

**THESE**

présentée devant

**L'ECOLE CENTRALE DE LYON**

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR**

Spécialité : **GENIE DES MATERIAUX**

**Olga Gorbatchev**

---

Etude des modificateurs de frottement à base de molybdène  
pour la lubrification moteur

---

soutenue le 24 juillet 2014

Commission d'examen :

Didier LEONARD  
Jean-Louis MANSOT  
Christophe GEANTET  
Christophe DONNET  
Raphaèle IOVINE  
Maria Isabel DE BARROS BOUCHET  
Jean-Michel MARTIN

président du jury  
rapporteur  
rapporteur  
examineur  
examineur  
directeur de thèse  
co-encadrant de thèse



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Maria Isabel De Barros Bouchet pour avoir dirigé cette thèse avec intérêt, pour ces bons conseils scientifiques, professionnels et humains, mais aussi pour sa confiance tout au long de ces trois années.

Merci à Jean Michel Martin pour ces belles idées scientifiques qui ont contribuées grandement à ce travail.

Un grand merci à Jean-Louis Mansot et Christophe Geantet pour avoir rapporté ce mémoire ainsi qu'à Didier Léonard pour avoir présidé le jury, relu et corrigé le manuscrit et réalisé de très nombreuses analyses ToF-SIMS (et oui tout ça). Merci également à Raphaële Iovine, Christophe Donet, Christophe Héau, Philippe Maurin Perrier et Yves Gachon pour leur implication tout au long de ce travail.

Merci à Denis Mazuyer de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant ce travail de thèse. Un directeur efficace, réactif et bienveillant.

Un immense merci à Beatrice Vacher pour sa grande expertise en microscopie, à Thierry Le Mogne pour avoir toujours pris le temps de répondre aux questions, de gérer les situations d'urgence (et de panique parfois) lié à l'XPS et ce malgré une énorme charge de travail par ailleurs. Merci également à Clotilde Minfray Fabrice Dassenoy pour les bons conseils aux bons moments.

Je tiens également à remercier Lionel Vandembulcke, Kevin Minet et Simon Fedry et Nazario pour leur travail sur l'optimisation des couches de diamant.

D'un point de vu plus personnel, je tiens à remercier ceux qui ont contribué à rendre ces années de thèse si agréables à vivre. Je pense bien entendu à Cyrielle, Laura, Juliette, Alexia, Falvien, Stéphanie, Imen, André, Anton qui resteront mes amis bien après la thèse. Merci également à l'ensemble des thésards du labo pour leur grande sympathie.



# Introduction générale

---

## Introduction générale

L'appauvrissement des réserves énergétiques et la pollution environnementale font aujourd'hui partie des préoccupations majeures de notre société. Cependant, la demande en énergie ne cesse de croître. Certains événements factuels comme les problèmes de santé publique liés à la pollution, le réchauffement climatique ou encore l'élévation constante du prix des matières premières font naître, dans le conscient collectif, la nécessité de tendre vers une coexistence durable de la croissance économique et de la préservation de l'environnement et de ses ressources.

Sur le banc des accusés, le domaine des transports fait partie des principaux incriminés, plus précisément le transport routier des marchandises et des particuliers. La large utilisation des transports par les particuliers en fait, d'ailleurs, un domaine sur lequel chacun croit, à juste titre, pouvoir agir. Ainsi, les arguments de vente ont changé en quelques années seulement. Aujourd'hui on prône la faible émission de CO<sub>2</sub> alors qu'hier on vantait la puissance.

Parmi les principaux enjeux ; la réduction des émissions de polluants et de la consommation énergétique ainsi que l'augmentation de la tenue à l'usure des véhicules menant à agir sur les difficultés liées aux recyclages des moteurs et des huiles usagées.

En Europe, la parution régulière de normes réglemente les taux de polluants émis par les véhicules mis en circulation. Le **tableau 1** présente l'évolution de ces normes depuis les années 1990 à nos jours.

Normes	Euro 1 (1/01/1993)	Euro 2 (1/07/1996)	Euro 3 (1/01/2001)	Euro 4 (1/01/2006)	Euro 5 (1/01/2011)	Euro 6 (1/09/2015)
NOx	–	–	500	250	180	80
CO	2720	1000	640	500	500	500
Particules	140	100	50	25	5	4.5

**Tableau 1** : Evolution des limites d'émission pour les véhicules des particuliers.

Face à la sévérité croissante de ces normes, la mise en place de solutions scientifiques et techniques s'impose. Une mobilisation importante de ressources financières et humaines est consacrée au développement de ces solutions à l'échelle internationale. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette démarche. Il fait partie d'un projet scientifique financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dont l'acronyme « EcoLub » signifie « **E**conomie d'énergie dans les moteurs diesel : Approche holistique couplant revêtements DLC/Diamant et

## Introduction générale

nouveau **Lubrifiant** ». Le projet comprend plusieurs acteurs industriels ; TOTAL, PSA et IREIS. L'objectif de ce projet, comme l'indique son intitulé, est de développer de nouvelles solutions de rupture couplant revêtements carbonés fonctionnels et lubrifiant Low SAPS (lubrifiant à bas taux de cendres sulfatées, de phosphore et de soufre) optimisé pour ce type de revêtements, permettant une réduction du frottement dans les moteurs à combustion. Des revêtements de type DLC et diamant nanocristallin (NCD) sont envisagés pour le traitement de certaines zones du moteur, en particulier la zone segment-piston-chemise (SPC) (figure 1) A cause de contraintes thermomécaniques très sévères, la zone SPC est responsable d'une grande partie des pertes énergétiques par frottement pour les motorisations diesel comme le montre la figure 2.

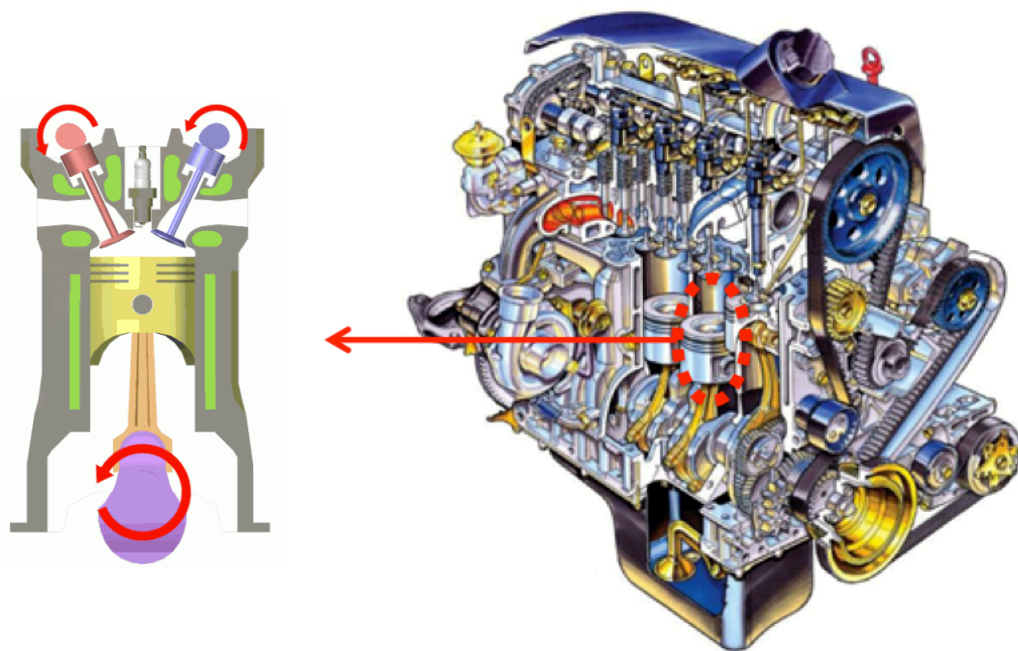


Figure 1 : Zone segment-piston-chemise d'un moteur à combustion à 4 temps.

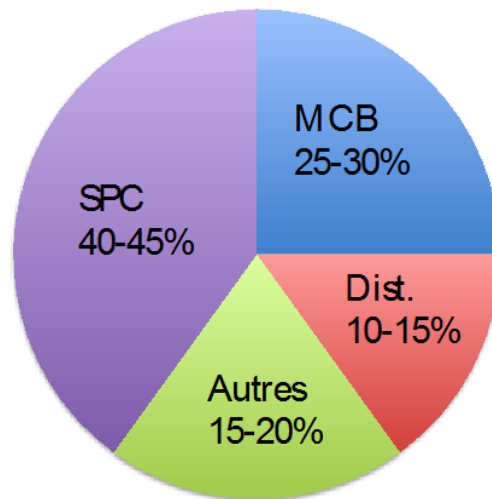


Figure 2 : Répartition typique du frottement dans le moteur diesel (6).

MBC : Maneton-Bielle-Coussinet

**SPC : Segment-Piston-Chemise**

DIST.: Distribution

Autres : Accessoires, Pompes à eau et à huile

L'axe novateur du projet EcoLub est le couplage de revêtements de diamant nanocristallin/DLC et d'un nouveau lubrifiant Low SAPS efficace pour ce type de matériaux ainsi que pour les matériaux acier.

