déformation du système et ainsi d'accéder à l'évolution de l'énergie totale qui s'écrit sous la forme :

$$E(\tau) = \frac{1}{2}(\dot{y}^2 + y^2) \quad \text{Eq. II-6}$$

La variation de cette énergie correspond à une courbe monotone dont la décroissance dépend des coefficients μ_k (contribution indépendante de la vitesse de glissement) et ζ (contribution dépendante de la vitesse de glissement).

Pour chaque essai, les paramètres qui nous intéresseront sont ζ pour la contribution visqueuse et μ_k pour la contribution solide. Ces valeurs de μ_k et ζ sont identifiées par la méthode des moindres carrés qui permet de minimiser l'écart entre la courbe théorique, décrivant la décroissance de l'énergie totale du système, et son évolution déduite à partir des mesures expérimentales.

La contribution ζ_k correspondant à la dissipation visqueuse dans le contact est ensuite déduite de ζ à partir d'une mesure préalable de ζ_0 , associée au dispositif expérimental seul, grâce à la mesure de la dissipation visqueuse sans contact.

Le schéma représentatif du tribomètre dynamique est présenté sur la Figure II-4. C'est un tribomètre à configuration sphère plan (cf. Figure II-5). Le pion hémisphérique est relié à un support en aluminium monté sur un bilame en acier connecté à un plan rigide. Le bilame permet les oscillations du pion sphérique suivant la direction horizontale. L'électroaimant est utilisé pour générer le déplacement initial du pion hémisphérique. Quand il est relâché, le pion oscille librement. Sa vitesse maximale est de 0,4 m/s. La charge est appliquée à partir des déplacements micrométriques du support. La mesure des réponses en déplacement et vitesse s'effectue à l'aide de la vélocimétrie laser.

Ce tribomètre est utilisé pour comprendre le comportement en termes de frottement des films formés en présence d'additif. Il permet de discriminer la contribution dépendante de la vitesse de glissement (ζ) de la contribution indépendante de la vitesse de glissement (μ_k).

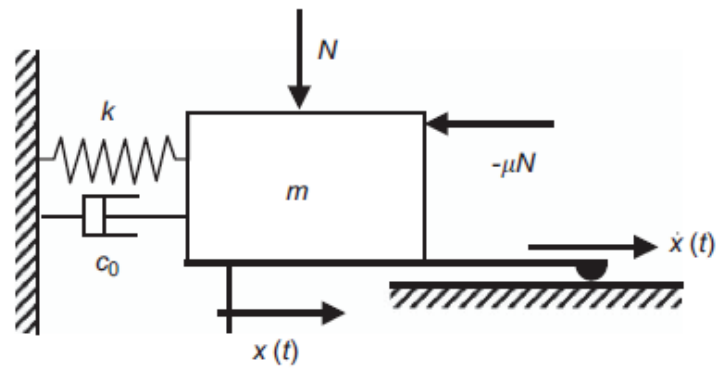


Figure II-3 : Système masse-ressort. [2]

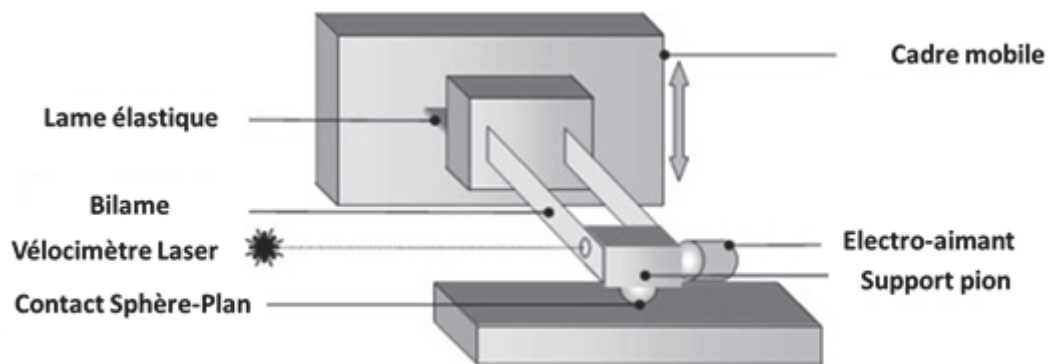


Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental. [2]

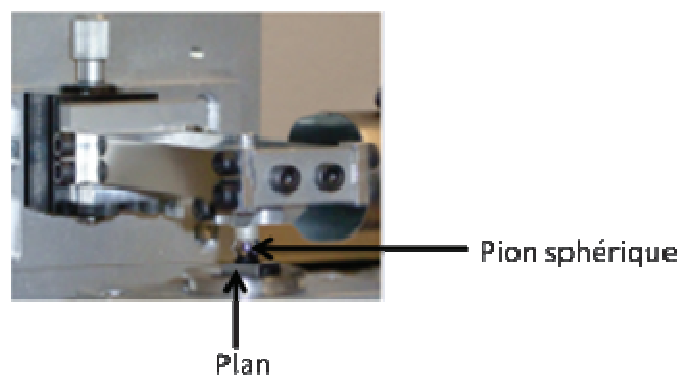


Figure II-5 : Vue détaillée du contact du tribomètre dynamique. [2, 3]

II.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques

A l'issue de la formation des tribofilms, une approche multi-techniques a été mise en place pour mettre en évidence les mécanismes d'action tribochimiques des additifs étudiés. Le Tableau II-2 présente les principales caractéristiques des différentes techniques d'analyse de surfaces (XPS, AES, XANES, MET-EDX) utilisées dans ce travail. Les paragraphes qui suivent décrivent de manière succincte ces techniques de caractérisation physico-chimique.

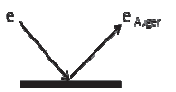
Techniques d'analyse de surfaces		Principe	Type d'informations	Profondeur d'analyse	Zone d'analyse
XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)			- Élémentaire (sauf H et He) - Environnement chimique - Semi-quantification	< 10 nm (dépend de l'énergie cinétique (E_c) et de l'angle d'analyse)	Dépend de la taille du spot (min = 120 μm x 120 μm)
AES (Auger Electron Spectroscopy)			- Élémentaire (sauf H et He)	~ 1 à 5 nm (dépend de l' E_c et de l'angle d'analyse)	1 μm^2
XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)	TEY (Total Electron Yield)		- Surface - Élémentaire - Environnement de l'atome	Dépend du seuil de l'élément Ex : P K-edge ~ 50 nm P L-edge ~ 5 nm	Taille du spot : 200 μm x 200 μm
	FY (Fluorescence Yield)		- Cœur - Élémentaire - Environnement de l'atome	Dépend du seuil de l'élément Ex : P K-edge ~ 60 nm P K edge > 800 nm	Taille du spot : 100 μm x 100 μm
EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)			- Élémentaire	Épaisseur de la lame FIB	Taille de la sonde (quelques nanomètres)

Tableau II-2 : Les principales caractéristiques des techniques d'analyse utilisées dans ce travail.

II.2.1. Spectrométrie de Photoélectrons (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons ou XPS est une technique d'analyse de surface basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV (Figure II-6) dans le cas des sources conventionnels ($AlK\alpha$, $MgK\alpha$) [4]. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie est alors accessible par la simple relation de conservation de l'énergie : $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - W$ (travail de sortie ou fonction d'extraction du spectromètre). L'énergie de liaison est donc caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant l'énergie transférée ($h\nu$) et en mesurant l'énergie cinétique, il est possible de remonter à l'énergie de liaison donc à la nature de l'atome excité. Cette technique permet d'obtenir des informations à la surface d'un matériau sur une profondeur inférieure ou égale à 10 nm suivant l'angle d'analyse et l'énergie cinétique du photoélectron analysé. Cette profondeur est régie par le libre parcours moyen λ des électrons émis dans la matière qui varie avec l'énergie cinétique (cf. formule de Seah [5]). Ce libre parcours moyen représente la distance moyenne que peuvent parcourir les électrons émis entre deux chocs sans perte d'énergie.

L'XPS permet l'obtention d'une caractérisation élémentaire de l'extrême surface (sauf hydrogène et hélium) mais également la détermination de l'environnement chimique ainsi qu'une semi quantification de ces éléments.

Les analyses XPS ont été effectuées avec le spectromètre ESCALAB 220i (Thermo Scientific) muni d'une source aluminium monochromatique ($AlK\alpha$ à 1486.6 eV) et avec une pression dans la chambre d'analyse de 10^{-7} Pa. La calibration du spectromètre a été effectuée avec une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique pour laquelle le niveau d'énergie de l' $Au - 4f_{7/2}$ est fixé à 84,0 eV. La taille du spot et l'angle d'émission sont respectivement de $1300 \mu\text{m}^2$ et de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Les analyses XPS ont été réalisées avec la machine présentée sur la Figure II-7.

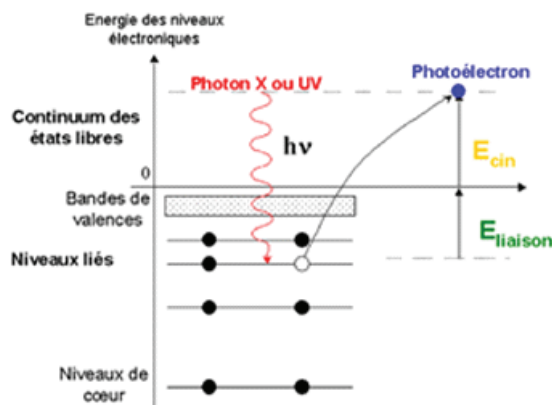


Figure II-6 : Processus d'émission d'un photoélectron. [6]

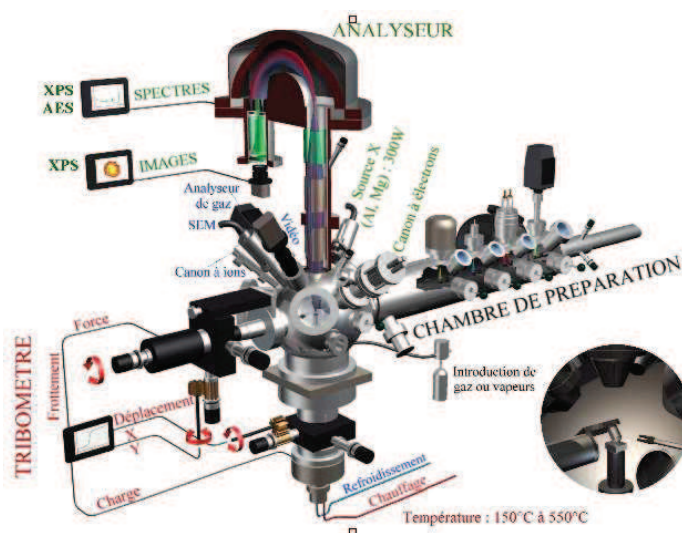


Figure II-7 : Schéma représentatif du dispositif expérimental intégrant le spectromètre ESCALAB 220i (ThermoScientific).

II.2.2. Spectroscopie Auger (AES)

La spectroscopie Auger [7, 8] est également une technique d'analyse de surfaces comme l'XPS mais basée sur l'émission d'électrons Auger. Sous bombardement par les électrons primaires d'une énergie comprise typiquement entre 3 keV et 30 keV, des électrons secondaires sont émis, et lors de la relaxation des atomes excités, des électrons Auger sont également émis (Figure II-8). La profondeur d'analyse pour l'AES est d'environ 5 nm dépendant également de l'énergie cinétique des électrons. Cette technique donne essentiellement une information sur la composition élémentaire des premiers plans atomiques de la surface. Seuls l'hydrogène et l'hélium ne sont pas identifiables par cette technique. La

source d'électrons utilisée est un canon à effet de champ (FEG100, Field Emission Gun (- 5 kV) (Figure II-7)). Dans notre cas, la taille du faisceau incidents d'électrons et la résolution latérale sont de 1 μm chacune. L'abrasion des échantillons a permis d'effectuer des profils AES et par conséquent d'obtenir des informations dans la profondeur des échantillons. Des étapes successives d'abrasion (Ar^+ , 2 kV, 1 μA) ont été réalisées sur des zones de taille variable ($\sim 2 \text{ mm}$).

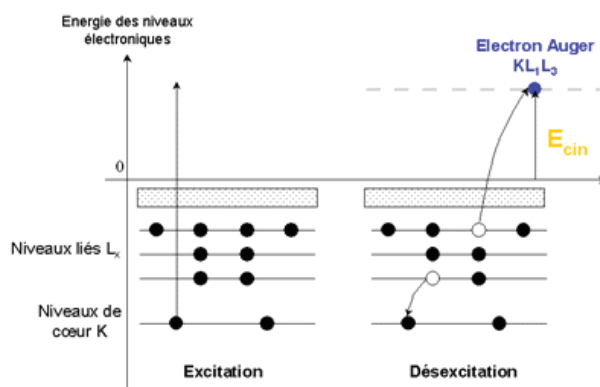


Figure II-8 : Processus d'émission d'un électron Auger ($E = \frac{1}{2}mv^2 = (E_K - E_L) - E_M$). [6]

II.2.3. Dépouillement des spectres XPS et AES

Le dépouillement des spectres XPS et AES obtenus a été effectué à l'aide du logiciel CasaXPS [9]. Pour les spectres XPS, un fond Shirley a été utilisé et le rapport Gaussienne/Lorentzienne a été fixé à 60 %. Le pic du carbone fixé à 284,8 eV d'énergie de liaison permet de corriger l'effet de charge. Les analyses quantitatives ont été effectuées à partir des coefficients de sensibilité de la table Wagner. De plus, avec l'AES, la position du pic de l'oxygène O_{KLL} permet de distinguer la forme de phosphates (507 eV) de la forme des oxydes (512 eV) [10].

II.2.4. Spectroscopie d'absorption XANES

Un spectre d'absorption (Figure II-9) est généralement divisé en deux parties : la région nommée XANES et la région nommée EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Le XANES sonde la structure électronique en surface à partir des spectres enregistrés peu avant le seuil ($\sim 50 \text{ eV}$), alors que l'EXAFS est sensible à la structure.

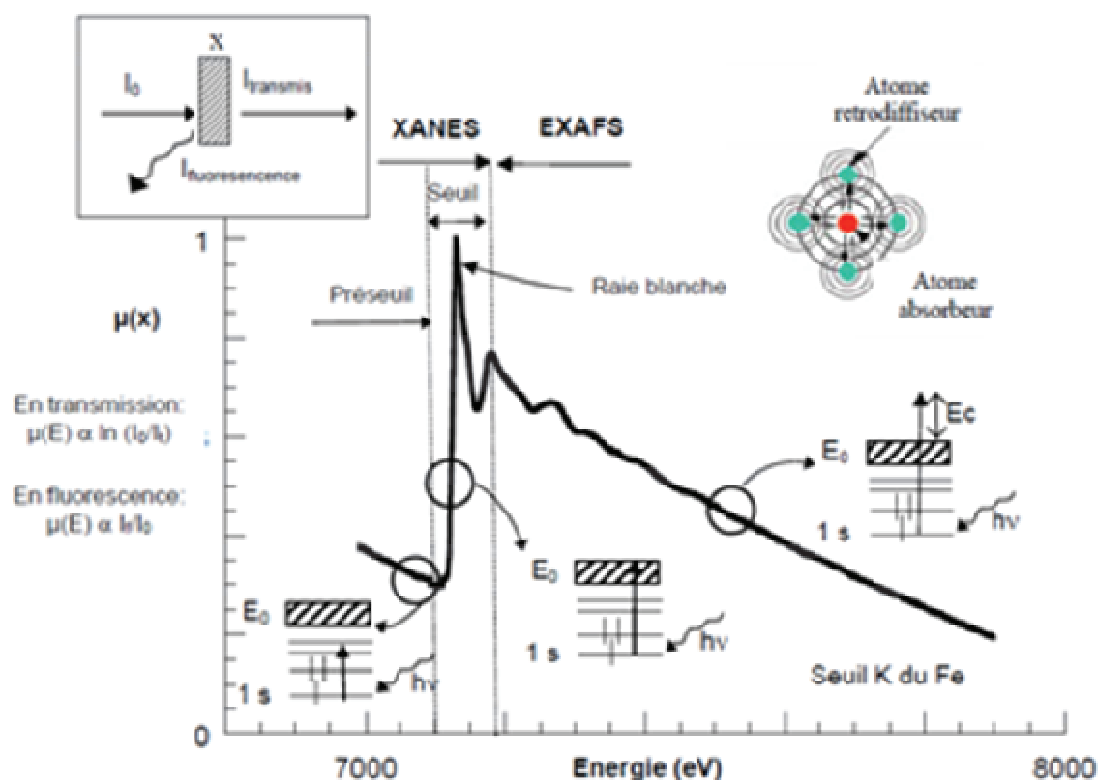


Figure II-9 : Exemple d'un spectre d'absorption X. [13]

La spectroscopie d'adsorption XANES [11, 12] (X-Ray Absorption Near Edge Structure) est une technique qui permet de déterminer la structure électronique et la disposition locale des atomes absorbants. Son principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X d'énergie variable (50 à 2000 eV) sur l'échantillon. Le faisceau est absorbé par le matériau ce qui engendre de la fluorescence X et l'émission d'électrons (dont les électrons Auger et les photoélectrons) par la cible. Ces deux types de particules vont être collectés en fonction de l'énergie du photon incident, donnant lieu à différents types d'analyses parmi lesquels : FY (Fluorescence Yield) et TEY (Total Electron Yield) ou CEY (Conversion Electron Yield). Dans le mode FY ce sont les photons qui sont récoltés, et dans le mode TEY ce sont les électrons émis par la surface qui sont récoltés en mesurant un courant dans l'échantillon. Dans le mode CEY, un courant est aussi mesuré, provenant d'électrons. Suivant la nature des particules récoltées, les profondeurs analysées seront différentes : en mode FY la profondeur d'analyse sera de l'ordre de 30 nm à 10 μm suivant les éléments et les seuils considérés alors qu'en mode TEY et CEY ce sera une information beaucoup plus surfacique.

Dans le cadre de cette thèse, les analyses XANES vont permettre de comparer par exemple les différentes longueurs des chaînes des phosphates présentes dans les tribofilms formés, ainsi que de déterminer la nature de certains composés détectés comme les sulfures et les oxydes de fer. Ces analyses ont été effectuées au Synchrotron Canadian light Source à Saskatoon au Canada. Trois lignes ont été utilisées pour obtenir les différents spectres XANES :

- la ligne VLS-PGM (Variable Line Spacing-Plane Grating Monochromator) qui fonctionne entre 5,5 – 250 eV d'énergie avec une résolution supérieure à 10,000 E/ Δ E.
- la ligne SXRMB (Soft X-ray Microcharacterization) qui fonctionne entre 1,7-10 keV d'énergie.
- la ligne SGM (Spherical Grating Monochromator) qui fonctionne à 250-2000 eV d'énergie avec une résolution de 5000 E/ Δ E.

II.2.5. Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. L'effet des interactions entre les électrons et l'échantillon donne naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,8 Å. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction [16]. La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour visualiser les tribofilms formés. A partir des images obtenues, des informations d'organisation, la composition et parfois la structure cristalline des films formés peuvent être fournies. Nous allons par la suite décrire brièvement la procédure de préparation des échantillons et les caractéristiques des microscopes.

II.2.5.1. Préparation des lames minces par FIB (Focus Ion Beam)

Du fait de la faible pénétration des électrons dans la matière, il est nécessaire d'amincir les échantillons que l'on veut étudier par MET [14]. La méthode choisie est le Focus Ion Beam ou FIB qui consiste à fabriquer des échantillons par usinage ionique. Il existe plusieurs méthodes d'amincissement ionique. Celle choisie ici est le « lift-out ». Les différentes étapes de préparation de la lame FIB sont résumées sur la Figure II-10. Avant usinage de la coupe transverse de l'échantillon, la surface de celle-ci est protégée de l'endommagement par un dépôt métallique de platine (Pt) ou tungstène (W). L'amincissement ionique se fait en plusieurs étapes :

- La première consiste à usiner un côté de la zone sélectionnée sur l'échantillon en escalier et l'autre en une tranchée rectangulaire,
- Ensuite le bas, la partie gauche et une partie du côté droit de l'échantillon sont usinés (amincissement de la partie centrale),
- Enfin l'échantillon est aminci à l'épaisseur voulue (100 nm),
- La lame mince est arrachée (lift out) et collée sur une grille.

La Figure II-11 illustre un exemple d'extraction d'une lame FIB après amincissement ionique. Les lames FIB ont été fabriquées par la société SERMA technologie à Grenoble.

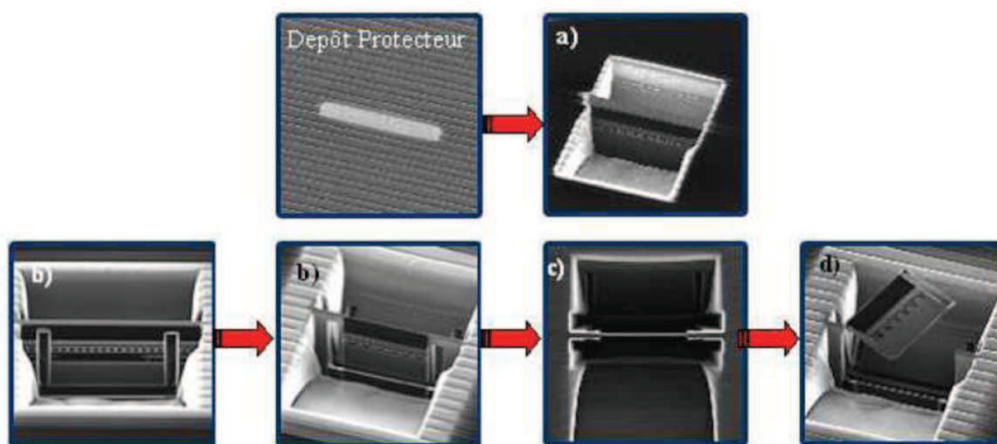


Figure II-10 : Schéma des différentes étapes de préparation d'une lame mince par amincissement ionique (lift-out). [16]

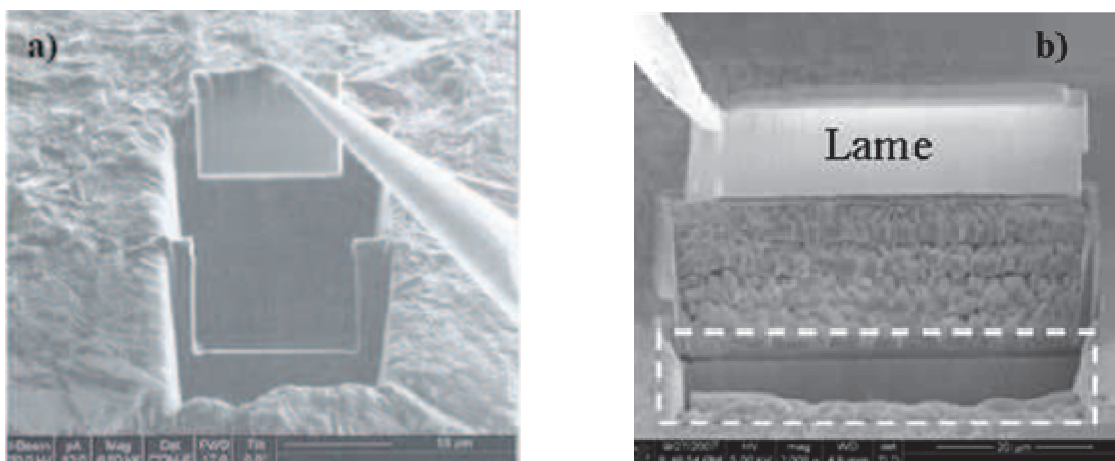


Figure II-11 : Extraction d'une lame FIB après amincissement ionique. [14]

II.2.5.2. Microscopes électroniques à transmission

Notre étude a été menée principalement à l'aide d'un MET de type LEO 912 équipé d'un filtre d'énergie de type oméga et d'un système d'analyse EELS dont les caractéristiques principales sont reportées dans le Tableau II-3. Nous avons réalisé certaines expériences en haute résolution à l'aide d'un microscope MET JEOL 2010F équipé d'un système d'analyse X et permettant d'effectuer des images de haute résolution dont les caractéristiques sont également reportées dans le Tableau II-3.

		MET LEO 912	MET JEOL 2010F
Tension d'accélération (kV)		120	200
Aberration sphérique (Cs (mm))		2,7	1
Résolution de Scherzer (do (nm))		0,37	0,23
Résolution en énergie (eV)	Images	8	-
	Spectres	1,5	0,9

Tableau II-3 : Principales caractéristiques des microscopes en transmission MET LEO 912 et MET JEOL 2010F du Clyme.

Les microscopes MET LEO 912 et MET JEOL 2010F permettent de recueillir différents types d'informations :

- **Morphologique**
- **Cristallographique** : identification de la structure cristalline (réseau de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial), analyse chimique à partir de l'identification cristallographique et de fichiers (ASTM/JCPDS, NBS), observation et identification de défauts cristallins (dislocations, maclage et fautes d'empilement...)
- **Chimique** [17] : analyse élémentaire quantitative par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X de fluorescence (EDX) et par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (EELS2), détermination de la valence ou du type de liaisons atomiques par EELS)...

EDX : le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation des atomes, et ce dernier émet des rayons X lors de sa désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature des éléments chimiques présents sur l'échantillon.

EELS : c'est une technique qui permet non seulement d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon mais également d'avoir des informations sur

la structure électronique, les liaisons chimiques et l'environnement cristallographique. Cette technique repose sur le principe d'analyse des pertes énergie des électrons diffusés inélastiquement dans l'échantillon. La quantification de l'énergie ΔE perdue par l'électron incident équivalente à l'énergie nécessaire à l'excitation d'un électron d'un niveau N augmentée de son énergie cinétique, permet la reconnaissance de ce niveau et donc de l'élément.

II.3. Les matériaux et lubrifiants utilisés

II.3.1. Le choix des matériaux

L'acier 100Cr6 est le matériau choisi pour réaliser les essais. Ce choix a été dicté par les propriétés tribologiques bien connues de cet acier notamment dans l'ultravide [18]. Les constituants de cet alliage de fer sont représentés dans le Tableau II-4. Les échantillons sont traités thermiquement de sorte à présenter une dureté de 848 HV₁₀₀₀.

Acier 100Cr6	Composition chimique (en % massique)				
	Fe	Cr	C	Mn	Si
	97 %	1,45 %	1,04 %	0.35 %	0.23 %

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

Les essais tribologiques sur le tribomètre alternatif linéaire ont été effectués en configuration bille/plan et cylindre/plan. La configuration bille/plan est utilisée pour quantifier l'usure alors que la configuration cylindre/plan est privilégiée pour les analyses de surface XPS. Le choix de cette configuration pour les analyses XPS est attribué au fait qu'en configuration bille/plan, la taille des traces d'usure sur les plans obtenus par frottement est en moyenne de 300 μm . Une analyse XPS effectuée sur une trace de 300 μm donne des informations élémentaires non seulement de la trace d'usure mais également de l'acier présent en dehors de la trace car la taille de spot XPS est de 1300 μm^2 .

Les billes (Figure II-12.a) ont un rayon de 12,7 mm et une rugosité (Ra) de 30 nm. Les cylindres (Figure II-12.b) utilisés ont 6 mm de longueur et 6 mm de diamètre. Les plans (Figure II-12.c) ont une forme parallélépipède rectangulaire de dimension 10 x 8 x 2 mm³. Les échantillons plans et cylindres sont préalablement polis miroir en utilisant les solutions diamantées respectivement de 3 μm et 1 μm de diamètre. La rugosité (Ra) de ces échantillons après polissage est de 50 nm pour le cylindre et de 12 nm pour le plan.

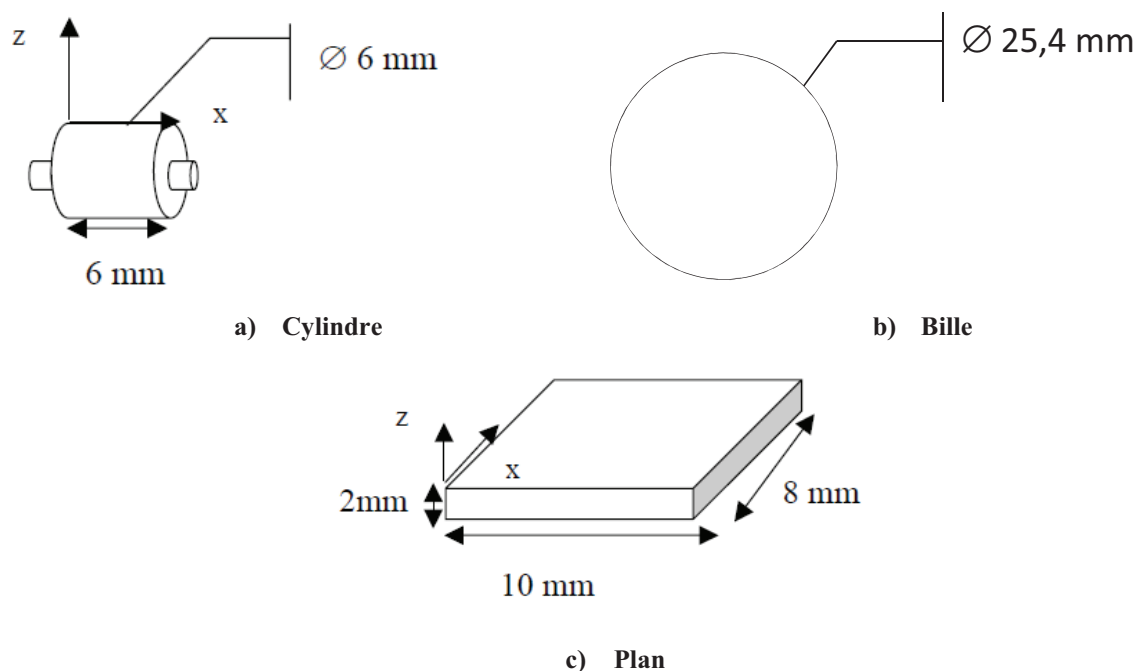


Figure II-12 : Géométrie des échantillons : a) cylindre, b) bille et c) plan.

II.3.2. Les lubrifiants étudiés

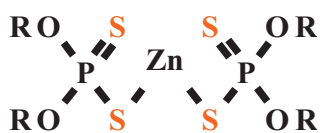
La compagnie JX Nippon Oil & Energy Corporation a synthétisé plusieurs lubrifiants pour cette étude :

- Une huile de base minérale de groupe III qui sera notée **HB** et dont les paramètres rhéologiques sont résumés dans le Tableau II-5.
- Un mélange d'huile de base minérale et de dithiophosphate de zinc avec 800 ppm de phosphore noté **ZDDP** (Figure II-13.a),
- Un mélange d'huile de base minérale et de phosphate de zinc di alkyl avec 800 ppm de phosphore noté **ZP** (Figure II-13.b).
- Un mélange d'huile de base minérale et d'oléate d'urée noté **OU** (Figure II-13.c)
- Un mélange d'huile de base minérale, d'oléate d'urée et de **ZP** noté **ZP + OU**.

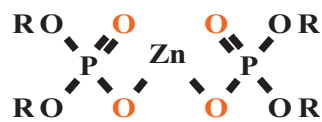
Le groupement alkyl (R) des deux molécules **ZDDP** et **ZP** est identique (2-éthyl-hexyl) et la quantité de phosphore (800 ppm) dans ces huiles respecte les normes européennes actuelles.

Huile de base minérale de groupe III	
Quantité de Soufre :	< 0,03 %w
Indice de viscosité	> 120
Piézo-viscosité	2,20 E-8
Viscosité dynamique (Pa.s)	
25°C : 3,02E ⁻⁰²	100°C : 3,36 E ⁻⁰²
Densité à 15°C	0,835 g/cm ³

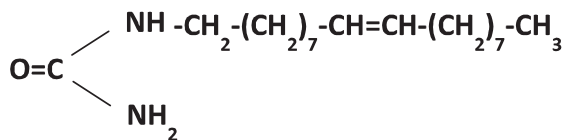
Tableau II-5 : Paramètres rhéologiques.



a) Dithiophosphate de zinc (ZDDP)



b) Phosphate de zinc di alkyl (ZP)

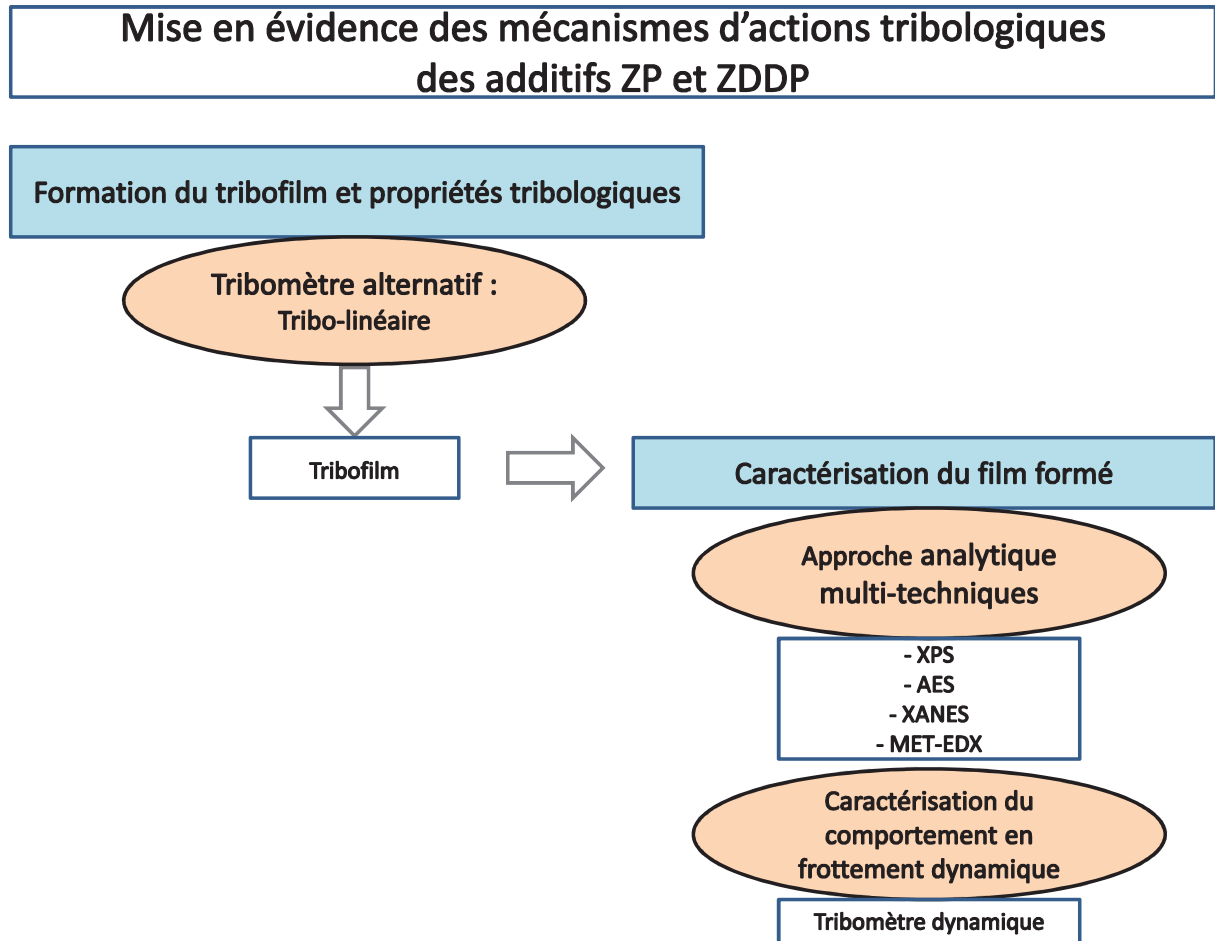


c) Oléate d'urée (OU)

Figure II-13 : Formules des molécules : a) ZDDP, b) ZP et c) OU.

II.4. Synthèse

La stratégie expérimentale utilisée pour mettre en évidence les mécanismes d'actions tribologiques des additifs ZP et ZDDP est résumée dans le schéma suivant :



II.5. Références bibliographiques

- [1] Guibert, M., et al. *Design and Manufacturing of Reciprocating Linear Tribometer*. in *Journée Francophones de Tribologie: Tribologie et Couplages Multi-physique*. 2006. Lille.
- [2] Rigaud, E., et al., *An original dynamic tribotest to discriminate friction and viscous damping*. Tribology International, 2010. **43**(1-2): p. 320-329.
- [3] Rigaud, E., et al., *Mesurer le frottement sans effort: le tribomètre dynamique*. 2010, Laboratoire de Tribologie Dynamique des Systèmes: Lyon.
- [4] Duc, T.M., *Analyse de surface par ESCA*, in *Techniques de l'ingénieur*.
- [5] Seah, M.P. and W.A. Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. Surface and Interface Analysis, 1979. **1**(1).
- [6] <http://www.science-et-surface.fr/>.
- [7] Cazaux, J., *Spectroscopie Auger: Principes et performances en sonde fixe*, in *Techniques de l'ingénieur*.
- [8] Cazaux, J., *Spectroscopie Auger: Imagerie et profil en Z applications*, in *Techniques de l'ingénieur*.
- [9] John Walton, P.W., Neal Fairley, Alan Carrick, *Peak Fitting with CasaXPS*. 2010, Acolyte Science, Kinderton Close, High Legh, Knutsford, Cheshire, WA16 6LZ U.K.
- [10] Grossiord, C., *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite Cas des additifs au Molybdène*. 1999, thèse de l' Ecole Centrale de Lyon.
- [11] Stoehr, J., NEXAFS Spectroscopy. Surface sciences, 1992. 25.
- [12] Chaurand, P., Apport de la cristallographie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (Sous-produits d'acier). 2006, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III.
- [13] Koningsberger, D.C. and Prins, R. X-Ray Absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS; SEXAFS and XANES. Wiley interscience, Chemical Analysis A, 1988. 92.
- [14] Minfray, C., *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*, in *Génie des Matériaux*. 2004, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [15] Karlik, M. and B. Jouffrey, *Etude des métaux par Microscope électronique à transmission: Microscope, échantillons, diffractions.*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2008.
- [16] Matta, C., *Lubrification des couches minces de carbone adamantin non hydrogéné: Supraglisement avec les alcools*. 2008, thèse de l' Ecole Centrale de Lyon.

[17] Karlik, M., *Etude des métaux par Microscope électronique à transmission: Analyse chimique*, in *Technique de l'ingénieur*. 2008.

[18] Martin, J.M., et al., *Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films*, in *Tribology Letters*. 1996. p. 313-326.

Partie III. Comparaison du comportement en usure des additifs ZDDP et ZP

Sommaire

III. 1. Effet de la température sur la formation des tribofilms de ZDDP et ZP	56
III.1.1 Comportement en frottement et en usure des additifs ZDDP et ZP à température ambiante (25°C)	56
III.1.1.1 Conditions d'obtention des tribofilms de ZDDP et de ZP	56
III.1.1.2 Résultats obtenus à 25°C	57
III.1.1.3 Analyses de surface des tribofilms de ZDDP et de ZP	62
III.1.1.4 Synthèse des résultats à 25°C	67
III.1.2 Comportement en frottement et en usure des additifs ZDDP et ZP à 100°C	68
III.1.2.1 Conditions d'obtention des tribofilms de ZDDP et de ZP	68
III.1.2.2 Résultats obtenus à 100°C	68
III.1.2.3 Analyses de surface des tribofilms de ZDDP et de ZP	72
III.1.2.4 Etude des tribofilms de ZDDP et de ZP par Microscopie Electronique à Transmission (MET)	81
III.1.2.5 Synthèse des résultats à 100°C	91
III. 2. Discussion	91

Cette partie est consacrée au comportement anti-usure du ZP en comparaison à celui du ZDDP. A cet effet, des essais de frottement effectués à température ambiante et à 100°C ont été couplés aux analyses de surfaces (XPS, AES, XANES et EDX-MET). Il est important de noter que les analyses XANES et EDX-MET ont été réalisées uniquement sur les échantillons à 100°C. Les analyses XANES ont été effectuées au synchrotron de Saskatoon au Canada. Les analyses EDX-MET nécessitent la fabrication des lames FIB. Les résultats sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants.

III. 1. Effet de la température sur la formation des tribofilms de ZDDP et ZP

Nous nous intéressons ici à l'effet de la température sur le comportement anti-usure des deux additifs : ZDDP et ZP. Deux valeurs de température du lubrifiant sont choisies : 25°C et 100°C. La première valeur correspond à une situation de moteur froid (conditions de démarrage) et la seconde à une situation de moteur chaud. L'influence de la vitesse de glissement est également considérée.

III.1.1 Comportement en frottement et en usure des additifs ZDDP et ZP à température ambiante (25°C)

III.1.1.1 Conditions d'obtention des tribofilms de ZDDP et de ZP

Les tribofilms de ZDDP et de ZP sont obtenus sur le tribomètre alternatif linéaire [1] en condition de lubrification limite et en configurations bille/plan et cylindre/plan. La bille (ou le cylindre), animée d'un mouvement alternatif, frotte sur un plan fixe à une fréquence de 7 Hz avec une course de 7 mm. La charge appliquée pour la configuration bille/plan est de 50 N et de 350 N pour la configuration cylindre/plan. On notera que ces deux charges conduisent suivant la théorie du contact de Hertz à des valeurs identiques de pression maximale soit 928 MPa. Les conditions opératoires pour les deux configurations de contact sont résumées dans le Tableau III-1 ci-après.

Le dispositif utilisé permet l'acquisition en temps réel de la force de frottement. On en déduit l'évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai. Les traces d'usure obtenues sur le plan ou la bille sont observées à l'aide d'un microscope optique ce qui permet également de mesurer les diamètres des traces d'usure sur la bille. Ces valeurs sont utilisées pour quantifier l'usure. Enfin plusieurs essais tribologiques sont réalisés pour chaque lubrifiant et les valeurs moyennes d'usure et de frottement sont calculées.