# Sommaire

---

---

<b>CHAPITRE I</b>	<b>11</b>
<i>CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE ET ETAT DE L'ART</i>	<b>11</b>
<b>I-1. INTRODUCTION</b>	<b>13</b>
<b>I-2. ENSEMBLE SEGMENT-PISTON-CHEMISE (SPC) : ROLE ET CONSTITUTION</b>	<b>14</b>
<b>I-2.1. SEGMENT RACLEUR</b>	<b>15</b>
<b>I-2.2. SEGMENT D'ETANCHEITE</b>	<b>15</b>
<b>I-2.3. SEGMENT COUPE-FEU</b>	<b>15</b>
<b>I-3. REGIMES DE LUBRIFICATION</b>	<b>16</b>
<b>I-3.1. LE REGIME HYDRODYNAMIQUE (HD)</b>	<b>17</b>
<b>I-3.2. LE REGIME ELASTOHYDRODYNAMIQUE (EHD)</b>	<b>18</b>
<b>I-3.3. LE REGIME DE LUBRIFICATION MIXTE</b>	<b>18</b>
<b>I-3.4. LE REGIME DE LUBRIFICATION LIMITE</b>	<b>18</b>
<b>I-3.5. REGIME DE LUBRIFICATION DANS LA ZONE SPC</b>	<b>18</b>
<b>I-4. LES REVETEMENTS CARBONES</b>	<b>20</b>
<b>I-4.1. LES REVETEMENTS DE CARBONE CRISTALLIN</b>	<b>24</b>
<b>I-5. LUBRIFIANTS MOTEUR : ROLE ET CONSTITUTION</b>	<b>25</b>
<b>I-5.1. LES ADDITIFS REDUCTEURS/MODIFICATEURS DE FROTTEMENT ET ANTIUSURE</b>	<b>27</b>
I-5.1.1. REDUCTEURS ET MODIFICATEURS DE FROTTEMENT (LES MF)	28
I-5.1.2. ADDITIFS ANTIUSURE (LES AU)	32
<b>I-5.2. MECANISMES DE REACTION DES ADDITIFS MoDTC (MF), ZNDTP (AU) ET DU MELANGE BINAIRE MF+AU</b>	<b>33</b>
I-5.2.1. TRIBOFILM DERIVE DU MoDTC	34
I-5.2.2. TRIBOFILM DERIVE DU ZNDTP	35
I-5.2.3. TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MoDTC+ZNDTP	36
<b>I-6. COMPATIBILITE ENTRE ADDITIFS DE LUBRIFICATION ET TYPES DE MATERIAUX</b>	<b>37</b>
<b>I-7. CONCLUSION</b>	<b>41</b>
<b>CHAPITRE II</b>	<b>45</b>
<i>APPROCHE METHODOLOGIQUE</i>	<b>45</b>
<b>II-1. INTRODUCTION</b>	<b>47</b>
<b>II-2. ESSAIS DE FROTTEMENT ET FORMATION DES TRIBOFILMS</b>	<b>49</b>
<b>II-2.1. TRIBOMETRE LINEAIRE</b>	<b>49</b>
<b>II-2.2. TRIBOMETRE ALTERNATIF BILLE/PLAN (IREIS)</b>	<b>52</b>
<b>II-2.3. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES</b>	<b>53</b>
II-2.3.1. FREQUENCE ET VITESSE	53
II-2.3.2. GEOMETRIE DES PIECES EN CONTACT	54
II-2.3.3. MATERIAUX ET REVETEMENTS CARBONES	55
II-2.3.4. PRESSION	58

II-2.3.5. TEMPERATURE	59
II-2.3.6. PARAMETRES DES ESSAIS DE FROTTEMENT	59
<b>II-3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES TRIBOFILMS</b>	<b>60</b>
II-3.1. SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS (XPS)	60
II-3.2. SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES A TEMPS DE VOL (ToF-SIMS)	61
II-3.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET ANALYSE DISPERSIVE EN ENERGIE (MET/EDX)	62
<b>II-4. LES MELANGES LUBRIFIANTS TESTES</b>	<b>63</b>
II-4.1. HUILES MINERALES	64
II-4.2. HUILES SYNTHETIQUES	64
II-4.3. LES FAMILLES D'ADDITIFS DE LUBRIFICATION ETUDIEES	64
II-4.4. COEFFICIENTS DE FROTTEMENT STABILISES DES FAMILLES D'ADDITIFS DE LUBRIFICATION ETUDIEES	66
<b>II-5. CHIMIE DES ADDITIFS SELECTIONNEES</b>	<b>70</b>
<b>II-6. METHODOLOGIE</b>	<b>71</b>
CHAPITRE III	75
<i>APPORT DES NOUVEAUX COMPOSES AU MOLYBDENE EN MELANGE BINAIRE AVEC LE ZNDTP POUR LA LUBRIFICATION MOTEUR</i>	75
<b>III-1. INTRODUCTION</b>	<b>77</b>
<b>III-2. CARACTERISATION XPS DES ADDITIFS DE LUBRIFICATION ET DES MELANGES BINAIRES</b>	<b>78</b>
III-2.1 ETUDE DES SPECTRES XPS ASSOCIES AUX ADDITIFS ET AUX MELANGES	79
III-2.1.1. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-TRI-NUCLEAIRE SEUL ET EN MELANGE BINAIRE	80
III-2.1.2. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-ORGANIQUE SEUL ET EN MELANGE BINAIRE	85
<b>III-3. ANALYSES TOF-SIMS DE REFERENCE DU MO-ORGANIQUE ET DU MOS2</b>	<b>86</b>
<b>III-4. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT</b>	<b>90</b>
III-4.1. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DES HUILES DE BASE	90
III-4.2. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU BINAIRE: MOLYBDENE ORGANIQUE+ZNDTP (II)	92
III-4.3. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU BINAIRE: MOLYBDENE TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP (II)	93
III-4.4. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT : COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES MELANGES LUBRIFIANTS A BASE DE MOLYBDENE	95
<b>III-5. OBSERVATION DES TRACES DE FROTTEMENT OBTENUES AVEC LES NOUVEAUX MELANGES LUBRIFIANTS BINAIRES A BASE DE MO</b>	<b>96</b>
III-5.1. OBSERVATION EN MICROSCOPIE OPTIQUE	96
III-5.2. OBSERVATION PAR INTERFEROMETRIE	99
<b>III-6. CARACTERISATION XPS DES TRIBOFILMS DERIVES DES ADDITIFS AU MO</b>	<b>102</b>

<b>III-6.1. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP</b>	<b>103</b>
<b>III-6.2. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP</b>	<b>107</b>
<b>III-6.4. STRUCTURE DES VERRES DE PHOSPHATE</b>	<b>113</b>
<b>III-7. OBSERVATION MET DES TRIBOFILMS ET ANALYSES EDX</b>	<b>114</b>
<b>III-7.1. ETUDE COUPLEE MET/EDX DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP</b>	<b>114</b>
<b>III-7.2. ETUDE COUPLEE MET/EDX DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP</b>	<b>117</b>
<b>III-7.3. EVALUATION DE LA DISTANCE INTER-FEUILLETS SUR LES IMAGES METHR</b>	<b>119</b>
<b>III-8. SYNTHESE</b>	<b>121</b>
<b>III-9. CONCLUSION</b>	<b>123</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>127</b>
<i><b>EFFETS SYNERGIQUES ET ANTAGONISTES D'UNE TRIAMINE GRASSE SUR LES COMPOSITIONS LUBRIFIANTES A BASE DE NOUVEAUX ADDITIFS AU MOLYBDENE</b></i>	<b>127</b>
<b>IV-1. INTRODUCTION</b>	<b>129</b>
<b>IV-2. CARACTERISATION XPS DES MELANGES LIQUIDES TERNAIRES</b>	<b>130</b>
<b>IV-2.1. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-TRI-NUCLEAIRE EN MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE</b>	<b>131</b>
<b>IV-2.2. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-ORGANIQUE EN MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE</b>	<b>131</b>
<b>IV-3. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT</b>	<b>135</b>
<b>IV-3.1. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU TERNAIRE : MOLYBDENE ORGANIQUE+ZNDTP (II)+TRIAMINE</b>	<b>135</b>
<b>IV-3.2. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU TERNAIRE : MOLYBDENE TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP (II)+TRIAMINE</b>	<b>136</b>
<b>IV-3.3. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT : COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES MELANGES LUBRIFIANTS A BASE DE MOLYBDENE</b>	<b>137</b>
<b>IV-4. OBSERVATION DES TRACES DE FROTTEMENT OBTENUES AVEC LES NOUVEAUX MELANGES LUBRIFIANTS TERNAIRES A BASE DE MO</b>	<b>138</b>
<b>IV-4.1. OBSERVATION EN MICROSCOPIE OPTIQUE</b>	<b>138</b>
<b>IV-4.2. OBSERVATION PAR INTERFEROMETRIE</b>	<b>141</b>
<b>IV-5. CARACTERISATION XPS DES TRIBOFILMS</b>	<b>144</b>
<b>IV-5.1. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP</b>	<b>144</b>
<b>IV-5.2. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP</b>	<b>146</b>
<b>IV-5.3. STRUCTURE DES VERRES DE PHOSPHATE</b>	<b>153</b>
<b>IV-6. ANALYSES TOF-SIMS COMPARATIVES DU TRIBOFILM OBTENU EN CONTACT ACIER/ACIER EN PRESENCE DES MELANGES BINAIRE/TERNAIRE CONTENANT LE MO-ORGANIQUE</b>	<b>154</b>
<b>IV-7. OBSERVATION MET DES TRIBOFILMS ET ANALYSES EDX DES TRIBOFILMS DERIVES DU TERNAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP+TRIAMINE</b>	<b>162</b>
<b>IV-8. SYNTHESE</b>	<b>166</b>