Charge	Bille/Plan : 50 N Cylindre/Plan : 350 N	} Pression de Hertz : 0,9 GPa
Température	25°C	
Fréquence	7 Hz	} Vitesse de glissement = 100 mm/s
Amplitude	7 mm	

Tableau III-1: Conditions d'essais pour générer les tribofilms de ZDDP et ZP avec le tribomètre alternatif linéaire en configuration bille/plan et cylindre/plan.

Les résultats d'essais tribologiques et les analyses de surface associées sont présentés dans les paragraphes suivants pour les deux températures choisies.

III.1.1.2 Résultats obtenus à 25°C

Frottement

La Figure III-1 présente un exemple de courbe d'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour l'huile de base (HB), pour un mélange HB et dithiophosphate de zinc (ZDDP) et pour un mélange HB et phosphate de zinc di alkyl (ZP) à la température de 25°C, à une vitesse de glissement de 100 mm/s et à une pression de Hertz (pression maximale de contact) de 0,9 GPa. Les valeurs moyennes des coefficients de frottement mesurés au cours des différents essais (4 essais) sont consignées dans le Tableau III-2. Les incertitudes, correspondant à l'écart-type des différents essais pour chaque lubrifiant, y sont également représentées. A 25 et 100 mm/s, le coefficient de frottement du ZDDP ($0,12 \pm 0,01$) est égal à celui du ZP ($0,12 \pm 0,01$). De même, en comparaison avec l'huile de base ($0,14 \pm 0,01$), le coefficient de frottement ($\sim 0,12$) baisse après ajout des deux additifs ZDDP et ZP à 25°C et 25 mm/s.

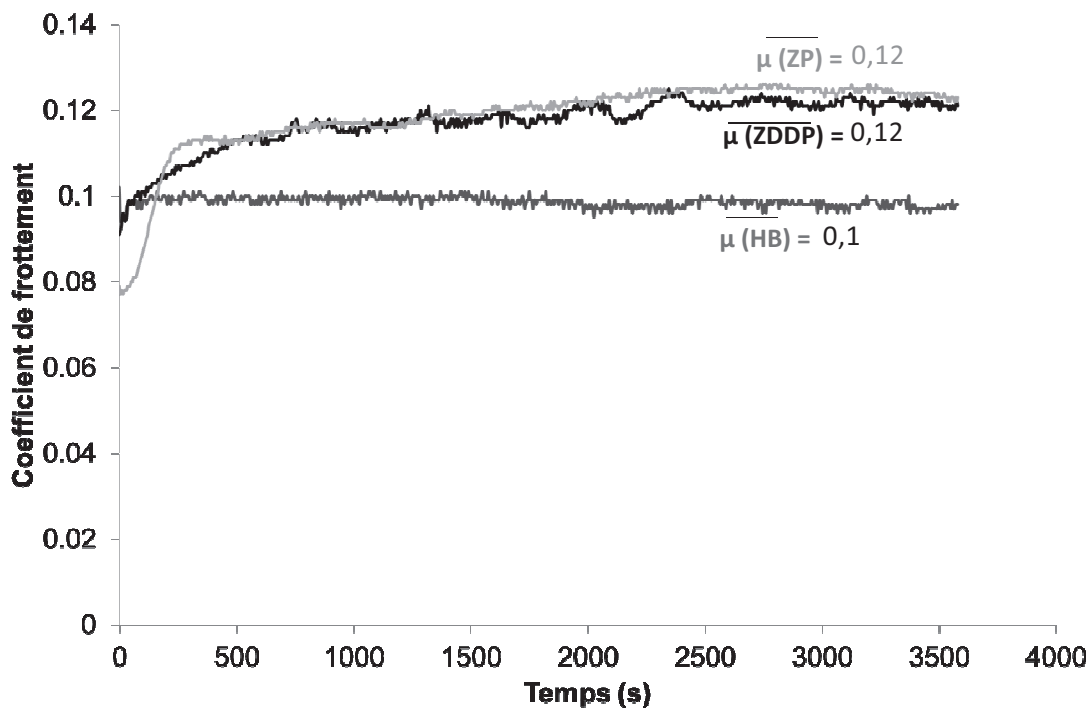


Figure III-1 : Allure des courbes de coefficient de frottement en fonction du temps obtenues après frottement en configuration bille/plan à 25°C, 100 mm/s et 0,9 GPa avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.

		Coefficient de frottement	
Température (°C)		25	
Vitesse de glissement (mm/s)		25	100
Lubrifiants	HB	0,14 ± 0,01	0,1 ± 0,01
	ZP	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01
	ZDDP	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,01

Tableau III-2: Coefficient de frottement des lubrifiants HB, ZDDP et ZP à 25 et 100°C avec les vitesses de glissement de 25 et 100 mm/s.

Usure

En configuration bille/plan, l'usure est quantifiée par la mesure du diamètre de la trace d'usure engendrée sur la bille. Les résultats obtenus à 25°C pour les vitesses de glissement de 25, 50 et 100 mm/s sont représentés sur la Figure III-2.

Pour une vitesse de glissement de 100 mm/s, les valeurs de diamètre des traces d'usure sur les billes sont sensiblement égales ($\sim 400 \pm 36 \mu\text{m}$) pour les trois lubrifiants. Il n'y a pas une grande différence de comportement en usure. Dans le but de comprendre l'effet anti-usure de ces additifs à cette température, le calcul des épaisseurs de film EHD avec la formule de Hamrock Dowson [2] a été effectué. Le Tableau III-4 représente les résultats d'épaisseur de films obtenus. Le détail des calculs des épaisseurs de film EHD sont présentés en Annexe II. En suivant l'évolution du facteur lambda (λ) qui est proportionnel au rapport entre l'épaisseur du film lubrifiant et la rugosité composite des surfaces (bille et plan), nous avons pu mettre en évidence un changement de régime de lubrification (limite à mixte). Pour lambda compris entre 0,5 et 3, la lubrification est dite mixte. Elle est dite limite lorsque lambda est inférieur à 0,5. Compte tenu de ces calculs, pour une vitesse de glissement de 100 mm/s et une température de 25 °C, lambda est égal à 1,18. Le régime de lubrification pour cette vitesse de glissement est mixte.

La vitesse de glissement (100 mm/s) a été divisée par deux (50 mm/s) et par quatre dans le but de sévérer les conditions de contact avec la même distance parcourue (360 m) qu'à 100 mm/s. Les résultats obtenus en usure sont également représentés sur la Figure III-2. Le comportement anti-usure des deux lubrifiants est plus marqué avec la vitesse de glissement de 25 mm/s. En effet, l'usure est plus élevée avec l'huile de base qu'avec les additifs de ZDDP et de ZP. Cette vitesse de glissement permet donc de discriminer l'usure ainsi que d'observer

l'effet anti-usure des deux additifs ZDDP et ZP malgré la température peu élevée. Les calculs d'épaisseur de film d'huile (Tableau III-3) montrent que le régime de lubrification pour une vitesse de glissement de 50 mm/s et 25°C est mixte (λ est égale à 0,75) et limite pour 25 mm/s ($\lambda = 0,4$). L'additif ZP a un meilleur comportement en usure que le ZDDP à 25°C et 25 mm/s. Les images optiques des plans obtenues avec le ZDDP et le ZP à cette vitesse de glissement (25 mm/s) sont représentées sur la Figure III-3. La présence du tribofilm se traduit par une teinte bleutée sur la trace d'usure.

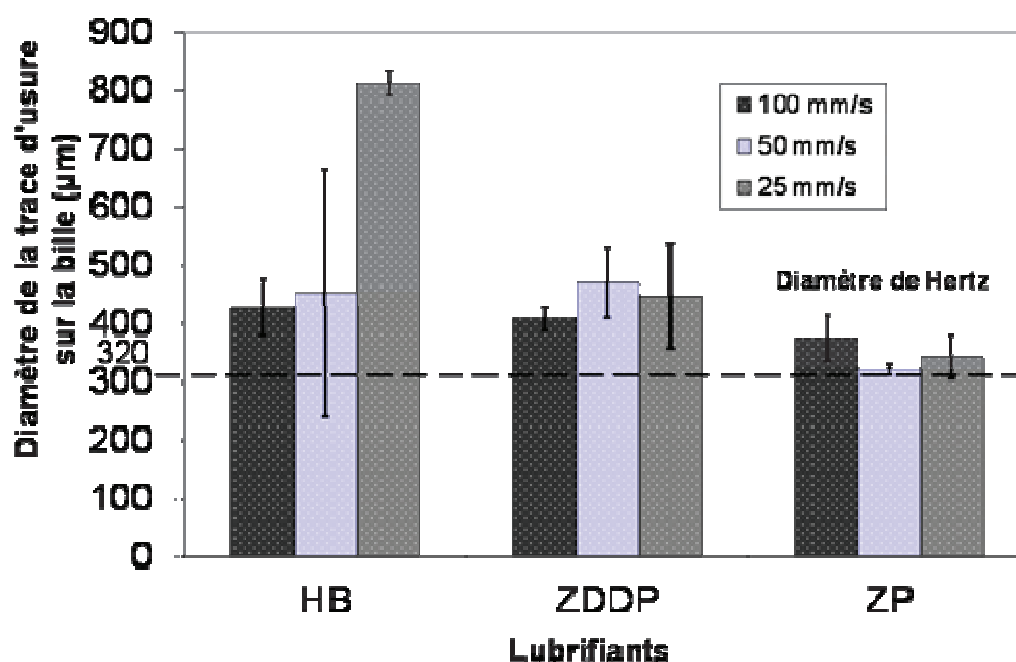


Figure III-2 : Diamètre de la trace d'usure obtenu sur la bille après un test de frottement en configuration bille/plan à 25°C et 25, 50 et 100 mm/s de vitesse de glissement pour une pression de Hertz de 0,9 GPa et avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.

Huile de base minérale de groupe III		
Température (°C)		
25		
Viscosité dynamique (Pa.s)		
$3,02 \cdot 10^{-2}$		
Vitesse de glissement (mm/s)	Épaisseur de film EHD : $h^{(1)}$ (nm)	$\lambda^{(2)}$
25	17,6	0,4
50	32,6	0,75
100	51,5	1,18

⁽¹⁾ Épaisseur de film : calcul effectué par la relation d'Hamrock Dowson [2]

⁽²⁾ rapport entre l'épaisseur de film d'huile et la rugosité de la surface des composites (α) :

$$\alpha = \sqrt{R_{a_B}^2 + R_{a_P}^2} \quad \text{Bille (} R_{a_B} = 30 \text{ nm) et Plan (} R_{a_P} = 12 \text{ nm)}$$

Tableau III-3 : Propriétés physiques et paramètres rhéologiques de l'huile de base (HB) à température ambiante (25 °C) et pour 25, 50 et 100 mm/s de vitesse de glissement.

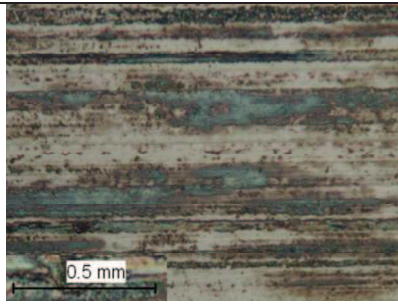
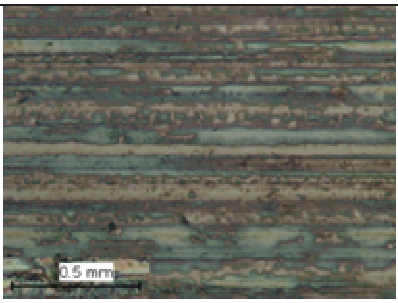
Tribofilms à 25°C et 25 mm/s	ZDDP	
	ZP	

Figure III-3 : Images optiques des traces d'usure des plans obtenus après frottement en configuration bille/plan à température ambiante (25°C) avec une vitesse de glissement de 25 mm/s sous 0,9 GPa de pression de Hertz et avec les lubrifiants ZDDP et ZP.

Etude du comportement anti-usure des molécules ZDDP et ZP à différentes distances de glissement

Des expériences supplémentaires de frottement (bille/plan) ont été effectuées à différentes durées d'essai pour étudier le comportement anti-usure des additifs ZDDP et ZP pendant la formation de leur tribofilms. Des analyses de surface ont ensuite été effectuées sur les différents tribofilms.

L'étude a été réalisée avec les vitesses de glissement pour lesquelles l'effet anti-usure était le plus important. La Figure III-4 présente les résultats obtenus en usure pour différentes distances de glissement dans le cas des deux additifs à 25°C et 25 mm/s. La pression maximale de contact est maintenue à 0,9 GPa. Les diamètres des traces d'usure sur la bille obtenus pour les deux additifs avec les durées d'essais suivantes : 4, 20, 120 et 240 minutes sont montrés sur la Figure III-4. Ces temps correspondent respectivement aux distances parcourues de 6, 30, 180 et 360 m. Pour les deux additifs ZDDP et ZP, l'usure obtenue au début de l'expérience (distance parcourue = 6 m) est proche du diamètre de Hertz. Elle est similaire pour la molécule de ZP après 360 mètres parcourus. Par contre, pour la molécule de ZDDP, l'usure augmente après 360 mètres. Les analyses de surface Auger effectuées montrent la présence d'éléments d'additifs après 6 m de distance parcourue dans les tribofilms de ZDDP et de ZP (Figure III-6) malgré la présence importante de fer. Après 360 m de distance parcourue, le fer est détecté uniquement dans le tribofilm de ZDDP mais pas dans celui de ZP.

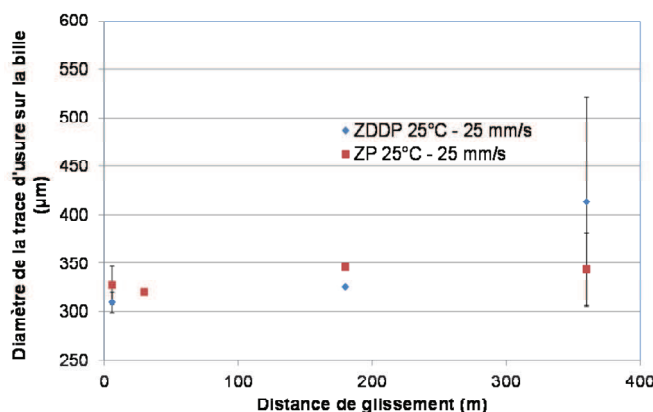


Figure III-4 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille en fonction de la distance parcourue obtenu avec les lubrifiants ZDDP et ZP à 25°C et une vitesse de glissement de 25 mm/s sous une pression maximum de 0,9 GPa.

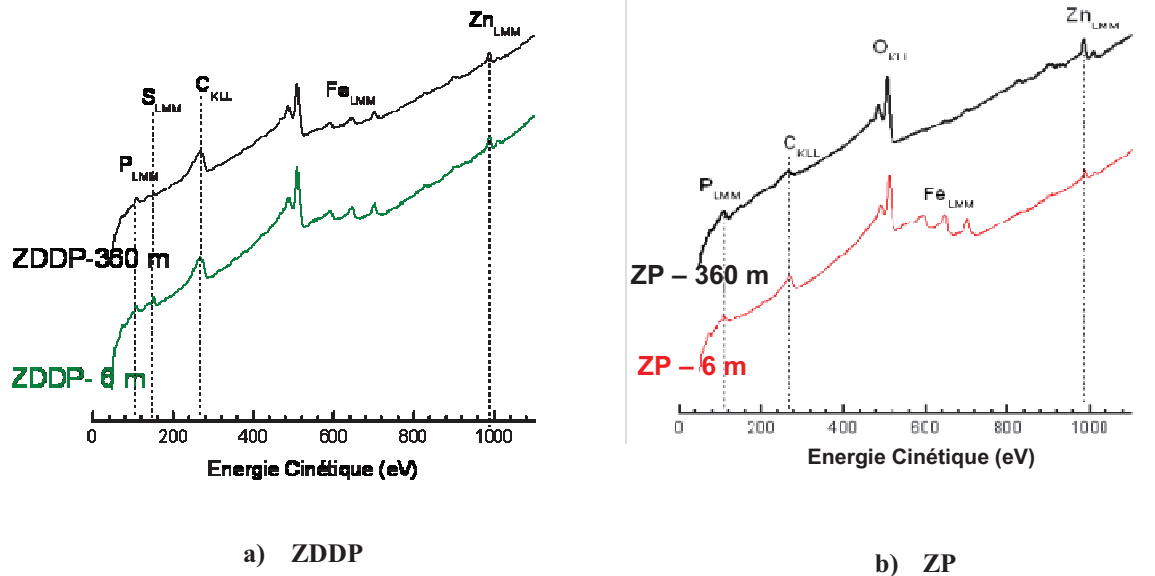


Figure III-5 : Spectres Auger des tribofilms ZDDP et ZP après 6 m et 360 m de distance parcourue 25°C et une vitesse de glissement de 25 mm/s sous une pression maximum de 0,9 GPa.

Les paragraphes suivants présentent les différents résultats d'analyse de surface effectués pour comprendre le mécanisme d'action de ces deux additifs à température ambiante et pour 25 mm/s de vitesse de glissement.

III.1.1.3 Analyses de surface des tribofilms de ZDDP et de ZP

Les traces à analyser sont obtenues par frottement en condition de lubrification limite avec les paramètres de contact cités ci-dessus. Deux techniques d'analyses de surface : AES et XPS ont été utilisées afin de connaître la composition des tribofilms de ZDDP et de ZP. Pour des raisons de taille de spot, des essais sont effectués en configuration cylindre/plan. La taille des traces d'usure sur les plans obtenus par frottement en configuration bille/plan est en moyenne de 300 μm . Une analyse XPS effectuée sur cette trace donne des informations élémentaires non seulement de la trace d'usure mais également de l'acier présent en dehors de la trace car la taille de spot XPS est de 1300 μm^2 . Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les sous parties suivantes.

Analyse Auger et XPS des tribofilms de ZDDP et ZP

Les tribofilms formés à température ambiante (25°C) en condition de lubrification limite avec un lubrifiant contenant du ZDDP ou du ZP ont été analysés par AES et XPS. Les échantillons à analyser sont préalablement nettoyés aux ultrasons pendant 10 minutes environ

avec du n-heptane. Ces analyses sont réalisées sans décapage ionique. Le logiciel CasaXPS [3] a permis de visualiser et de fitter les spectres AES et XPS.

La Figure III-6 présente les spectres AES des tribofilms ZDDP et ZP obtenus à 25°C pour une vitesse de glissement de 25 mm/s et une pression maximale de 0,9 GPa. Les éléments caractéristiques des additifs ont été détectés pour les deux tribofilms : le phosphore, le zinc et le soufre (détecté uniquement pour le ZDDP). Le pic d'oxygène permet de distinguer l'oxygène sous forme phosphate de l'oxygène sous forme oxyde [4]. Les deux types d'oxygène ont été détectés selon la zone analysée sur le tribofilm de ZDDP. Sur la zone 1 (cf. Figure III-6.i) l'oxygène est sous forme oxyde (pic OKLL vers 512 eV) pour le tribofilm de ZDDP et sous forme phosphate (pic vers 506 eV) pour le tribofilm de ZP. Par contre, l'oxygène du tribofilm de ZDDP de la zone 2 (Figure III-6.ii) est constitué de phosphate. Cette différence de composition montre que le tribofilm de ZDDP formé à 25°C et à la vitesse de glissement de 25 mm/s est inhomogène sur la surface de l'acier. D'après ces résultats, ce tribofilm est donc constitué principalement d'un mélange de phosphates de zinc et de fer et probablement d'oxyde de fer (suivant la zone analysée). Par contre le tribofilm de ZP est constitué uniquement de phosphate de zinc.

La Figure III-7 présente les spectres XPS (SG (scan général), O_{1s} et $Fe_{2p_{3/2}}$) des tribofilms obtenus dans les mêmes conditions que précédemment. Ici aussi, les éléments détectés sont le phosphore, le soufre (pour le ZDDP) et le zinc. Le pic de l'oxygène O_{1s} des tribofilms de ZDDP (Figure III-7.a₂) et ZP (Figure III-7.b₂) montre deux contributions. La première contribution est principalement sous forme de phosphate (531,6 eV (P-O) et 533,2 eV (P-O-P)) et la deuxième sous forme d'oxyde (529,6 eV). Cette dernière contribution pourrait être négligée car sa quantité est proche de la limite de détection (Tableau III-4).

Les verres de polyphosphate de zinc sont classifiés de la manière suivante : $Zn_{n+2}[P_nO_{3n+1}]_2$ pour les n impairs et $Zn_{(n+2)/2}P_nO_{3n+1}$ pour les n pairs. Les paramètres importants pour la caractérisation de ces verres sont le rapport P/O qui est égal à $n/(3n+1)$, et le rapport P-O-P/P-O égal à $(n-1)/(2(n+1))$. Quand n est égal à 1, le verre est un orthophosphate, quand il est égal à 2, c'est un pyrophosphate, et un métaphosphate dans le cas de plus longues chaînes.

Le pic de l'oxygène à 531,6 eV montre que le phosphate dans ces deux tribofilms sont principalement sous forme d'orthophosphate. Le rapport n calculé à partir des résultats obtenus sur le pic O_{1s} est supérieur à 2 pour les deux tribofilms. Ceci marque donc la présence des pyrophosphates en surface.

Les résultats (cf. Tableau III-4) indiquent donc qu'en XPS, les tribofilms de ZDDP et ZP sont constitués principalement d'un mélange de phosphate de fer et de zinc, avec des sulfures métalliques (162,3 eV) dans le cas du ZDDP. En surface, les chaînes de phosphates sont proches du pyrophosphate (chaînes de phosphates longues).

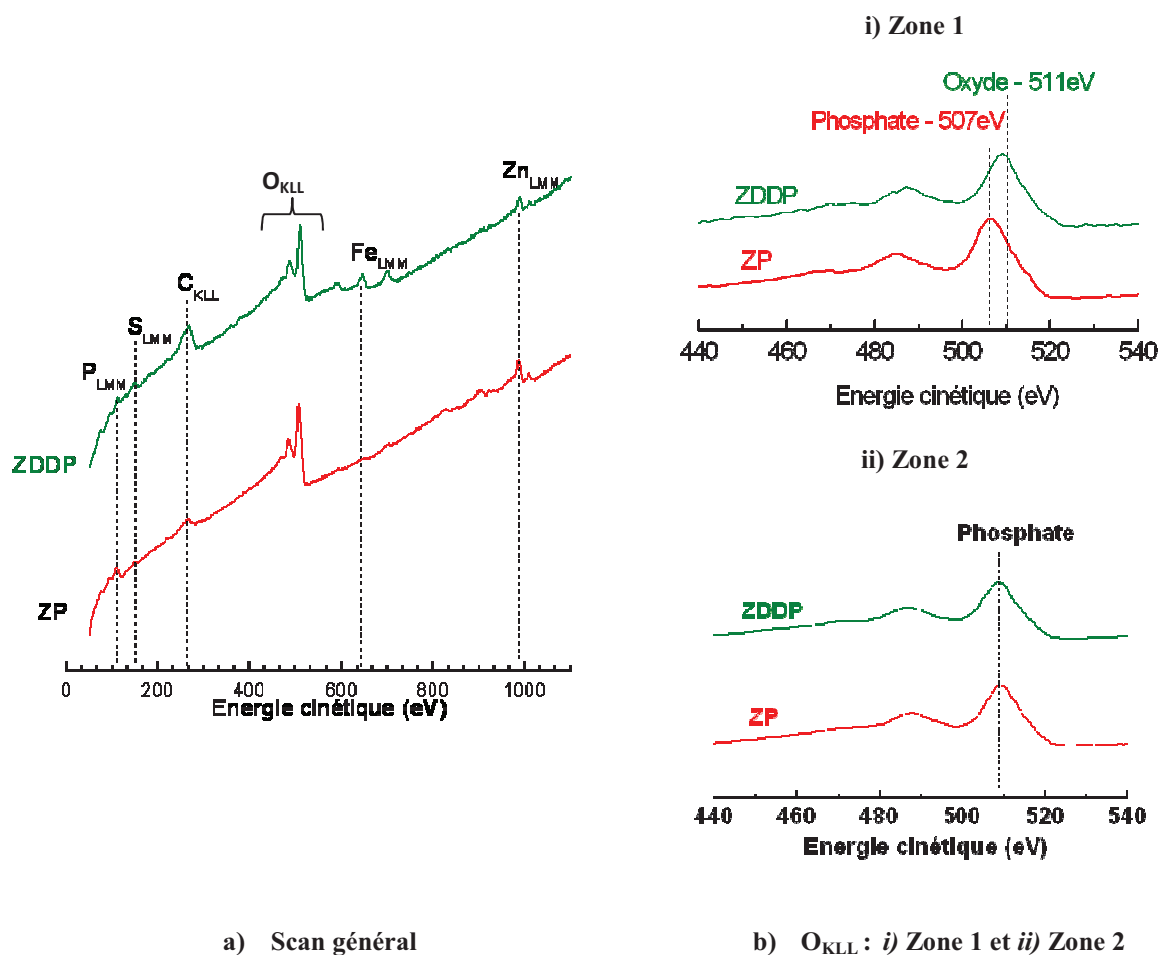
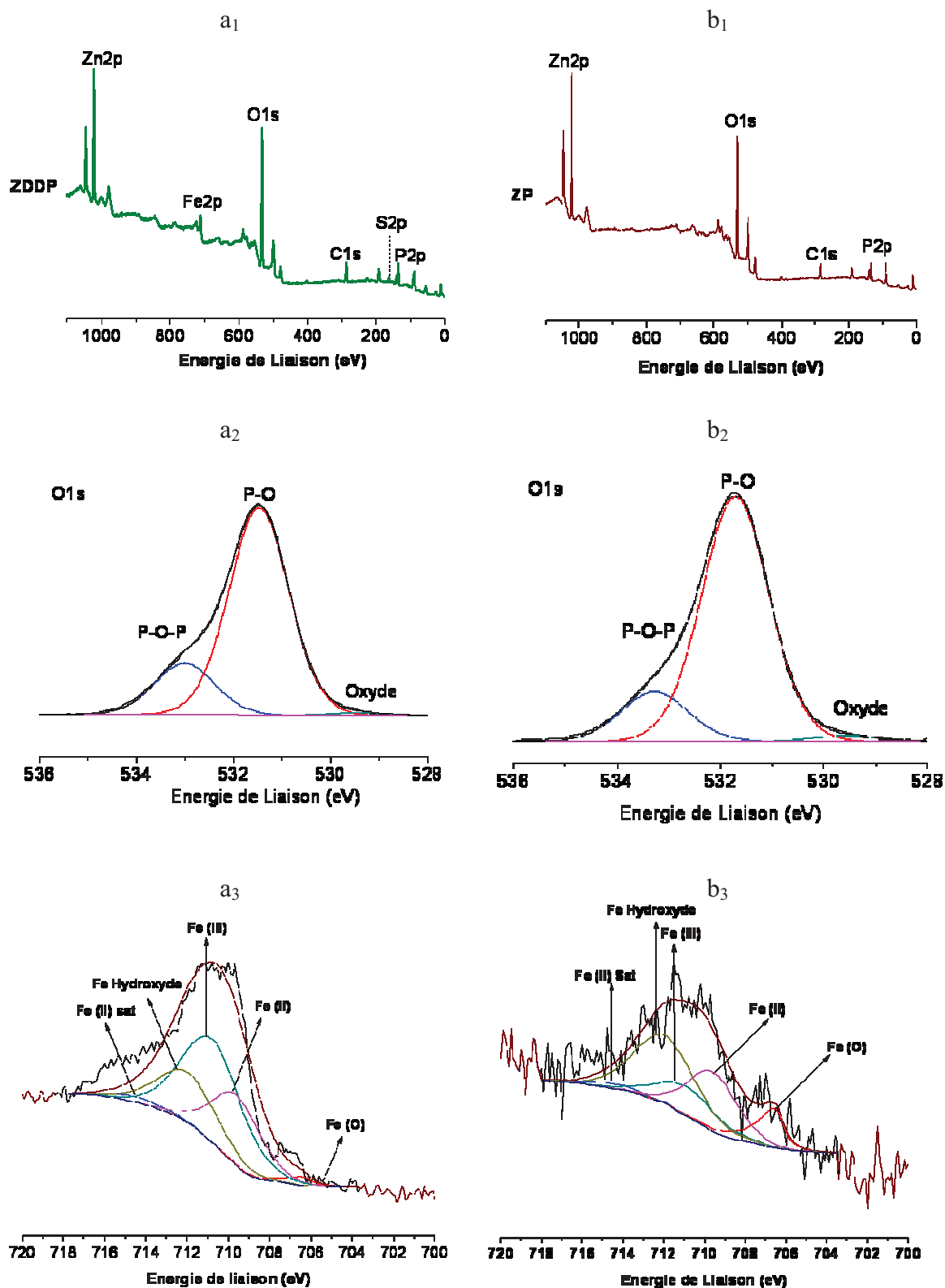


Figure III-6 : Spectres Auger des tribofilms ZDDP et ZP obtenus à 25 mm/s, 25°C et 0,9 GPa.



a) Spectres XPS du tribofilms de ZDDP : (a₁) SG, (a₂) O_{1s} et (a₃) Fe_{2p3/2} b) Spectres XPS du tribofilms de ZP : (b₁) SG, (b₂) O_{1s} et (b₃) Fe_{2p3/2}

Figure III-7 : Spectres XPS des tribofilms de ZDDP et ZP obtenus à 25°C, 25 mm/s et 0,9 GPa.

Noms		Position ($\pm 0,2$ eV)	FWHM	%At Conc ZDDP	%At Conc ZP
C1s	<u>C</u> -H	284,8	1,3	10,4	10,7
	<u>C</u> -O	286,5		3	2,4
	<u>C</u> =O	288,5		1	0,8
Fe2p3/2	<u>Fe</u> (O)	706,4	1	0,1	0,1
	<u>Fe</u> (II) Sat	714,6	2,8	0,1	0,03
	<u>Fe</u> (III)	710,8	3,4	1,7	0,2
	<u>Fe</u> (II)	709,6	2,8	1	0,3
	<u>Fe</u> Hydroxyde	712	3,4	0,8	0,5
O1s	P- <u>O</u> , C- <u>O</u> , C= <u>O</u>	531,5	1,5	38	41
	P- <u>O</u> -P	533		9,5	8,3
	Oxyde	529,4		0,6	1
P2p	Phosphate	133,4	1,7	18,8	17,3
S2p	Sulfure (zinc, fer)	162,1	2,5	3,2	
Zn2p	Phosphate de zinc	1022,4	1,6	12,2	17,6

Tableau III-4: Quantification XPS obtenue sur les tribofilms de ZDDP et ZP après test alternatif cylindre/plan à température ambiante (25°C) avec une vitesse de glissement de 25 mm/s et une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

III.1.1.4 Synthèse des résultats à 25°C

Nous avons présenté les résultats relatifs au comportement anti-usure des additifs ZDDP et ZP à température ambiante. Il apparaît qu'à cette température et à la vitesse de glissement de 100 mm/s, l'effet anti-usure des additifs n'est pas manifeste. On pourrait expliquer cette absence d'activité par le fait qu'au début du test, il y a une forte usure qui entraînerait une chute de la pression de contact sur la suite du test. De plus, les calculs d'épaisseur EHD ont montré que le frottement s'effectue en régime de lubrification mixte. Afin de travailler en régime de lubrification limite, la vitesse de glissement a été réduite à 50 puis 25 mm/s tout en gardant la même distance de glissement que pour l'expérience à 100 mm/s. Les résultats à 25 mm/s ont montré un effet anti-usure des additifs à 25°C. La comparaison des additifs ZDDP et ZP montre qu'à cette température l'additif ZP présente un meilleur comportement en usure que l'additif ZDDP.

Les analyses de surface ont permis de constater que les tribofilms formés à partir des molécules de ZDDP et de ZP à température ambiante sont principalement constitués de phosphates.

Dans le cas du ZDDP, le tribofilm est constitué de phosphate de zinc et de fer, ainsi que de sulfures métalliques. Cependant, des analyses AES permettent de détecter de l'oxyde de fer par endroits du tribofilm de ZDDP. Ce résultat peut être expliqué par une hétérogénéité locale de ce tribofilm [20, 26]. Dans le cas du ZP, les analyses XPS et AES montrent que le tribofilm est constitué essentiellement de phosphate de zinc.

Finalement, les analyses de surface (AES et XPS) des tribofilms de ZDDP et ZP couplées aux essais de frottement pour une vitesse de 25 mm/s et une température de 25°C ont permis de mettre en évidence la présence d'un film protecteur constitué principalement de phosphate de zinc.

III.1.2 Comportement en frottement et en usure des additifs ZDDP et ZP à 100°C

III.1.2.1. Conditions d'obtention des tribofilms de ZDDP et de ZP

Nous nous sommes également intéressés au comportement anti-usure des additifs ZDDP et ZP pour une température de 100°C représentant la température de fonctionnement d'un moteur thermique. Les conditions d'obtention des tribofilms à cette température sont les mêmes qu'à 25°C (cf. Tableau III-1). Cette étude a été effectuée en configuration bille/plan et les résultats obtenus en termes d'usure et d'analyse de surface sont présentés ci-dessous.

III.1.2.2. Résultats obtenus à 100°C

Frottement

Les évolutions des coefficients de frottement en fonction du temps des lubrifiants HB, ZDDP et ZP sont présentées dans la Figure III-8. Pour 100°C et 100 mm/s de vitesse de glissement, les deux additifs ont des coefficients de frottement plus bas que l'huile de base (HB). Le Tableau III-5 regroupe les valeurs moyennes des coefficients de frottement obtenus pour chaque lubrifiant. En comparaison avec l'huile de base, l'ajout d'additif (ZDDP et ZP) abaisse le coefficient de frottement.

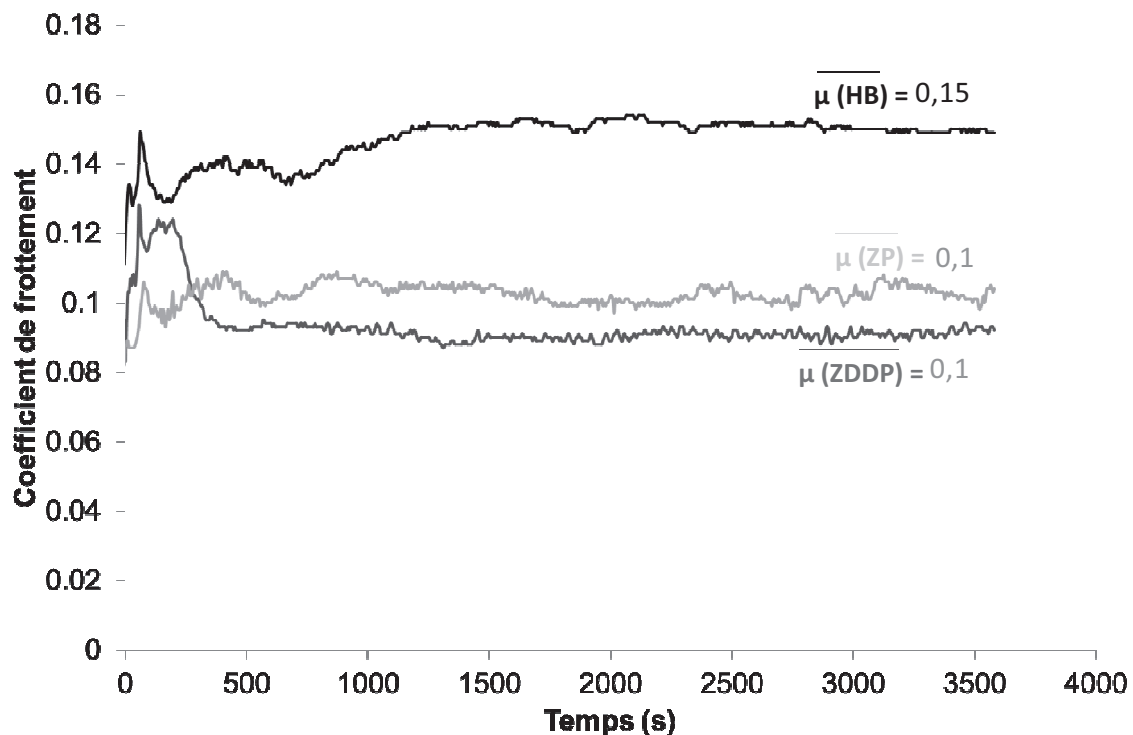


Figure III-8 : Allure des courbes de coefficient de frottement en fonction du temps obtenues après frottement en configuration bille/plan à 100°C, 100 mm/s et 0,9GPa avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.

		Coefficient de frottement
Température (°C)		100
Vitesse de glissement (mm/s)		100
Lubrifiants	HB	0,16 ± 0,02
	ZP	0,11 ± 0,04
	ZDDP	0,1 ± 0,01

Tableau III-5: Coefficient de frottement des lubrifiants HB, ZDDP et ZP après test de frottement bille/plan à 100°C, 100 mm/s et sous 0,9 GPa de pression de Hertz.

Usure

Le Tableau III-6 présente la valeur d'épaisseur de film EHD calculée pour 100 mm/s de vitesse de glissement. Pour caractériser le régime de lubrification, nous avons considéré l'évolution du facteur lambda (λ) qui est proportionnel au rapport entre l'épaisseur du film lubrifiant et la rugosité composite des surfaces (bille et plan). Lorsque lambda compris entre 0,5 et 3, la lubrification est dite mixte. Elle est dite limite lorsque lambda est inférieur à 0,5. Dans notre cas, le lambda (0,27) permet de confirmer qu'à cette température, le test de frottement s'effectue en régime de lubrification limite.

Huile de base Minérale de groupe III		
Température (°C)		
100		
Viscosité dynamique (Pa.s)		
3,36.10 ⁻³		
Vitesse de glissement (mm/s)	Epaisseur du film : h ⁽¹⁾ (nm)	λ ⁽²⁾
100	11,8	0,27

Tableau III-6: Propriétés physiques et paramètres rhéologiques de l'huile de base (HB) pour une vitesse de 100 mm/s.

⁽¹⁾ Épaisseur de film : calcul effectué par la relation d'Hamrock Dowson [2]

⁽²⁾ rapport entre l'épaisseur de film d'huile et la rugosité de la surface des composites (α) :

$$\alpha = \sqrt{R_{a_B}^2 + R_{a_P}^2} \quad \text{Bille (} R_{a_B} = 30 \text{ nm) et Plan (} R_{a_P} = 12 \text{ nm)}$$

Comme précédemment, l'usure est quantifiée par le diamètre de la trace laissée sur la bille. Les résultats en termes d'usure sont représentés sur la Figure III-9. En comparaison avec

l'huile de base ($685 \pm 168 \mu\text{m}$), il y a une nette diminution du diamètre de la trace d'usure sur la bille à 100°C avec les lubrifiants ZDDP et ZP : ZDDP ($342 \pm 8 \mu\text{m}$) et ZP ($418 \pm 59 \mu\text{m}$). La protection anti-usure est vérifiée pour ces additifs. Les images optiques des traces d'usure sur les plans et les billes sont représentées sur la Figure III-10. La présence du tribofilme se traduit également par une teinte bleutée sur la trace d'usure. L'effet anti-usure des deux additifs est proche mais la molécule de ZDDP ($342 \pm 8 \mu\text{m}$) présente une meilleure performance que la molécule de ZP ($418 \pm 59 \mu\text{m}$).

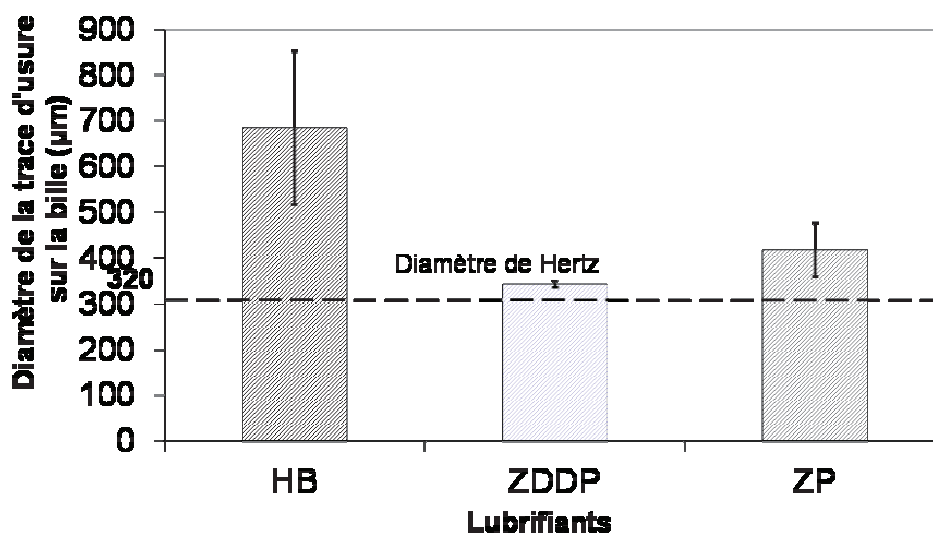


Figure III-9 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille après frottement en configuration bille/plan à 100°C , une vitesse de glissement de 100 mm/s et une pression de Hertz de $0,9 \text{ GPa}$ avec les lubrifiants HB, ZDDP et ZP.