<b>IV-9. CONCLUSION</b>	<b>168</b>
<b>CHAPITRE V</b>	<b>171</b>
<i>HYPOTHESE SUR LE MECANISME DE GENESE DU MOS<sub>2</sub> A PARTIR DU MELANGE LUBRIFIANT TERNAIRE A BASE DE MOLYBDENE ORGANIQUE</i>	<b>171</b>
<b>V-1. INTRODUCTION</b>	<b>173</b>
<b>V-2 DEPOT FORME DANS LE MELANGE TERNAIRE A BASE DE MOLYBDENE ORGANIQUE</b>	<b>173</b>
<b>V-2.1. EXTRACTION DES PARTICULES</b>	<b>174</b>
<b>V-2.2. COMPOSITION ELEMENTAIRE DES PARTICULES EXTRAITES</b>	<b>176</b>
<b>V-3. GENESE DU MOS<sub>2</sub> IN-SITU OU PAR DECOMPOSITION THERMIQUE DU THIOMOLYBDATE DE MOLYBDENE</b>	<b>176</b>
<b>V-3.1. GENESE DU MOS<sub>2</sub> DANS LE CONTACT ACIER/ACIER</b>	<b>177</b>
<b>V-3.2. FORMATION DU MOS<sub>2</sub> PAR DECOMPOSITION THERMIQUE</b>	<b>177</b>
<b>V-4. ETUDE XPS COMPARATIVE DES PARTICULES EXTRAITES DU MELANGE TERNAIRE ET DU THIOMOLYBDATE D'AMMONIUM</b>	<b>177</b>
<b>V-5. MECANISME DE FORMATION DU MOS<sub>2</sub> A PARTIR DU MO-ORGANIQUE</b>	<b>180</b>
<b>V-6. CONCLUSION</b>	<b>181</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>184</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>188</b>
<b>ANNEXE N° 1: PROCEDE DE REALISATION DES COUCHES DE DIAMANT NANOCRISTALLIN</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE N° 2: CALCULS DES PRESSIONS ET DES DIMENSIONS D'UN CONTACT BILLE/PLAN VIA LA THEORIE DE HERTZ</b>	<b>192</b>
<b>ANNEXE N° 3 : FORMULE DE CALCUL DE LA HAUTEUR D'UNE CALOTTE SPHERIQUE</b>	<b>194</b>
<b>ANNEXE N° 4 : VALORISATIONS</b>	<b>196</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>198</b>



# Chapitre I

---

---

*Contexte général de l'étude et état de  
l'art*

<b>I-1. INTRODUCTION</b>	<b>13</b>
<b>I-2. ENSEMBLE SEGMENT-PISTON-CHEMISE (SPC) : ROLE ET CONSTITUTION</b>	<b>14</b>
<b>I-2.1. SEGMENT RACLEUR</b>	<b>15</b>
<b>I-2.2. SEGMENT D'ETANCHEITE</b>	<b>15</b>
<b>I-2.3. SEGMENT COUPE-FEU</b>	<b>15</b>
<b>I-3. REGIMES DE LUBRIFICATION</b>	<b>16</b>
<b>I-3.1. LE REGIME HYDRODYNAMIQUE (HD)</b>	<b>17</b>
<b>I-3.2. LE REGIME ELASTOHYDRODYNAMIQUE (EHD)</b>	<b>18</b>
<b>I-3.3. LE REGIME DE LUBRIFICATION MIXTE</b>	<b>18</b>
<b>I-3.4. LE REGIME DE LUBRIFICATION LIMITE</b>	<b>18</b>
<b>I-3.5. REGIME DE LUBRIFICATION DANS LA ZONE SPC</b>	<b>18</b>
<b>I-4. LES REVETEMENTS CARBONES</b>	<b>20</b>
<b>I-4.1. LES REVETEMENTS DE CARBONE CRISTALLIN</b>	<b>24</b>
<b>I-5. LUBRIFIANTS MOTEUR : ROLE ET CONSTITUTION</b>	<b>25</b>
<b>I-5.1. LES ADDITIFS REDUCTEURS/MODIFICATEURS DE FROTTEMENT ET ANTIUSURE</b>	<b>27</b>
I-5.1.1. REDUCTEURS ET MODIFICATEURS DE FROTTEMENT (LES MF)	28
I-5.1.2. ADDITIFS ANTIUSURE (LES AU)	32
<b>I-5.2. MECANISMES DE REACTION DES ADDITIFS MODTC (MF), ZNDTP (AU) ET DU MELANGE BINAIRE MF+AU</b>	<b>33</b>
I-5.2.1. TRIBOFILM DERIVE DU MODTC	34
I-5.2.2. TRIBOFILM DERIVE DU ZNDTP	35
I-5.2.3. TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MODTC+ZNDTP	36
<b>I-6. COMPATIBILITE ENTRE ADDITIFS DE LUBRIFICATION ET TYPES DE MATERIAUX</b>	<b>37</b>
<b>I-7. CONCLUSION</b>	<b>41</b>

### I-1. Introduction

La lubrification d'un moteur est indispensable pour le bon fonctionnement de ce dernier. La lubrification possède des fonctions multiples, comme celle d'éviter une usure grave entraînant un dysfonctionnement du système mécanique, évacuer la chaleur, réduire le frottement afin d'augmenter le rendement du système. Les pertes par frottement associées aux différentes parties d'un moteur ont été évaluées par [Monteil et Lebaud \(1\)](#). L'étude a démontré que, lors des régimes de fonctionnement à vitesse réduite, impliquant un régime de lubrification mixte ou limite, la plus grande partie des pertes par frottement sont liées au fonctionnement de la zone SPC et s'élèvent à environ 45% des pertes par frottement totales de l'ensemble du bloc moteur. Sachant qu'il s'agit d'un contact lubrifié, le régime de lubrification opérant joue un rôle crucial sur le frottement engendré dans cette zone.

Parmi les paramètres importants, la nature et les propriétés des matériaux utilisés, ainsi que leur état de surface sont déterminants pour l'amélioration du fonctionnement du moteur.

Pendant longtemps, la préoccupation principale a consisté à réduire la cinétique d'usure de ces pièces afin de conserver l'étanchéité tout au long de la durée de vie des moteurs. Pour ce faire, on a cherché à augmenter la dureté des surfaces, dans un premier temps par le biais de la nature des matériaux constituant les segments puis par l'application de traitements de surface.

Le chromage dur a fait partie des premiers types de traitements de surface. Pour assurer la longévité du traitement, le dépôt élaboré présentait des épaisseurs assez importantes. De plus, la rugosité induite par le revêtement impliquait une opération de post-usinage. Plus récemment, les dépôts de chrome dur ont été remplacés par des dépôts de type nitrure de chrome ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ) déposés sous vide par des techniques PVD (Physical Vapor Deposition). Les nitrures de chrome présentent l'intérêt d'être 1,5 à 2,5 fois plus résistants à l'usure que le chrome dur, ce qui a permis de réduire son épaisseur. Néanmoins, la nécessité de ré-usiner les pièces après dépôt a perduré. En effet, les dépôts de type PVD finissent par développer une rugosité importante lorsque leur épaisseur atteint quelques dizaines de micromètres, typiquement 10 à 40  $\mu\text{m}$  pour un nitrure de chrome. Dans le domaine des traitements de surface des segments, on peut également citer les couches épaisses obtenues par projection thermique de matériaux comme le WC, le TiC ou encore le CrC, qui nécessitent également une opération d'usinage après dépôt pour en réduire la rugosité.

Des travaux ont également été menés sur l'influence de la topographie de surface des segments sur le frottement en régime mixte. [Truhan \*et al.\* \(2\)](#) ont montré, en combinant des

## Chapitre I

modèles numériques aux essais expérimentaux, que la modification de la topographie de surface des segments permet une réduction de frottement allant jusqu'à 9%. Piao et Gulwadi (3) ont montré que l'orientation des aspérités avait son importance ; les rugosités transversales génèrent moins de frottement et cette réduction de frottement s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur du film d'huile ce qui réduit les frottements aux point mort bas (PMB) et point mort haut (PMH) qui sont les zones les plus critiques de ce contact.

Face aux problèmes environnementaux, il apparaît maintenant nécessaire d'aller au-delà de la simple résistance à l'usure des segments, notamment en réduisant les fortes pertes d'énergie par frottement dans cette zone SPC. Dans cet objectif, l'utilisation de nouveaux revêtements à caractère lubrifiant solide sur la segmentation moteur, telles que les couches de diamant nanocristallin et DLC, peut représenter une réelle solution.

Au-delà des aspects mécaniques des contacts, les propriétés des lubrifiants, et plus précisément des additifs de lubrification, jouent un rôle fondamental dans la réduction du frottement en régime de lubrification mixte/limite. Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à deux familles d'additifs de surface, les additifs modificateurs de frottement (MF) et les additifs antiusure (AU).