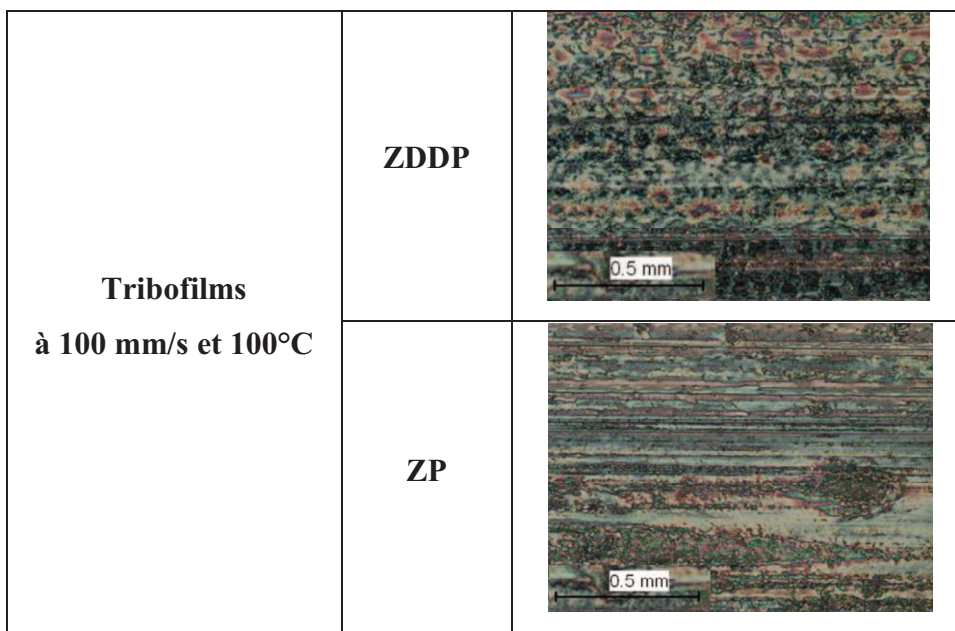


Figure III-10 : Images optiques des traces d'usure des plans obtenues après un test de frottement à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression de Hertz de 0,9 GPa avec les lubrifiants ZDDP et ZP.

Etude du comportement anti-usure des molécules ZDDP et ZP à différentes distances de glissement

Des expériences supplémentaires de frottement (bille/plan) ont été effectuées à différentes durées d'essai pour étudier le comportement anti-usure des additifs ZDDP et ZP pendant la formation de leur tribofilm. La Figure III-11 présente les résultats obtenus en usure pour différentes distances de glissement à la vitesse de 100 mm/s, à 100°C et la pression maximale de Hertz (0,9 GPa). Des essais de frottement en configuration bille/plan ont également été effectués à 1 et 60 minutes. Les durées d'essai ont été ajustées de manière à avoir la même distance parcourue (6 m et 360 m) que dans le cas des essais à 25 mm/s. Pour les deux additifs, l'usure obtenue au début de l'essai (6 m) est proche du diamètre de Hertz. Cette usure augmente légèrement pour le ZDDP après 360 m de frottement. Le ZP présente l'usure la plus importante après 360 m de glissement

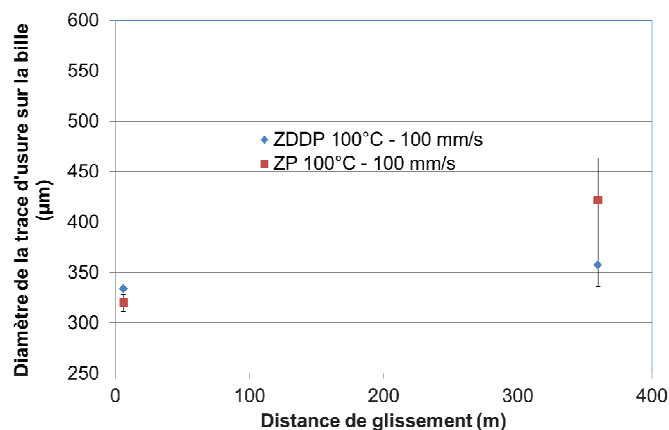


Figure III-11 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille en fonction de la distance parcourue des lubrifiants ZDDP et ZP à 100°C et une vitesse de glissement de 100 mm/s et sous une pression maximum de 0,9 GPa.

Tout comme pour les essais effectués à 25°C, les traces d'usure sur les plans ont été analysées par les techniques d'analyse de surface (AES, XPS). Des analyses XANES et de la microscopie électronique à transmission (visualisation des tribofilms et organisations des éléments chimiques dans les tribofilms) ont également été effectuées.

III.1.2.3. Analyses de surface des tribofilms de ZDDP et de ZP

Les traces à analyser sont obtenues par frottement en configuration cylindre/plan, en condition de lubrification limite et à 100°C avec les paramètres de contact citées dans le Tableau III-1. Comme à 25 °C, des analyses AES et XPS ont été effectuées. En outre, pour des raisons citées en début de cette partie, des analyses XANES ont été effectuées sur ces échantillons obtenus à 100°C. Les résultats d'analyse AES, XPS et XANES sont présentés et discutés dans les paragraphes ci-dessous.

Analyse Auger et XPS des tribofilms de ZDDP et ZP obtenus à 100°C

Les analyses Auger ont permis d'identifier les éléments présents dans les tribofilms avec les additifs ZDDP et ZP. Les spectres Auger des tribofilms obtenus à 100 mm/s et à 100°C sont représentés sur la Figure III-12. Les éléments caractéristiques des additifs sont détectés pour les deux tribofilms ZDDP et ZP : phosphore, soufre (détecté uniquement pour le ZDDP) et zinc. Le spectre de l'oxygène montre qu'il est présent uniquement sous la forme de phosphate ($O_{KLL} \sim 506$ eV) dans les deux tribofilms. Il n'y a pas de fer en surface dans les deux tribofilms. En conclusion, les deux tribofilms ZDDP et ZP sont constitués de phosphate de zinc et probablement de sulfure métallique (ZnS) pour le ZDDP.

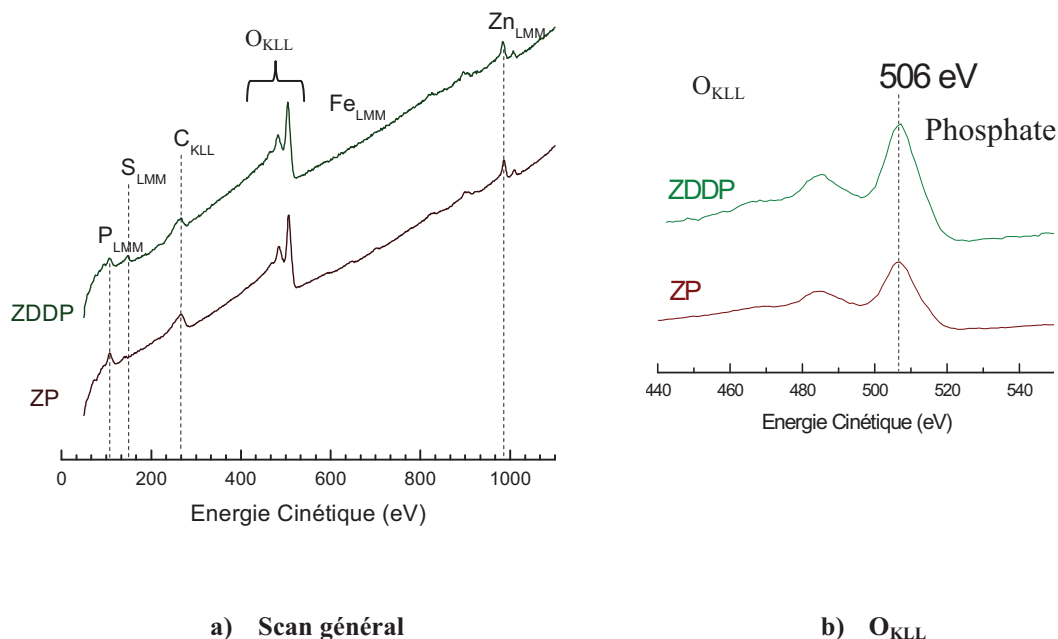


Figure III-12 : Spectres Auger des tribofilms ZDDP et ZP obtenus à 100 mm/s ; 0,9 GPa et 100°C.

Les analyses XPS sont effectuées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les analyses Auger. La Figure III-13 présente quelques-uns des spectres XPS des tribofilms de ZDDP et ZP (SG et O_{1s}) obtenus à 100°C et 100 mm/s. Le pic O_{1s} de l'oxygène du tribofilm de ZDDP montre deux contributions indiquant que l'oxygène est principalement sous forme de phosphate (531,6 eV (P-O (orthophosphate)) et 533,2 eV (P-O-P)) et sous forme d'oxyde (529,6 eV). Mais la quantité d'oxygène sous forme d'oxyde est négligeable car sa valeur (~ 1,6 at% cf. Tableau III-7) est proche de la limite de détection du dispositif. Les deux contributions de l'oxygène : 531,6 eV (C=O) et 533,2 eV (C-O) sont aussi attribuées à la liaison carbone-oxygène. Ils sont détectés à la même position que les contributions du phosphate. Le rapport P-O-P/P-O supérieur à 3 marque également la présence des pyrophosphates en surface. En tenant compte de la semi-quantification, les deux contributions du carbone sont en quantité négligeable. L'énergie de liaison du pic S_{2p} de l'additif ZDDP correspond au sulfure métallique (ZnS, FeS, FeS₂...) et ces espèces sont détectées uniquement avec le tribofilm de ZDDP.

Le pic O_{1s} du tribofilm de ZP montre également que l'oxygène est sous forme de phosphate (P-O-P - 533,2 eV) plus particulièrement d'orthophosphate (P-O - 531,6 eV) et il n'y a pas

d'oxyde à la surface de ce tribofilm. Le Tableau III-7 présente la quantification des composés détectés sur le tribofilm de ZP.

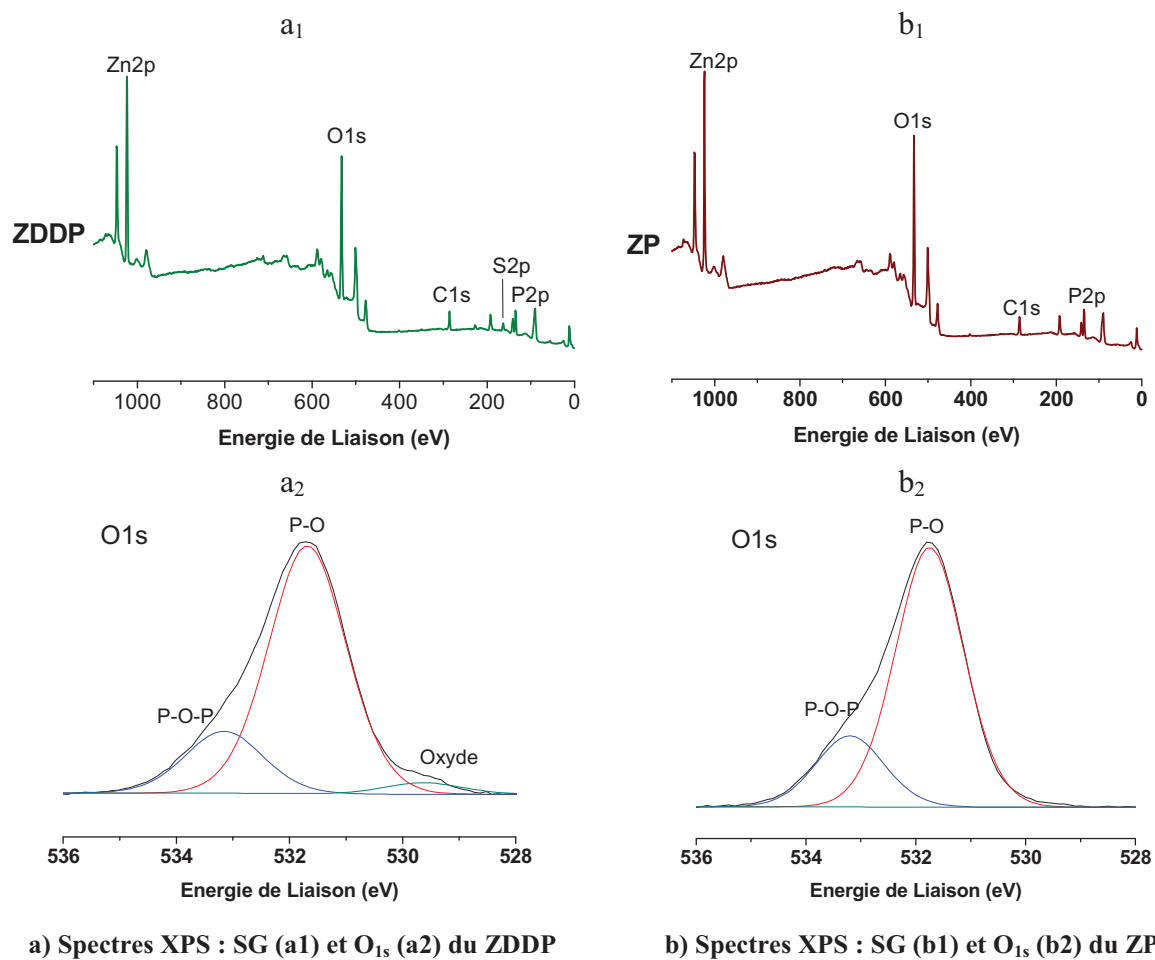


Figure III-13 : Spectres XPS des tribofilms de ZDDP et ZP obtenus à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous 0,9 GPa de pression de Hertz.

Noms	Position ($\pm 0,2$ eV)	FWHM	%at Concentration ZDDP Tribofilm	%at Concentration ZP Tribofilm
C 1s (C-H)	284,8	1,3	10,7	9,1
C 1s (C-O)	286,4		2,7	2,0
C 1s (C=O)	288,5		1,0	0,6
O 1s (P-O, C-O, C=O)	531,6	1,4	34,8	38,7
O 1s (P-O-P)	533,2		8,7	10,6
O 1s (oxyde)	529,6		1,6	-
P 2p _{3/2} (phosphate)	133,8	1,7	19,5	22,0
S 2p _{3/2} (zinc, fer) sulfure	162,3	2,5	4,6	-
Zn 2p _{3/2} (phosphate de zinc)	1022,6	1,6	16,5	17,0

Tableau III-7: Quantification XPS obtenue sur des tribofilms de ZDDP et ZP après un test alternatif en configuration cylindre/plan à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s et une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

Analyse XANES des tribofilms de ZDDP et de ZP

Les analyses de surface AES et XPS ont permis de déterminer les éléments présents dans les tribofilms de ZDDP et de ZP et leur environnement chimique. Elles ont montré que ces tribofilms sont formés principalement de phosphate. Les analyses XANES permettent d'étudier la longueur des chaînes de phosphate dans les deux tribofilms et la nature des sulfures dans le cas du tribofilm de ZDDP.

Ces essais ont été effectués au synchrotron de Saskatoon au Canada. Les spectres XANES des tribofilms de ZDDP et de ZP ont été réalisés suivant deux modes :

- En mode TEY (Total Electron Yield) dont les informations obtenues proviennent de la surface des tribofilms (profondeur d'analyse ~ 5 nm pour le seuil L et 50 nm pour le seuil K).
- En mode FY (Fluorescent Yield) dont les informations proviennent du volume des tribofilms (profondeur d'analyse ~ 50 nm pour le seuil K et 1-2 μm pour le seuil K).

Les différents seuils qui ont été étudiés sont :

- Seuil L et K du phosphore en mode TEY (Figure III-14),
- Seuil L et K du soufre en mode TEY (Figure III-16),
- Seuil L du zinc en mode TEY (Figure III-17).

Les résultats obtenus aux seuils L et K du phosphore, aux seuils L et K du soufre et du seuil L du zinc en mode FY sont en Annexe VI.

Pour identifier la nature chimique du phosphore, les spectres XANES des films formés à partir du ZDDP et du ZP sont comparés à des composés modèles à disposition pour lesquels les environnements chimiques sont connus. Les résultats précédents ont montré que les tribofilms de ZDDP et de ZP sont majoritairement constitués de phosphate. Les spectres XANES (Figure III-14) obtenus permettent de le confirmer. La Figure III-14 illustre les spectres TEY du seuil L (a) et du seuil K (b) du phosphore des tribofilms formés avec le ZDDP et le ZP. Le spectre du phosphore au seuil K du phosphate de fer (FePO_4) présente un pré-pic à 2148 eV. L'absence de ce pré-pic sur les spectres XANES des tribofilms de ZDDP et ZP dans la Figure III-14.b suggère que les phosphates sont ceux du zinc et pas du fer. L'absence de fer est en accord avec les résultats obtenus en XPS et AES à cette température et cette vitesse de glissement.

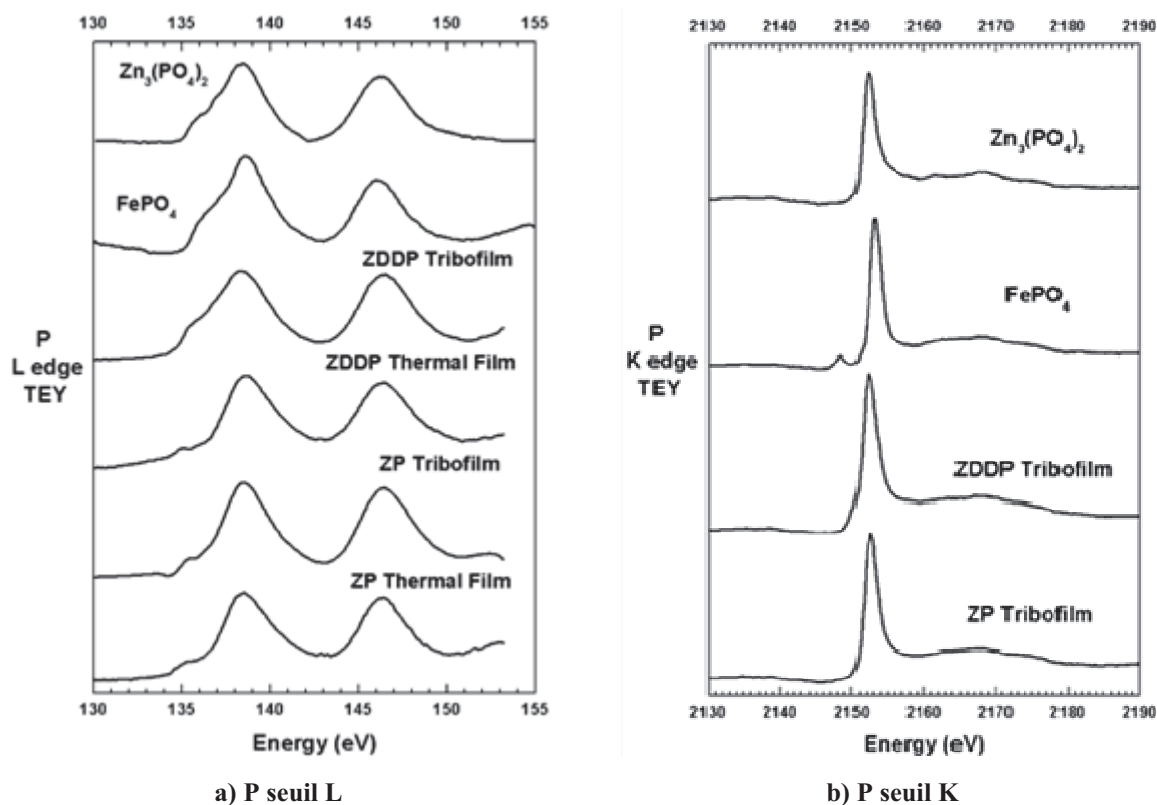


Figure III-14 : Spectres XANES obtenus des seuils L (a) et K (b) du phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des phosphates modèles et différents films (film thermique et tribofilm) formés à partir de ZDDP et de ZP (100°C – 100 mm/s – 0,9 GPa).

La Figure III-15 présente les spectres XANES obtenus au seuil L du phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des phosphates modèles (spectres E et F) et différents films de ZDDP (spectres B, C et D) [6]. Le spectre E est caractéristique des courtes chaînes et le spectre F des longues chaînes. La longueur des chaînes de phosphate est déterminée par une méthode rapide et semi-quantitative [4]. Elle consiste dans un premier temps à mesurer les hauteurs des différents pics d'un spectre donné, ensuite à calculer le rapport entre le premier pic (noté a) et le second pic (noté b). Le rapport $\frac{a}{b}$ le plus proche de celui d'un composé modèle lui sera attribué. La comparaison des spectres de la Figure III-14.a avec les spectres (F) de la Figure III-15 représentatif des longues chaînes de polyphosphate de zinc (métaphosphate) permet de dire qu'en surface des films formés, les phosphates sont plutôt de chaînes courtes c'est-à-dire orthophosphate de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) [7].

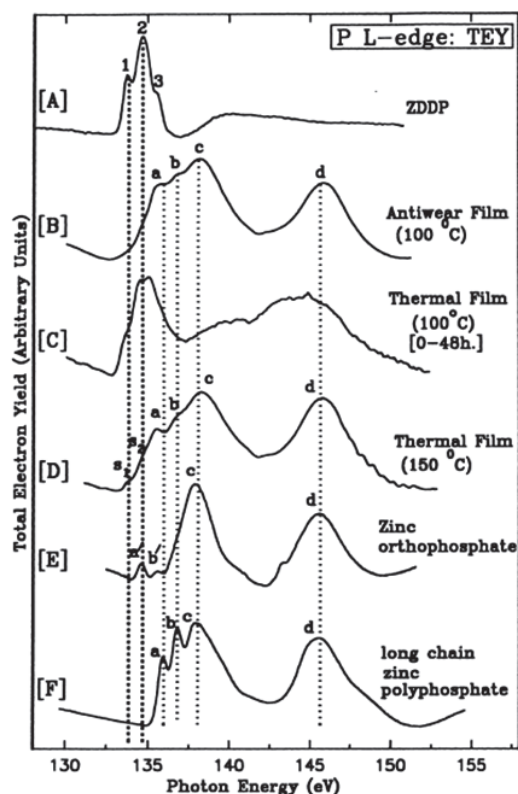


Figure III-15 : Spectres XANES obtenus au seuil L du Phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des phosphates modèles (ZDDP, orthophosphate de zinc et longues chaînes de polyphosphate de zinc) et différents films de ZDDP (film thermique formé à 100 et 150°C - tribofilm formé à 100°C). [6]

Les seuils L et K du soufre ont été étudiés pour caractériser le tribofilm de ZDDP. Les analyses XPS ont permis de voir que le soufre dans le tribofilm de ZDDP est sous forme de sulfure métallique. Les analyses XANES vont permettre d'identifier le type d'oxyde. La Figure III-16 présente les spectres XANES en mode TEY du soufre aux seuils L (Figure III-16.a) et K (Figure III-16.b) des composés modèles (ZnS , FeS_2 , FeS , ZnSO_4 , FeSO_4 et $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$) et des films formés (film thermique et tribofilm) avec le ZDDP.

Ces spectres montrent clairement que le soufre en surface (TEY) dans le tribofilm de ZDDP est majoritairement sous forme de sulfure de zinc (ZnS) [8]. La présence de sulfate en surface du film thermique (Figure III-16.a) est également notée.

Le spectre présentant le composé modèle ZnS sur la Figure III-16.b permet d'observer des oscillations à partir de 2482 eV (région EXAFS (Extended X-ray Absorption Near Edge Structure)) caractéristiques de la cristallinité du ZnS [7]. L'absence d'oscillations sur le spectre du tribofilm de ZDDP montre que le ZnS a une structure amorphe dans notre cas.

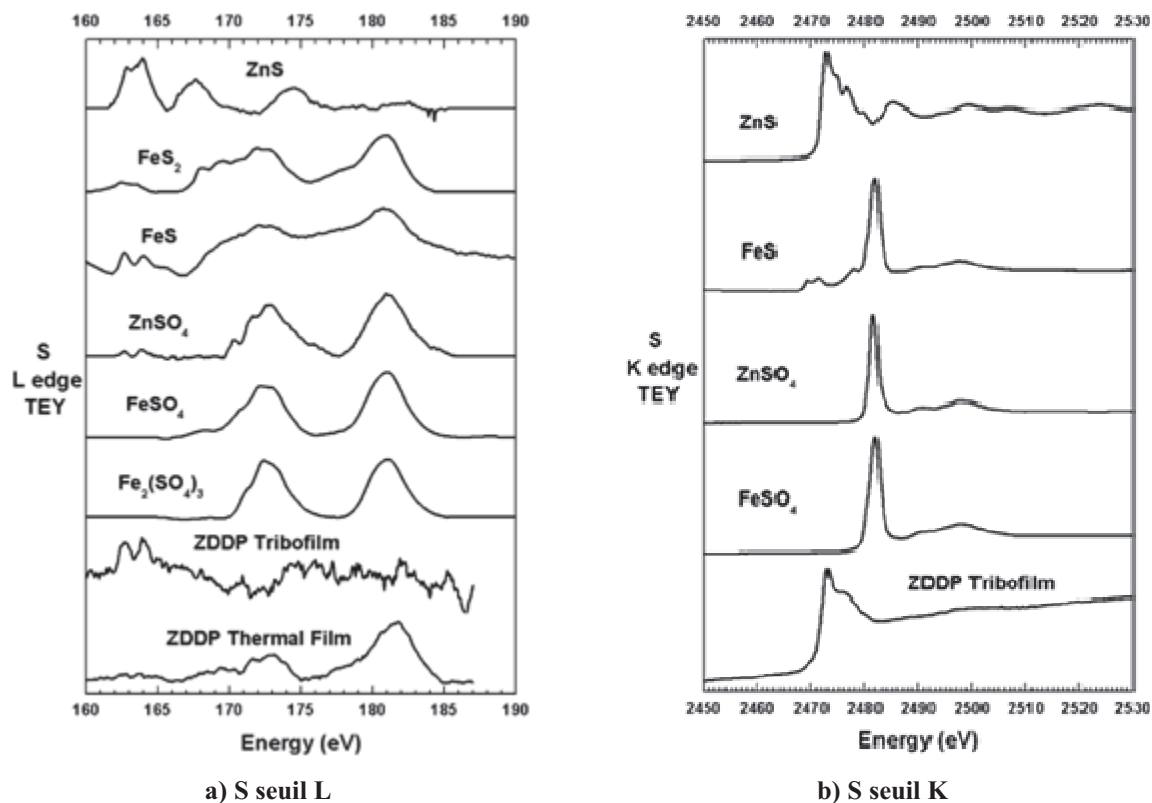


Figure III-16 : Spectres XANES obtenus aux seuils L (a) et K (b) du Soufre en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et tribofilms formés à partir de ZDDP (100°C – 100 mm/s – 0,9 GPa).

A partir du seuil L du zinc, représenté sur la Figure III-17, il ressort que le peu de zinc qu'il y a dans le tribofilm de ZDDP est sous forme de ZnS. Et le tribofilm de ZP est uniquement sous forme de Zn(PO₄)₃.

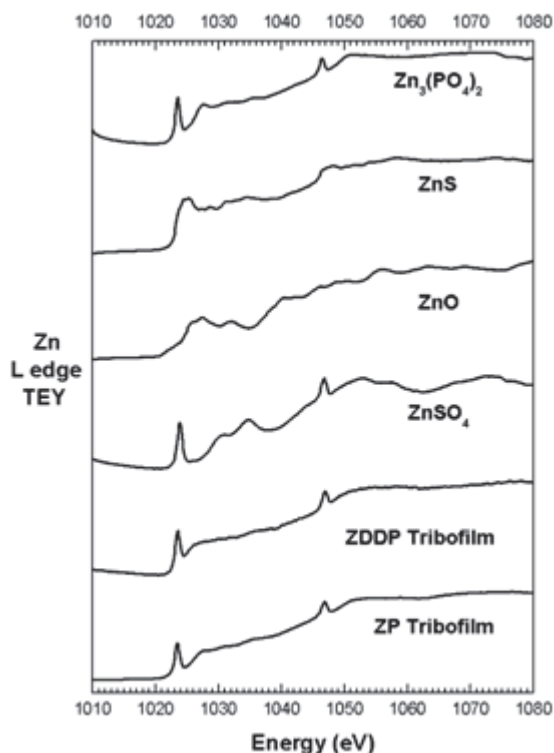


Figure III-17 : Spectres XANES du seuil L du Zinc en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et différents tribofilms formés à partir de ZDDP et de ZP (100°C – 100 mm/s – 0,9GPa).

Des coupes transversales des deux tribofilms formés à 100°C ont été également effectuées dans le but de les visualiser et de voir la répartition des éléments dans ceux-ci.

III.1.2.4. Etude des tribofilms de ZDDP et de ZP par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Afin de connaître l'organisation des tribofilms de ZDDP et ZP à 100°C et 100 mm/s, des lames FIB ont été réalisées pour des observations en MET. Les coupes transversales des tribofilms de ZDDP et ZP ont permis de visualiser et d'identifier la nature et la structure des films obtenus.

Tribofilm ZDDP

La Figure III-18 représente les images MET de la coupe transversale du tribofilm de ZDDP. Cette lame FIB permet de distinguer le substrat en acier recouvert de la couche de platine (Pt) protégeant le tribofilm (Figure III-18.a). L'épaisseur du tribofilm de ZDDP est de l'ordre de 60 nm. D'une manière générale, le tribofilm de ZDDP est constitué de deux zones (Figure III-18.b). Une zone grise proche de l'acier et une zone plus claire dans laquelle se

trouvent des particules de couleur sombre. La présence de trou dans l'acier est comblée par le tribofilm (Figure III-18.c).

L'analyse dispersive en énergie (EDX) des différentes zones localisées sur le tribofilm de ZDDP est représentée sur la Figure III-19. L'analyse EDX du tribofilm global montre la présence de phosphore, de soufre, d'oxygène, de fer et de zinc (Figure III-19.a). Il est important de noter que la présence de cuivre, platine et de carbone est attribuée respectivement au support de la lame, à la couche protectrice (nécessaire au FIB) et à la contamination sous le faisceau. Différentes zones ont été répertoriées dans un premier temps et ensuite analysées par EDX avec une taille de sonde de 1 nm pour comprendre la répartition des éléments détectés dans le tribofilm de ZDDP.

La **zone numéro 1** correspond à la zone grise du tribofilm proche du substrat en acier. Elle est constituée majoritairement de fer, de zinc, de soufre et de phosphore (Figure III-19.b).

L'analyse de la zone claire (**numéro 2**) montre qu'elle est constituée majoritairement de phosphore, de soufre, de fer et de zinc (Figure III-19.c).

La **zone numéro 3** correspond au tribofilm contenu dans le trou. Elle est constituée principalement de phosphore, de soufre, de zinc et de fer. La présence de chrome vient du substrat en acier (Figure III-19.d).

La **zone numéro 4** correspond aux particules sombres présentes dans le tribofilm. Elle est constituée majoritairement de phosphore, de soufre, de zinc et de fer (Figure III-19.e). Les éléments détectés dans le tribofilm sont repartis d'une manière aléatoire et les différentes zones considérées ont pratiquement la même composition avec des rapports %at Fe / %at Zn différents (cf. Tableau III-8). Ces résultats sont conformes à ceux obtenus en AES, XPS et XANES.

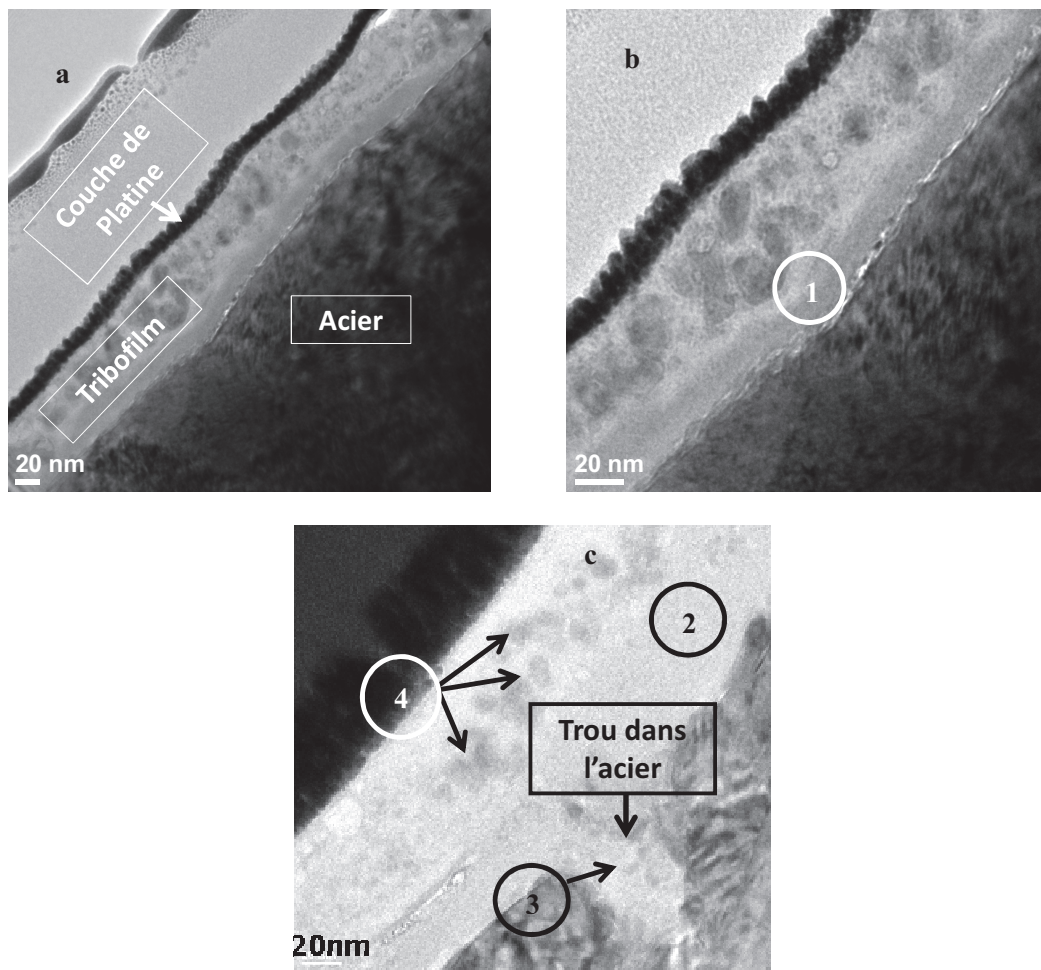


Figure III-18 : Observations TEM de la coupe transversale FIB du tribofilme de ZDDP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

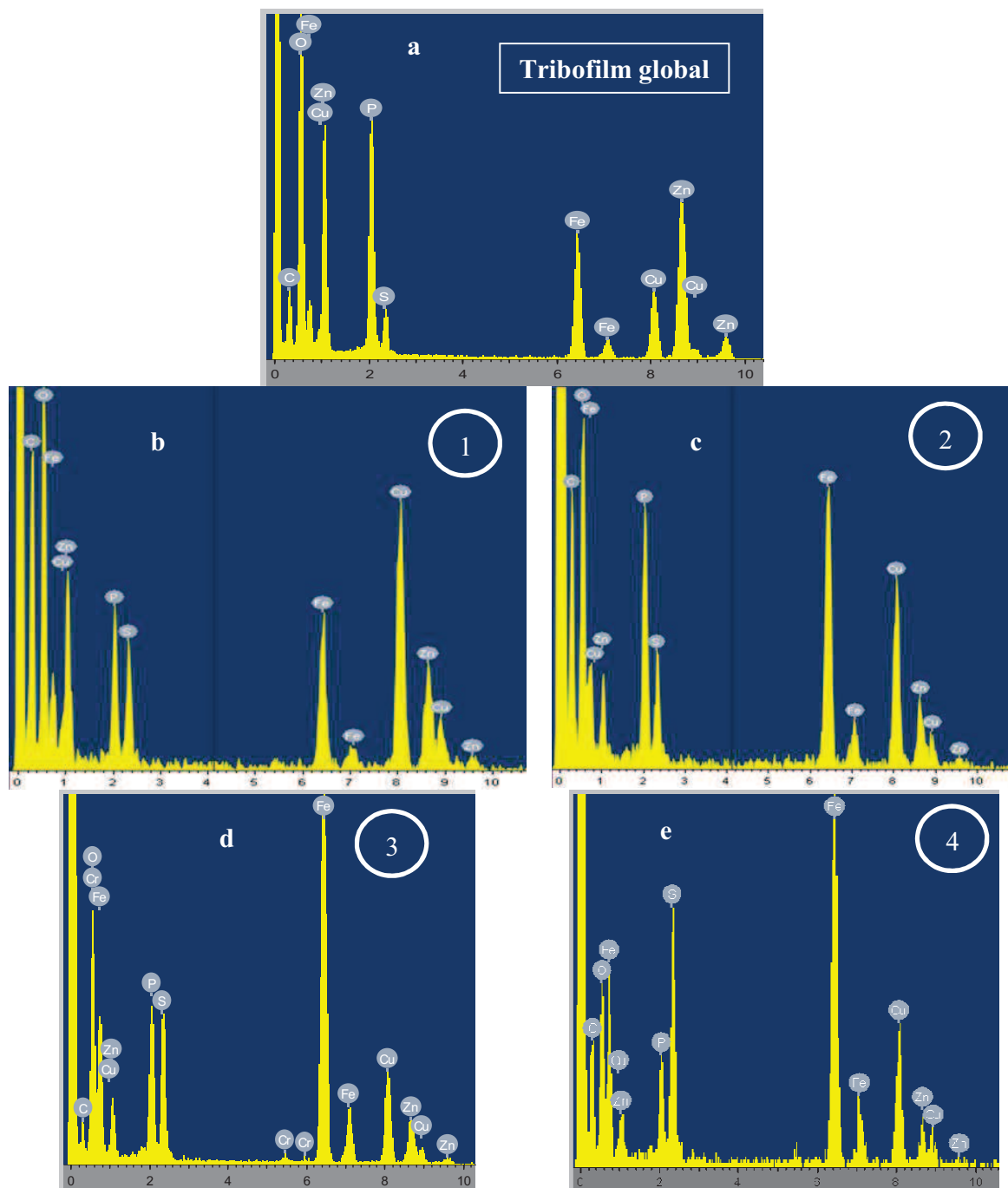


Figure III-19 : Spectres EDX des différentes zones sélectionnées sur la coupe transversale FIB du tribofilm de ZDDP obtenu à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

	Rapport %at Fe / %at Zn
Tribofilm global	0,8
Zone numéro 1	1,5
Zone numéro 2	3,7
Zone numéro 3	6,9
Zone numéro 4	7.8

Tableau III-8: Rapport %at Fe / %at Zn pour le tribofilm de ZDDP.

La Figure III-20 représente la zone de l'échantillon observée en MET conventionnelle ainsi que les images EELS associées, pour les éléments zinc, oxygène, phosphore, soufre et fer. L'image MET montre le substrat en acier (partie inférieure) et une partie du tribofilm de ZDDP (partie supérieure). Cette partie du tribofilm présente des trous causés par le faisceau. L'image du fer montre que cet élément se trouve majoritairement dans l'acier. Les cartographies de l'oxygène, du phosphore, du zinc et du soufre montrent que ces éléments sont repartis de manière homogène dans le tribofilm, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en EDX.

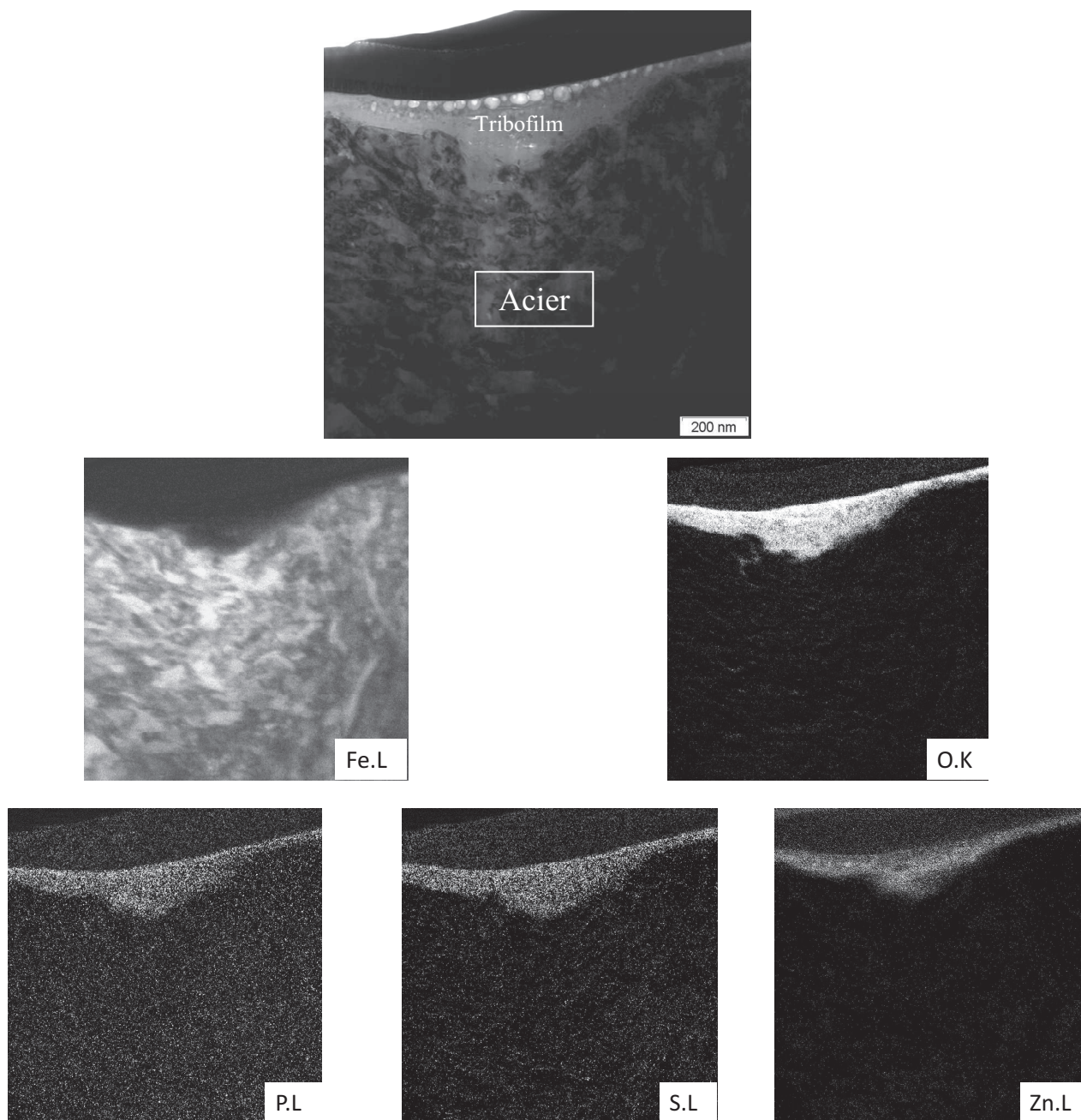


Figure III-20 : Images EELS d'une coupe transversale du tribofilme de ZDDP (lame FIB) pour les éléments cartographiés Fe, O, P, S et Zn.