Parmi les additifs anti-usure les plus couramment utilisés dans les huiles moteur pour les matériaux à base acier, on trouve les dithiophosphates de zinc (ZnDTP). Les additifs à base de molybdène, comme les dithiocarbamates et dithiophosphates de molybdène (MoDTC et MoDTP) sont, quant à eux, bien connus pour leur capacité à réduire le frottement.

### **I-2. Ensemble Segment-Piston-Chemise (SPC) : rôle et constitution**

L'ensemble segment-piston-chemise constitue une pièce fondamentale dans le fonctionnement du moteur à combustion interne (figure I-3). Il assure une séparation étanche entre la chambre de combustion et le carter. Son rôle étant de transformer l'énergie thermique en énergie mécanique. Les trois segments présents dans cet ensemble sont le segment racleur, le segment d'étanchéité et le segment coupe-feu.

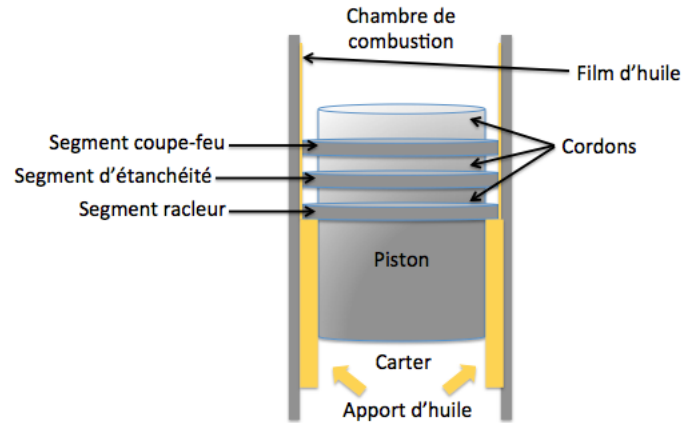


Figure I-3 : Zone SPC d'un moteur thermique.

### I-2.1. Segment racleur

Le rôle de ce segment est d'empêcher l'huile du carter de pénétrer dans le cylindre en la raclant et d'éviter ainsi qu'elle ne soit brûlée. Il est généralement constitué de trois éléments : deux rails très minces en haut et en bas d'une gorge élastique perforée servant à évacuer une partie de l'huile.

### I-2.2. Segment d'étanchéité

Le segment d'étanchéité ou de compression assure le complément d'étanchéité des gaz de fuite passés à travers le segment de feu. Il a le même aspect que le segment coupe-feu. Ce segment est soumis à une meilleure lubrification et à des températures de fonctionnement plus basses que celles du segment coupe-feu. Les sollicitations thermomécaniques qu'il subit sont donc moins importantes que celles subies par les deux autres segments.

### I-2.3. Segment coupe-feu

Le rôle du segment coupe-feu est d'assurer l'étanchéité au gaz, c'est donc ce segment qui se trouve au plus près de la chambre de combustion. Il est essentiel pour diminuer le Blow-by (gaz de combustion passant dans le carter-cylindre.)

Sa qualité de segment de tête en fait une pièce qui subit de très fortes sollicitations mécaniques et thermiques et est peu apte à une lubrification optimale. A tout ceci s'ajoute une faible longueur cinématique. De ce fait, ce segment est mal refroidi, la température de sa face

## Chapitre I

extérieure peut être très élevée induisant des phénomènes destructeurs allant de l'usure adhésive jusqu'à la fonte du matériau.

Hejwowski *et al.* (4) ont démontré que certains revêtements pouvaient jouer le rôle de barrière thermique. Le plus souvent, ces segments sont revêtus soit d'une couche dure de chrome électrolytique, soit d'une couche plus épaisse à base de molybdène, soit encore d'une couche carbonée.

### I-3. Régimes de lubrification

D'une manière générale, la lubrification permet de diminuer le coefficient de frottement associé à un contact glissant, ainsi que l'usure des pièces en contact.

Le frottement d'un contact glissant lubrifié dépend de plusieurs paramètres. Les principaux paramètres sont la géométrie du contact, la vitesse de glissement, les propriétés rhéologiques du lubrifiant ainsi que la charge normale qui maintient les surfaces en contact. Bien entendu, ces paramètres varient selon le type de contact étudié. La grandeur mesurée caractérisant le frottement est appelée coefficient de frottement, sa valeur est directement proportionnelle à la force tangentielle qui s'oppose au glissement du contact.

Ainsi, en 1902 Stribeck étudie l'évolution du coefficient de frottement d'un palier tournant en fonction de la variation des valeurs de la vitesse de frottement, de la viscosité du lubrifiant ainsi que de la charge normale appliquée. Il tient également compte d'un facteur essentiel, lorsqu'il s'agit de l'étude de contacts réels, qui est la rugosité des surfaces en contact. Ceci amène à la connaissance de la part de pression total supportée par les aspérités ainsi qu'à la pression subie par le lubrifiant ; l'épaisseur du film de lubrifiant peut alors être déterminée. Ces variables sont regroupées sous un paramètre adimensionnel. Le ratio  $l$ , représente le rapport entre épaisseur du film et rugosité combinée des surfaces et permet de distinguer chacun des régimes de lubrification.

L'ensemble des informations obtenues lors de ces recherches est décrit sous la forme d'une courbe baptisée courbe de Stribeck représentée sur la [figure I-4](#). Quatre régimes de lubrification ont été mis en évidence par Stribeck : le régime hydrodynamique, le régime élastohydrodynamique, le régime mixte et le régime limite.

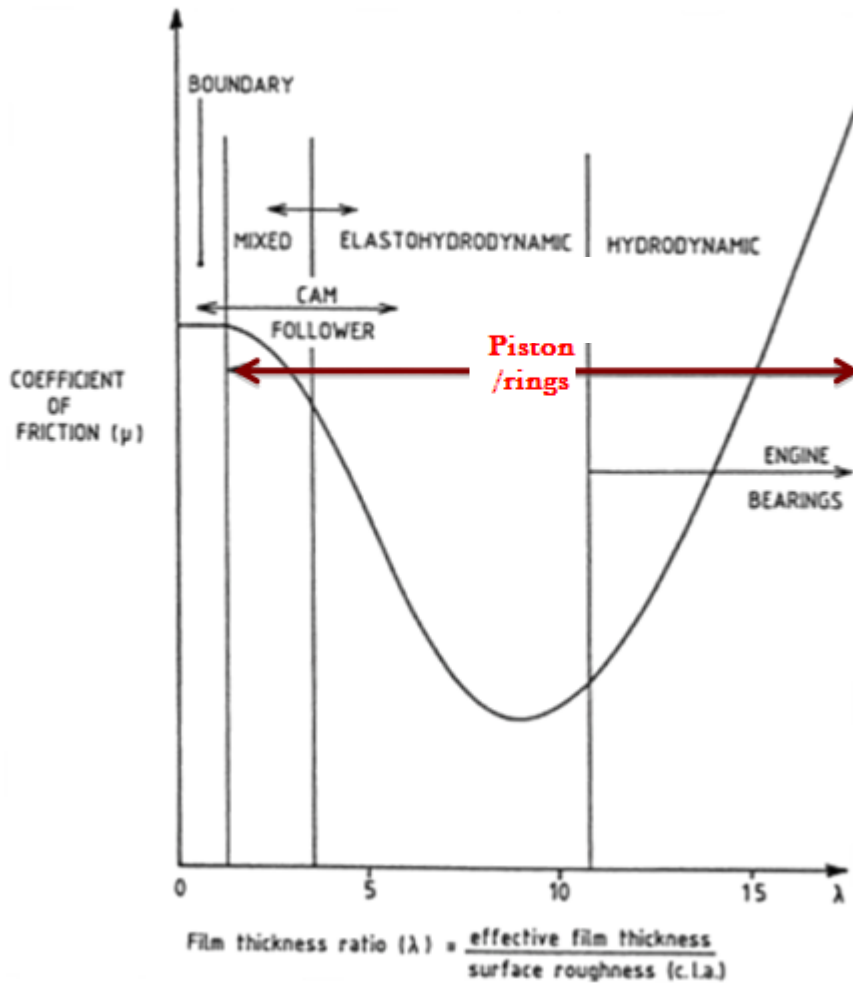


Figure I-4 : Courbe de Stribeck identifiant les régimes de lubrification classiquement associés à des composants spécifiques des moteurs lubrifiés (5).

### I-3.1. Le régime hydrodynamique (HD)

Dans ce régime de lubrification, les aspérités des surfaces antagonistes sont totalement séparées par le film de lubrifiant. La pression inter faciale est alors entièrement supportée par le fluide. Le phénomène de portance hydrodynamique entre alors en jeu et va dépendre, notamment, de la viscosité du lubrifiant utilisé. Dans ces conditions, les surfaces ne subissent pas de sollicitations sévères, l'usure et le coefficient de frottement sont alors modérés.

### **I-3.2. Le régime élastohydrodynamique (EHD)**

Ce régime apparaît lorsque les conditions de glissement se sévèrent, notamment sous de fortes pressions de contact. Il se produit alors une déformation élastique des surfaces ainsi qu'une élévation importante de la viscosité du lubrifiant liée à son confinement. Le film d'huile est à la fois mince et résistant, il permet d'éviter le contact entre les aspérités des deux surfaces solides.