Nous avons également effectué de la haute résolution sur la lame FIB de ZDDP. La Figure III-21 présente une image de haute résolution d'une zone du tribofilme. Quelques particules cristallines sont distinguées dans un amas de film amorphe. Une étude cristallographique (Annexe III) de la zone sélectionnée sur la Figure III-21 a été effectuée pour identifier la structure des particules cristallines. La distance inter-réticulaire mesurée est de l'ordre de 0,336 nm. Elle a permis de constater que la particule cristalline sélectionnée est

hexagonale et selon les fiches JCPDS correspondrait au sulfure de zinc (ZnS, n° 36-1450) avec les paramètres de mailles suivants : $a = 0,387$ nm et $c = 0,626$ nm. Alors que précédemment, les analyses XANES du tribofilme de ZDDP ont montrées que le ZnS est plutôt amorphe au final. Dans le tribofilme de ZDDP, le ZnS serait majoritairement sous forme amorphe avec quelques particules cristallines.

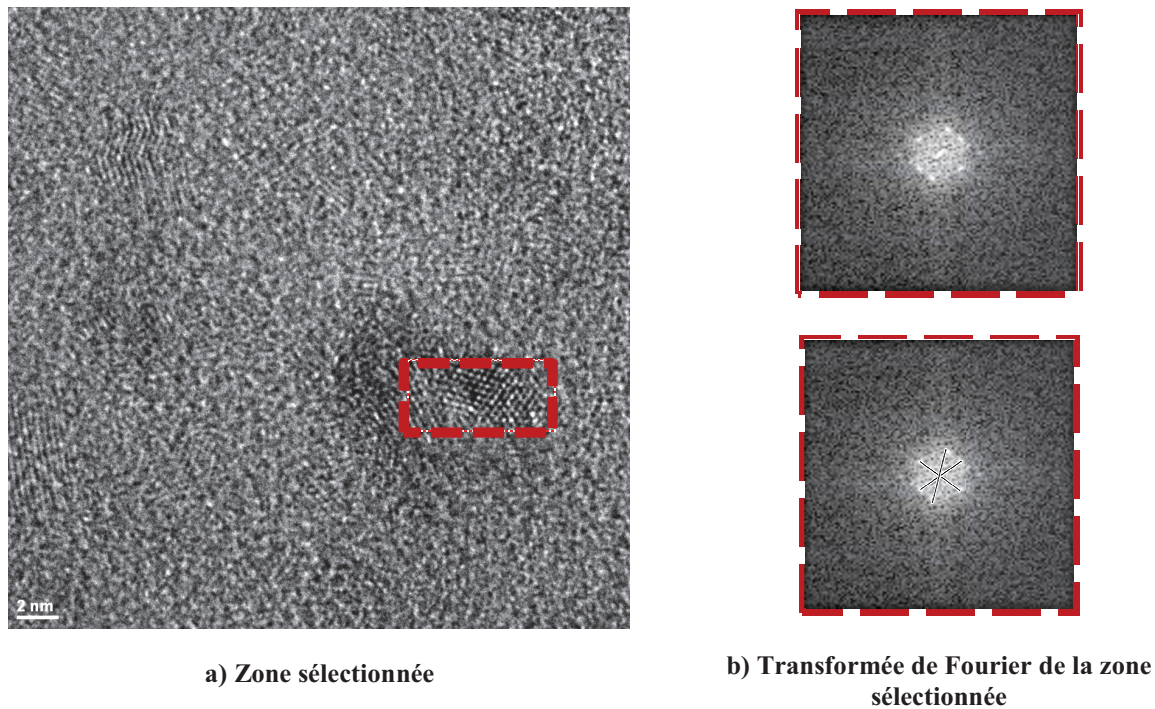


Figure III-21 : Image haute résolution d'une zone sélectionnée du tribofilme de ZDDP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

Tribofilme ZP

La Figure III-22 représente les images MET de la coupe transversale du tribofilme de ZP. De même, cette lame FIB permet de distinguer le substrat en acier du tribofilme (Figure III-22.a). Le tribofilme de ZP est constitué de trois zones : une zone sombre près du substrat en acier, une deuxième zone sombre entre la précédente et la zone à l'extrême surface. Dans la zone à l'extrême surface, le tribofilme de ZP comporte des zones blanches qui correspondent à des trous et des particules noires.

Les analyses EDX avec une taille de sonde de 1 nm sur le tribofilme ZP sont représentées sur la Figure III-23. Celle correspondant au tribofilme global (Figure III-23.a) permet de constater

qu'il est constitué de phosphore, d'oxygène, de fer et de zinc. La présence de cuivre et de carbone s'explique comme précédemment.

La **première zone** correspondant à l'extrême surface est constituée majoritairement de phosphore, de fer, d'oxygène et de zinc (Figure III-23.b).

La **deuxième zone** qui est le tribofilme proche du substrat en acier est constituée de fer, de phosphore d'oxygène et de chrome (Figure III-23.c).

La **troisième zone** correspondant à l'interface entre la zone précédente et la première montre que le tribofilme de ZP est constitué de phosphore, de fer, d'oxygène et de zinc (Figure III-23.d). L'analyse EDX des particules contenues (**zone numéro 4**) dans le tribofilme de ZP montre qu'elles sont constituées de fer, de phosphore, d'oxygène (Figure III-23.e).

Comme pour le ZDDP, les zones du tribofilme de ZP ont des compositions proches avec des rapports Fe/Zn différents. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus en Auger et en XPS.

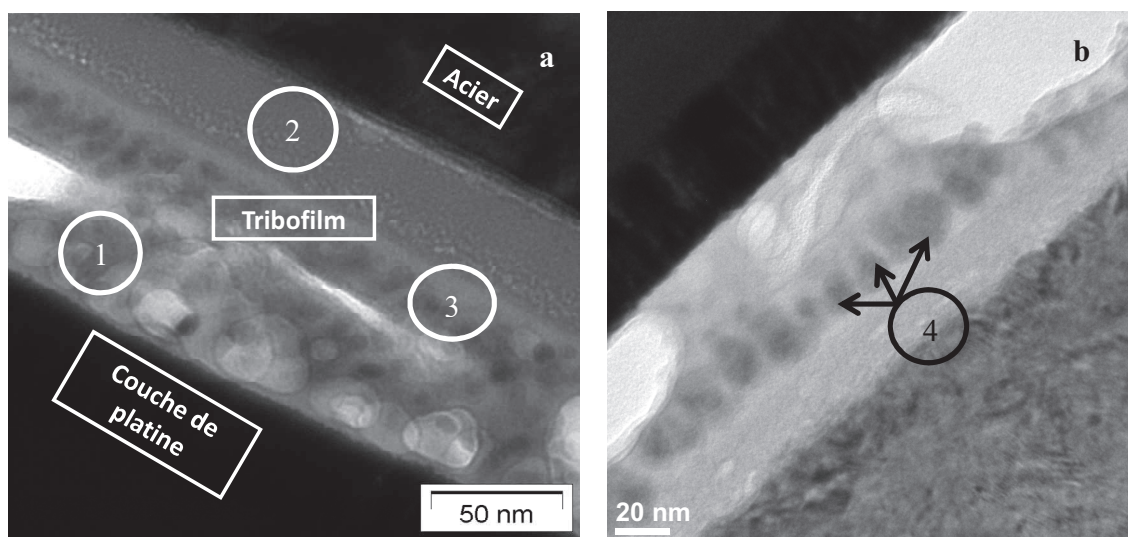


Figure III-22 : Observations TEM de la coupe transversale FIB du tribofilme de ZP obtenu à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

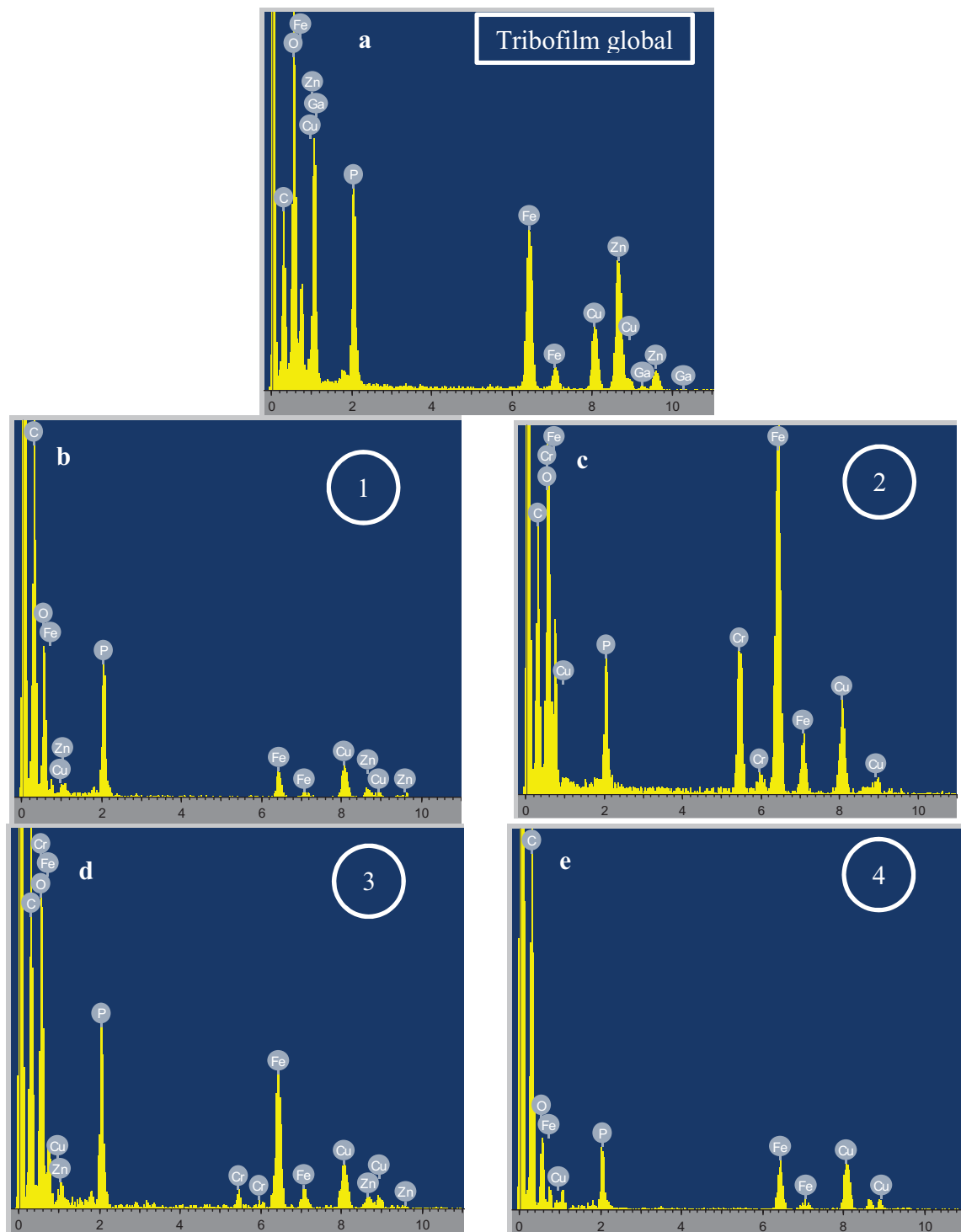
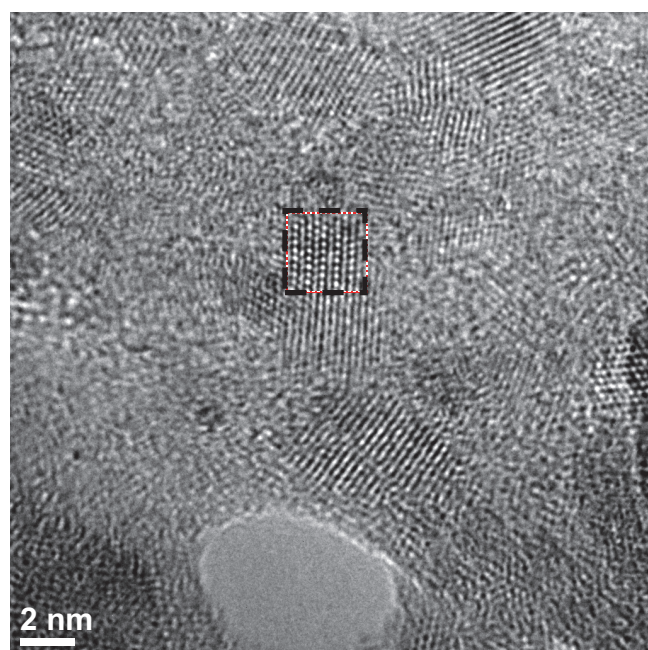


Figure III-23 : Spectres EDX de la coupe transversale FIB du tribofilme de ZP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

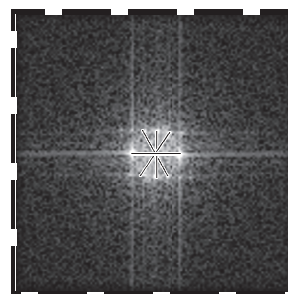
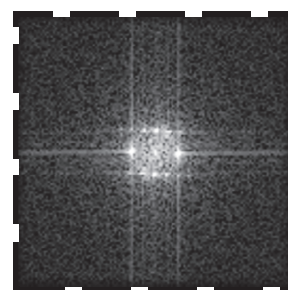
	Rapport %at Fe / %at Zn
Tribofilm globale	1,26
Zone numéro 1	3
Zone numéro 2	∞
Zone numéro 3	3,3
Zone numéro 4	∞

Tableau III-9 : Rapport %at Fe / %at Zn pour le tribofilm de ZP.

Des images en haute résolution ont également été réalisées sur la lame FIB de ZP. La Figure III-24 représente l'une d'elle. Le tribofilm est constitué de particules cristallines et d'un amas de film amorphe [8, 9]. L'étude cristallographique de ces particules dans le tribofilm de ZP est limitée à cause de leur forte densité dans le tribofilm. La superposition des grains cristallins dans l'épaisseur de la lame est une source d'incertitude considérable dans l'analyse des transformées de Fourier. De plus, les réseaux cristallins exploitables sont souvent perturbés par de nombreux défauts. Malgré la difficulté à analyser les diffractogrammes, nous avons pu déterminer la structure de certaines particules cristallines exploitables. Elles ont en générale une structure hexagonale avec des distances interréticulaires de 0,279 et 0,283 nm. D'après les fiches JCPDS, l'oxyde de fer hématite (Fe_2O_3 - 33-0664) a une structure hexagonale et pourrait être un candidat potentiel.



a) Zone sélectionnée



b) Transformée de Fourier de la zone sélectionnée

Figure III-24 : Image haute résolution d'une zone sélectionnée du tribofilm de ZP obtenue à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous une pression maximale de Hertz de 0,9 GPa.

III.1.2.5. Synthèse des résultats à 100°C

Dans cette partie, nous avons présenté les différents résultats obtenus avec les lubrifiants ZDDP et ZP à 100°C et 100 mm/s. Il en ressort que les deux additifs ont un comportement anti-usure à cette température. Ce fait se traduit par une nette diminution des diamètres des traces d'usure sur la bille. A cette température et cette vitesse de glissement, le ZDDP a un meilleur comportement anti-usure que le ZP qui lui est meilleur que l'huile de base seule.

Les analyses AES, XPS, XANES et EDX ont permis de comprendre comment sont repartis les éléments détectés dans les tribofilms de ZDDP et ZP. Cette étude de caractérisation physico-chimique a permis de constater que les deux tribofilms sont constitués principalement d'orthophosphate mixte de fer et de zinc et des sulfures métallique (ZnS) dans le cas du ZDDP. En surface et en profondeur, les phosphates sont majoritairement des chaînes courtes (orthophosphates). Les analyses EDX ont également permis d'identifier la présence de particules d'oxydes de fer dans le tribofilm de ZP.

III. 2. Discussion

Les analyses de surface Auger couplées à des essais de frottement pour une vitesse de 25 mm/s et une température de 25°C ont permis de mettre en évidence la présence d'un tribofilm avec les deux additifs. A 25°C et 25 mm/s pour 360 m de glissement, les résultats des essais tribologiques prouvent que la molécule de ZP présente un meilleur comportement anti-usure que la molécule de ZDDP. En plus d'être exempte de soufre, la molécule de ZP est très proche de l'orthophosphate de zinc. La phase de dégradation thermique nécessaire à l'activation de la molécule de ZDDP n'est donc pas justifiée pour le ZP. L'introduction directe du phosphate de zinc dans le contact facilite la formation du tribofilm à 25°C limitant l'usure au cours de la période d'induction. Dans le cas du ZDDP, le tribofilm est formé de phosphate mixte de zinc et de fer, de sulfures métalliques. Une quantité non négligeable d'oxyde de fer est détectée par endroit avec l'AES. Ceci pourrait indiquer une réaction tribochimique partielle à cette température et par conséquent une action anti-usure incomplète ou ceci pourrait venir de l'hétérogénéité du tribofilm sur le plan.

Les essais de frottement couplés aux analyses AES, XPS, XANES et MET-EDX des surfaces ont montré la présence d'un film protecteur sur les traces d'usure des plans en présence de ZDDP et de ZP à 100°C et 100 mm/s. Concernant le ZDDP, le tribofilm est majoritairement composé de phosphate mixte de fer et de zinc et de sulfures de zinc (ZnS), ce

qui est conforme à la littérature. Pour le ZP la composition du tribofilm est proche de celle obtenue avec le ZDDP (excepté le ZnS).

Des essais complémentaires ont été effectués sur le tribomètre 4 billes (Annexe IV) pour évaluer les propriétés extrême-pression des lubrifiants HB, ZDDP et ZP. Cette évaluation s'est effectuée par la mesure des diamètres des traces d'usure sur les billes résultant du frottement d'une bille sous la charge moyenne et constante (400 N) sur trois billes fixes pendant une durée donnée (1 heure). La Figure III-25 présente les résultats obtenus avec les trois lubrifiants. En comparaison avec l'huile de base, les deux lubrifiants présentent deux comportements différents sous conditions d'extrême pression. Les propriétés extrême-pression du ZDDP sont vérifiées. Par contre le ZP présente de mauvaises propriétés extrême-pression identique à celles de l'huile de base. L'absence de soufre dans la molécule de ZP pourrait justifier cette perte du caractère extrême-pression.

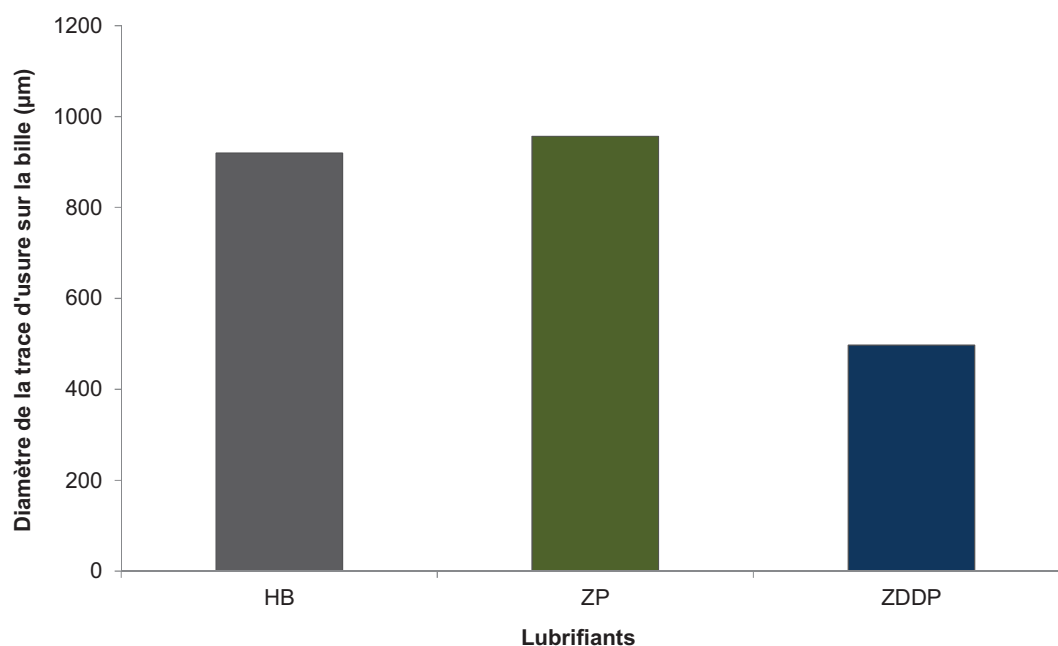


Figure III-25 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille des lubrifiants HB, ZDDP et ZP après un test de frottement sur tribomètre 4 billes en condition d'extrême-pression.

Différents mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer le mécanisme d'action anti-usure du ZDDP. La protection anti-usure est assurée soit par un processus réactionnel tribochimique (modèle de dureté chimique (théorie HSAB)) [9, 10] et/ou soit grâce aux modifications du tribofilm sous sollicitation (pression et cisaillement) [11, 12]. Dans le cas des réactions chimiques, il a été proposé que la molécule de ZDDP et ses produits

de dégradations réagissent sous condition de lubrification limite avec l'oxyde de fer natif de l'acier pour former ce mélange de phosphate de zinc et de fer. Grâce à ces réactions tribochimiques, le tribofilm adhère à la surface métallique. En plus, toute particule d'usure d'oxyde de fer qui se trouverait emprisonnée dans le contact perdrait son caractère abrasif car « digérée » par le tribofilm de phosphate. Dans les conditions de lubrification plus sévère (extrême pression), le tribofilm ne pourrait pas rester stable dans le contact et d'autres réactions tribochimiques se produisent entre le fer métallique et le soufre. Les sulfures métalliques sont alors générés dans le contact. Cette dernière réaction explique l'aptitude de la molécule de ZDDP à fonctionner en conditions d'extrême pression.

Concernant le second mécanisme, la capacité anti-usure d'un tel matériau serait liée aux modifications (phosphate de zinc) du matériau sous sollicitation mécanique. Un changement du nombre de coordination des atomes de zinc est observé sous pression hydrostatique et pourrait ainsi contribuer à la modification des propriétés mécaniques du tribofilm sous sollicitations. Cette hypothèse ne peut être vérifiée dans notre cas car nous ne faisons pas d'analyse *in situ*.

Compte tenu des conditions expérimentales et du fait que les tribofilms générés avec les deux additifs sont à base de phosphate, les mêmes mécanismes anti-usure peuvent être proposés pour les deux molécules. La réaction tribochimique des polyphosphates avec l'oxyde de fer natif pourrait expliquer l'adhésion des tribofilms sur le substrat et la perte du caractère abrasif des particules d'usure. Cependant, nos résultats ne permettent pas de conclure sur un éventuel changement de structure du matériau interfacial durant le frottement.

Compte tenu des résultats obtenus, une solution à court terme de substitution de l'additif anti-usure ZDDP serait de travailler la formulation des huiles. En effectuant un mélange de ZP + ZDDP pour une même teneur en phosphore et moins de soufre, le mélange serait plus efficace contre l'usure et ceci sur une grande plage de température (25°C-100°C).

III. 3. Références bibliographiques

- [1] Guibert, M., et al. *Design and Manufacturing of Reciprocating Linear Tribometer*. in *Journée Francophones de Tribologie: Tribologie et Couplages Multi-physique*. 2006. Lille.
- [2] Hamrock B. J., D.D., *Isothermal Elastohydrodynamic lubrication of point contacts Part 1: theoretical formulation*. ASME J. of Lubr. Tech, 1976. **98**(2): p. 223-229.
- [3] John Walton, P.W., Neal Fairley, Alan Carrick, *Peak Fitting with CasaXPS*. 2010, Acolyte Science, Kinderton Close, High Legh, Knutsford, Cheshire, WA16 6LZ U.K.
- [4] Minfray, C., et al., *A multi-technique approach of tribofilm characterisation*. Thin Solid Films, 2004. **447-448**: p. 272-277.
- [5] Spikes, H., *The History and Mechanisms of ZDDP*. Tribology Letters, 2004. **17**(3): p. 469-489.
- [6] Fuller, M.L.S., et al., *Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy*. Tribology International, 1998. **31**(10): p. 627-644.
- [7] Minfray, C., *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*, in *Génie des Matériaux*. 2004, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [8] De Barros, M.I., et al., *Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses*. Wear, 2003. **254**(9): p. 863-870.
- [9] Minfray, C., et al., *Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes*. Tribology Letters, 2006. **21**(1): p. 65-76.
- [10] Martin, J.M., *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*. Tribology Letters, 1999. **6**: p. 1-8.
- [11] Mosey, N.J., et al., *Interpretation of experiments on ZDDP anti-wear films through pressure-induced cross-linking*. Tribology Letters, 2006. **24**(2): p. 105-114.
- [12] Gauvin, M., *Approche analytique in situ du mécanisme anti-usure des phosphates de zinc*, in *Génie des matériaux*. 2008, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon: Lyon.

Partie IV. Etude du comportement tribologique du ZP formulé avec un modificateur de frottement

Sommaire

IV.1. Comportement tribologique du lubrifiant contenant du ZP et de l'oléate d'urée	96
IV.1.1 Frottement et usure du lubrifiant	96
IV.1.2 Analyses XPS du tribofilm obtenu à partir des lubrifiants contenant de l'oléate d'urée et du phosphate de zinc.....	97
IV.1.3 Etude de la lame FIB du tribofilm d'oléate d'urée et de ZP	102
IV.1.4 Synthèse	108
IV.2. Modification du substrat métallique par différents oxydes de fer	109
IV.2.1 Les différents oxydes de fer formés	109
IV.2.2 Résultats obtenus.....	110
IV.2.3 Synthèse	120
IV.3. Discussion	120
IV.4. Références Bibliographiques.....	123

Les résultats précédents laissent suggérer que le ZP pourrait être un additif anti-usure pouvant partiellement remplacer le ZDDP, dans cette partie, nous nous intéresserons à son comportement dans un lubrifiant contenant un modificateur de frottement. A cet effet, nous avons couplé des essais de frottement à des analyses de surface *post mortem*.

IV.1. Comportement tribologique du lubrifiant contenant du ZP et de l'oléate d'urée

IV.1.1 Frottement et usure du lubrifiant

Des lubrifiants à base d'oléate d'urée et de ZP ont été formulés par la société JX Nippon oil & Energy Corporation. Pour une compréhension des comportements tribologiques de ces lubrifiants, des tests de frottement en configuration bille/plan ont été réalisés en condition de lubrification limite. Ces conditions d'essais sont résumées dans le Tableau IV-1. Les résultats obtenus en frottement et en usure sont représentés sur les figures 1 et 2.

Charge	50 N → Pression de Hertz = 0,9 GPa		
Température	100°C		
Fréquence	7 Hz	} Vitesse de glissement	= 100 mm/s
Débattement	7 mm		

Tableau IV-1 : Conditions d'essais pour l'obtention des tribofilms à base de ZP et d'oléate d'urée.

La Figure IV-1 représente le coefficient de frottement des lubrifiants suivants : huile de base (HB), un mélange d'HB et d'oléate d'urée (OU), un mélange d'HB et ZP (ZP) et un mélange d'HB, ZP et OU (ZP + OU). En considérant les trois lubrifiants HB, OU et ZP, le coefficient de frottement le plus bas à 100°C est obtenu avec le lubrifiant OU. L'oléate d'urée joue le rôle de réducteur de frottement.

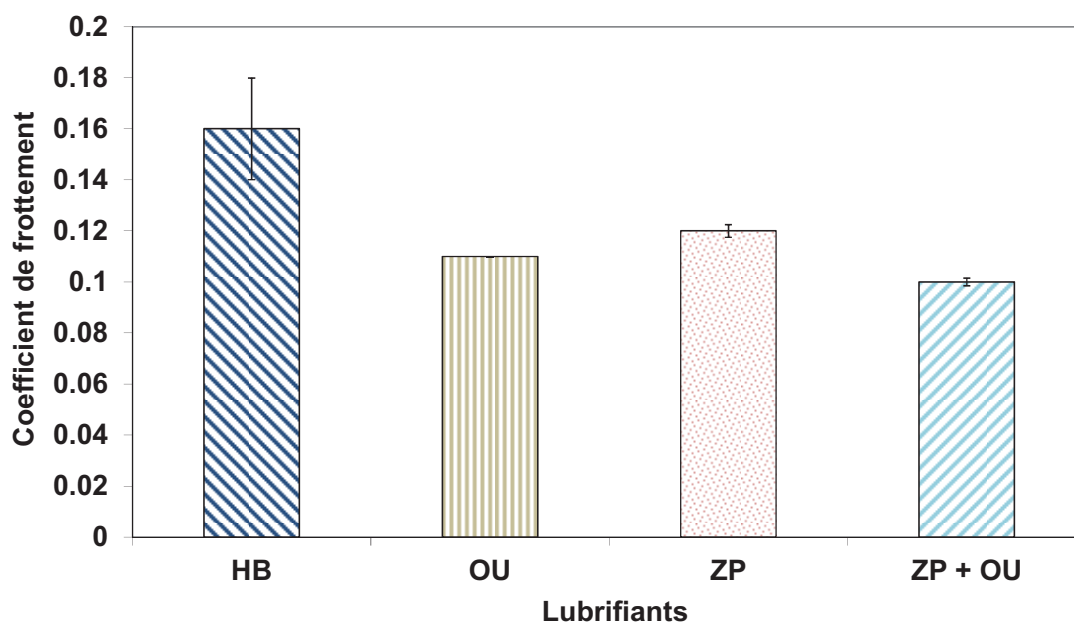


Figure IV-1 : Coefficient de frottement des lubrifiants HB, HB + OU, HB + ZP et HB + ZP + OU à 100°C et 100 mm/s et 0,9 GPa de pression de Hertz.

La Figure IV-2 montre les diamètres des traces d'usure obtenues sur la bille avec les différents lubrifiants testés. En comparant les trois lubrifiants HB, OU et ZP, on remarque que la protection anti-usure est plus marquée avec le lubrifiant ZP.

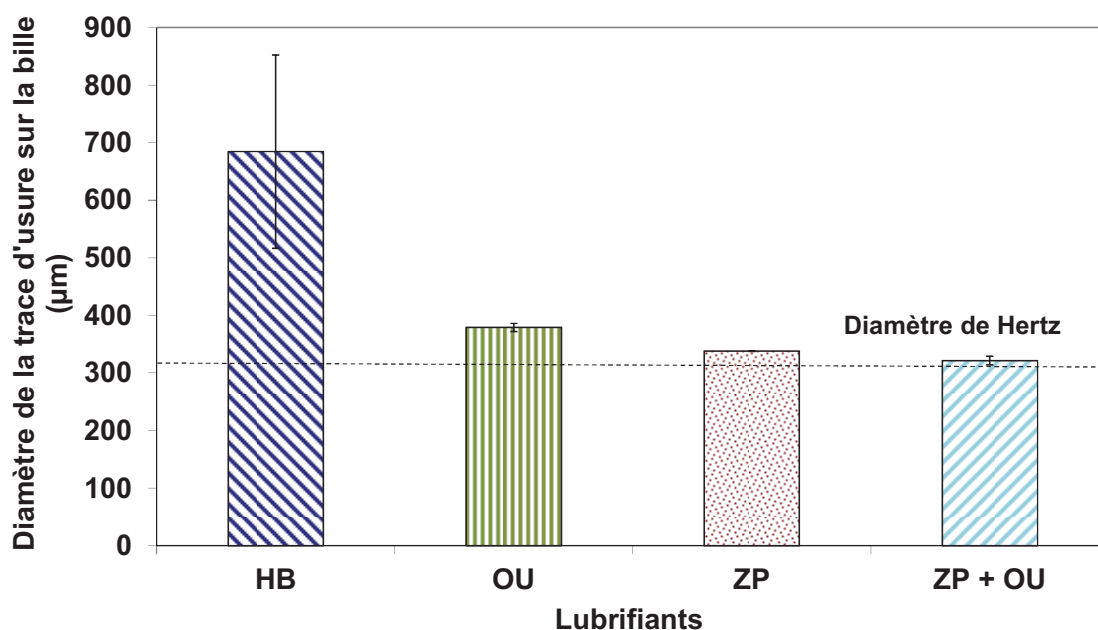


Figure IV-2 : Diamètre des traces d'usure de la bille des lubrifiants HB, HB + OU, HB + ZP et HB + ZP + OU à 100°C et 100 mm/s et 0,9 GPa de pression de Hertz.

D'une manière générale, on obtient une diminution du coefficient de frottement avec l'oléate d'urée et une réduction de l'usure avec le ZP. Une synergie de comportement s'opère pour le mélange d'oléate d'urée et de ZP (cf. Figure IV-1 et Figure IV-2) puisque c'est avec ce mélange que le coefficient de frottement le plus faible est atteint et que l'usure est également la plus faible. Des analyses de surface XPS des films formés avec le lubrifiant ZP + OU ont été effectuées pour comprendre le rôle de l'oléate d'urée dans la formation du tribofilm.

IV.1.2 Analyses XPS du tribofilm obtenu à partir des lubrifiants contenant de l'oléate d'urée et du phosphate de zinc

Des analyses de surface XPS ont été effectuées sur les tribofilms obtenus avec les lubrifiants suivants : OU et ZP + OU. Pour des raisons de taille de spot XPS, les tribofilms ont été formés sur les plans en acier par frottement en configuration cylindre/plan à 100°C, une vitesse de glissement de 100 mm/s et 0,9 GPa de pression de Hertz.

Analyse XPS du tribofilm obtenu à partir d'oléate d'urée (OU)

La Figure IV-3 présente les spectres XPS du tribofilm obtenu à partir d'oléate d'urée. La quantification des différents composés détectés associés à ce tribofilm est listée dans le Tableau IV-2. Le scan général (Figure IV-3.a) nous renseigne sur les principaux éléments détectés dans ce tribofilm : fer, oxygène et azote. Le pic O_{1s} de l'oxygène (Figure IV-3.b) montre trois contributions. La plus importante contribution ($23,5 \text{ at\%}$) est attribuée aux oxydes de fer ($529,8 \pm 0,2 \text{ eV}$). Ensuite, la deuxième ($17 \text{ at\%}$) est attribuée aux hydroxydes de fer ($531,5 \pm 0,2 \text{ eV}$) et enfin la dernière contribution ($533,1 \pm 0,2$) est attribuée aux liaisons carbone oxygène (C-O). Le pic $Fe_{2p_{3/2}}$ du fer (Figure IV-3.c) quant à lui présente deux contributions. L'une est attribuée aux oxydes de fer (Fe (III)) et l'autre aux hydroxydes de fer. Le tribofilm formé à partir de l'oléate d'urée est donc constitué d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pratiquement pas d'azote ($1,1 \text{ \%at}$) dans le tribofilm.

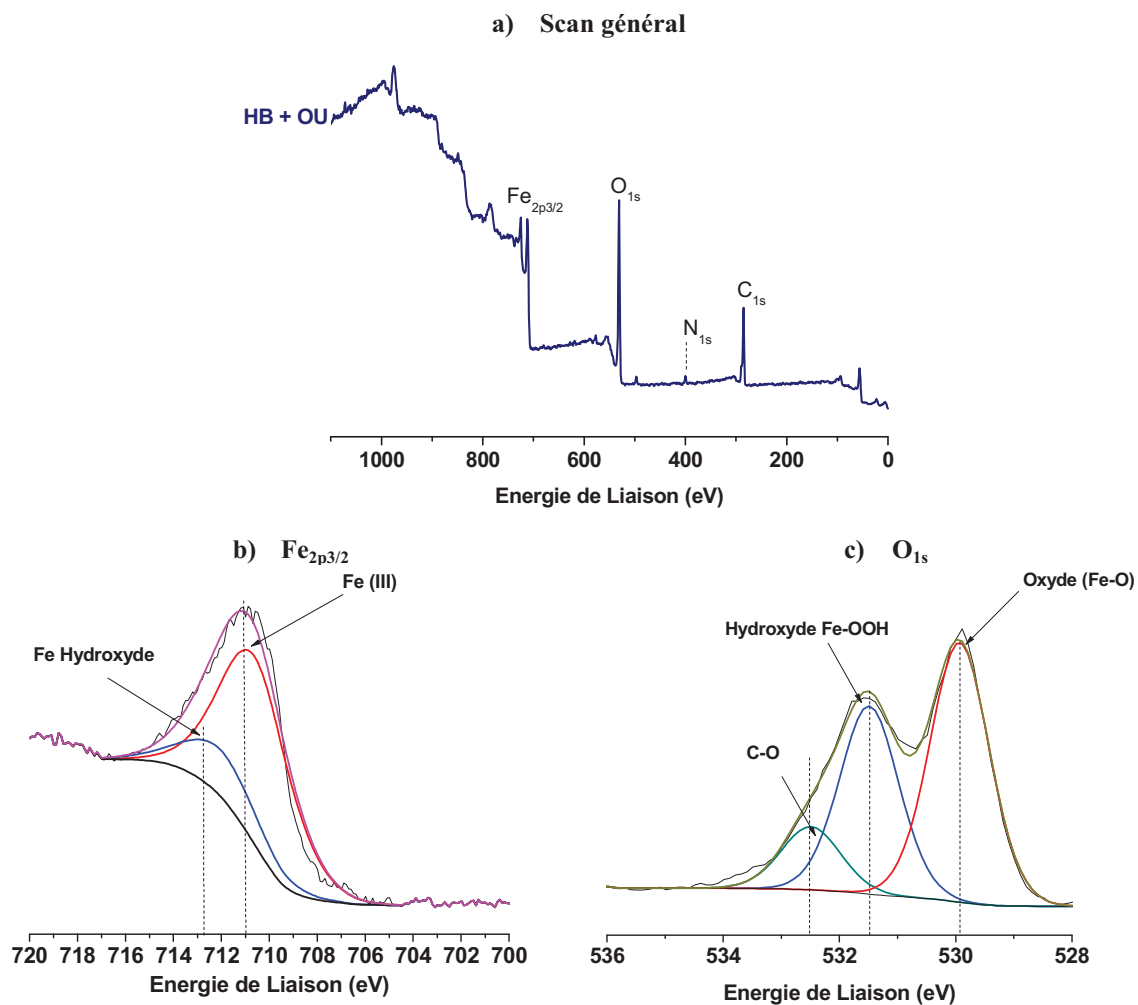


Figure IV-3 : Spectre XPS du SG (a), du fer (b) et de l'oxygène (c) du tribofilme obtenu avec le lubrifiant à base d'oléate d'urée (OU).

Noms	Position (± 0,2 eV)	FWHM	%At Conc OU
C1s (C-H)	284,8	1,3	34
C1s (C-O)	286,6		3
C1s (C=O)	289,1		5
Fe _{2p3/2} (Fe(III))	710,6	3,4	8
Fe _{2p3/2} (Fe(Hydroxyde))	712,0	3,4	2
O1s (Hydroxyde)	531,5	1,4	17
O1s (C-O)	532,5		5,8
O1s (Oxyde)	529,9		23,5
N1s (C-N)	400,0	1,1	1,7

Tableau IV-2 : Quantification XPS obtenue sur le tribofilme à base d'oléate d'urée.

Analyse XPS du tribofilm obtenu à partir d'oléate d'urée et du phosphate de zinc (ZP + OU)

La Figure IV-4 représente les spectres XPS du tribofilm formé à partir de l'oléate d'urée et de phosphate de zinc. Les éléments d'additifs détectés sont : le zinc, le phosphore, l'oxygène et des traces d'azote. Nous notons aussi la présence de fer. Le pic O_{1s} de l'oxygène montrent clairement la présence de phosphates à $531,5 \pm 0,2$ eV (P-O) et à $533,1 \pm 0,2$ (P-O-P), d'oxydes de fer à $529,8 \pm 0,2$ eV ainsi qu'une possibilité d'hydroxyde de fer à $531,5 \pm 0,2$ eV dans le tribofilm. Le pic de fer ($Fe_{2p_{3/2}}$) présente différentes composantes confirmant la présence d'oxyde ($710,6 \pm 0,2$ eV) et d'hydroxyde ($711,9 \pm 0,2$ eV). Le fer (III) à 710,6 eV peut aussi parvenir de phosphate de fer. Le Tableau IV-3 présente la quantification obtenue pour le tribofilm d'oléate d'urée et de ZP. Ce tribofilm est donc constitué d'un mélange d'oxyde de fer et de phosphate de zinc majoritairement.

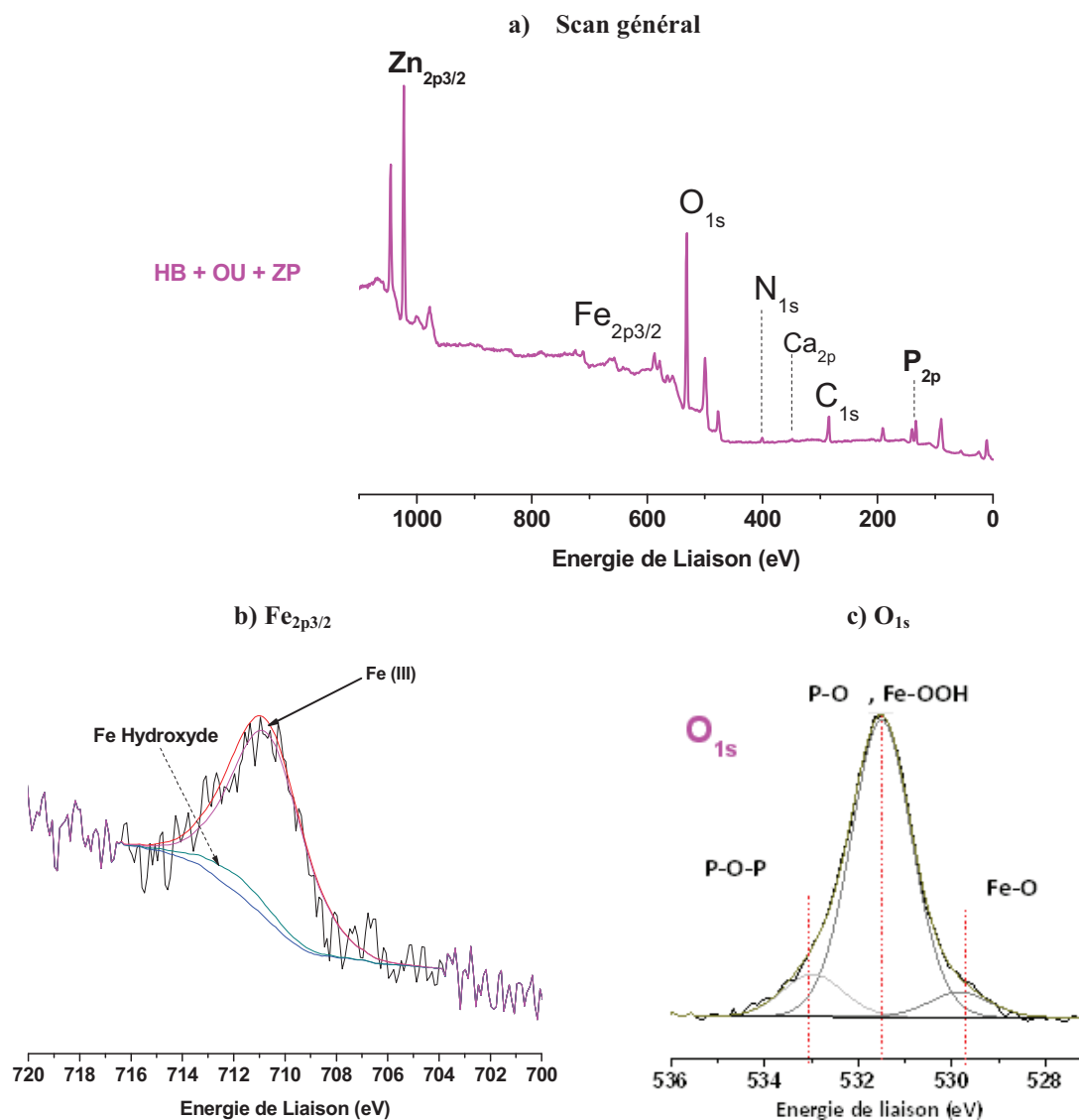


Figure IV-4 : Spectre XPS du tribofilms obtenu avec le lubrifiant à base d'oléate d'urée et de phosphate : a) SG b) fer c) oxygène .

Noms	Positions	FWHM	%At Conc
C1s (C-H)	284,8	1,3	14,5
C1s (C-C)	286,2		2
C1s (C=O)	288,6		1,2
Ca2p3/2	347,5	1,6	0,4
Fe2p3/2 (Fe(III))	710,7	3,4	1,3
Fe2p3/2 (Fe(Hydroxyde))	711,8		0
N1s (C-N)	400,5	1,1	2
O1s (P-O, Fe-OOH)	531,5	1,4	39,4
O1s (P-O-P)	533,0		5,7
O1s (Fe-O)	529,8		3,4
P2p3/2 (Phosphate)	133,4	1,7	10,8
Zn2p3/2 (Phosphate de zinc)	1022,5	1,6	19,3

Tableau IV-3 : Quantification XPS obtenue sur le tribofilms à base d'oléate d'urée et de ZP.

IV.1.3 Etude de la lame FIB du tribofilms d'oléate d'urée et de ZP

Une coupe transversale du tribofilms à base d'oléate d'urée et de ZP a été réalisée dans le but de visualiser et d'identifier la nature et la structure des éléments constitutifs de ce tribofilms. La Figure IV-5 présente des images de microscopie électronique à transmission (TEM) du tribofilms obtenu. Elle permet de distinguer le substrat en acier du tribofilms et de la couche protectrice de platine (Pt) déposée sur le tribofilms. Le test de frottement acier/acier en configuration cylindre/plan réalisé à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa a permis d'obtenir un film d'environ 70 nm d'épaisseur. Ce tribofilms est constitué d'une petite zone claire proche du substrat en acier et d'une zone contenant des particules de couleur noire et de bulles. La présence de trous dans le tribofilms est également observée.

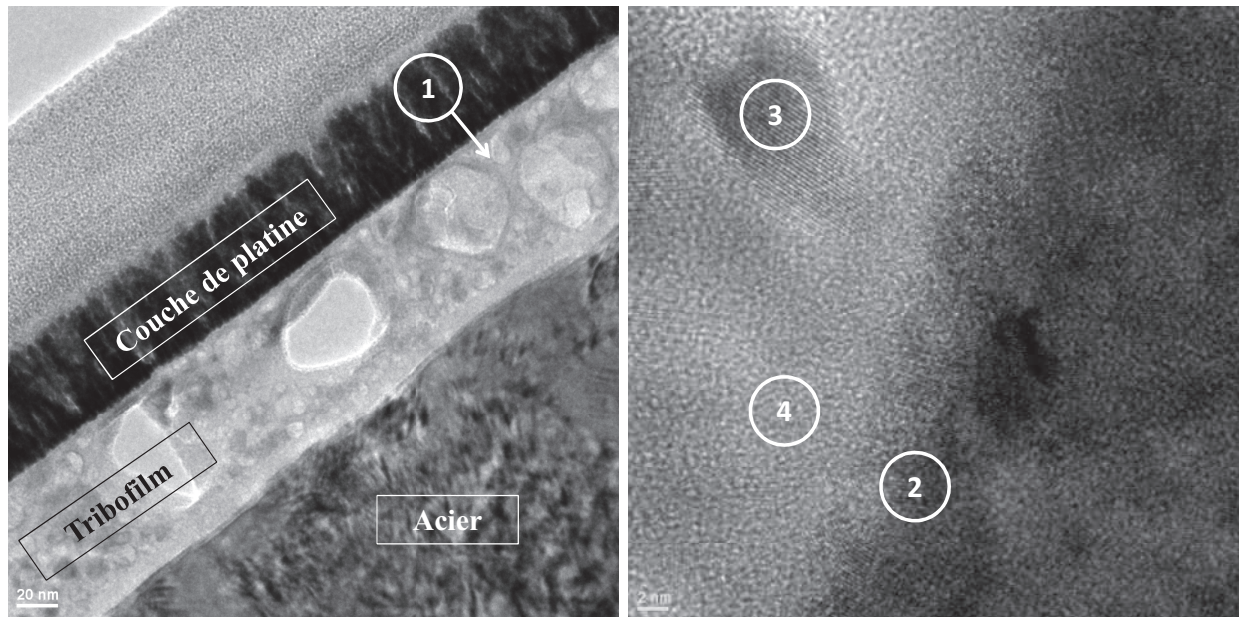


Figure IV-5 : Observation TEM de la coupe transversale FIB du tribofilms à base de phosphate et d'urée obtenue par frottement acier/acier en configuration cylindre/plan à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa.

Les différentes zones identifiées ont été analysées par EDX avec une taille de sonde de 1 nm pour comprendre la répartition des éléments détectés dans ce tribofilms.

La **zone numéro 1** sur la Figure IV-6, correspondant à l'extrême surface du tribofilms est constituée de fer, zinc, phosphore et oxygène. La présence de cuivre et de carbone est due respectivement au support de la lame et à la contamination sous le faisceau.

La **zone numéro 2** correspond à l'interface acier/tribofilms fortement cristallisé. Elle est constituée majoritairement de fer, de phosphore, de chrome, d'oxygène et de silicium. La présence de chrome et de silicium provient du substrat en acier.

Les éléments détectés pour la **zone numéro 3**, correspondant à une zone cristalline du tribofilms sont : le zinc, le phosphore, le fer et l'oxygène.

La **zone numéro 4**, correspondant à l'analyse des parties amorphes du tribofilms, est constituée de zinc, de phosphore, d'oxygène et de fer.

Les éléments sont repartis de manière aléatoire dans le tribofilms formé à partir d'oléate d'urée et de phosphate de zinc. Ces résultats se trouvent cohérents avec les résultats obtenus avec les analyses XPS.

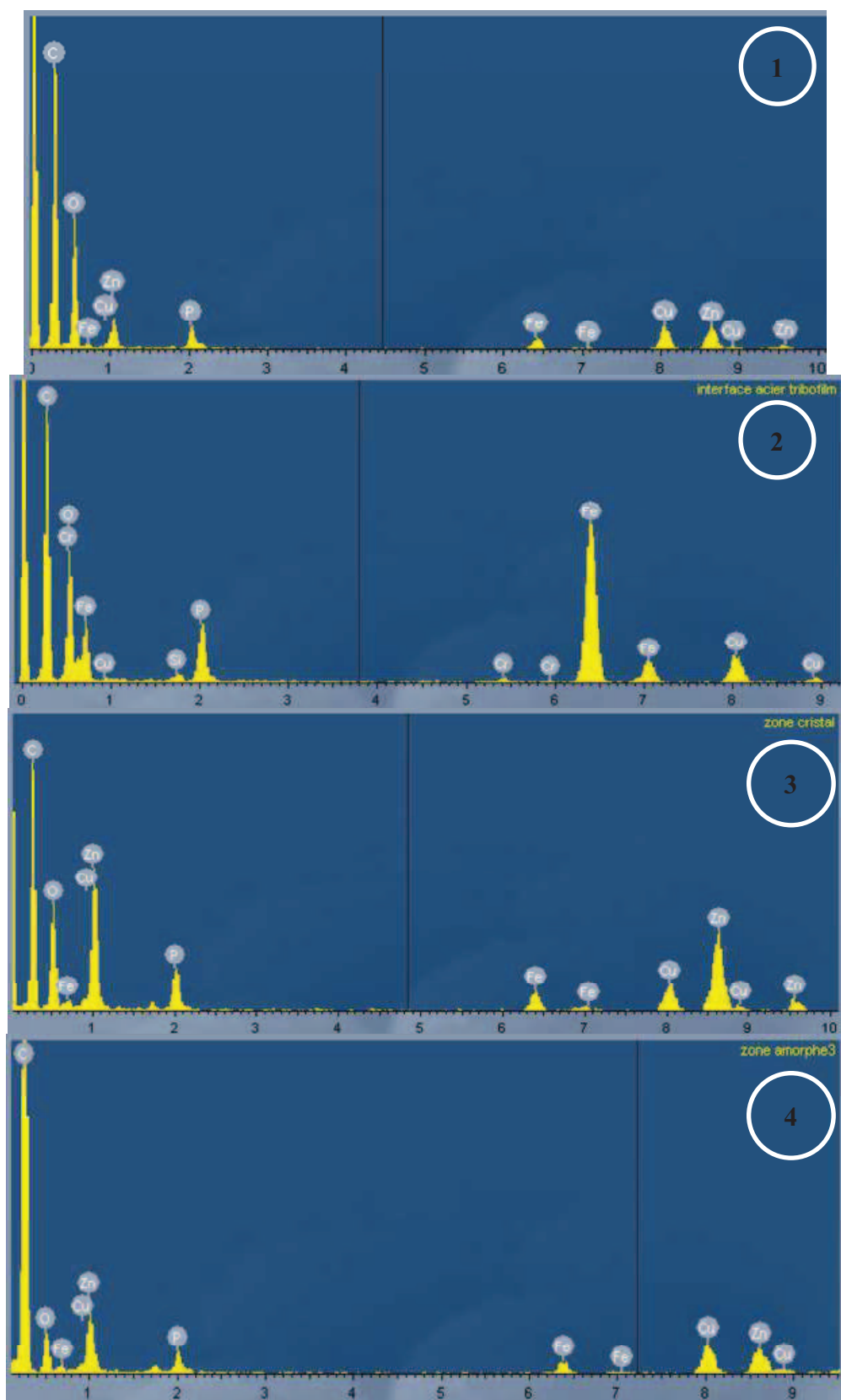


Figure IV-6 : Spectres EDX des différentes zones sélectionnées sur la coupe transversale FIB du tribofilm à base d'oléate d'urée et du ZP obtenu à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa.

Des images en perte d'énergie ont été effectuées pour d'avantage comprendre la répartition des éléments d'additif détectés dans le tribofilm à base d'oléate d'urée et de phosphate de zinc. Une partie de la lame FIB constituée de substrat en acier (partie supérieure) du tribofilm (partie inférieure) a été sélectionnée à cet effet. Les éléments cartographiés sont le fer, l'oxygène, le phosphore et le zinc. Comme la présente la Figure IV-7, les éléments phosphore, oxygène et zinc sont détectés dans tout ce tribofilm. L'image de perte d'énergie du fer montre qu'il est majoritairement présent dans le substrat en acier et dans la zone centrale du tribofilm présenté ici. Cette zone serait donc constituée de phosphate de zinc et d'oxyde de fer alors que le reste du tribofilm est majoritairement composé de phosphate de zinc.

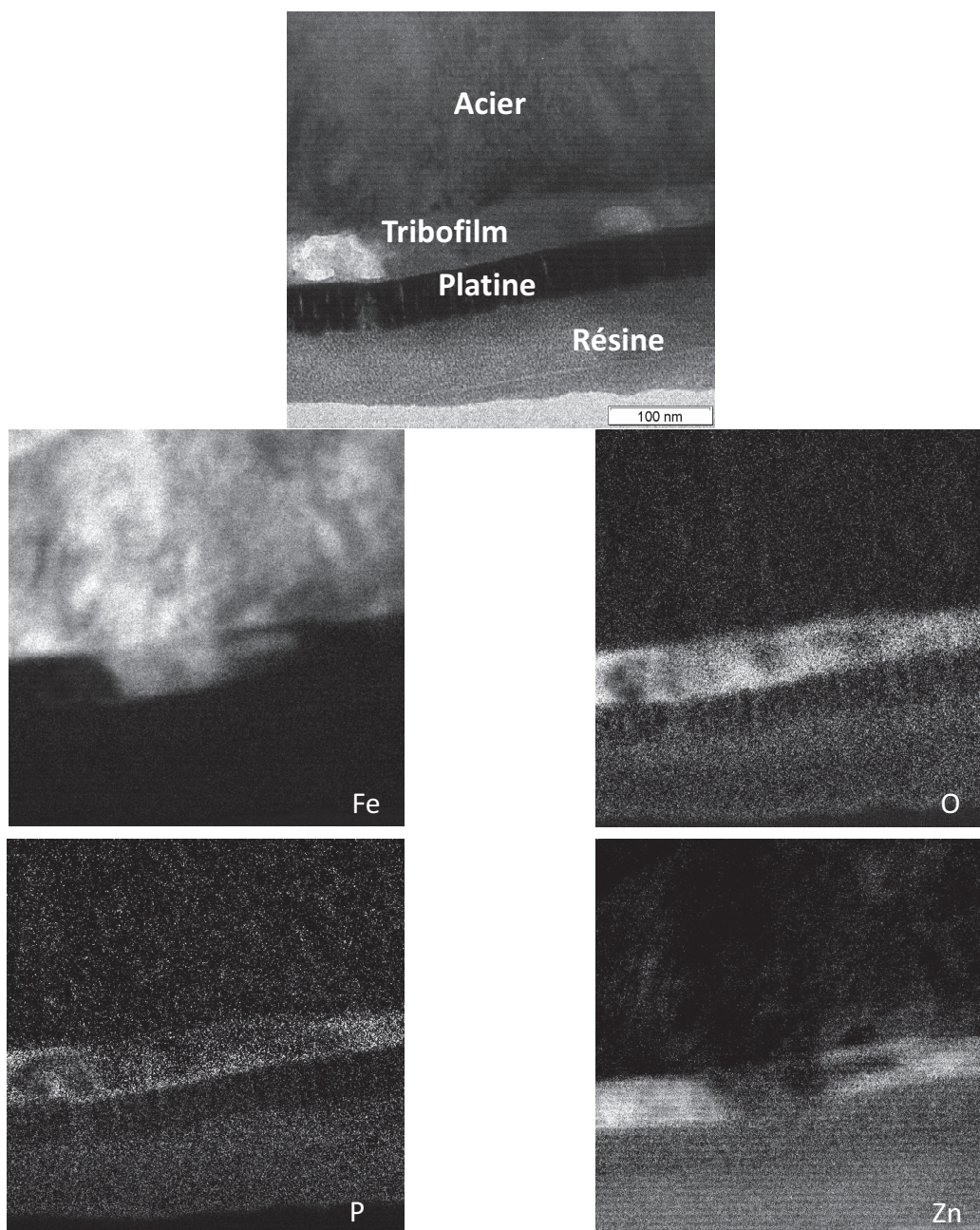


Figure IV-7 : Image TEM d'une coupe transversale du tribofilm à base d'oléate d'urée et de ZP pour les éléments Fe, O, P et Zn.

La Figure IV-8 présente une image haute résolution d'une zone de la lame FIB du tribofilm obtenu à partir du mélange d'oléate d'urée et de phosphate de zinc. Cette image permet de constater que l'interface acier tribofilm est cristalline.

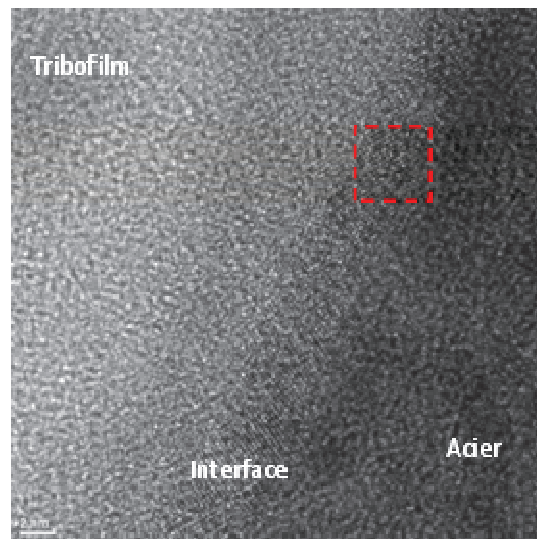


Figure IV-8 : Image haute résolution d'une zone de la lame FIB du tribofilm obtenu à partir du mélange d'oléate d'urée et de phosphate de zinc.

Nous nous sommes intéressés particulièrement aux particules présentes dans le tribofilm. La Figure IV-9 est une image haute résolution d'une zone de ce tribofilm contenant des particules cristallines. Ces quelques particules cristallines sont réparties dans un amas de film amorphe. Une analyse cristallographique des zones cristallines a été effectuée malgré les mêmes difficultés que celles mentionnées dans la partie 3 (III.1.2.4). En effet, la présence de grains cristallins et de phase amorphe dans l'épaisseur de la lame limite la fiabilité de cette étude. Néanmoins, la mesure des distances inter-réticulaires (0,28 nm) mesurées permet de conclure que la majorité des particules sélectionnées sont de structure hexagonale. De même, d'après les fiches JCPDS, ces particules pourraient être des particules d'oxyde de fer de type hématite.

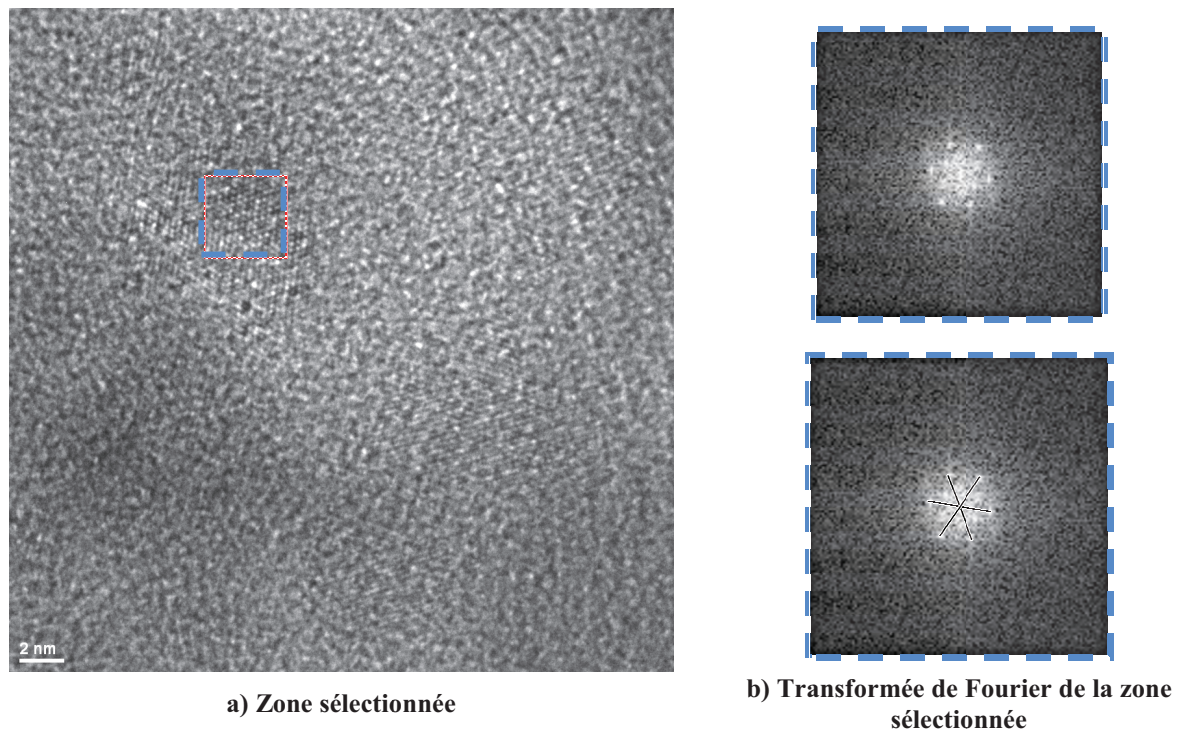


Figure IV-9 : Image haute résolution d'une zone dans la tribofilme à base de l'oléate d'urée et du ZP.

IV.1.4 Synthèse

Il a été question dans cette partie de l'étude du comportement tribologique du ZP formulé avec un modificateur de frottement (l'oléate d'urée). Les essais de frottement ont permis de conclure qu'il existe une synergie de comportement entre l'oléate d'urée et le ZP. La présence de phosphate de zinc dans le lubrifiant a un effet anti-usure comme nous avons pu le démontrer dans la partie 3. La présence d'oléate d'urée permet de diminuer plutôt le coefficient de frottement.

Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence la présence d'oxyde de fer et d'hydroxydes de fer dans un tribofilme formé avec l'oléate d'urée. Le tribofilme à base de phosphate et d'oléate d'urée est constitué de phosphate de zinc et d'oxyde de fer. Les études cristallographiques et les analyses EDX ont permis de confirmer la présence d'oxyde de fer dans le tribofilme de ZP et OU.

Compte tenu de ces résultats, la question de savoir si la synergie de comportement tribologique observée est liée à la formation d'oxydes/hydroxydes de fer via la présence d'oléate d'urée dans le lubrifiant ? Nous allons essayer de répondre à cette question dans les paragraphes suivants.

IV.2. Modification du substrat métallique par différents oxydes de fer

Différents oxydes et hydroxydes de fer ont été générés sur le substrat en acier pour comprendre l'effet de la nature du substrat sur la formation du tribofilme à base de phosphate et par la suite parvenir au mécanisme d'action de l'additif ZP.

Nous allons dans un premier temps décrire les différentes combinaisons utilisées pour former ces oxydes de fer et ensuite présenter et discuter les résultats obtenus.

IV.2.1 Les différents oxydes de fer formés

La Figure IV-10 présente les différentes combinaisons utilisées pour modifier le substrat métallique. Deux procédures de modification surfacique ont été réalisées :

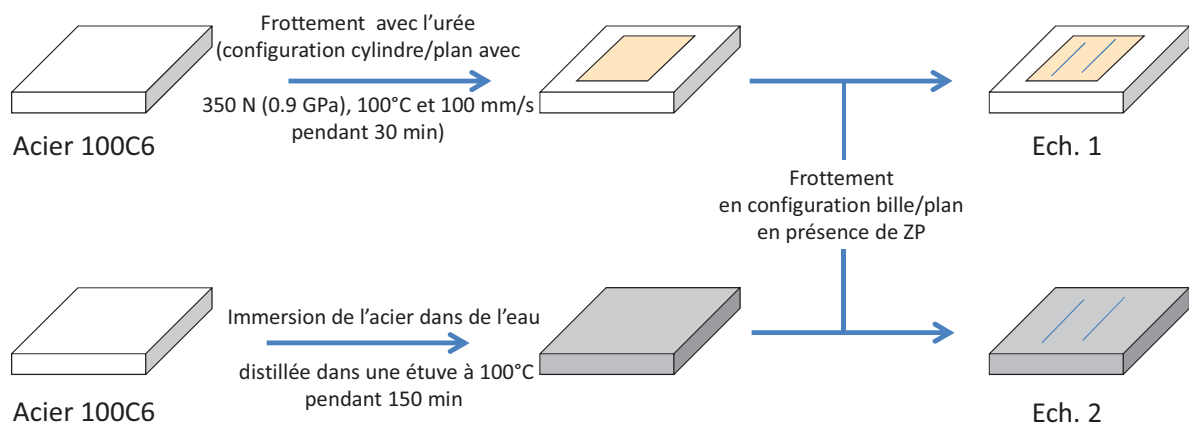


Figure IV-10 : Schéma récapitulatif des différents essais effectués pour comprendre le rôle des oxydes et hydroxydes de fer.

Oxydes de fer générés par l'urée :

Dans un premier temps, des tests de frottement acier/acier (en configuration cylindre/plan) en présence d'urée ont permis de générer des oxydes de fer. Les conditions d'obtention de ces oxydes sont résumées dans le Tableau IV-4.

Ensuite, des essais de frottement en configuration bille/plan sont effectués sur le film d'oxyde formé. Les conditions d'essais sont ajustées de manière à parcourir la même distance que lors des essais effectués à 100 mm/s pendant une durée de 30 minutes. Les conditions d'essais sont les suivantes: charge appliquée de 50 N, fréquence de 10 Hz, débattement de 5 mm, température de 100°C et vitesse de 100 mm/s. Cet échantillon sera noté **Ech.1** par la suite.

Charge	350 N → Pression de Hertz = 0,9 GPa	
Température	100°C	
Fréquence	7 Hz	Vitesse de glissement 100 mm/s
Débattement	7 mm	
Temps	30 min	

Tableau IV-4 : Conditions d'essais pour l'obtention des tribofilms à base d'oléate d'urée.

Hydroxydes de fer générés avec de l'eau distillée :

Un échantillon d'acier a été immergé dans de l'eau distillée et mis dans une étuve à 100°C pendant 1500 s. Ceci a permis de générer une couche majoritaire en hydroxyde de fer sur les échantillons. Des essais de frottement sont ensuite effectués sur ces échantillons en configuration bille/plan dans les conditions listées dans le Tableau IV-4. Les échantillons seront notés **Ech.2** par la suite.

IV.2.2 Résultats obtenus

Les différents résultats obtenus en frottement, usure et analyse de surface pour comprendre le rôle des oxydes et hydroxydes de fer dans la formation du tribofilm de ZP sont présentés ci-dessous.

Frottement

La Figure IV-11 présente les coefficients de frottement obtenus à 100°C, à 100 mm/s de vitesse de glissement, 0,9 GPa de pression de Hertz et avec les lubrifiants ZP, ZP + OU (résultats du §IV.1.1). Les résultats obtenus avec les procédures d'essai mentionnées dans le paragraphe précédent (§IV.2.1) sont également présentés (**Ech.1** et **Ech.2**). Le plus bas coefficient ($\sim 0,1$) est obtenu avec le lubrifiant contenant l'oléate d'urée et le ZP. Les **Ech.1** et **Ech.2** ont le même comportement en frottement que le ZP. Leur coefficient de frottement avoisine 0,12.

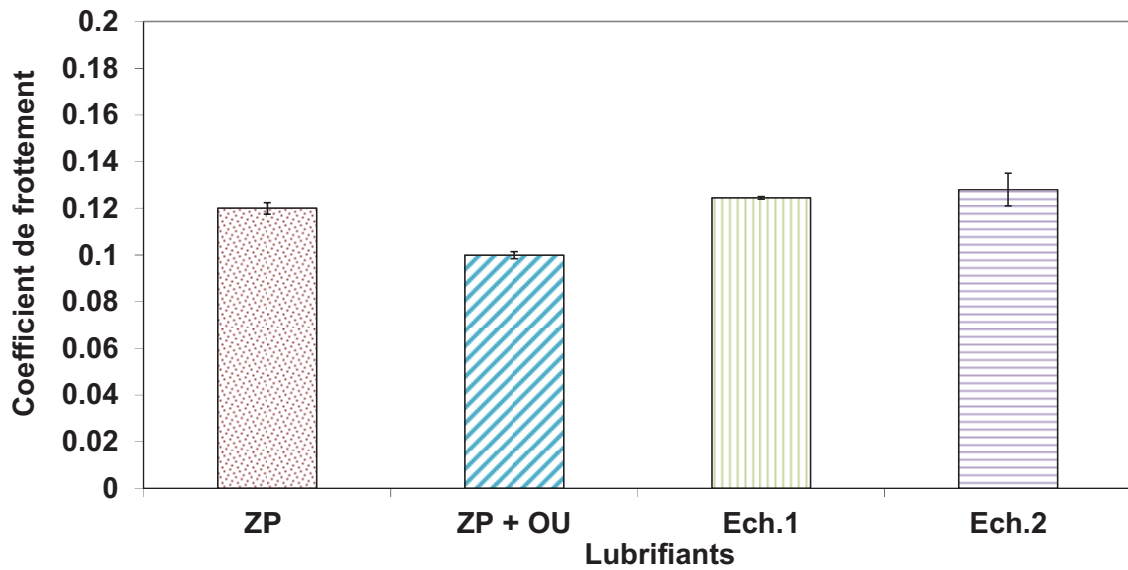


Figure IV-11 : Coefficient de frottement à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa des lubrifiants ZP, ZP + OU, Ech.1 et Ech.2.

Usure

La Figure IV-12 représente les diamètres des traces d'usure obtenus à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa avec les lubrifiants ZP, ZP + OU, et pour les procédures mentionnées au §IV.2.1 (**Ech.1** et **Ech.2**). En comparaison avec le lubrifiant ZP, le mélange d'oléate d'urée et de ZP permet d'obtenir la meilleure protection anti-usure. Les deux combinaisons **Ech.1** et **Ech.2** ne permettent pas de réduire l'usure par rapport au ZP et au mélange d'oléate d'urée et ZP. Il est important de noter que pour l'**Ech.1**, l'oxyde est généré lors d'un test de frottement. La rugosité de l'échantillon à l'issue de ce test est donc supérieure à celle d'un échantillon simplement poli, ceci à cause des rayures d'abrasion formées.

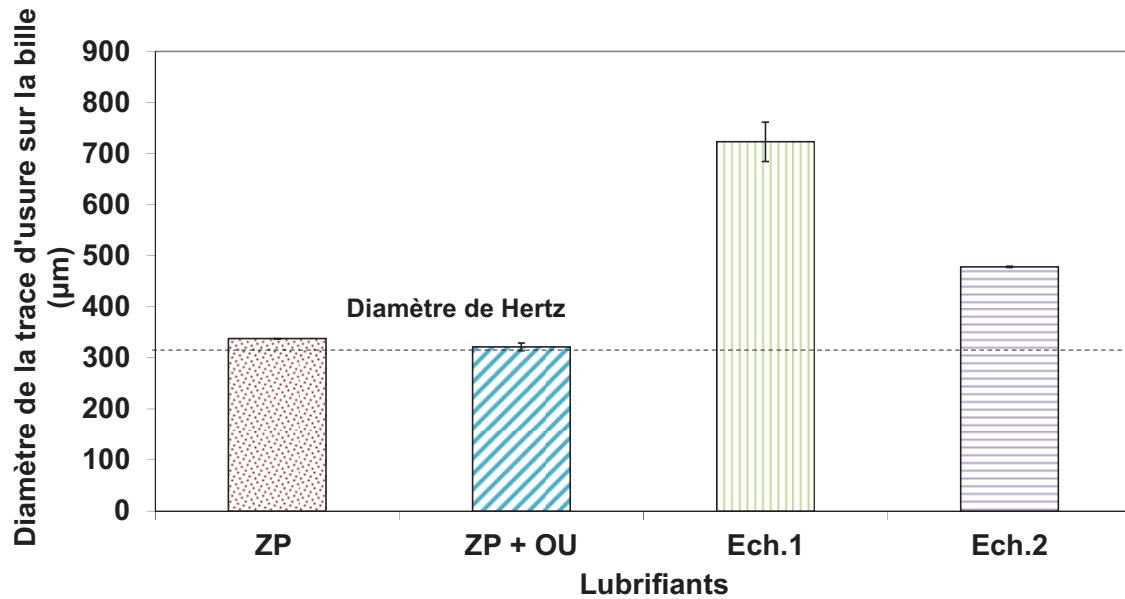


Figure IV-12 : Diamètre de la trace d'usure sur la bille à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa des lubrifiants ZP, ZP + OU, Ech.1 et Ech.2.

Des analyses XPS ont également été effectuées :

Analyse de surface XPS

Ech.1

La Figure IV-13 présente les spectres XPS obtenus sur l'**Ech.1** dans et hors de la trace d'usure. Le carbone, l'oxygène et le fer sont détectés sur les deux zones analysées. Dans la trace d'usure, en plus de ces éléments, le phosphore et le zinc (éléments de l'additif ZP) y sont également détectés.

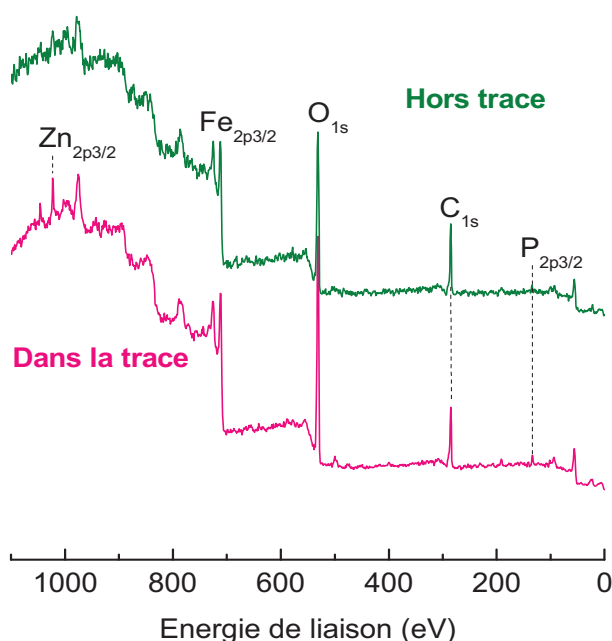


Figure IV-13 : Spectres XPS dans et hors la trace du film formé sur le plan de l'Ech.1.

Une attention particulière a été portée sur les spectres du fer et de l'oxygène dans la trace d'usure de l'**Ech.1**. Le fer (Fe_{2p_{3/2}}) est présent sous deux formes : hydroxyde (711,9 eV) et oxyde de fer (Fe(III) - 710.6 eV). L'oxygène O_{1s} est sous trois formes : la première à 530,2 eV est l'oxyde de fer, la deuxième à 531,6 correspond soit au phosphate de zinc non ponté (P-O) ou à l'hydroxyde de fer. La dernière contribution de l'oxygène correspond au phosphate de zinc ponté (P-O-P - 533,6 eV).

Le tribofilm de l'**Ech.1** est donc constitué majoritairement d'oxyde de fer, avec possibilité d'hydroxyde de fer, et d'un mélange de phosphate de zinc et de fer.

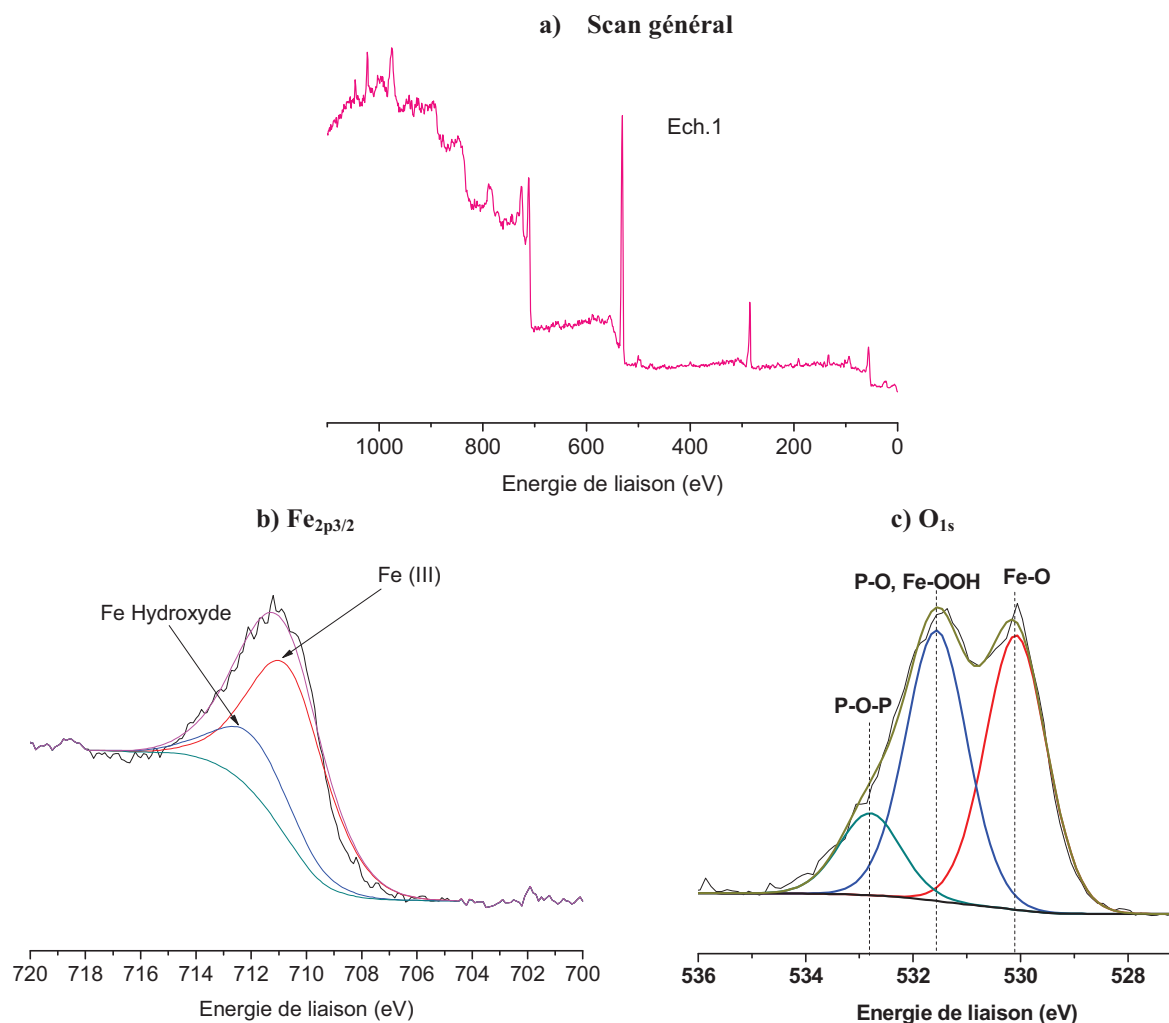


Figure IV-14 : Spectres XPS du SG (a), du fer (b) et de l'oxygène (c) du tribofilme de l'Ech.1.

Ech.2

Des analyses XPS ont été effectuées sur l'échantillon après immersion dans l'eau distillée. La Figure IV-15 présente les différents spectres XPS obtenus (SG, Fe_{2p3/2} et O_{1s}). Le pic Fe_{2p3/2} du fer (Figure IV-15.b) est sous trois formes chimiques : à 706,6 eV, il est sous forme de fer métal, à 710,6 eV, il est sous forme d'oxyde de fer et à 711,9 eV sous forme d'hydroxyde de fer. L'oxygène O_{1s} (Figure IV-15.c) a trois contributions chimiques : la première à 529,6 eV correspond aux oxydes de fer, la deuxième correspondant aux hydroxydes de fer est à 531,5 eV et la dernière contribution aux liaisons carbone-oxygène (C=O). Finalement, le film formé est constitué d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Nous pouvons noter que, pour cet échantillon, la contribution en hydroxyde de fer sur le pic O_{1s} de l'oxygène est plus importante que celle en oxyde. Ceci n'était pas le cas pour l'échantillon où l'oxyde de fer est généré par frottement en présence d'oléate d'urée. Dans ce

dernier cas, la contribution en oxyde sur le pic O_{1s} de l'oxygène est plus importante que celle en hydroxyde (cf. Figure IV-3).