### **I-3.3. Le régime de lubrification mixte**

Ce régime est transitoire entre le régime élastohydrodynamique et le régime limite. Il est atteint lorsque les conditions de frottement sont durcies par une augmentation de la charge, une diminution de la vitesse, ou encore une diminution de la viscosité du lubrifiant. Il intervient également lors des changements de direction de glissement pour les contacts ayant une cinématique alternative. Cela induit alors une diminution de l'épaisseur du film de lubrifiant et provoque la mise en contact des aspérités les plus importantes. La charge appliquée au système mécanique est alors supportée à la fois par le fluide et par une partie des aspérités des surfaces. Ce régime de lubrification, associé au régime limite, est le plus coûteux en termes de pertes d'énergie liées au frottement.

### **I-3.4. Le régime de lubrification limite**

Dans ce dernier cas de figure, les vitesses sont très faibles, l'épaisseur du fluide devient négligeable face à la hauteur des aspérités et le phénomène de portance disparaît. Le contact entre les surfaces antagonistes est alors maximal et la charge est entièrement supportée par la déformation élastique des aspérités. Les surfaces ne sont alors séparées que par un double « tapis » de molécules de lubrifiant qui possèdent dans leur structure chimique un groupement actif polaire leur permettant de se fixer solidement sur les surfaces grâce à un phénomène d'adsorption, réduisant ainsi les contacts métal-métal.

### **I-3.5. Régime de lubrification dans la zone SPC**

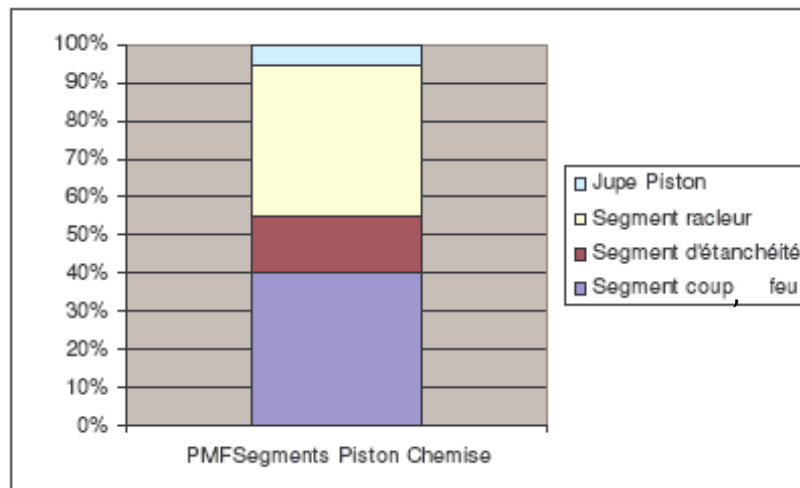
Dans un moteur diesel, le poste SPC est le plus énergivore, il représente à lui seul environ 40% des frottements totaux du moteur, soit 5% de la consommation carburant sur

## Chapitre I

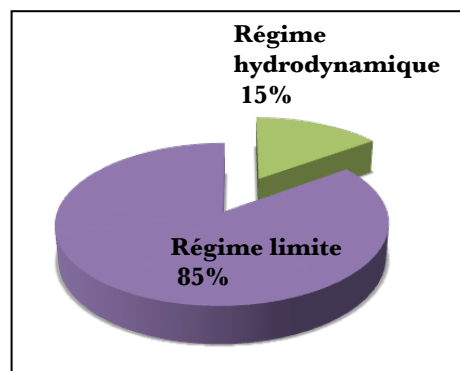
cycle. Dans un moteur essence, ce poste est moins crucial, du point de vue de la consommation d'énergie il est similaire à la zone de distribution.

La contribution moyenne de chaque segment et du piston au frottement SPC est représentée sur la [figure I-5](#). Pour la puissance mécanique dissipée par frottement dans la zone SPC, le frottement se répartit essentiellement entre régimes de lubrification hydrodynamique et limite selon la distribution présentée sur la [figure I-6](#).

Dans la zone SPC, les trois types de régime peuvent être rencontrés selon la position du piston dans la chemise du cylindre. [Woydt \(6\)](#) montre que l'usure la plus prononcée apparaît au niveau supérieur de la face interne de la chemise. Précisément là où cette dernière est en contact avec le segment coupe-feu. La corrélation de l'usure avec les régimes de frottement impose que la simulation d'un tel contact soit effectuée en régime limite-mixte.



[Figure I-5](#) : Répartition moyenne du frottement dans la zone SPC (7).

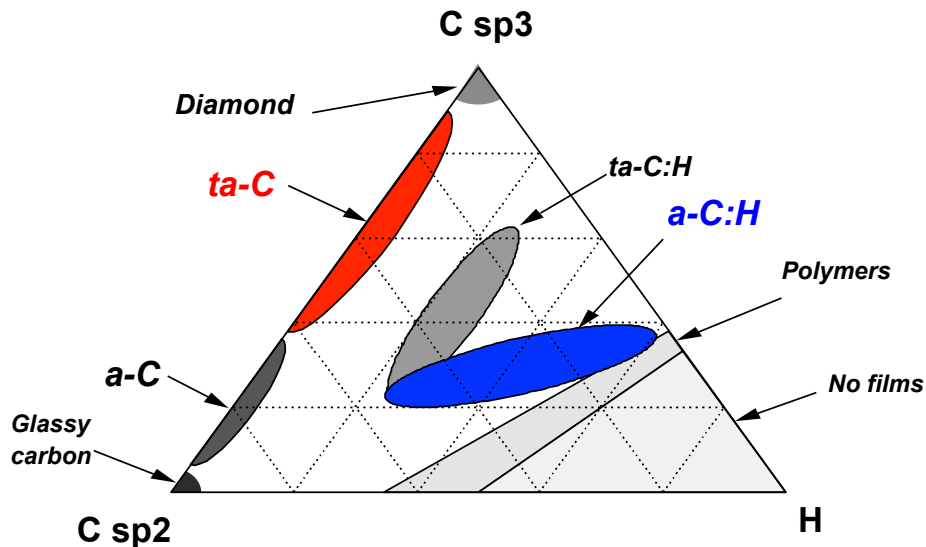


[Figure I-6](#) : Répartition du frottement SPC selon les régimes de lubrification (7).

### I-4. Les revêtements carbonés

L'utilisation de revêtements à caractère lubrifiant solide peut être une solution pour améliorer l'efficacité énergétique dans la zone SPC et protéger les segments. Le choix du revêtement doit être guidé non seulement par le caractère lubrifiant solide, mais également par sa tenue dans les conditions de sollicitation du mécanisme. Les nombreux travaux réalisés sur les propriétés tribologiques des revêtements durs carbonés obtenus par dépôt sous vide dans les vingt dernières années (8, 9), en particulier au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (10,11), ont montré que les revêtements DLC et, notamment le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et le carbone amorphe non hydrogéné (a-C), présentent des performances très intéressantes à sec ou en régime lubrifié. Les couches de diamant nanocristallin montrent des performances encore plus intéressantes du point de vue de la résistance à l'usure et de la stabilité du matériau sous contrainte mécanique et thermique. A dureté égale à celle des couches dures de type nitrure, la résistance à l'abrasion des DLC peut s'avérer 2 à 3 fois supérieure. Celle du diamant nanocristallin est encore supérieure. Il en résulte que l'épaisseur du revêtement pourrait raisonnablement être réduite par rapport à un nitrure de chrome. Cette réduction d'épaisseur pourrait s'avérer particulièrement intéressante du point de vue économique puisqu'il pourrait être envisagé de supprimer l'étape de réusinage post-dépôt qui pourrait se réduire à un polissage voire, si la rugosité est suffisamment faible après dépôt, une pièce directement utilisable après dépôt. Les DLC et le diamant nanocristallin très peu rugueux se caractérisent également par un frottement à sec particulièrement bas face aux métaux (d'environ 0,1 à 0,2). Cette réduction de frottement est également constatée en régime lubrifié. Des études menées récemment (12,13) par le groupe Nissan en collaboration avec le LTDS ont montré que selon la nature des couches DLC et des additifs de lubrification utilisés, une réduction de frottement pouvant atteindre 50% est obtenue au niveau du contact came/poussoir d'un moteur essence. De même, des études récentes menées au LTDS montrent que les revêtements de diamant nanocristallin sont au moins aussi performants en termes de réduction de frottement (14). Cette performance pourrait être réitérée au niveau des contacts segments/chemise à condition de développer de nouveaux couplages comprenant des revêtements carbonés résistants, de type DLC et diamant nanocristallin, et un lubrifiant Low SAPS formulé spécifiquement pour ce type de matériaux.

Il existe une très grande variété de revêtements carbonés (DLC, diamant, etc.), regroupés sur le diagramme ternaire de Robertson présenté sur la [figure I-7](#).



**Figure I-7** : Diagramme ternaire de Robertson présentant les différentes familles de films carbonés (15).

Au premier abord, les principales caractéristiques que l'on peut attendre d'un revêtement de surface ayant un intérêt tribologique sont une rugosité faible corrélée à de bonnes propriétés mécaniques (dureté et module élevé...). A ces critères répondent principalement deux familles de couches carbonées : les DLC, regroupant les couches de carbone amorphe, ainsi que les couches diamant. Cependant, les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches carbonées sont corrélées au procédé utilisé pour leur élaboration ainsi qu'aux différents post-traitements subits par ces revêtements et aux paramètres environnementaux tels que l'humidité, la température, etc.