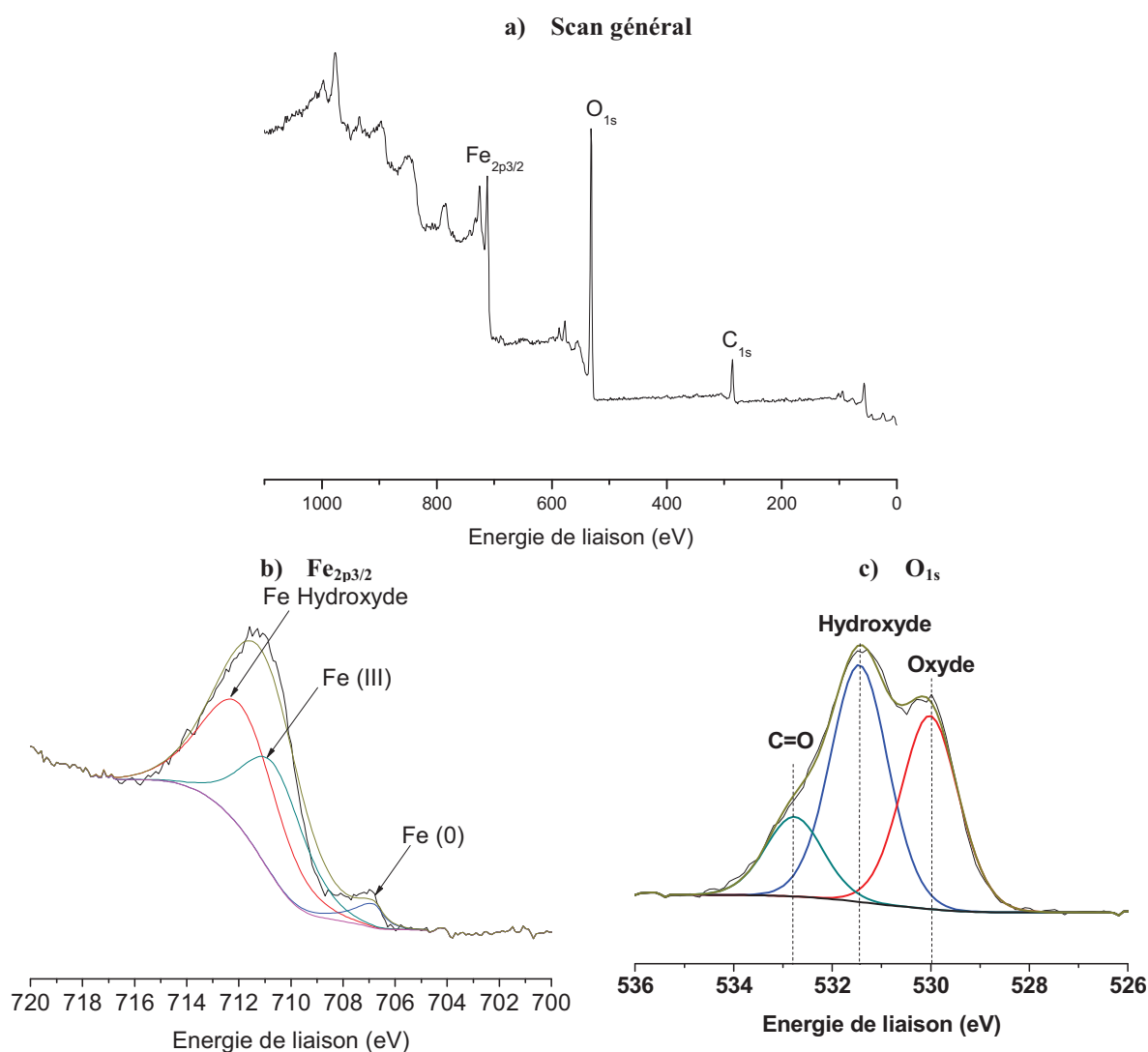


Figure IV-15 : Spectres XPS : SG (a), $Fe_{2p3/2}$ (b) et O_{1s} (c) du film obtenu après immersion d'un échantillon d'acier dans l'eau distillée (Ech.2).

Ensuite, les analyses XPS ont été effectuées sur l'échantillon après frottement en présence du ZP. Cet échantillon appelé **Ech.2** a été analysé dans et hors la trace d'usure formée après frottement en configuration cylindre/plan à 100°C, 100 mm/s et 0,9 GPa. Les spectres XPS (SG) de ces analyses sont représentés sur la Figure IV-16. Hors trace, les éléments majoritairement détectés sont : le phosphore, l'oxygène, le fer et le zinc. Les mêmes

éléments sont détectés dans la trace d'usure avec des quantités plus importantes. Le tribofilm de l'**Ech.2** est donc constitué de phosphate de zinc.

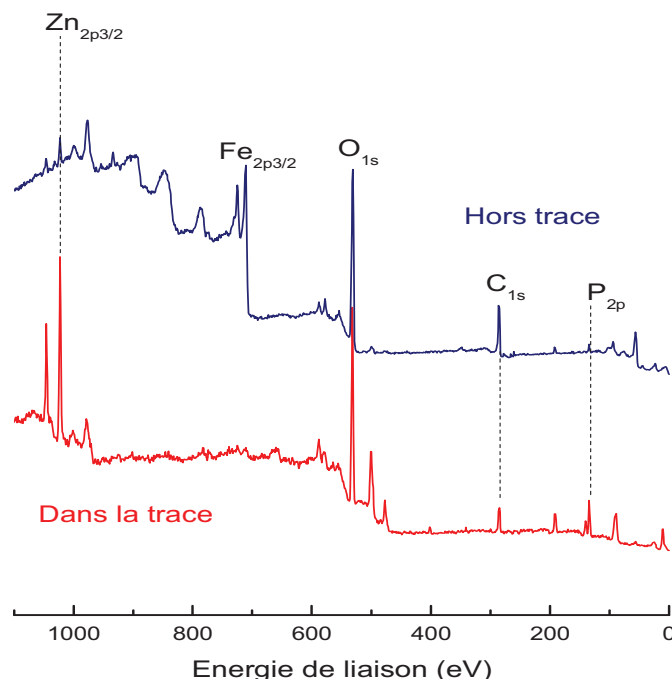


Figure IV-16 : Spectres XPS dans et hors la trace d'usure du film obtenu sur le plan de l'Ech.2.

Le diamètre de la trace d'usure (bille) le plus bas a été obtenu avec l'**Ech.2** en comparaison avec l'**Ech.1**. C'est pourquoi des profils AES hors et dans la trace d'usure ont été effectués sur l'**Ech.2**. Ces profils AES ont été calibrés avec une couche de silice avec 0,1 nm/s de vitesse d'abrasion. Sachant qu'en AES il est possible de distinguer l'oxygène oxyde (O_{KLL} à 512 eV) de l'oxygène phosphate (O_{KLL} à 508 eV), l'oxyde de fer présent dans le film formé à partir de l'immersion dans de l'eau distillée peut être différencié de celui du verre de phosphate [1].

En faisant l'hypothèse que la vitesse d'abrasion dans la silice (0,1 nm/s) est la même dans l'oxyde de fer et dans le tribofilm, nous pouvons évaluer l'épaisseur de ce tribofilm.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV-17. La hauteur des pics y est tracée en fonction du temps d'abrasion. Selon l'hypothèse citée ci-dessus, la couche d'oxydes et d'hydroxydes de fer a une épaisseur d'environ 12 nm. Le film formé sur l'**Ech.2** est constitué de phosphate de zinc et de fer et son épaisseur serait d'environ 17 nm. La Figure IV-17.b qui représente le profil AES dans la trace montre que l'oxyde de fer ou l'hydroxyde

de fer aurait disparu du moins partiellement lors de la formation du tribofilm de ZP car le signal d'O_{KLL} en forme oxyde est fortement atténué à l'interface tribofilm/substrat.

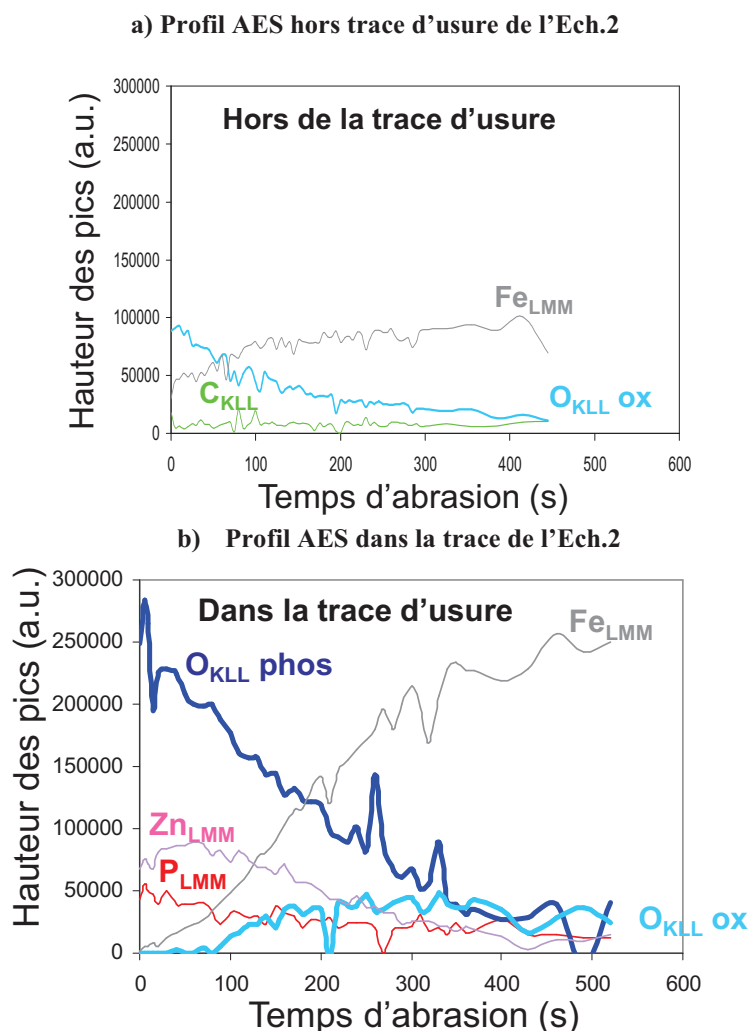


Figure IV-17 : Profil AES en fonction de la hauteur des pics de l'Ech.2 dans et hors trace d'usure.

XANES

Afin d'identifier la nature des différents types d'oxydes formés et des différents composés détectés dans les **Ech.1** et **Ech.2**, des analyses XANES ont également été effectuées sur les films. Pour chaque échantillon, nous avons réalisé les analyses dans et hors de la trace d'usure formée. Une attention particulière a été portée sur le seuil L du fer, du phosphore le seuil K de l'oxygène en surface (TEY). La méthode utilisée est la comparaison des spectres XANES de chaque élément avec des composés modèles pour lesquels les environnements chimiques sont connus.

Le Figure IV-18 présente le spectre TEY du seuil L du fer pour les deux échantillons considérés (**Ech.1** et **Ech.2**) à la fois dans et hors de la trace d'usure. Des composés modèles sont aussi présentés. Concernant les spectres hors traces des Ech.1 et Ech.2, il est assez difficile de distinguer le spectre XANES de la magnétite (Fe_3O_4) de celui de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Nous ne pouvons pas conclure sur la nature des couches d'oxydes formées d'autant plus que nous n'avons pas le spectre standard pour l'hydroxyde de fer. Pour identifier le type d'oxyde il serait intéressant d'effectuer les analyses à de plus hautes énergies (seuil K du fer) comme le montrent les articles suivants [2, 3]. En effet, la différence entre la maghémite et la magnétite est nettement visible à ce niveau d'énergie.

Pour les analyses dans les traces d'usure (Ech.1 et Ech.2), la présence de phosphate de fer est possible. Même si les spectres XANES au seuil L du fer laissent possible la présence d'oxyde de fer, les résultats précédents obtenus en XPS et AES montrent que celle-ci reste très faible.

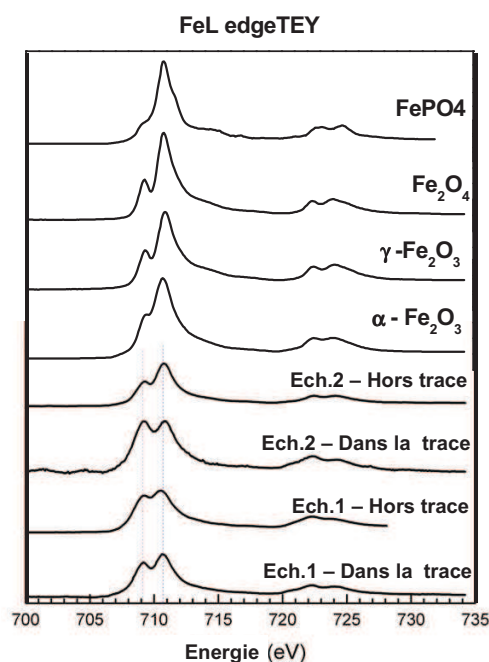


Figure IV-18 : Spectres XANES obtenus au seuil L du fer en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et les échantillons Ech.1 et Ech.2.

La Figure IV-19 présente les spectres TEY du seuil K de l'oxygène des échantillons 1 et 2 et des composés modèles. L'allure des courbes dans la trace du film formé de l'**Ech.1** et l'**Ech.2** montre que l'oxygène est sous forme d'orthophosphate de zinc. Les spectres obtenus

hors trace pour ces deux échantillons montreraient que l'oxygène est sous la forme d'oxyde de fer et particulièrement de maghémite ou d'hématite.

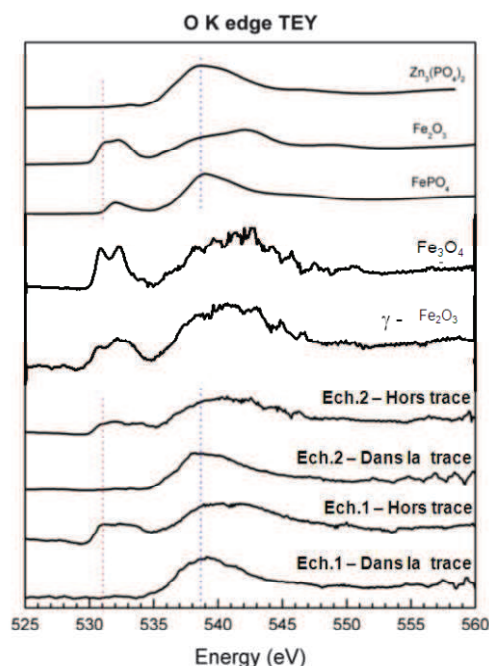


Figure IV-19 : Spectres XANES obtenus au seuil K de l'oxygène en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et les échantillons Ech.1 et Ech.2.

La Figure IV-20 représente les différents spectres obtenus au seuil L du phosphore en surface des **Ech.1** et **Ech.2** et pour certains composés standards. L'orthophosphate de zinc et l'orthophosphate de fer ont été comparés aux films obtenus sur l'**Ech.1** et **Ech.2**. De même que dans la partie 3 (cf. III.1.2.3-XANES), l'allure des spectres laisse penser que le phosphore dans les tribofilms générés sur l'**Ech.1** et l'**Ech.2** est sous la forme d'orthophosphate de zinc mais également d'orthophosphate de fer. La présence de phosphates de zinc avec de longues chaînes (liaisons P-O-P) est ici exclue du fait de l'absence de pré-pics comme mentionné sur la Figure IV-16.

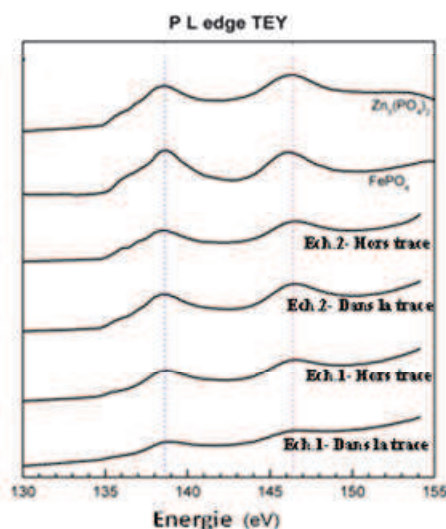


Figure IV-20 : Spectres XANES obtenus au seuil L du phosphore en mode TEY (Total Electron Yield) pour des composés modèles et les échantillons Ech.1 et Ech.2.

IV.2.3 Synthèse

Il a été question dans cette sous partie de connaître le rôle que joue la nature du substrat métallique (nature oxyde de fer natif) sur la formation du tribofilms à base de phosphate de zinc. A cet effet, nous avons généré différents oxydes sur un échantillon en acier 100Cr6. Ensuite, des tests de frottement en présence du lubrifiant ZP ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre alternatif. En termes de frottement, l'**Ech.1** et l'**Ech.2** présentent un comportement similaire à celui du ZP. L'**Ech.1** présente une usure plus élevée que l'**Ech.2**.

Les analyses XPS, XANES et AES montrent que :

- L'**Ech.1** est constitué d'oxyde de fer et d'orthophosphate de zinc (courtes chaînes) ou de fer,
- L'**Ech.2** est constitué d'hydroxyde et d'oxyde de fer, d'orthophosphate de fer et de zinc. La présence d'oxyde de fer à l'interface est faible par rapport à l'oxyde de fer natif.

IV.3. Discussion

Une synergie de comportement tribologique du lubrifiant formulé avec le ZP et un modificateur de frottement (oléate d'urée) a été observée. Le tribofilms obtenu avec le lubrifiant ZP + OU est constitué d'oxyde de fer, d'hydroxyde de fer, et d'un mélange de phosphate mixte de fer et de zinc. Les images TEM ont permis d'identifier des particules cristallines dans un tribofilms majoritairement amorphe. Elles ont également montré la présence d'une interface cristalline constituée a priori majoritairement d'oxyde de fer. La

présence d'oxyde de fer dans le tribofilm ou à l'interface semble jouer un rôle sur le comportement en frottement et en usure.

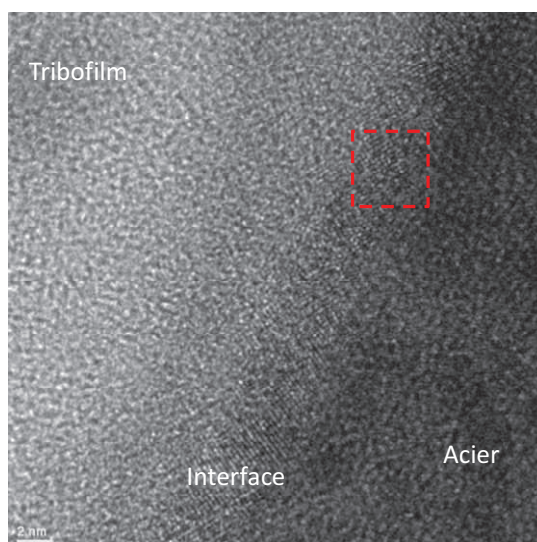


Figure IV-21 : Image de haute résolution TEM de la lame FIB du tribofilm de HB + ZP + OU.

Dans la partie 3, nous avons présenté le mécanisme d'action anti-usure des molécules de ZP et de ZDDP comme étant une réaction tribochimique entre l'oxyde de fer natif et le phosphate de zinc [4]. Des études expérimentales [5, 6] couplées à de la simulation en Dynamique Moléculaire [7, 8] ont montré le rôle des oxydes de fer natif dans la formation du tribofilm de ZDDP [9]. En effet, Onodera *et al.* ont également montré par des simulations en Dynamique Moléculaire que les molécules modèles telles que le métathiophosphate de zinc et le métaphosphate de zinc préviennent l'usure abrasive par digestion des particules d'oxyde de fer dans le tribofilm.

Les résultats obtenus sur les **Ech.1** et l'**Ech.2** ont permis d'apporter des éléments de compréhension à cette problématique. En termes de comportement tribologique, ces deux échantillons ne présentent pas de résultats spectaculaires parce qu'ils ne permettent pas de réduire l'usure en comparaison avec les résultats obtenus avec le ZP seul. Dans le cas de l'**Ech.1**, l'oxyde de fer est généré par frottement en conditions de lubrification limite en configuration cylindre/plan en présence d'oléate d'urée. Le frottement entre ces deux pièces génère des rayures sur la surface de l'échantillon. Le deuxième test de frottement en présence de ZP s'effectue donc sur une surface hétérogène. Ce qui n'a pas été le cas pour l'**Ech.2**, où une couche d'oxyde de fer et d'hydroxyde d'environ 12 nm est générée sur un échantillon poli. A l'aide des profils AES dans et hors la trace d'usure de l'**Ech.2**, nous avons pu mettre

en évidence une éventuelle digestion de la couche formée par immersion dans de l'eau distillé constituée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de fer.

Au final, une synergie sur le comportement en frottement et en usure est observée avec le mélange ZP + OU pour un contact acier/acier en condition limite de lubrification. Cette synergie semble être liée à la formation d'oxyde et d'hydroxyde de fer en plus de phosphate de zinc. Nos expériences ne nous ont pas permis de conclure quant à la nature de l'oxyde de fer qui serait à privilégier pour une action anti-usure optimisée. On peut effectivement imaginer que certains types d'oxydes de fer permettraient une accroche du tribofilm dans le contact plus aisée ainsi qu'une digestion des particules plus aisée. Ceci reste une hypothèse à approfondir.

Concernant la baisse du coefficient de frottement, elle est peut-être contrôlée par la nature des couches adsorbées en extrême-surface de nos échantillons. Cette piste n'avait pas été envisagée au départ car la quantité d'azote (élément présent uniquement dans l'oléate d'urée) détectée en XPS était négligeable car proche des limites de détection. Une étude plus approfondie des couches adsorbées par ToF-SIMS serait ici intéressante.

IV.4. Références Bibliographiques

- [1] Grossiord, C., *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite Cas des additifs au Molybdène*. 1999, thèse de l' Ecole Centrale de Lyon.
- [2] Trudel, S., et al., *X-ray absorption fine structure study of amorphous metal oxide thin films prepared by photochemical metal-organic deposition*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**: p. 1025 - 1035.
- [3] Winklofer, M. and J.L. Kirschvink, *Does avian magnetoreception rely on both magnetite and maghemite*. Naturwissenschaften, 2008: p. 4.
- [4] Njiwa, P., et al., *Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive: Comparison with ZDDP*. Tribology Letters, 2011. 12: 19-30
- [5] Minfray, C., et al., *Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes*. Tribology Letters, 2006. **21**(1): p. 65-76.
- [6] Martin, J.M., *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*. Tribology Letters, 1999. **6**: p. 1-8.
- [7] Onodera, T., et al., *Influence of nanometer scale film structure of ZDDP tribofilm on Its mechanical properties: A computational chemistry study*. Applied Surface Science VASSCAA-4 - Proceedings of the Session on Surface Science of the 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 2009. **256**(4): p. 976-979.
- [8] Onodera, T., et al., *A theoretical investigation on the abrasive wear prevention mechanism of ZDDP and ZP tribofilms*. Applied Surface Science 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures 2007 (ASCIN-9), 2008. **254**(23): p. 7976-7979.
- [9] Minfray, C., et al., *Experimental and Molecular Dynamics Simulations of Tribochemical Reactions with ZDDP: Zinc Phosphate-Iron Oxide Reaction*. Tribology Transactions, 2008. **51**(5): p. 589 - 601.

Partie V. Compréhension du comportement en frottement des films formés avec le ZDDP

Sommaire

V.1.	Conditions d'obtention des films avec le ZDDP	126
V.2.	Conditions d'essais sur le tribomètre dynamique	130
V.3.	Résultats obtenus à sec	131
V.3.1	Comportement du dispositif sans contact	131
V.3.2	Le film thermique de ZDDP	132
V.3.3	Le tribofilm de ZDDP	135
V.3.4	Synthèse des résultats obtenus à sec.....	138
V.4.	Résultats obtenus en condition lubrifiée	139
V.4.1	Acier 100Cr6.....	139
V.4.2	Le film thermique de ZDDP	142
V.4.3	Le tribofilm de ZDDP	144
V.4.4	Synthèse résultats en condition lubrifiée.....	146
V.5.	Synthèse et Discussion	146
V.6.	Références Bibliographiques.....	149

Des travaux supplémentaires ont été effectués avec le tribomètre dynamique présenté dans la partie 2, ceci afin de comprendre le comportement en frottement des films formés avec le ZDDP. Les conditions d'obtention de ces films seront décrites ainsi que les résultats obtenus.

V.1. Conditions d'obtention des films avec le ZDDP

Différents films sont formés sur l'acier 100Cr6 en présence du lubrifiant ZDDP : le film thermique et le tribofilm.

Le film thermique de ZDDP est obtenu par immersion d'un échantillon d'acier dans le lubrifiant ZDDP pendant une heure dans une étuve à 100°C. Il est considéré comme un film précurseur au tribofilm puisque présent avant qu'il n'y ait frottement.

Le tribofilm a été généré en configuration cylindre/plan à l'aide du tribomètre alternatif linéaire avec les paramètres de contact listés dans le Tableau V-1. Pour s'affranchir d'une rugosité des échantillons à tester trop importante sur le tribomètre dynamique [1], les conditions de contact du tribomètre alternatif linéaire (cf. III.1.1.1) ont été modifiées de manière à générer des traces de frottement avec le moins de rayures possibles. La charge appliquée est de 200 N au lieu de 350 N soit une pression maximale de Hertz de 640 MPa.

Charge appliquée	Cylindre/Plan : 200 N → 640 MPa	
Température	100°C	
Temps	3600 s	
Fréquence	7 Hz	Vitesse de glissement = 100 mm/s
Amplitude de débattement	7 mm	

Tableau V-1 : Conditions d'essais pour générer les tribofilms de ZDDP.

Comportement en termes de frottement des additifs ZDDP

L'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps obtenue suite au frottement en configuration cylindre/plan en présence du lubrifiant ZDDP est représentée sur la Figure V-1. Le coefficient de frottement est relativement élevé (0,12 - 0,14) [2] au début de l'essai avant de se stabiliser à la fin de l'essai à 0,12. Cette élévation de coefficient de frottement correspond à la période de rodage.

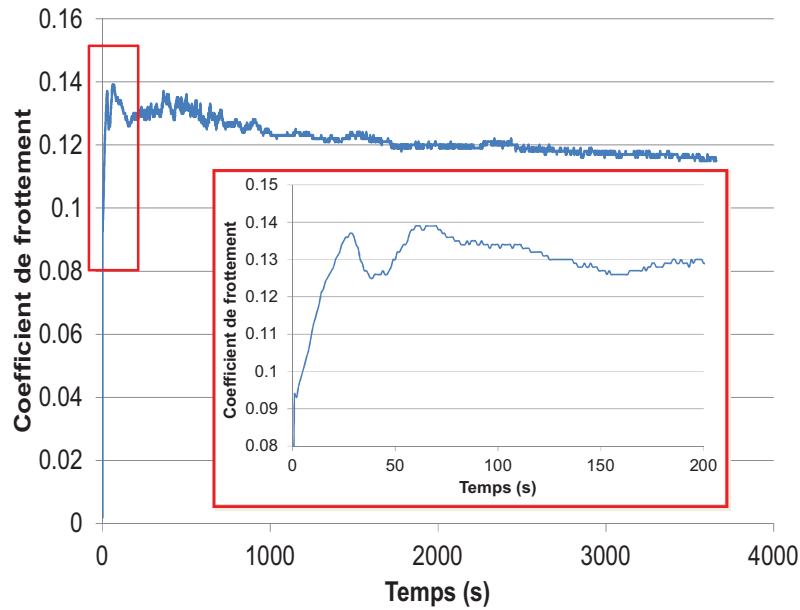


Figure V-1 : Evolution de coefficient de frottement en fonction du temps obtenue après un test de frottement cylindre/plan avec le lubrifiant ZDDP à 100°C, une vitesse de glissement de 100 mm/s et sous une pression de Hertz 0,6 GPa.

Caractérisation des films ZDDP par XPS

Des analyses XPS ont été effectuées afin d'obtenir une étude qualitative et quantitative de la composition des films formés avec le lubrifiant ZDDP. Les spectres XPS (SG, O_{1s} et $Fe_{2p_{3/2}}$) obtenus sont représentés sur la Figure V-2. Le spectre général (SG), permet d'identifier les principaux éléments détectés dans les deux films, le film thermique et tribofilm, à savoir le phosphore, le soufre, l'oxygène et le carbone. Le fer est détecté uniquement sur le film thermique de ZDDP. Ce fer (pic $Fe_{2p_{3/2}}$) est sous forme d'oxyde de fer (Fe(III)) et de fer natif (Fe(0)). Les deux films sont composés de phosphate de zinc et de sulfures de zinc [3, 4]. Des traces de sulfate (spectre S_{2p}) sont détectées dans le film thermique uniquement.

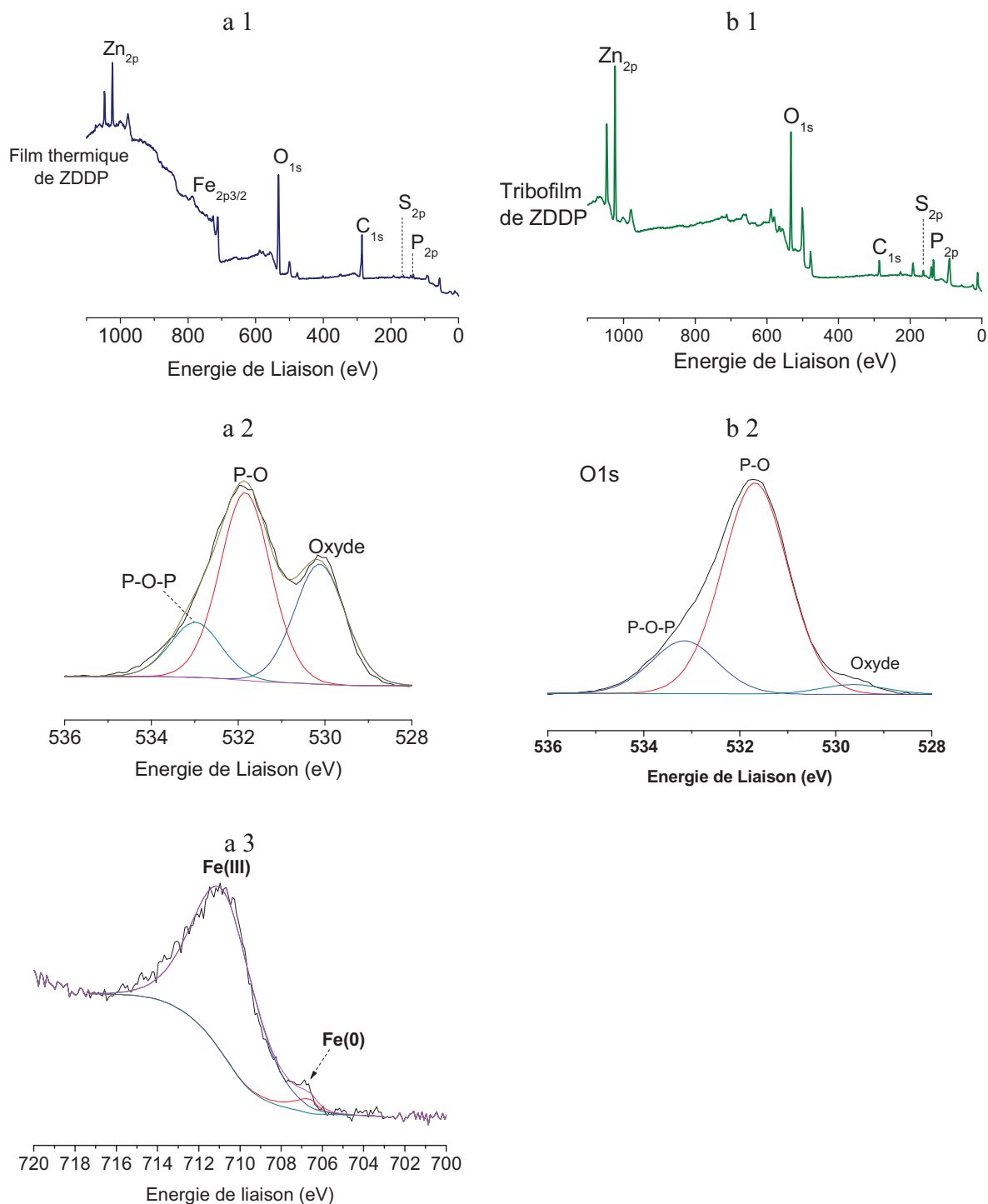


Figure V-2 : Spectres XPS du film thermique (a1, a2, a3) et du tribofilme de ZDDP (b1, b2) obtenus à 100°C avec une vitesse de glissement de 100 mm/s sous 0,6 GPa de pression de Hertz.

Le Tableau V-2 présente les quantités des différents composés détectés dans les films générés. Les quantités de phosphates de zinc et de sulfures métalliques sont plus importantes pour le tribofilme de ZDDP que pour le film thermique. La présence d'oxyde de fer natif et de fer métallique (Fe(0)) dans le signal du film thermique est cohérente avec le fait que

l'épaisseur du film thermique soit petite (< 10 nm) puisque l'élément principal constitutif du substrat est détecté. Ceci n'est pas le cas pour le tribofilm.

Noms	Position (eV)	Film thermique %at	Tribofilm %at
C 1s (C-H)	284,8	27,5	10,7
C 1s (C-O)	$286,4 \pm 0,1$	5,7	2,7
C 1s (C=O)	$288,6 \pm 0,1$	7	1
P 2p _{3/2} (phosphate)	$133,5 \pm 0,2$	3,3	19,5
S 2p _{3/2} (sulfure de zinc ou de fer)	$162,5 \pm 0,2$	1,3	4,6
O 1s (oxyde)	$529,9 \pm 0,3$	14	1,6
O1s (P-O, C-O)	$531,7 \pm 0,1$	22	34,8
O1s (P-O-P)	$533,1 \pm 0,1$	6,4	8,7
Fe 2p _{3/2} (Fe(0))	$706,6 \pm 0,1$	0,2	0
Fe 2p _{3/2} (Fe(III))	$710,8 \pm 0,1$	5,6	0
Zn 2p _{3/2} (phosphate de zinc)	$1022,6 \pm 0,1$	7	16,5

Tableau V-2: Quantification XPS (%at) du film thermique et tribofilm de ZDDP.

Etude topographique des tribofilms de ZDDP par AFM

L'AFM a permis de mettre en évidence la topographie du tribofilm de ZDDP et ainsi de déterminer sa rugosité. La Figure V-3 présente une image AFM en 3D du tribofilm de ZDDP. Elle montre la présence d'îlots caractéristiques de ces tribofilms (cf. [5, 6]).

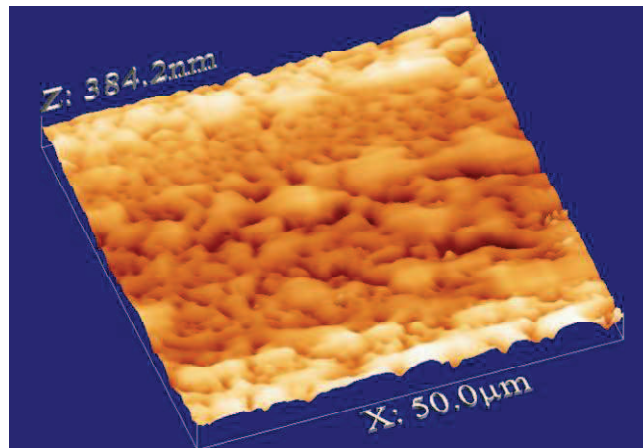


Figure V-3 : Image AFM du tribofilm de ZDDP.

Le plan et le cylindre après polissage ont une rugosité (R_a) respective de 12 et 50 nm. La rugosité moyenne (R_a) du tribofilm de ZDDP obtenue suite au frottement en configuration cylindre/plan à 100°C, 100 mm/s et sous une pression de Hertz de 0,6 GPa est de 38,5 nm.

La Figure V-4 présente les profils effectués dans les directions perpendiculaire (Figure V-4.a) et parallèle au frottement (Figure V-4.b). Le profil dans la direction perpendiculaire au frottement permet d'identifier la présence de rayures dans le tribofilm.

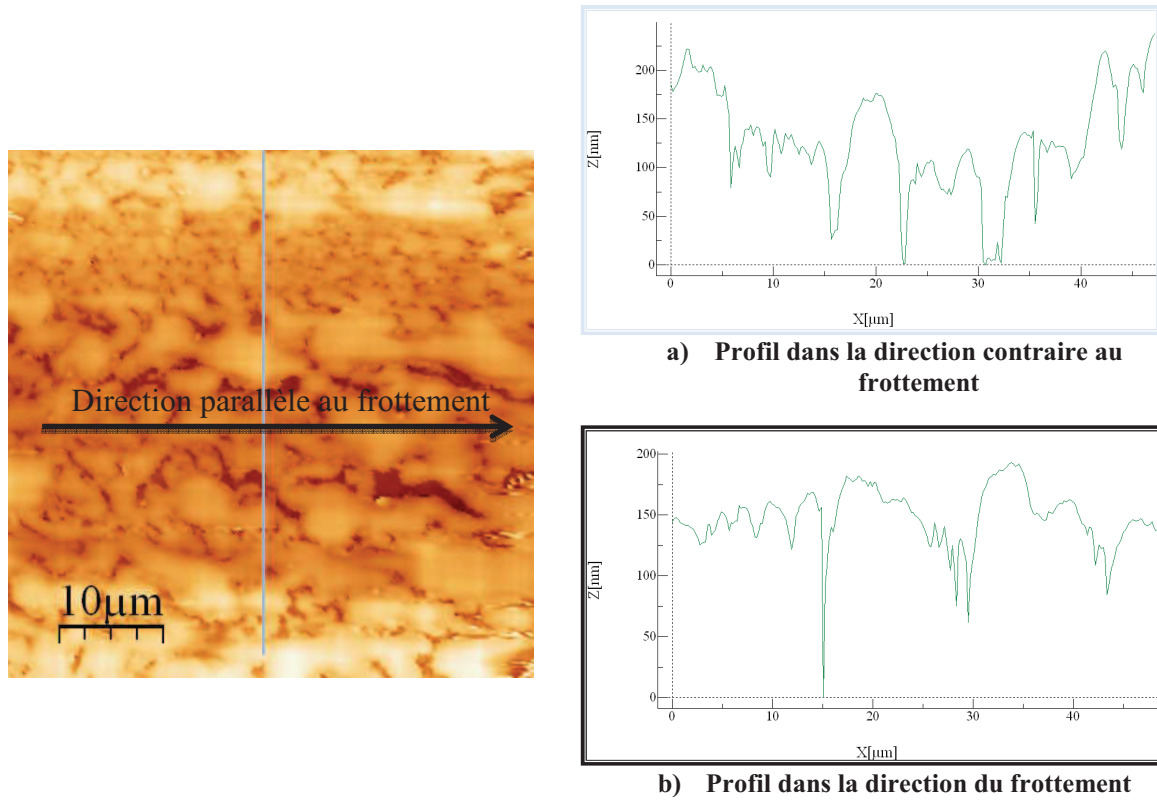


Figure V-4 : Profil AFM du tribofilm de ZDDP.

V.2. Conditions d'essais sur le tribomètre dynamique

Les échantillons sont préalablement nettoyés à l'heptane pour éliminer l'excédent de lubrifiant sur la surface des films formés. Le principe de fonctionnement de ce tribomètre a été expliqué dans la partie 2 du manuscrit (cf. II.1.2). On génère le mouvement libre amorti d'une bille de 6 mm de diamètre et de R_a égale à 30 nm sur les différents films formés. Le déplacement initial est de l'ordre de 1 mm, ce qui correspond à des essais dont la durée est inférieure à 2 s, compte-tenu de la fréquence propre du système (28,3 Hz) et du nombre d'oscillations observées avant l'arrêt (de l'ordre de la dizaine). Les essais sont effectués à température ambiante et le Tableau V-3 présente les différents paramètres d'essais pour le tribomètre dynamique. Tous les essais sont répétés six fois successivement. Les composantes du frottement ζ et μ_k sont identifiées à partir des réponses dynamiques de vitesse et de déplacement mesurées pendant l'essai. La résistance électrique de contact (ECR) est également mesurée.

Les essais sont effectués dans deux types d'environnement : sec et lubrifié. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus avec le tribomètre dynamique sur les films formés à sec et ensuite ceux lubrifiés.

Charge appliquée	0,1 N → Pression de Hertz = 304 MPa
Température	24 °C
Humidité	40% RH
Durée	2 s environ

Tableau V-3 : Paramètres d'essais du tribomètre dynamique.

V.3. Résultats obtenus à sec

Le Figure V-5 représente un exemple des six réponses dynamiques en déplacement d'essais effectués sur un tribofilm de ZDDP à sec, obtenus successivement. Les résultats présentés ci-dessous sont ceux des réponses dynamiques choisis aléatoirement parmi les six essais effectués successivement.

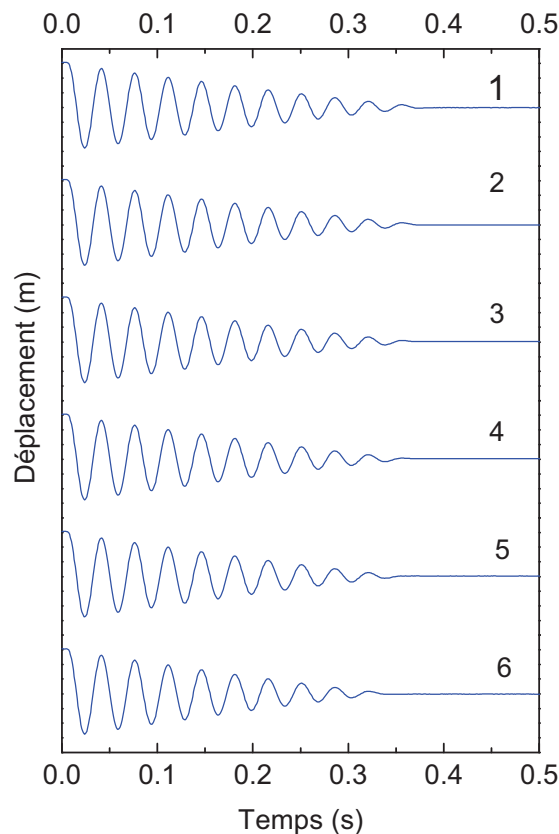


Figure V-5 : Réponse dynamique en déplacement obtenue pour six essais successifs sur un tribofilm de ZDDP à sec.

V.3.1 Comportement du dispositif sans contact

Un essai a été effectué dans un premier temps sans contact dans le but de déterminer le coefficient de frottement visqueux équivalent ζ_0 associé au mouvement libre amorti du

dispositif dans l'air ambiant. Un exemple de réponse dynamique en déplacement de cet essai est représenté sur la Figure V-6. Le dispositif atteint sa position d'équilibre après un très grand nombre d'oscillations (supérieur à 400).