Les procédés de synthèse des couches carbonées sont nombreux ; ablation laser, plasmas réactifs, pulvérisation... Ces dernières années, on constate l'utilisation croissante de procédés mixtes (PVD + plasma, CVD + pulvérisation assistée par plasma, dépôt + implantation ionique pendant le dépôt) qui permettent de séparer la zone de production du plasma et la zone de dépôt ou d'accélération des ions.

Ces procédés conduisent à l'élaboration de couches DLC contenant une fraction variable de liaisons carbone sp<sup>3</sup> et sp<sup>2</sup>. Le [tableau I-2](#) ci-dessous reporte les principales caractéristiques de ces types de revêtements (16).

Les DLC peuvent présenter une dureté mécanique élevée, une grande inertie chimique, une certaine transparence optique, ainsi que des caractéristiques de semi-

## Chapitre I

conducteurs à large gap. Elles ont des applications dans divers domaines industriels, en particulier pour leur rôle de revêtement protecteur dans des applications telles que les fenêtres optiques, les disques de stockage magnétiques, les pièces automobiles ou prothèses biomédicales.

<i>Nomenclature</i>	<i>Caractéristiques</i>
a-C	« amorphous carbon » majorité de liaison $sp^2$ , structure amorphe
a-C:H	« hydrogenated amorphous carbon » majorité de liaison $sp^2$ , structure amorphe, présence d'hydrogène >10% atomique.
ta-C	« tetrahedral amorphous carbon » ratio $sp^3/sp^2$ élevé, structure amorphe
ta-C:H	« hydrogenated tetrahedral amorphous carbon » ratio $sp^3/sp^2$ élevé, structure amorphe, présence d'hydrogène >10% atomique.
diamant nanocristallin	Réseau de carbone $sp^3$ séparés par joints de grains. Taille des grains $\leq 100$ nm.
diamant polycristallin	Réseau de carbone $sp^3$ séparés par joints de grains. Taille des grains $> 100$ nm.
diamant monocristallin	
carbone vitreux	Structure amorphe, très faible contenance en carbone $sp^3$ .
a-C:H polymérique	« hydrogenated amorphous carbon » majorité de liaison $sp^2$ , structure amorphe, présence d'hydrogène.
« graphite-like » carbone à dureté élevée	Majorité de carbone $sp^2$ , structure relativement ordonnée.

Tableau I-2 : Principales caractéristiques des différents types de revêtements carbonés (16).

La comparaison des performances tribologiques entre DLC hydrogénés et non hydrogénés réalisée par Tillmann *et al.* (17) montre que les couches de type ta-C et a-C

## Chapitre I

donnent lieu à un coefficient de frottement plus faible en environnement humide. L'effet inverse est observé pour les DLC hydrogénés (a-C:H) dont le comportement est détérioré par l'humidité. En revanche, une charge élevée couplée à une vitesse suffisamment importante contribue à diminuer le coefficient de frottement de ce type de couches. Ceci pourrait être lié à une graphitisation de l'extrême surface de ces couches suite à une élévation de température importante due à des conditions sévères (18). Sous vide ou dans un environnement inerte, les couches a-C:H donnent généralement lieu à un coefficient de frottement faible. En effet, la surface des DLC a-C:H est recouverte par une couche d'hydrogènes adsorbés. L'inertie chimique qui en découle empêche la formation de liaisons fortes (adhésion) à l'interface de glissement. (19,20). Ce phénomène est appelé « cold-welding ».

Ces couches amorphes métastables, peuvent également souffrir de fortes modifications structurales dans leur volume lorsqu'elles sont soumises à de forts taux de cisaillement. Les études réalisées par Joly-Pottuz *et al.* (21) ont montré que les revêtements de type ta-C subissent non seulement une modification de surface et un enrichissement en carbone hybridé sp<sup>2</sup> sur quelques nanomètres, mais également de forts changements d'hybridation en profondeur dans le revêtement.

La stabilité thermique des DLC est variable selon leur type. D'après Tallant *et al.* (22), le DLC hydrogéné reste structurellement stable jusqu'à environ 260°C. Au-delà de cette température, la conversion des carbones hybridés sp<sup>3</sup> en carbones hybridés sp<sup>2</sup> commence, c'est le début du processus de la graphitisation. Cette graphitisation est complète lorsque la température de chauffe atteint entre 450 et 600°C. En revanche, les DLC non-hydrogénés riches en carbones sp<sup>3</sup> ont une stabilité thermique notablement plus importante car ceux-ci maintiennent l'ensemble de leur propriétés jusqu'à une température avoisinant les 700°C sous vide et les 550°C en atmosphère oxygénée d'après Lifshitz *et al.* (23).

Il est cependant possible d'améliorer certaines propriétés des couches carbonées en les dopant. Ces revêtements dopés ou alliés voient ainsi leurs contraintes internes diminuer et peuvent alors être déposés sur différents types de substrats. Ces couches carbonées, lorsqu'elles sont fortement dopées, deviennent des matériaux composites nanostructurés. Il devient alors possible de contrôler les propriétés de ces couches selon le type d'application envisagé. Bien que généralement cela se fasse au détriment d'autres propriétés, en particulier les propriétés mécaniques.

Les DLC peuvent être dopés avec des métaux de transition (W, Ti, Ta, Fe, Ni, Cr, Cu, Co, Ru, Au, Sn, Mo, Zr, Zn) ou bien avec des éléments tels que l'azote, l'oxygène, le silicium ou le fluor (24-27).

### I-4.1. Les revêtements de carbone cristallin

Afin d'aller plus loin dans la stabilité thermique et mécanique, des revêtements de diamant ont également été sélectionnés. Ces couches sont élaborées via un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (MW-PECVD) (Annexe 1). Les revêtements de diamant choisis ont une structure nanocristalline (NCD). Ils se composent de nano-cristaux de diamant, de largeur de l'ordre d'une centaine de nanomètres, séparés par des joints de grains riches en carbone hybridé  $sp^2$  (figure I-8). Ces revêtements ont une rugosité de surface, telle que déposée, très faible, inférieure ou égale à 30 nm. La variation des paramètres de dépôt (composition du plasma, pression, ...) permet de contrôler la pureté diamant et la rugosité de surface. Le procédé de dépôt et les caractéristiques de ces couches NCD, en relation avec les conditions de dépôt, ont été décrits dans les travaux de thèse de De Barros (28). Les principales caractéristiques de ces couches sont présentées dans le tableau I-3.

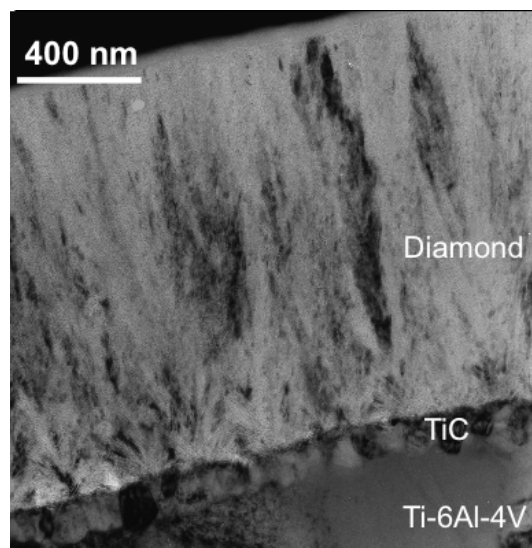


Figure I-8 : Image MET d'une lame FIB en coupe transversale réalisée sur un revêtement de diamant nanocristallin déposé sur un alliage de titane, Ti-6Al-4V.

N°	Type de couche	Mélange gazeux	Pureté diamant (%)	R.M.S. (nm) Epaisseur (2µm)	Orientation préférentielle Epaisseur (5µm)	Comportement du matériau	E nano-indentation (GPa)	H (GPa)
1	Diamant polycristallin	CO/H <sub>2</sub> 8%	97	110	<011>	Isotrope	910±36	106±7
2	Diamant nanocristallin	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 37,5%	94	30				
3	Diamant nanocristallin	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 41%	90	23	<011>+	Isotrope	765±17	86±2
4	Diamant nanocristallin	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 44,5%	80	15	<011>++	Isotrope	675±11	81±2
5	Diamant nanocristallin	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 50%	75	14	<011>+++	Anisotrope	610±11	74±2

Tableau I-3 : Principales caractéristiques des revêtements de diamant nanocristallin.

## I-5. Lubrifiants moteur : rôle et constitution

Le lubrifiant s'interpose entre deux pièces mécaniques en contact et en mouvement l'une par rapport à l'autre. Ses principales fonctions sont de :

- ✚ limiter l'usure,
- ✚ réduire le frottement,
- ✚ évacuer le surplus de chaleur,
- ✚ évacuer les débris, suies et tout troisième corps susceptible de dégrader le frottement,
- ✚ limiter la corrosion.

Un lubrifiant moteur se compose d'une huile de base, pouvant être minérale ou synthétique, ainsi que d'un ensemble d'additifs ayant des fonctions diverses permettant à la fois de renforcer certaines propriétés de l'huile de base ainsi que lui apporter des propriétés qu'elle ne possède pas (29). Les principales familles d'additifs sont citées ci-dessous et leur répartition moyenne dans un lubrifiant est présentée sur la figure I-9.