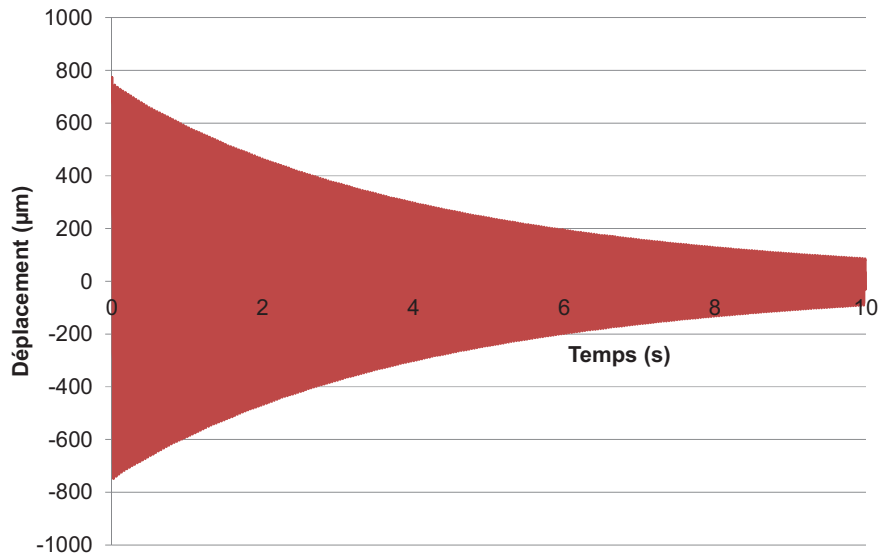


Figure V-6 : Réponse libre amortie en déplacement du dispositif sans contact.

Le Tableau V-4 présente les valeurs des composantes du frottement obtenu après calcul.

Air	Composante du frottement	
	$\zeta = \zeta_0$	μ_k
	0,0012	-

Tableau V-4 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le dispositif expérimental et l'air.

V.3.2 Le film thermique de ZDDP

La Figure V-7 présente les différentes réponses dynamiques obtenues avec le film thermique de ZDDP : déplacement (a), vitesse (b) et résistance électrique de contact (c). Le système est en équilibre après 5 oscillations. Le Tableau V-5 présente les valeurs de ζ et μ_k obtenus après calcul. Ces valeurs de $\zeta = 0,009$ et de $\mu_k = 0,284$ sont représentatives du frottement respectivement visqueux et solide. Il y a donc une double contribution du frottement (visqueuse et solide) du film thermique de ZDDP formé sur le substrat en acier.

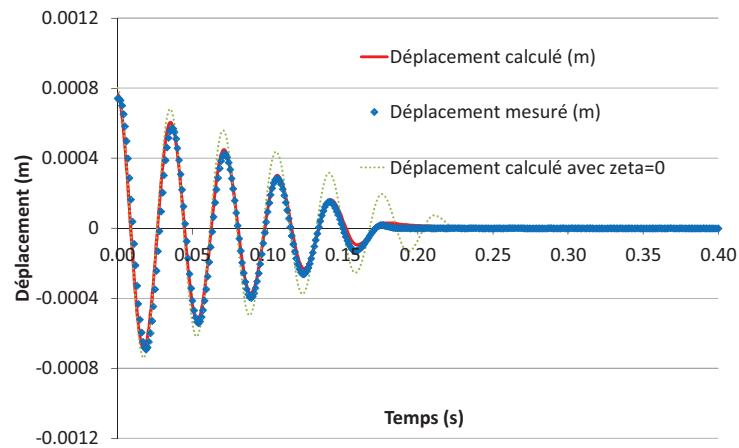
La résistance électrique de contact (ECR) mesurée durant l'essai (Figure V-7.c), permet de constater que le film thermique est isolant au début, ensuite partiellement isolant et enfin conducteur à la fin de l'essai.

Par ailleurs, trois courbes sont présentées sur la Figure V-7 a. La première est la réponse de déplacement mesuré. La deuxième est le déplacement calculé par le modèle en tenant compte de ζ et μ_k obtenus ci-dessus. La troisième est le déplacement calculé si on supposait que le coefficient de frottement visqueux équivalent ζ est nul. La comparaison de ces trois courbes permet de constater que les réponses dynamiques calculées sont en accord avec les mesures expérimentales. La dernière courbe permet de mettre en évidence l'effet de la contribution visqueuse dans le film thermique. En comparant la courbe obtenue avec les précédentes, il y a une nette différence en ce qui concerne le nombre d'oscillations.

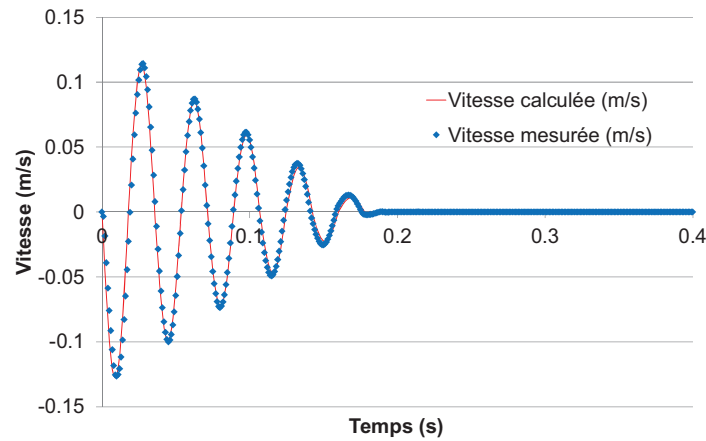
De même, l'énergie dissipée a été calculée pour chaque oscillation (Figure V-8). Les résultats obtenus montrent qu'une partie de l'énergie est dissipée par amortissement visqueux. Cette énergie est importante dès les premiers cycles de l'expérience. Pour tout l'essai, la contribution visqueuse représente 18% de toute l'énergie dissipée.

	Composante du frottement	
	$\zeta = \zeta_0 + \zeta_k$	μ_k
Films formés à partir du ZDDP		
Film thermique	0,009	0,284
Tribofilm	0,004	0,145

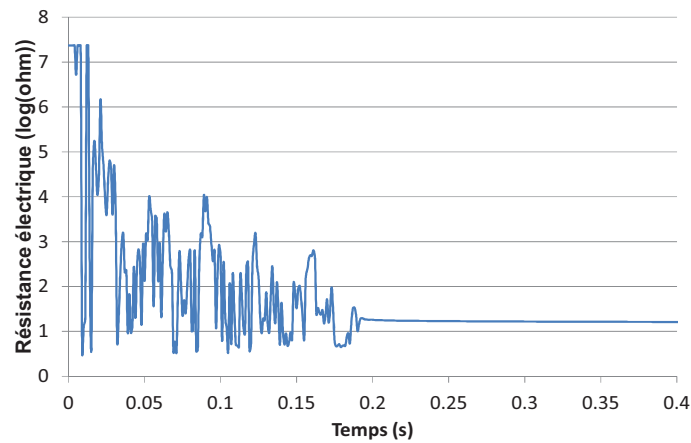
Tableau V-5 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le film thermique et le tribofilm de ZDDP sous une pression de 304 MPa.



a) Déplacement mesuré, déplacement calculé et déplacement calculé avec $\zeta = 0$



b) Vitesse mesurée et vitesse calculée



c) Résistance électrique de contact

Figure V-7 : Réponses dynamiques obtenues sur le film thermique de ZDDP à sec avec le tribomètre dynamique sous pression de Hertz de 304 MPa. a) Déplacement mesuré, calculé et calculé avec $\zeta = 0$, b) Vitesse mesurée et calculée, c) Résistance électrique.

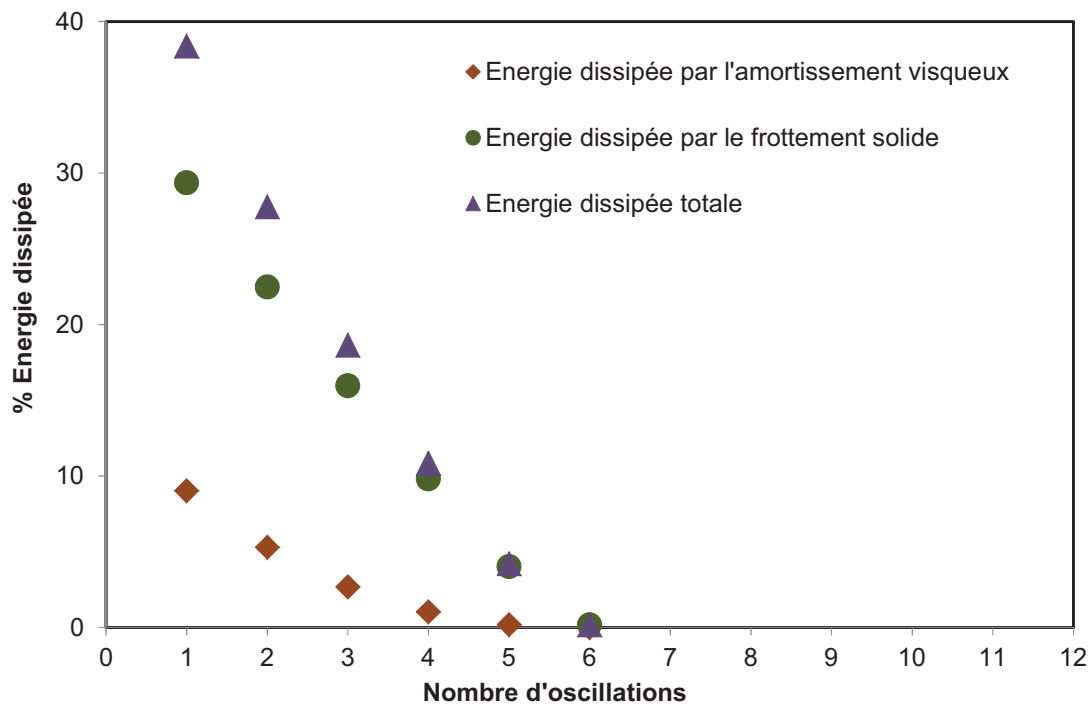


Figure V-8 : Energie dissipée par l'amortissement visqueux et le frottement solide.

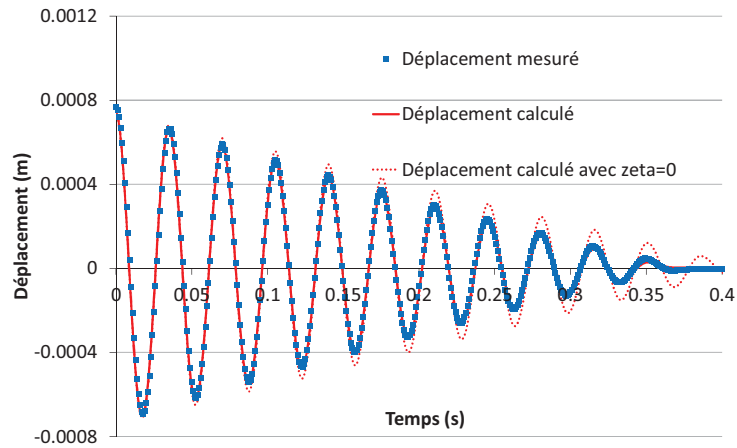
V.3.3 Le tribofilm de ZDDP

La Figure V-9 représente également les différentes réponses dynamiques obtenues avec le tribofilm de ZDDP : déplacement (a), vitesse (b) et résistance électrique de contact (c). Le mouvement de la bille s'arrête après 11 oscillations. Le Tableau V-5 présente également les valeurs de ζ et μ_k obtenus pour le tribofilm. Ces valeurs de $\zeta = 0,004$ et $\mu_k = 0,145$ sont également significatives et permettent de conclure que le tribofilm de ZDDP a deux contributions du frottement comme le film thermique. Comme pour le film thermique, le déplacement a été calculé à l'aide du modèle et la comparaison avec le déplacement mesuré (Figure V-9.a) montre que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expérience. La courbe de déplacement calculé (Figure V-9.a) en supposant que le coefficient de frottement visqueux équivalent ζ est nul montre l'impact de cette valeur sur le comportement du tribofilm de ZDDP.

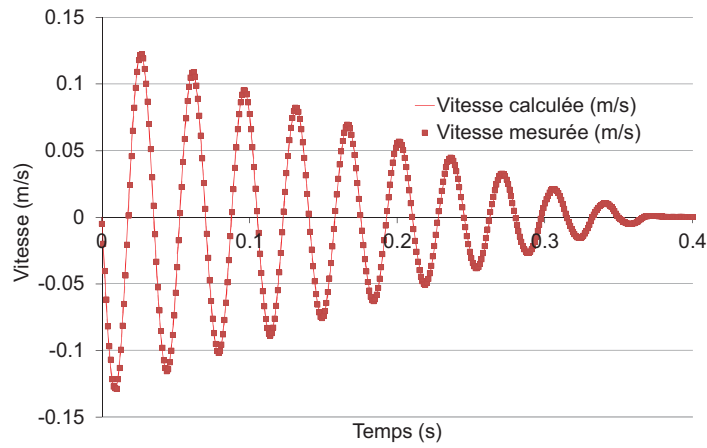
La Figure V-9.c qui présente la réponse en résistance électrique de contact du tribofilm de ZDDP montre que ce film est isolant tout au long de l'essai.

La Figure V-10 montre les résultats obtenus en énergie dissipée pour le tribofilm de ZDDP. L'énergie dissipée pour chaque oscillation est plus importante au début de l'essai pour

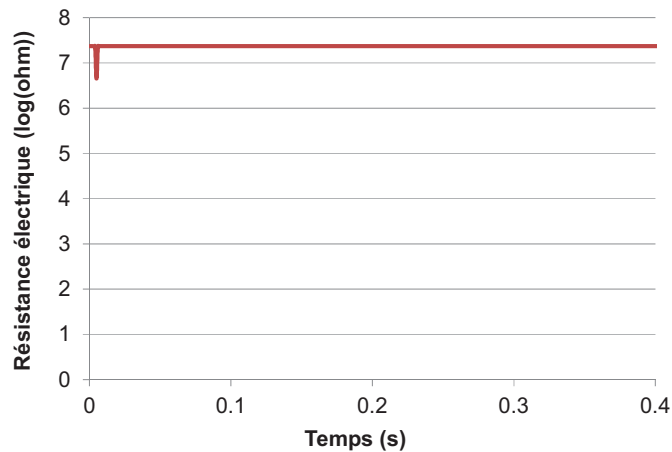
l'amortissement visqueux. L'amortissement visqueux du tribofilm de ZDDP représente 16% de l'énergie dissipée au totale.



a) Déplacement mesuré, déplacement calculé et déplacement calculé avec $\zeta=0$



b) Vitesse mesurée et vitesse calculée



c) Résistance électrique de contact

Figure V-9 : Réponses dynamiques obtenues sur le tribofilm de ZDDP à sec avec le tribomètre dynamique sous une pression de Hertz de 304 MPa : a) déplacement mesuré, calculé et calculé avec $\zeta=0$, b) vitesse mesurée et calculée, c) résistance électrique de contact.

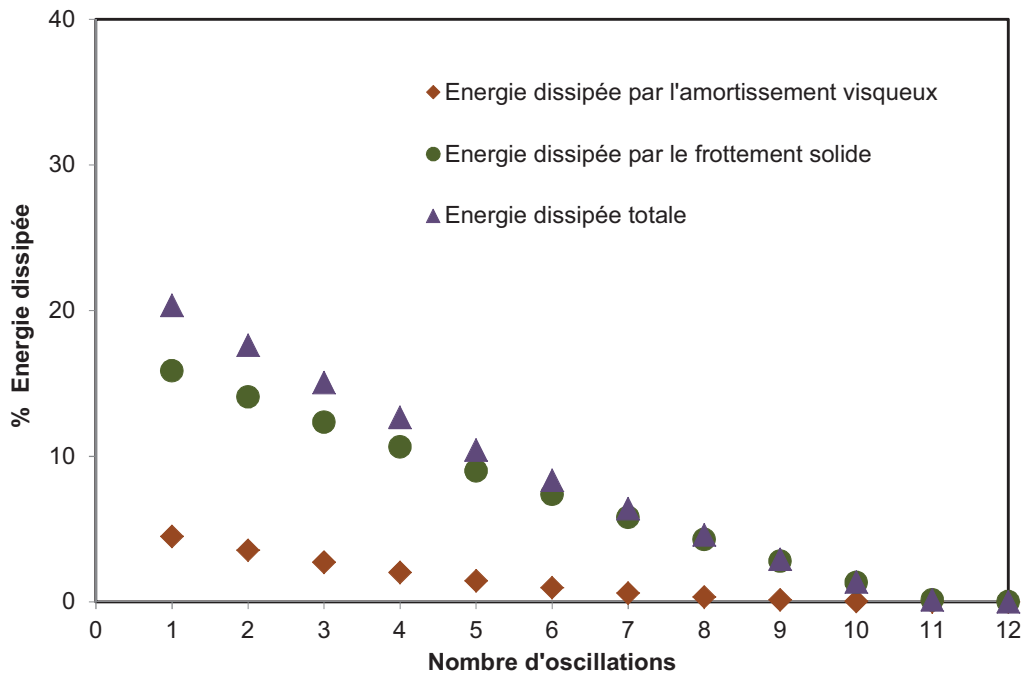


Figure V-10 : Energie dissipée par l'amortissement visqueux et le frottement solide du tribofilme de ZDDP.

V.3.4 Synthèse des résultats obtenus à sec

Le frottement des films formés (film thermique et tribofilme) avec le lubrifiant ZDDP a été étudié à l'aide du tribomètre dynamique. Les expériences ont été effectuées à sec avec 0,1 N de charge appliquée. Différents signaux ont été mesurés : déplacement, vitesse et résistance électrique de contact.

Les deux composantes du frottement (solide et visqueuse) ont été observées sur les films formés. Le calcul du déplacement pour ζ égal à zéro et de l'énergie dissipée ont permis de mettre en évidence le caractère visqueux des deux films.

La composante solide (μ_k) pour le film thermique (0,284) est supérieure à celle du tribofilme (0,145). La mesure de la résistance électrique de contact a montré que le film thermique s'altère durant l'essai. Les contributions du frottement obtenues pour le film thermique ne sont donc pas des propriétés intrinsèques au film uniquement. Cette réponse intègre non seulement la réponse du film thermique en début d'essai mais également la réponse du film altéré sur la fin de l'essai.

V.4. Résultats obtenus en condition lubrifiée

Les essais ont été effectués en présence d'huile de base (HB). A cet effet, une goutte du lubrifiant est déposée à l'interface bille et film à tester. Afin de comparer le comportement des films formés avec le ZDDP, des tests ont été effectués dans un premier temps sur l'acier 100Cr6, puis sur les deux films formés avec le lubrifiant ZDDP que sont le film thermique et le tribofilm.

De même que précédemment, les résultats présentés ci-dessous sont ceux d'un essai choisi parmi les six essais successifs.

V.4.1 Acier 100Cr6

Dans un premier temps, un essai a été effectué sans contact en présence d'huile de base. Cet essai appelé également « ménisque » permet d'obtenir le coefficient de frottement visqueux équivalent ζ_0 associé au mouvement libre amorti du dispositif dans l'air ambiant, sans contact, mais en présence d'un ménisque d'huile. La Figure V-11 présente la réponse dynamique en déplacement obtenue. Le nombre d'oscillations après le retour de la bille en position d'équilibre est supérieur à 400 oscillations. La contribution visqueuse calculée est de 0,0015 (Tableau V-6).

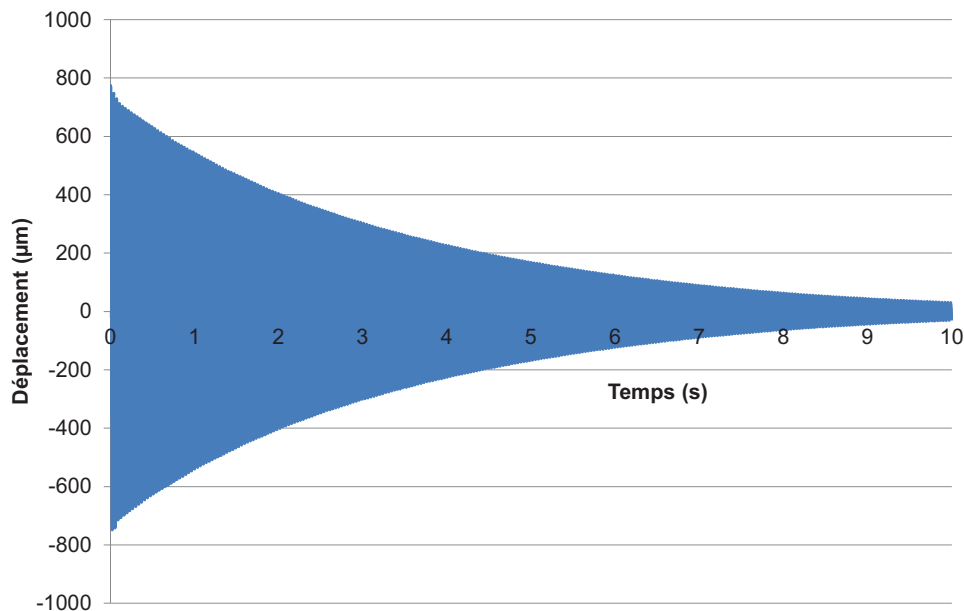
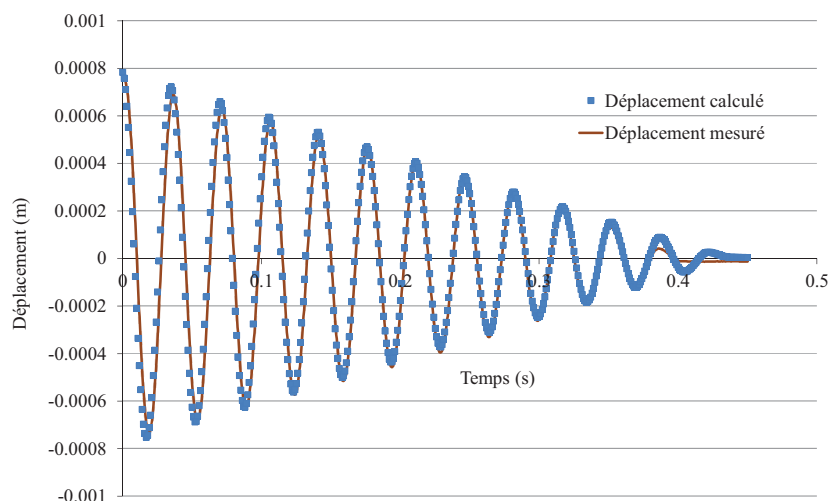


Figure V-11 : Réponse dynamique en déplacement de l'essai avec le ménisque de l'huile de base.

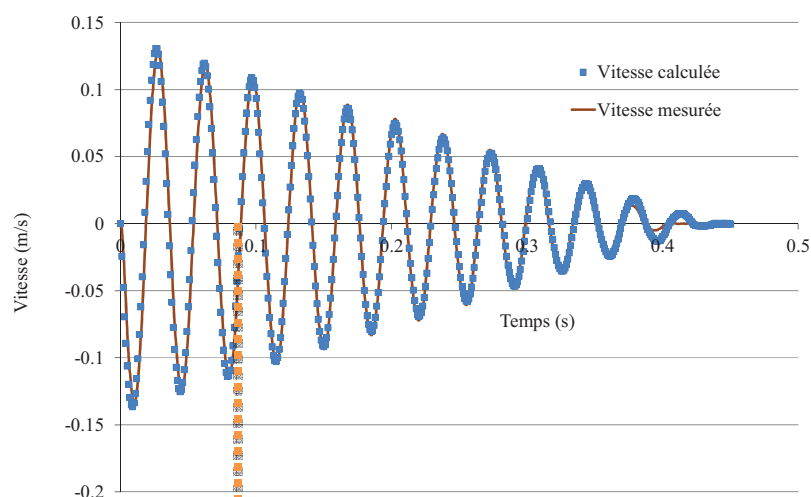
		Composantes du frottement	
Acier 100C6	Lubrifiants	$\zeta = \zeta_0 + \zeta_k$	μ_k
	Ménisque	$\zeta = \zeta_0 = 0,0015$	-
	En contact	$\zeta = 0,0015$	0,146

Tableau V-6 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour l'acier 100Cr6 sans contact en présence d'un ménisque, et en contact avec l'huile de base sous une pression de 304 MPa.

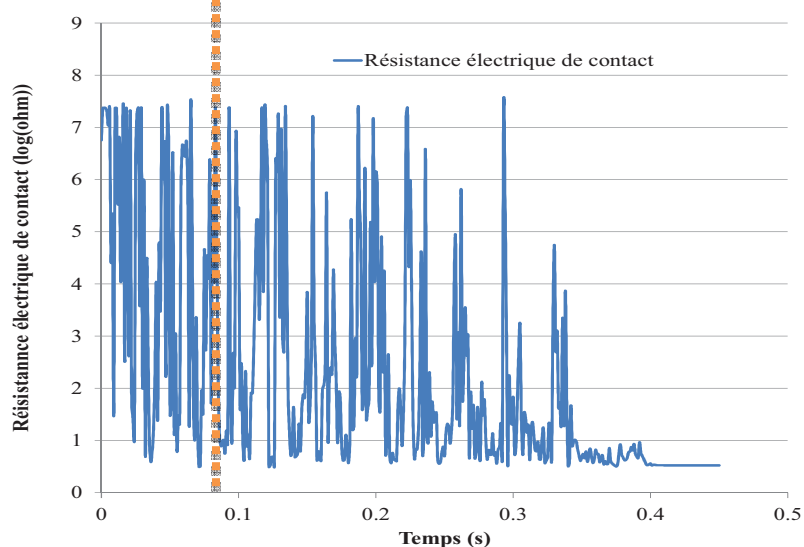
Ensuite des essais ont été réalisés en contact avec une charge appliquée de 0,1 N. La Figure V-12 présente les différentes réponses dynamiques obtenues avec l'huile de base sur l'acier 100Cr6 : déplacement (a), vitesse (b) et résistance électrique de contact (c). La bille arrête d'osciller après 12 oscillations. Les composantes ζ et μ_k obtenues sont représentés dans le Tableau V-6. Il n'y a pas de contribution visqueuse supplémentaire associé au contact ($\zeta_k = \zeta - \zeta_0 = 0$) dans ce cas de figure. Bien que le contact soit lubrifié, la dissipation est associée uniquement à la composante solide ($\mu_k = 0,146$). La Figure V-12 montre également que les réponses dynamiques calculées à l'aide du modèle sont en accord avec celles mesurées. La courbe de résistance électrique de contact permet de voir que l'interface bille et acier est soit isolante surtout en début d'expérience soit conductrice et ceci semble être périodique.



a) Déplacement mesuré et calculé



c) Vitesse mesurée et calculée



d) Résistance électrique de contact

Figure V-12 : Réponses dynamiques obtenues sur l'acier 100Cr6 en présence de l'huile de base (HB).

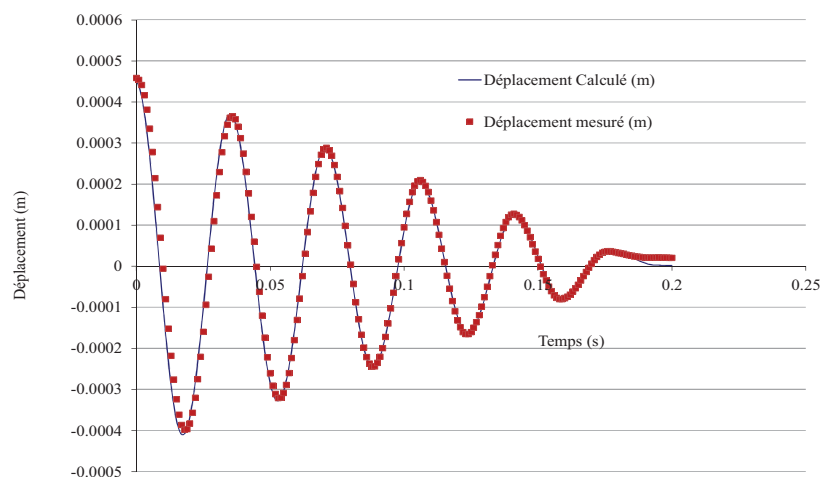
La comparaison de la réponse dynamique et de la résistance électrique de contact (ECR) à celle de la vitesse montre que pour des vitesses nulles, l'interface acier et bille est conductrice et pour celles non nulles, elle est isolante. Ce comportement prouve qu'il y aurait un film d'huile à l'interface acier et bille lorsque la vitesse est non nulle.

V.4.2 Le film thermique de ZDDP

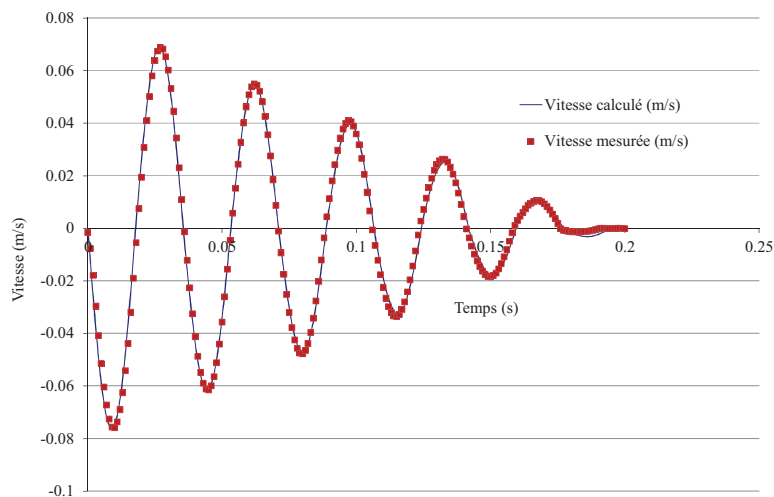
Les différentes réponses dynamiques obtenues avec l'huile de base sur le film thermique de ZDDP sont représentées sur la Figure V-13. Le nombre d'oscillations est de 5 dans ce cas. Le Tableau V-7 présente les valeurs des composantes du frottement ζ et μ_k obtenus en présence de ce lubrifiant. Une nouvelle fois, la dissipation est associée uniquement à la composante solide ($\mu_k = 0,188$) malgré la présence d'un film d'huile à l'interface. La résistance électrique de contact est élevée au début et permet de conclure que l'interface bille et film thermique est isolante tout au début de l'expérience et conductrice par la suite.

		Composante du frottement	
Film thermique de ZDDP	Lubrifiants	ζ	μ_k
	HB	0,0015	0,188

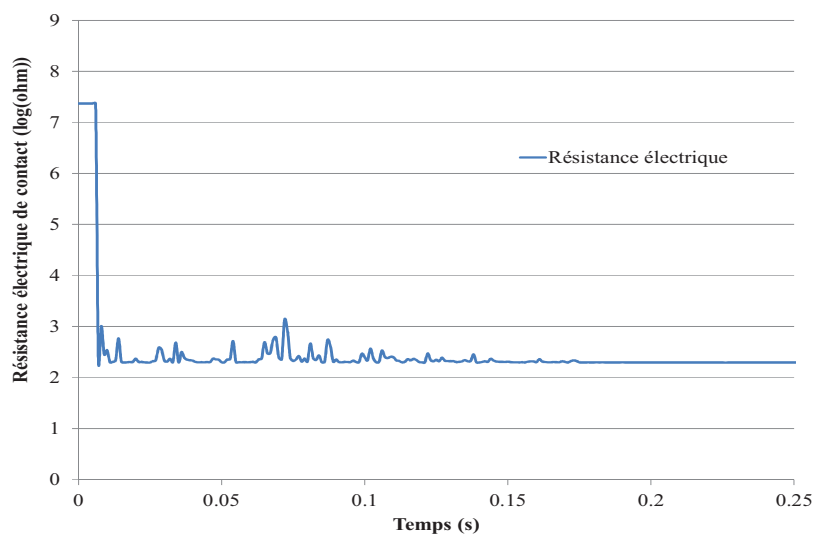
Tableau V-7 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le film thermique de ZDDP sous une pression de 304 MPa avec l'huile de base.



a) Déplacement mesuré et calculé



b) Vitesse mesurée et calculée



c) Résistance électrique

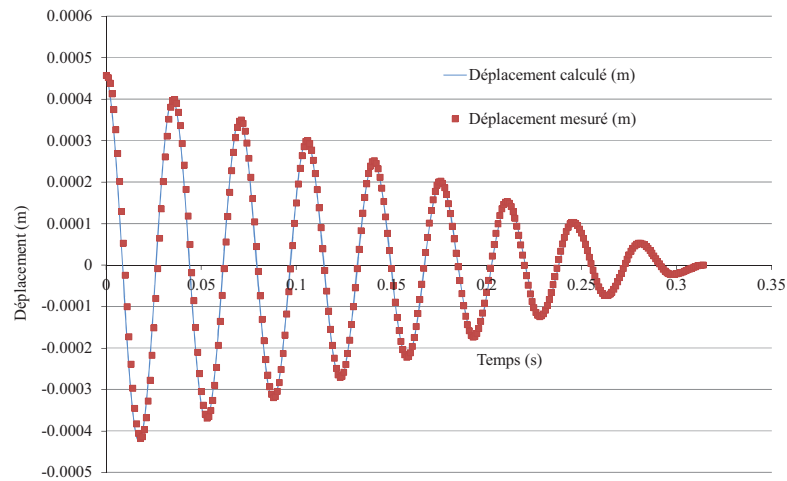
Figure V-13 : Réponses dynamiques obtenues sur le film thermique de ZDDP en présence de l'huile de base (HB).

V.4.3 Le tribofilm de ZDDP

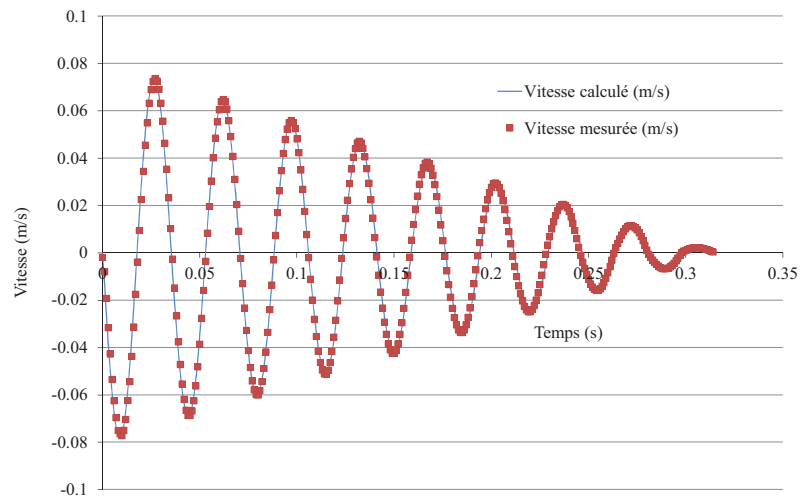
De même les réponses dynamiques obtenues sur le tribofilm de ZDDP avec l'huile de base sont représentées sur la Figure V-14. Le nombre d'oscillations décompté est de 9. Le Tableau V-8 présente les composantes ζ et μ_k obtenues. Une fois de plus seule la composante solide ($\mu_k = 0,117$) est obtenue sur le tribofilm de ZDDP en présence de l'huile de base. Les courbes calculées sont en accord avec les courbes mesurées. Par contre l'interface bille et tribofilm de ZDDP est isolante pendant tout l'essai (Figure V-14.c).

		Composante du frottement	
Tribofilm de ZDDP	Lubrifiant	ζ	μ_k
	HB	0,0015	0,117

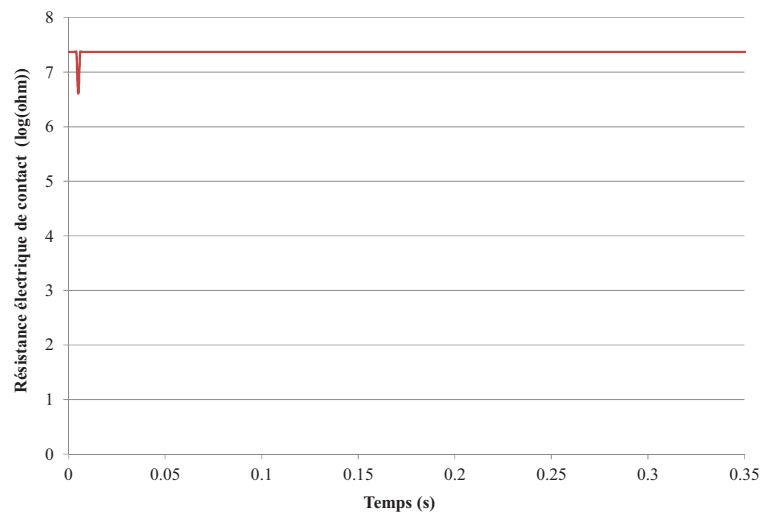
Tableau V-8 : Les composantes ζ et μ_k obtenues pour le tribofilm de ZDDP sous une pression de 304 MPa avec l'huile de base.



a) Déplacement calculé et mesuré



b) Vitesse mesurée et calculée



c) Résistance électrique de contact

Figure V-14 : Réponses dynamiques obtenues sur le tribofilme de ZDDP en présence de l'huile de base (HB).

V.4.4 Synthèse résultats en condition lubrifiée

Les caractéristiques du frottement des films formés (film thermique et tribofilm) avec le lubrifiant ZDDP ont été testées sur le tribomètre dynamique en condition lubrifiée. L'huile de base est le lubrifiant qui a été utilisé à cet effet. Un premier test a été effectué pour déterminer le coefficient de frottement visqueux équivalent ζ_0 associé au mouvement libre amorti du dispositif dans l'air ambiant, sans contact, mais en présence d'un ménisque d'huile. Il en ressort que la composante visqueuse correspondante ζ_0 est de 0,0015. L'application d'une charge de 0,1 N a ensuite permis de mettre en évidence le caractère solide de l'interface sollicitée. Pour les deux films, seule la composante associée au frottement solide a été obtenue. Le μ_k du film thermique (0,188) est supérieur à celui du tribofilm (0,117).

V.5. Synthèse et Discussion

Le tribomètre dynamique a permis d'étudier le comportement en frottement des films formés avec le ZDDP à sec et lubrifié avec de l'huile de base. D'une manière générale, quel que soit l'environnement, les essais ont été effectués sur les deux films (film thermique et tribofilm) formés à température ambiante, avec une humidité relative de l'air de 40% et une charge appliquée de 0,1 N pour une pression de Hertz de 304 MPa.

Cas à Sec : les réponses dynamiques (déplacement et vitesse) ont permis de calculer les composantes du frottement visqueux et solide. Il est important de noter que la contribution du frottement visqueux a été détectée pour les deux films (film thermique et tribofilm) de ZDDP, notamment à travers le calcul de la portion d'énergie dissipée sous forme de frottement visqueux. Le caractère visqueux des deux interfaces est ainsi mis en évidence et confirme les résultats obtenus précédemment par Bec [7] et Mazuyer [8] avec d'autres techniques.

Deux hypothèses sont émises pour expliquer le comportement à l'interface de la bille et des films formés :

- S'il y a adhésion entre les films formés (film thermique ou tribofilm) et la bille, la contribution visqueuse est caractéristique des films eux-mêmes puisque le cisaillement a lieu dans le film.

- Mais s'il n'y a pas d'adhésion ou si elle est presque inexistante entre les films formés et la bille, le cisaillement se produit à l'interface des deux solides et la composante ζ est caractéristique de toute cette interface.

Les analyses XPS ont montrées que le film thermique a une épaisseur inférieure à celle du tribofilm. Le courbe de la résistance électrique montre également que le film thermique disparaît pendant l'essai (cf. Figure V-7). La Figure V-15 présente le déplacement mesuré pour six essais successifs et permet de confirmer la perte de film thermique ou du moins son caractère mobile.

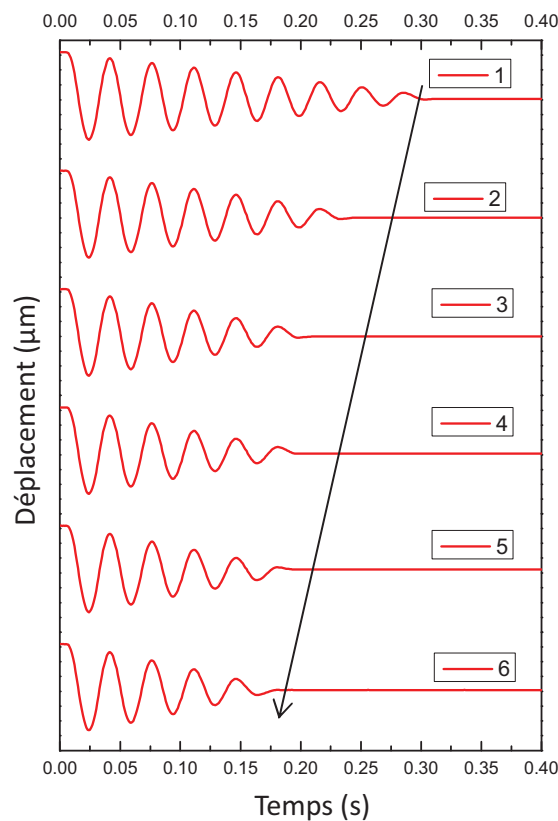


Figure V-15 : Réponse dynamique en déplacement obtenue pour six essais successifs.

Concernant le frottement solide (indépendant de la vitesse), μ_k (film thermique) est plus élevé que le μ_k (tribofilm). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur un tribomètre alternatif. Le μ_k (film thermique) correspondrait au coefficient de frottement obtenu soit en début de test de frottement alternatif soit pendant la période de rodage au moment où le tribofilm se forme (Figure V-1). Le μ_k (tribofilm) se rapprocherait du coefficient de frottement en régime établi.

Cas Lubrifié : Les essais effectués sur l'acier et les films formés en présence de l'huile de base ont permis de constater que seule la composante solide est détectée. La réponse de résistance électrique de contact (ECR) obtenue par exemple sur l'acier en présence d'huile de base a montré l'existence d'une éventuelle présence de film d'huile à l'interface acier et bille. En effet, pour des vitesses nulles, l'interface est conductrice et elle est isolante pour des vitesses non nulles. Il semblerait donc que l'huile soit piégée dans le contact. Il n'y aurait donc pas adhésion des surfaces testées sur la bille. L'hypothèse émise pour justifier ce constat est que sous l'effet de la pression (piézo-viscosité), le film d'huile se comporterait comme un solide.