Chapitre I

- + réducteurs et modificateurs de frottement
- + antiusure
- + extrême-pression
- + améliorants d'indice de viscosité
- + abaisseurs de point d'écoulement
- + détergents
- + dispersants
- + antioxydants
- + antirouilles
- + anticorrosion
- + antimousse

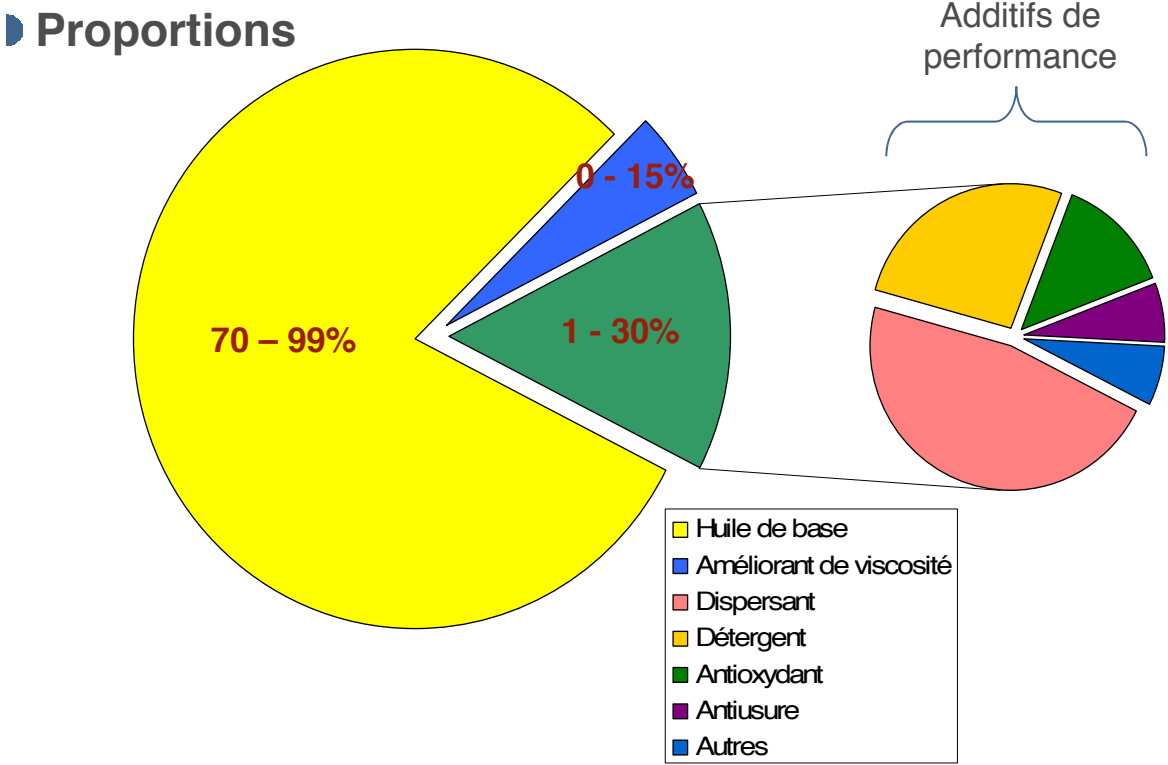


Figure I-9 : Répartition moyenne des additifs de lubrification dans une huile formulée (30).

## Chapitre I

Un contact lubrifié soumis à un glissement en régime limite donne lieu à un amincissement local du film d'huile pouvant aller jusqu'à la monocouche. L'aptitude du lubrifiant à établir une liaison avec au moins l'une des pièces en contact devient alors indispensable. En revanche, en régime hydrodynamique, les aspérités étant intégralement séparées par un film d'huile, la capacité du lubrifiant à réduire le frottement et l'usure est gouvernée essentiellement par sa viscosité.

Les additifs réducteurs de frottement, anti-usure et extrême-pression agissent au niveau des surfaces en contact contrairement aux autres types d'additifs agissant dans la masse du lubrifiant. Dans le cadre de ce travail, deux de ces additifs ayant une action en surface seront étudiés, il s'agit des additifs antiusure et réducteurs de frottement.

### **I-5.1. Les additifs réducteurs/modificateurs de frottement et antiusure**

Ces additifs agissent en surface des solides soumis au frottement. Ils peuvent donc s'adsorber ou réagir avec la surface. L'action des additifs sur la surface se fait selon trois mécanismes dont deux sont des mécanismes d'adsorption :

#### ***Réaction par physisorption***

La physisorption concerne les molécules polaires telles des alcools gras, les esters, les amines grasses, les amides gras ainsi que les acides gras. Elle met en jeu les forces d'attraction de Van der Waals et diminue lorsque la température augmente. Cependant, elle est réversible et le tapis autolubrifiant se reforme lorsque la température décroît. Ce tapis moléculaire ne peut supporter des pressions de contact très importantes, il agit donc plutôt lorsque les conditions de sollicitation sont modérées, régime EHD/mixte.

#### ***Réaction par chimisorption***

Ce type d'adsorption est la formation de liaisons covalentes entre les additifs et la surface du solide. Elle est irréversible et nécessite une certaine énergie d'activation

impliquant souvent une période d'induction. Par conséquent, la chimisorption est dépendante de la réactivité des surfaces. Une fois adsorbé sur les surfaces, le film lubrifiant, possède une faible résistance au cisaillement et, de par cette caractéristique, permet de réduire le frottement.

### ***Par réaction chimique***

Le processus de réaction chimique entre la surface et les additifs est irréversible, la structure des molécules initiale change, celles-ci peuvent alors se dissocier et former de nouvelles espèces chimiques à la surface.

D'un point de vue tribologique, toute modification chimique ou physico-chimique des surfaces solides sous influence des énergies mécaniques et thermiques induites par le frottement, porte le nom de réaction tribochimique. D'une manière générale, les additifs organiques tels que les acides gras, les amides, etc..., agissent par physisorption, alors que d'autres composés comme les organométalliques (ZnDTP, MoDTC,...) réagissent chimiquement avec les surfaces sous cisaillement (31).

#### **I-5.1.1. Réducteurs et modificateurs de frottement (les MF)**

Les réducteurs de frottement sont destinés à diminuer le coefficient de frottement en régime de lubrification limite et mixte. Les modificateurs de frottement ont pour rôle d'empêcher le frottement saccadé (stick-slip) alternant alors des phases d'adhérence avec des phases de glissement pur. En pratique, la plupart des réducteurs de frottement ont également la faculté de remplir le rôle de modificateurs de frottement et inversement. Parmi les additifs les plus actifs, on trouve les composés au molybdène, dithiophosphates et dithiocarbamates de molybdène ((MoDTP et MoDTC). Les formules chimiques générales de ces molécules sont présentées ci-dessous (figure I-10). R et R ' sont des chaînes organiques pouvant être identiques. X et Y correspondent à l'oxygène ou au soufre.

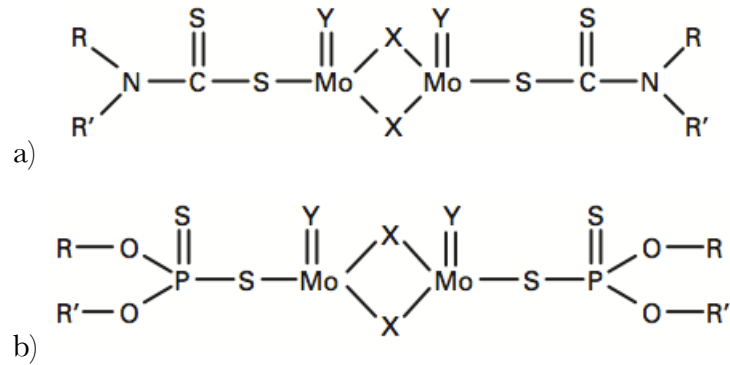


Figure I-10 : a) Dithiocarbamates de  $\text{Mo}_2\text{O}_x\text{S}_y$  (avec  $x+y=4$ ),  
b) Dithiophosphates de  $\text{Mo}_2\text{O}_x\text{S}_y$  (avec  $x+y=4$ )

La capacité de ces additifs à réduire le frottement est attribué à la formation de bisulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  de structure lamellaire, généré dans le contact lors du frottement.

Il convient également de citer les phosphates d'alcools gras, les amides gras, les corps gras et acides gras naturels ainsi que les corps gras et acides gras soufrés. Certains additifs sont insolubles dans les huiles, c'est notamment le cas du triborate de potassium. Ce composé est mis en œuvre sous la forme d'une microdispersion dans l'huile dont la forme sphérique des particules possède un diamètre compris entre 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$ .

Des lubrifiants à l'état solides sont également utilisés pour réduire le frottement, parmi-eux le bisulfure de molybdène, le polytétrafluoroéthylène PTFE, les nanoparticules (notamment celles à structure fullerène)...

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux additifs modificateurs de frottement contenant du molybdène seul ou avec soufre. Ces derniers constituent une importante famille de modificateurs de frottement. C'est dans les années 1950 que les communautés scientifique et industrielle commencent à s'intéresser à ce type d'additifs (32).

Durant le frottement, ces additifs se décomposent pour former du bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) (figure I-11), composé lamellaire rappelant le graphite, qui se trouve être à l'origine de leurs propriétés réductrices de frottement hors du commun (33). Chaque couche de bisulfure de molybdène est composée d'un plan de cations métalliques Mo pris entre deux plans d'anions S. Les liaisons Mo-S, à l'intérieur des feuillettes sont fortes, de nature covalente. Les liaisons entre feuillettes sont beaucoup plus faibles. Bien que de nombreux auteurs parlent de forces de Van der Waals, la nature exacte et la portée des interactions restent encore sujettes à controverse. Onodera *et al* (34) mettent en évidence par modélisation que, lorsque la

## Chapitre I

pression est inférieure à 2 GPa, les forces de répulsions prédominantes entre les feuillets sont de nature Colombienne.

De nombreux auteurs attribuent à la faiblesse des liaisons inter-feuillets le pouvoir lubrifiant du composé MoS<sub>2</sub> (35-37). Pour d'autres en revanche, le glissement de deux feuillets l'un par rapport à l'autre n'est possible qu'en présence de défauts de type dislocations (38). Dans le cas d'un cristal sans défauts, le frottement faible ne pourrait être obtenu que si les feuillets superposés sont en position d'incommensurabilité. Ceci n'est possible que pour un angle spécifique de rotation entre deux feuillets superposés, appelé « magic angle » (39). Dans le cas d'une structure hexagonale, cet angle est d'environ 30°.

Certains auteurs ont étudiés les modifications de structure du composé MoS<sub>2</sub> en fonction du taux d'oxygène incorporé dans la structure lamellaire (40) ainsi que les conséquences sur les propriétés tribologiques. Il apparaît que la structure lamellaire peut être préservée pour une concentration en oxygène pouvant atteindre environ 20% atomique. Les propriétés tribologiques des composés MoS<sub>2</sub>/MoS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>, bien que moins bonnes que celles du MoS<sub>2</sub> très pur, restent très intéressantes et s'améliorent avec l'augmentation de la concentration en oxygène entre environ 2% et 10%.

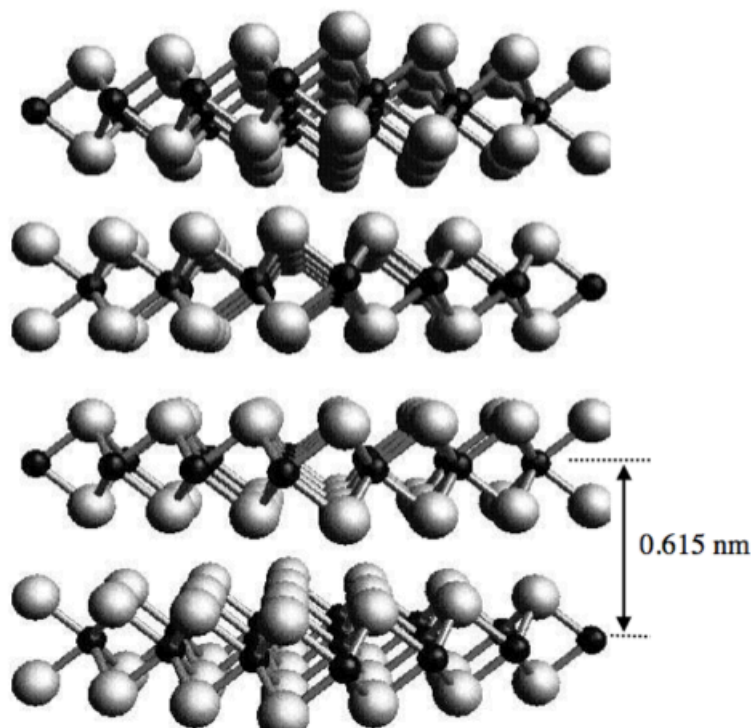


Figure I-11 : Arrangement cristallin du composé de bisulfure de molybdène MoS<sub>2</sub>.

## Chapitre I

La comparaison entre les additifs MoDTC et MoDTP montre que le MoDTC est un meilleur réducteur de frottement (41). Grossiord (42) montre que dans le cas du MoDTC, les feuillets de MoS<sub>2</sub> sont dispersés dans une matrice carbonée alors que dans le cas du MoDTP, il s'agit d'une matrice de phosphates/polyphosphates ou de thiophosphates à longues chaînes.

Cependant, les propriétés réductrices de frottement dépendent des conditions opératoires que sont la pression de contact, la température, la rugosité des surfaces...(43). Ainsi, Morina *et al.* (44), montrent que le frottement décroît fortement lorsque l'on augmente la température de 30 à 150°C et que le MoDTC est peu efficace en dessous de 30°C car la formation d'oxyde de molybdène (MoO<sub>x</sub>) prend le pas sur celle de MoS<sub>2</sub>.

Grossiord *et al.* (45) suggèrent que la décomposition du MoDTC sous frottement amène à la formation du MoS<sub>2</sub> selon un mécanisme en deux étapes décrit sur la figure I-12.

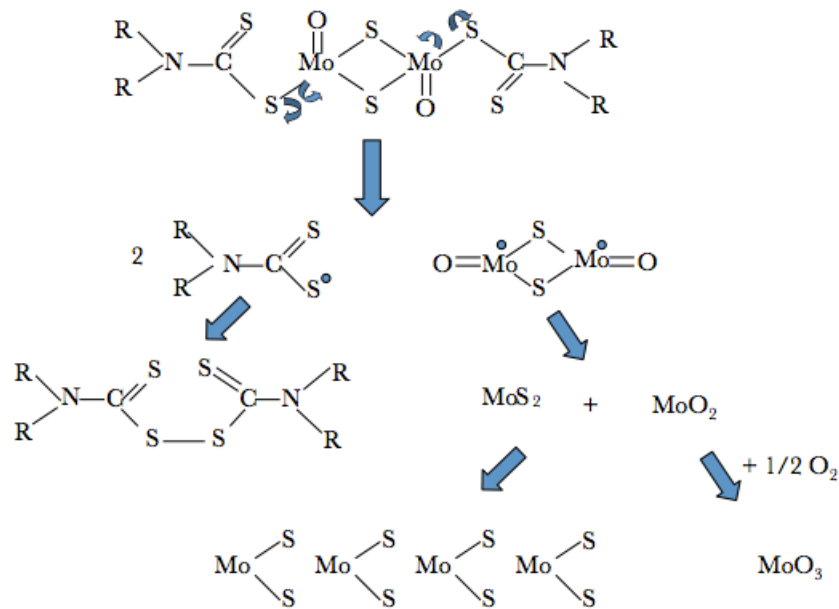
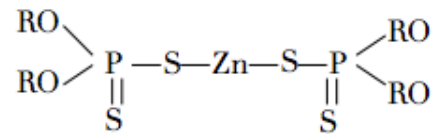


Figure I-12 : Mécanisme de formation du MoS<sub>2</sub> dans un contact glissant lubrifié par le MoDTC.

### I-5.1.2. Additifs Antiusure (les AU)

Les additifs anti-usure sont utilisés pour lutter contre l'usure adhésive et le grippage. Ils sont d'ailleurs, souvent considérés comme des additifs extrême-pression (EP). Ils réagissent chimiquement avec les aspérités des surfaces antagonistes en formant un composé organométallique ou un sel métallique dont la texture est semi-plastique. Pour les huiles moteur, les anti-usures universellement utilisés sont les dialkyldithiophosphates de zinc (ZnDTP, ZDTP ou ZDDP) dont la formule chimique générale est reportée sur la [figure I-13](#).



[Figure I-13](#) : Formule générale du dialkyldithiophosphates de zinc.

Les dithiophosphates métalliques possèdent des propriétés antiusure qui dépendent très largement de la nature des alcools utilisés pour leur préparation. Ainsi, [Born et Marchand \(46\)](#) ont démontré qu'à basse température (50°C), les ZnDTP issus d'alcools secondaires sont plus efficaces que ceux issus d'alcools primaires. En revanche, à température et à charge élevées, les ZnDTP sont d'autant plus performants que la longueur des chaînes alkyles est courte quelle que soit la nature primaire ou secondaire des alcools ayant servis à leur fabrication.

Le principal inconvénient de ce type d'additifs organométalliques est leur importante teneur en soufre, en phosphore et en cendres métalliques. L'huile moteur est, en principe, confinée au sein du moteur. Cependant, certains phénomènes de fuite d'une faible quantité d'huile se produisent ([47-49](#)), ceci a pour conséquence la consommation d'une partie de l'huile moteur. Ainsi, le phosphore et le soufre se retrouvent dans les gaz d'échappement, via différents phénomènes de transport, et empoisonnent les pots catalytiques ([50, 51](#)). C'est pour cette raison que de nouvelles molécules sont constamment recherchées pour remplacer ces additifs. [Spikes \(52\)](#) fait un état des lieux des remplaçants potentiels du ZnDTP ([tableau I-4](#)). Néanmoins, les propriétés tribologiques exceptionnelles du ZnDTP, associées à son faible coût, restent inégalées par les nouvelles molécules antiusure.

Métal	S	P	Exemples
X	X	X	MDDP (le métal 'M' n'étant pas du Zn)
0	X	X	Thiophosphates, Thiophosphonates
X	0	X	Dialkylphosphates métalliques
0	0	X	Phosphates, phosphonates, phosphates aminés...
X	X	0	Dithiocarbamates métalliques
0	X	