V.6. Références Bibliographiques

- [1] Rigaud, E., et al., An original dynamic tribotest to discriminate friction and viscous damping. *Tribology International*, 2009. 43(1-2): p. 320-329.
- [2] Taylor, L., A. Dratva, and H.A. Spikes, Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive. *Tribology Transaction*, 2000. 43(3): p. 469–479.
- [3] Njiwa, P., et al., Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive: Comparison with ZDDP. *Tribology Letters*, 2011: p. 1-12.
- [4] Minfray, C., et al., A multi-technique approach of tribofilm characterisation. *Thin Solid Films*, 2004. 447-448: p. 272-277.
- [5] Spikes, H., The History and Mechanisms of ZDDP. *Tribology Letters*, 2004. 17(3): p. 469-489.
- [6] Aktary, M., M.T. McDermott, and G.A. McAlpine, Morphology and Nanomechanical Properties of ZDDP Antiwear Films as a Function of Tribological Contact Time. *Tribology Letters*, 2002. 12(3): p. 155-162.
- [7] Bec, S., K. Demmou, and J.-L. Loubet. Mechanical properties of ZDDP tribofilm measured by nanoindentation: strain rate and temperature effects. in *IJTC*. 2008. Miami, Florida, USA.
- [8] Mazuyer, D., et al. Shearing of adsorbed polymer layers in an elastohydrodynamic contact in pure sliding. in *Leeds-Lyon Symposium*. 2001. Lyon: Elsevier Science B.V.

Discusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au potentiel de la molécule de ZP [1] comme additif anti-usure dans les lubrifiants automobiles (moteurs thermiques). Cette molécule qui a une composition chimique proche de celle du ZDDP, est intéressante du point de vue environnemental car elle ne contient pas de soufre.

Les essais tribologiques (cf. partie 3) ont montré que les meilleures performances anti-usure de cette molécule sont obtenues à la température de 25°C pour une vitesse de glissement de 25 mm/s. Des valeurs similaires sont obtenues avec la molécule de ZDDP à 100°C et 100 mm/s de vitesse de glissement.

Le comportement anti-usure des lubrifiants contenant du ZP serait supérieur à celui de lubrifiants contenant du ZDDP uniquement à température ambiante (supposée être celle d'un moteur à froid). Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que la composition de la molécule de ZP est proche de celle du constituant majoritaire du tribofilm qui se forme en présence de ZDDP (l'orthophosphate de zinc). Les différentes phases de dégradation thermo-oxydative nécessaires à la molécule de ZDDP pour former un tribofilm (cf. I.2.1) seraient significativement raccourcies pour la molécule de ZP [2]. L'« activation » thermique de la molécule de ZP n'est donc plus nécessaire ce qui lui permet d'être plus active à 25°C que le ZDDP. A 100°C, le ZDDP reste plus performant que le ZP même si ce dernier apporte une protection anti-usure significative par rapport à l'huile de base. Les mécanismes d'action anti-usure du ZP et du ZDDP semblent proches. Nous pouvons attribuer une partie de l'action anti-usure à la réaction tribochimique entre le phosphate de zinc (issu de la dégradation du ZDDP) et les oxydes de fer [3] (cf. I.2.4.1). Ces derniers sont présents soit à la surface des pièces métalliques (oxydes de fer natifs) soit dans le contact sous forme de particules abrasives d'oxyde de fer. Un phosphate mixte de fer et de zinc est ainsi formé. Cette réaction tribochimique permet d'expliquer le bon accrochage du tribofilm dans le contact ainsi qu'une « digestion » possible des particules abrasives. L'action anti-usure des verres de phosphate peut également s'expliquer par le comportement « intelligent » de ce genre de matériaux lorsqu'ils sont soumis à de la pression et au cisaillement (cf. I.2.4.5). Cet aspect n'a pas été abordé dans ce travail mais reste possible.

Au final, en ce qui concerne le comportement en usure sur une plage de température allant de 25°C à 100°C, pour une teneur en phosphore équivalente, une formulation de lubrifiant

contenant à la fois du ZP et du ZDDP serait plus intéressante que celle contenant uniquement du ZDDP.

Dans la partie 4, l'étude du comportement tribologique d'un lubrifiant formulé avec un modificateur de frottement (oléate d'urée) a permis de mettre en évidence une synergie de comportement (usure et frottement faibles) en condition de lubrification limite. La présence d'oxyde de fer et d'hydroxyde de fer dans le tribofilm de ZP + OU amène à s'interroger sur leurs rôles respectifs dans la formation du tribofilm.

Les observations MET des différents tribofilms (ZDDP, ZP et ZP + OU (cf. partie 3 et partie 4)) formés en conditions de lubrification limite, ont montré une structuration parfois en couches de ces tribofilms (cf. Figure 0-1). Les diverses couches ont des compositions chimiques voisines (variation du rapport Fer/Zinc uniquement).

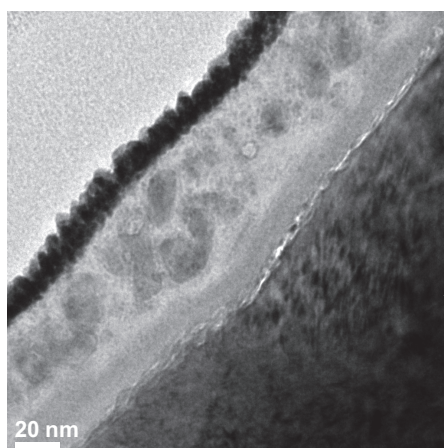


Figure 0-1 : Image MET du tribofilm de ZDDP.

Par ailleurs (cf. partie 5), l'utilisation d'un tribomètre dynamique [4], a permis de mettre en évidence le caractère visqueux du tribofilm de ZDDP. Il est important de rappeler que la composante visqueuse est détectée pour un test sur tribofilm à sec mais pas pour les tests lubrifiés. Ces résultats, surprenants au premier abord, nécessitent une réflexion sur le comportement du tribofilm à l'interface pendant les différents tests réalisés sur le tribomètre dynamique.

Deux cas de figure peuvent être considérés pour expliquer les comportements observés lors des expériences à sec ou lubrifiées sur le tribomètre dynamique :

- s'il y a une forte adhésion entre les films formés (film thermique ou tribofilm) et la bille (cas a priori des expériences à sec), c'est le tribofilm lui-même qui est cisailé pendant

l'essai. La contribution visqueuse détectée serait donc intrinsèque au tribofilm. En extrapolant ce comportement à un test de frottement classique, s'il y a adhésion entre les deux surfaces frottantes, c'est là encore le tribofilm qui serait cisailé. La ligne de démarcation que nous observons sur les images MET (Figure 0-1) entre les deux couches constituantes du tribofilm ne serait-elle pas une visualisation du plan de cisaillement? La couche supérieure du tribofilm semble d'ailleurs avoir subi beaucoup plus de dommages que celle du dessous.

- Par contre si l'adhésion est presque inexistante entre les films formés et la bille (cas a priori des expériences lubrifiées), le cisaillement ne se produirait pas dans le tribofilm lui-même mais dans l'huile présente dans le contact. Aucune contribution visqueuse n'est cependant détectée. L'huile serait sans doute solide dans le contact (phénomène de piezoviscosité). L'image MET de la Figure 0-2 [5] présente un tribofilm de ZDDP obtenue après un test de frottement en glissement pur (contact cylindre/plan). Il n'y a aucune structuration en couches. Sans doute qu'il n'y a pas eu adhésion entre les pièces en contact dans ce cas précis.

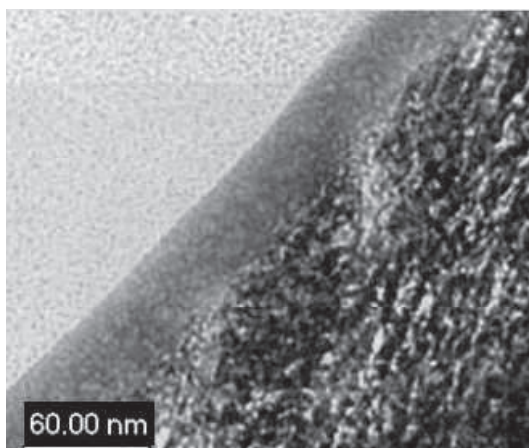


Figure 0-2 : Image MET d'un tribofilm de ZDDP obtenue à partir d'un essai sur Cameron-Plint en configuration cylindre/plan avec une pression de Hertz de 0,9 GPa.

Ces deux hypothèses évoquées ci-dessus rappellent très fortement les considérations de Ives et Peterson [6] sur la rhéologie à l'interface de deux solides en glissement (Figure 0-3).

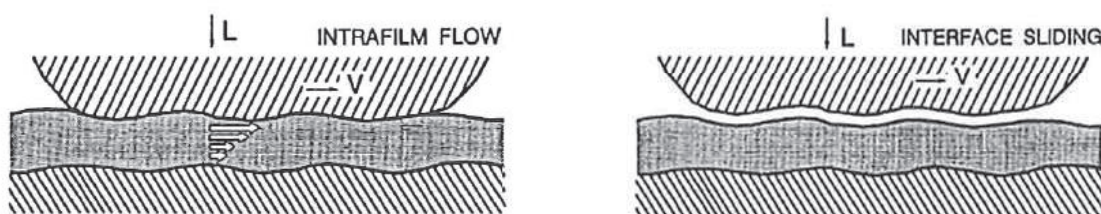


Figure 0-3 : Illustration de la rhéologie à l'interface de deux solides en glissement.

Références bibliographiques

- [1] Njiwa, P., et al., *Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive: Comparison with ZDDP*. Tribology Letters, 2011: p. 1-12.
- [2] Spikes, H., *The History and Mechanisms of ZDDP*. Tribology Letters, 2004. 17(3): p. 469-489.
- [3] Martin, J.M., *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*. Tribology Letters, 1999. 6: p. 1-8.
- [4] Njiwa, P., et al., *Friction response of ZDDP thermal film andtribofilm*. Tribology: Materials, Surfaces & Interfaces, 2011.
- [5] Minfray, C., *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*, in *Génie des Matériaux*. 2004, Thèse de l' Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
- [6] Ives, L.K. and M.B. Peterson, *Fundamentals of High-Temperature friction and Wear With Emphasis on Solid Lubrication for Heat Engines*, ed. T.N. F. F. Ling (Indust. Tribology Inst. 1985. 41.

Conclusion générale et perspectives

Du fait de la présence de phosphore et de soufre dans la molécule de ZDDP, cet additif anti-usure qui est le plus utilisé de nos jours dans les lubrifiants automobiles est connu pour endommager les pots catalytiques des véhicules. Il est responsable d'émissions nocives ayant un impact négatif sur l'environnement. Le comportement en usure d'une autre molécule, le phosphate de zinc dialkyl ZP, a donc été étudié dans ce travail de thèse en comparaison à celui du ZDDP. L'utilisation de cette nouvelle molécule, sans être une vraie rupture technologique par rapport au ZDDP (présence de phosphore mais pas de soufre dans la molécule), permettrait d'optimiser l'action anti-usure des lubrifiants pour moteur thermique à court terme.

Tout d'abord, une étude bibliographique a permis de mettre en évidence, le mécanisme d'action du ZDDP et également de présenter les différentes alternatives à cette molécule.

Ensuite, nous avons comparé le comportement anti-usure du ZP à celui du ZDDP suivant la température (25°C et 100°C), la vitesse de glissement (25, 50 et 100 mm/s) et la concentration en additif (200 et 600 ppm de phosphore). Les meilleures actions anti-usure ont été obtenues dans les conditions de lubrification limite suivantes:

- Pour une température de 100°C et une vitesse de glissement de 100 mm/s, le ZDDP présente une meilleure performance anti-usure que le ZP.
- A température ambiante, le meilleur effet anti-usure a été obtenu à une vitesse de glissement de 25 mm/s et avec le ZP.

Des analyses de surface XPS, AES, XANES et MET-EDX, ont permis de mettre en évidence la présence d'un film protecteur constitué principalement de phosphate de zinc, ceci pour les deux additifs.

Par la suite, nous avons étudié la formulation d'un lubrifiant contenant le ZP et l'oléate d'urée comme modificateur de frottement. Une synergie de comportement tribologique a été observée avec ce lubrifiant. En effet, l'oléate d'urée seul diminue le coefficient de frottement alors que le ZP seul abaisse l'usure. Le rôle de l'oxyde de fer généré en présence de OU a été étudié plus en détail. A cet effet, des oxydes et hydroxydes de fer ont été générés sur un substrat en acier. Le premier est obtenu par frottement en condition limite en présence d'oléate d'urée et le deuxième par immersion dans de l'eau distillée. Ensuite des tests tribologiques ont été effectués sur ces oxydes formés en condition de lubrification limite en

présence de ZP. Aucune combinaison ne permet de diminuer l'usure ou le frottement en comparaison avec les résultats obtenus avec le ZP. Néanmoins, le profil AES de la deuxième combinaison (eau distillé + ZP) a permis de voir qu'il y a probablement une digestion de l'oxyde de fer généré suite à la formation du tribofilm.

Enfin, le tribomètre dynamique a permis d'étudier le comportement en frottement des films formés avec le ZDDP à sec et lubrifié avec de l'huile de base. A sec, le caractère visqueux de ces films formés avec le ZDDP a été mis en évidence. Les essais en condition lubrifié ont permis de constater qu'à l'interface le film se comporte comme un solide. Concernant le frottement solide, μ_k (film thermique) est plus élevé que le μ_k (tribofilm). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur un tribomètre alternatif classique. Le μ_k (film thermique) correspondrait au coefficient de frottement obtenu soit en début de frottement soit pendant la période de rodage et le μ_k (tribofilm) correspondrait au coefficient de frottement en régime établi.

Les résultats obtenus indiquent que la combinaison des deux additifs pour une quantité de phosphore donnée serait un bon compromis en termes de capacités anti-usure pour les lubrifiants moteur ceci, sur une plage de température allant de 25°C à 100°C. Le mélange ZP + ZDDP contient certes toujours du phosphore, mais le « phosphore » devrait être utilisé plus efficacement qu'en utilisant uniquement du ZDDP. De plus, la quantité de soufre est moins importante que s'il y avait uniquement du ZDDP. Cependant, la perte des propriétés extrême-pressure et anti-oxydante (corrélée à la perte de soufre), nécessiterait l'ajout d'autres molécules dans le lubrifiant complètement formulé. Un mélange binaire (anti-usure + modificateur de frottement) présentant une bonne synergie en termes de comportement tribologique a été étudié ici. Il serait intéressant par la suite de compléter ces travaux par l'étude d'un lubrifiant complètement formulé contenant du ZP.

L'utilisation d'additif anti-usure de type ZDDP est connue pour engendrer des niveaux de frottement relativement élevés [1, 2] en régime de lubrification limite tout en restant inférieurs à ceux obtenus avec l'huile de base. Dans une application pour moteur thermique, il est souhaitable d'abaisser les niveaux de frottement afin de diminuer la consommation en carburant des véhicules. Dans une application transmission automatique de type CVT (Continuously Variable Transmissions), un frottement élevé et stable est recherché de manière

à transmettre au mieux le couple et ceci avec la meilleure protection anti-usure possible [3]. Le ZP et le ZDDP sont de bons candidats pour ce type d'application.

Pour une meilleure compréhension des niveaux de frottement, des expériences ont été réalisées sur des tribofilms de ZDDP à sec et dans un contact lubrifié à l'aide d'un tribomètre original développé au laboratoire. Ces tests ont permis de mettre en évidence deux comportements différents qui se distinguent par l'absence de contribution visqueuse du frottement en contact lubrifié. De manière à se rapprocher des conditions de sollicitations de l'application réelle, de telles expériences en température (dans un premier temps 100°C) seraient particulièrement intéressantes à réaliser.

Références bibliographiques

- [1] Taylor, L., A. Dratva, and H.A. Spikes, *Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive*. Tribology Transaction, 2000. **43**(3): p. 469–479.
- [2] Njiwa, P., et al., *Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive: Comparison with ZDDP*. Tribology Letters, 2011: p. 1-12.
- [3] Narita, K. and M. Priest, *Metal-metal friction characteristics and the transmission efficiency of a metal V-belt-type continuously variable transmission*. Engineering Tribology, 2007. **221**(1): p. 11-26.

Annexe

Sommaire

Annexe I.	Calcul des pressions et des rayons de contact à partir de la théorie de Hertz.....	160
Annexe II.	Calcul des épaisseurs de films EHD Modèle de Hamrock Dowson.....	163
Annexe III.	Méthode utilisée pour l'analyse des structures cristallines	165
Annexe IV.	Principe du tribomètre quatre billes	167
Annexe V.	Microscope à force atomique (AFM)	168
Annexe VI.	Spectres XANES en mode FY (Fluorescent Yield)	169
Références bibliographiques.....		171

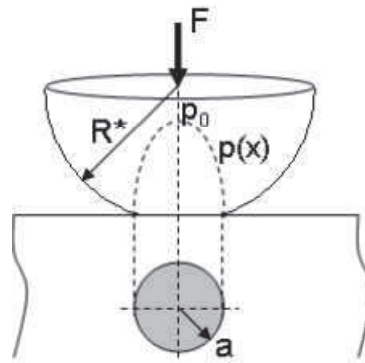
Annexe I. Calcul des pressions et des rayons de contact à partir de la théorie de Hertz

La théorie de Hertz permet d'estimer les profils de pression dans divers contacts. Les formulations établies pour chaque type de contact sont issues des approches hertziennes du contact et impliquent par conséquent un certain nombre d'hypothèses :

- Sollicitation élastique linéaire
- Surfaces en contact lisses, sans aspérité
- Géométrie semi-infinie
- Les deux surfaces en contact sous l'action seule d'une force normale

Contact sphère/plan

La théorie de Hertz montre que deux solides de révolution sphérique mis en contact sous l'effet d'une force normale présentent une aire de contact en forme de disque de rayon a . Le plan est assimilé à une sphère de rayon infini.



Contact Hertzien sphère/plan

La théorie de Hertz permet d'établir différentes relations en fonction de l'effort normale N , des propriétés élastiques des matériaux et de la géométrie du contact.

On détermine le rayon équivalent par la relation ci-dessous où R_1 et R_2 sont les rayons des deux sphères.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

avec $R_1 = \infty$ et donc $R = R_2$ pour le contact sphère-plan. Le module élastique effectif E^* est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_2^1)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2}$$

E_1 et E_2 sont les modules élastiques (ou module d'Young) du plan et de la sphère. ν_1 et ν_2 sont les coefficients de Poisson du plan et de la sphère.

Le rayon de contact, c'est-à-dire le rayon a du disque est donné par la relation suivante :

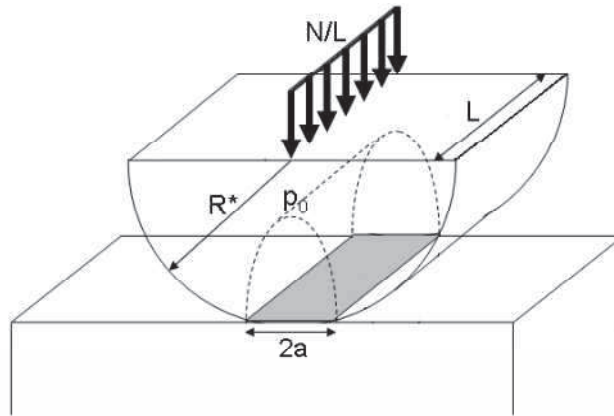
$$a = \left(\frac{3F_N R}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$P_0 = \frac{3 F_N}{2 \pi a^2} = \left(\frac{6 F_N E^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{3}{2} P_m$$

Où P_m est la pression moyenne

Contact cylindre/plan

Une approche similaire aux contacts sphère/plan est donnée. On considère un chargement normal linéique sur un plan semi-infini. L'aire de contact est un rectangle de demi-largeur a et de longueur égale à la longueur de la génératrice du cylindre.



Contact hertzien cylindre/plan

La demi-largeur de contact est définie par la relation suivante :

$$a = \left(\frac{NR}{\pi L E^*} \right)^{\frac{1}{2}}$$

avec L la longueur de la génératrice du cylindre et $\frac{N}{L}$ la charge normale linéique.

Au centre du contact, le maximum de pression est présenté ci-dessus :

$$P_0 = \left(\frac{2N}{L\pi R} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} P_m$$

où P_m est la pression de contact moyenne.

Annexe II. Calcul des épaisseurs de films EHD Modèle de Hamrock Dowson

Formule adimensionalisée

$$\text{Paramètre de vitesse : } U = \frac{(Ue * \eta_0)}{(E' * R_x)}$$

$$\text{Paramètre Matériaux : } G = \alpha * E'$$

$$\text{Paramètre de charge : } W = \frac{w}{(E' * R_x^2)}$$

$$\text{Paramètre d'ellipsité : } k = 1,0339 * \left(\frac{R_y}{R_x}\right)^{0,636}$$

Epaisseur adimensionalisée

$$\text{Centrale : } H_c = 2,69 * U^{0,67} * G^{0,53} * W^{-0,067} * (1 - e^{-0,73*k})$$

$$\text{Minimale : } H_{min} = 3,63 * U^{0,68} * G^{0,49} * W^{-0,073} * (1 - e^{-0,68*k})$$

Epaisseur

$$h_c = H_c * R_x$$

$$h_{min} = H_{min} * R_x$$

Paramètres géométriques et matériaux

$$E' = 2 * \left[\left(\frac{(1 - \vartheta_1^2)}{E_1} \right) + \left(\frac{(1 - \vartheta_2^2)}{E_2} \right) \right]^{-1}$$

$$R_X = \left[\frac{1}{R_{1X}} + \frac{1}{R_{2X}} \right]^{-1}$$

$$R_Y = \left[\frac{1}{R_{1Y}} + \frac{1}{R_{2Y}} \right]^{-1}$$

Théorie Hertz Sphère/Plan

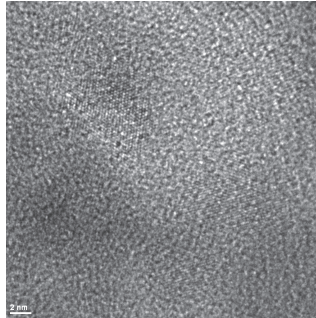
$$w = \frac{a^3}{3 \left(\frac{R'}{E'} \right)} \quad \text{avec } a : \text{demi largeur de contact}$$

Facteur Lambda

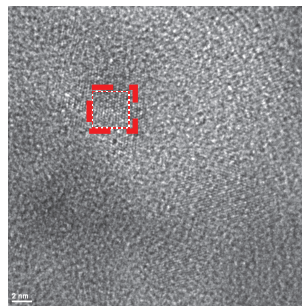
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{R_{aB}^2 + R_{aP}^2}}$$

Annexe III. Méthode utilisée pour l'analyse des structures cristallines

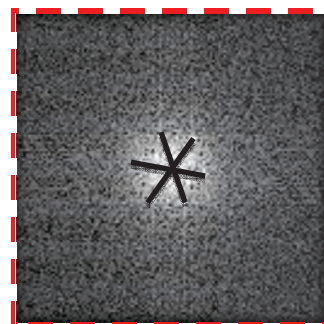
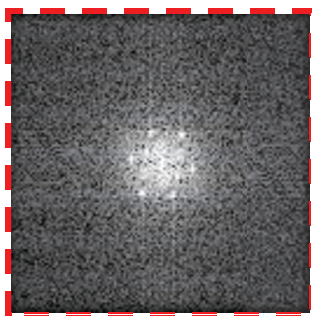
- Ouvrir l'image HRTEM avec le logiciel Gatan



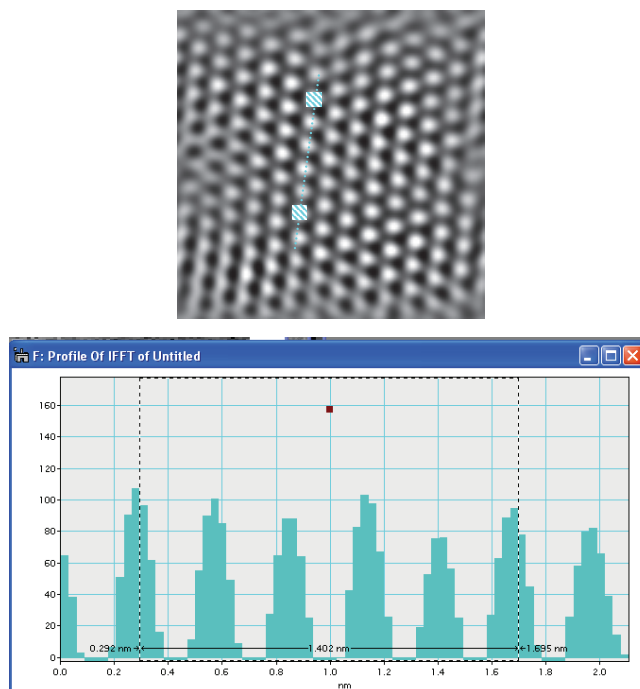
- Sélectionner une zone cristalline dans l'image HRTEM



- Effectuer la **FFT de la zone sélectionnée** (a) et mesurer **les distances et les angles** entre les tâches (b)



- Comparer ces distances et angles avec ceux présentés dans les fiches cristallographiques existantes dans le but de déterminer la structure de la zone sélectionnée.
- Effectuer le **FFT inverse** et mesurer la **distance inter-réticulaire**



- Effectuer le calcul des paramètres de mailles à l'aide de la formule de détermination de l'inverse de la distance inter-réticulaire de la structure correspondante.
- A l'aide des fiches JCPDS retrouver le composé correspondant.

Annexe IV. Principe du tribomètre quatre billes

Le **tribomètre 4 billes** a permis d'étudier la propriété extrême-pressure des additifs ZDDP et ZP. Son principe consiste à exercer, à l'aide d'une bille mise en rotation par un moteur, un effort normal de 400 N sur trois billes fixes en présence du lubrifiant à tester. La charge appliquée correspond à une pression maximale d'Hertz de 3,9 GPa. Les billes sont en acier 100Cr6 et ont un diamètre de 12,7 mm. Les essais sont effectués à 80°C pendant une heure. Les billes sont ensuite nettoyées à l'heptane pendant une dizaine de minutes dans un bain à ultrason. Le diamètre de la trace d'usure des trois billes est mesuré par microscopie optique et la moyenne des trois valeurs obtenues permet de déterminer le caractère extrême-pressure du lubrifiant.

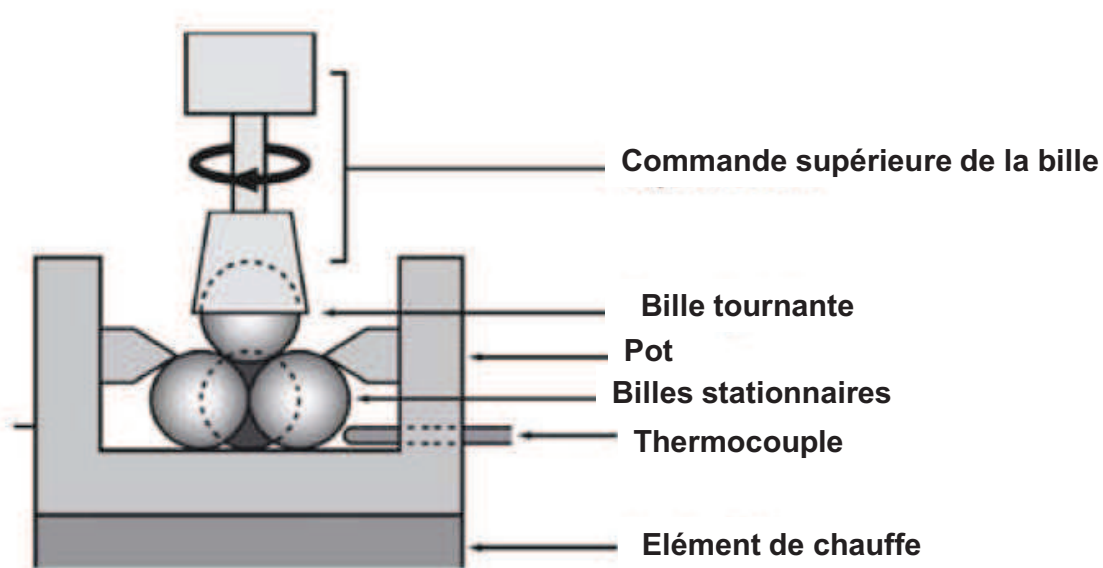
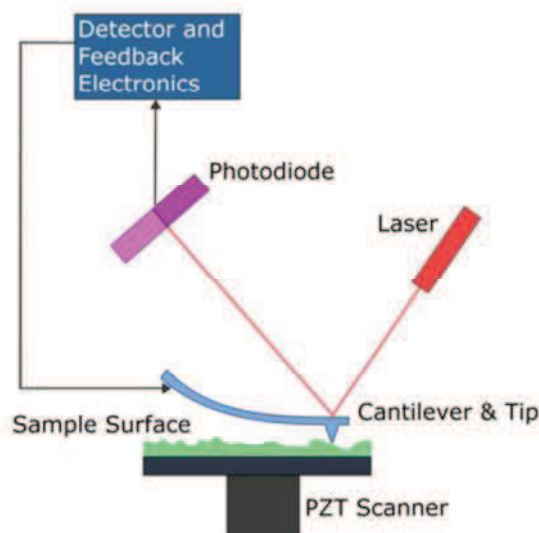


Schéma d'illustration du tribomètre quatre billes [1]

Annexe V. Microscope à force atomique (AFM)

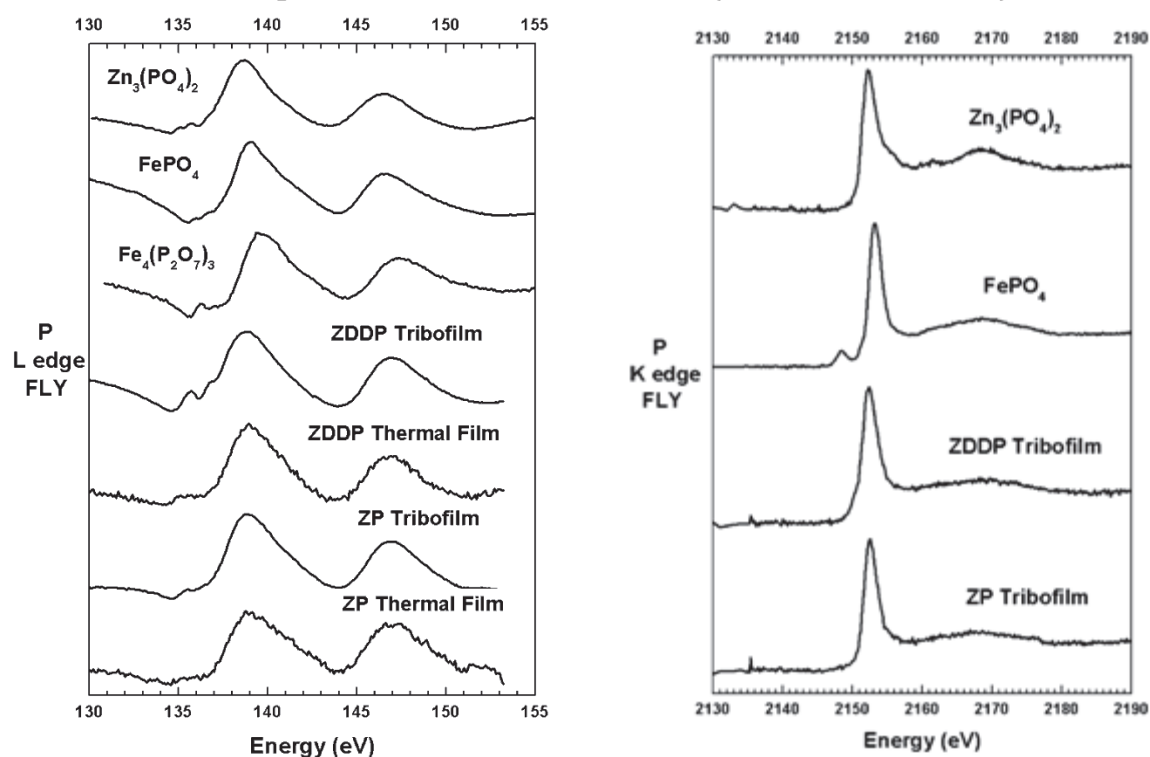
Le microscope à force atomique [2] est généralement employé pour visualiser la topographie de surface. Il est donc possible d'étudier la rugosité des surfaces étudiées. Le principe de fonctionnement est résumé sur la figure ci-dessous. Il est basé sur la mesure des forces entre un fin stylet et la surface étudiée. Le capteur de force est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe ou cantilever à l'autre extrémité. Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du stylet. La mesure des déformations du cantilever s'effectue grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (« diode laser ») réfléchi par l'extrémité du stylet. En déplaçant l'échantillon sous le cantilever, on obtient l'image AFM recherchée.

Cet instrument a permis une observation à haute résolution des tribofilms de ZDDP.

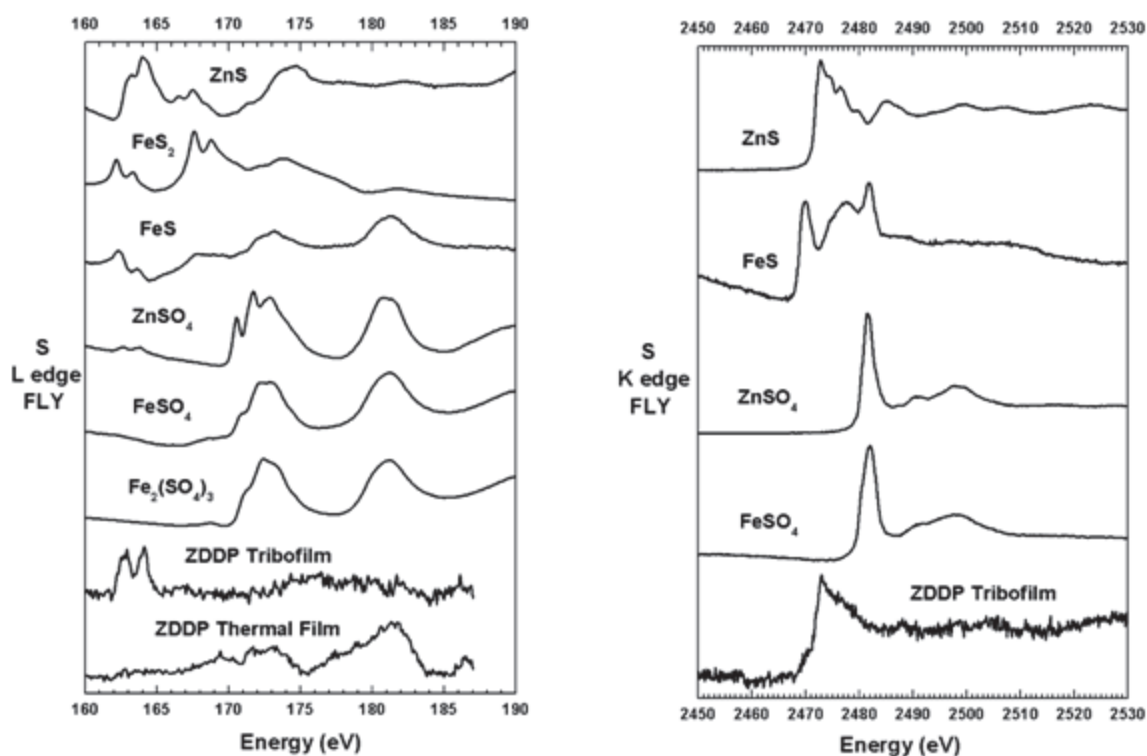


Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [3]

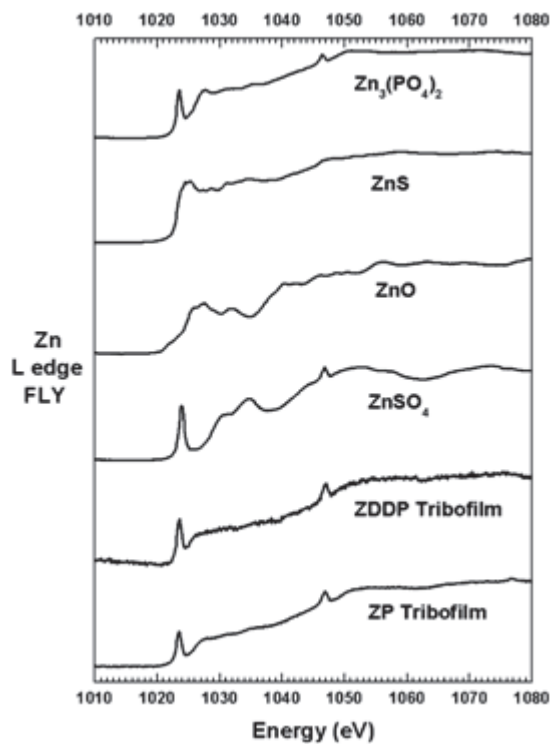
Annexe VI. Spectres XANES en mode FY (Fluorescent Yield)



Spectres XANES obtenus du seuil L (a) et K (b) du phosphore en mode FY (Fluorescent Yield) pour des phosphates modèles et différents films (film thermique et tribofilm) formés à partir de ZDDP et de ZP (100°C – 100 mm/s – 0.9 GPa)



Spectres XANES obtenus du seuil L (a) et K (b) du soufre en mode FY (Fluorescent Yield) pour des composés modèles et tribofilm de ZDDP (100°C – 100 mm/s – 0.9 GPa)



Spectres XANES obtenus du seuil L du zinc en mode FY (Fluorescent Yield) pour des composés modèles et tribofilm de ZDDP et de ZP (100°C – 100 mm/s – 0.9 GPa)

Références bibliographiques

- [1] Denis, J., J. Briant, and J.-C. Hipeaux, *Physico-chimie des lubrifiants - Analyses et essais*. 1997.
- [2] Fretigny, C. and J.-C. Rivoal, *Microscope à force atomique (AFM)*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2005.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy.

Résumé

Grâce à ses propriétés d'antioxydant, d'anti-usure et éventuellement d'extrême pression le dithiophosphate de zinc (ZDDP) fait partie des additifs les plus utilisés dans les lubrifiants pour moteurs thermiques. De nos jours, dans un souci de respect de l'environnement, de nouveaux lubrifiants possédant de bonnes performances en lubrification (frottement faible et usure limitée) sont développés en prenant compte des limitations d'utilisations actuelles du ZDDP. L'idée étant de réduire dans ceux-ci les teneurs en phosphore et soufre (Normes euros VI), éléments essentiels du ZDDP qui endommagent les pots catalytiques.

L'objectif de cette thèse est l'étude du comportement tribologique du phosphate de zinc di alkyl (ZP) en comparaison avec le ZDDP. La méthodologie expérimentale étudiée pour comprendre le mécanisme d'action de ces additifs, associe des essais de frottement à des caractérisations physico-chimiques des surfaces frottantes après essais.

Cette comparaison a été effectuée en fonction de la température (25°C et 100°C), la vitesse de glissement (25, 50 et 100 mm/s) et la concentration en additif (200 et 600 ppm de phosphore). Les meilleures actions anti-usure sont obtenues avec le ZDDP pour une température de 100°C et une vitesse de glissement de 100 mm/s et le ZP pour une température de 25°C et une vitesse de glissement de 25 mm/s. Les analyses de surface XPS, AES, XANES et MET-EDX ont permis de mettre en évidence la présence d'un film protecteur constitué principalement de phosphate de zinc, ceci pour les deux additifs.

Une synergie de comportement tribologique a été mise en évidence avec un lubrifiant constitué de ZP (usure faible) et d'oléate d'urée (frottement faible).

Des essais complémentaires sur un tribomètre dynamique ont permis d'étudier le niveau de frottement du tribofilm formé à partir du ZDDP. Le caractère visqueux du tribofilm de ZDDP a été mis en évidence.

Abstract

Thanks to its antioxidant, anti-wear and extreme pressure properties, zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) is nowadays the most used anti-wear additives in engine oil. Due to environmental protection concerns, new lubricants with good tribological performances (low friction and low wear) are developed. This research aims to evaluate the current limitations of ZDDP and to find alternative environmentally friendly solutions. Thus, the target is to reduce the quantity of phosphorus and sulphur in lubricants, two essential elements of ZDDP molecule that damage catalytic.

The objective of this thesis is to study tribological behavior of zinc phosphate di alkyl (ZP) in comparison to ZDDP. The experimental method performed is the coupling of friction test with surface physico-chemical characterisation of rubbing surface after tests.

This comparison carried out according to the temperature (25°C and 100°C), the sliding speed (25, 50, 100 mm/s) and additives concentrations (200 and 600 ppm). The best anti-wear efficiency is obtained with the ZDDP additive at 100°C - 100 mm/s and with the ZP at 25°C - 25 mm/s. For both additives and under these conditions, tribofilms are mainly made of zinc phosphate.

A tribological synergy are obtained with a lubricant contained ZP (low wear) and oleyl urea (low friction).

Complementary tests were made on a original dynamic tribometer for a better understanding of ZDDP tribofilm friction behavior. The viscous character of ZDDP tribofilm was obtained.

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
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	professeur	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SCORLETTI Gérard	professeur	AMPERE	ECL
SIMONET Pascal	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
VOLLAIRE Christian	professeur	AMPERE	ECL

Nbre Ampère 9

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
---------------	-----------------------	---------	-----

Nbre DER EEA 1

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
MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CALLARD Anne-Ségolène	professeur	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
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
O'CONNOR Ian	professeur	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL

ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	directeur 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	directeur 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	professeur	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	professeur	LMFA	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	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

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	professeur	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	directeur 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	professeur	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VINCENS Eric	maître de conférences	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL	91
---------------	----

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J-M. MARTIN

et les rapports de

Monsieur J. DENAPE

Professeur - Laboratoire Génie de Production - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes
47, avenue d'Azereix - BP 1629 - 65016 TARBES cedex

et de

Madame Y. JUGNET

Docteur - Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - UMR 5256 CNRS
Université de Lyon 1 - 2, avenue Albert Einstein - 69626 VILLEURBANNE Cedex

Mademoiselle NJIWA Paule

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

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 29 novembre 2011

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes

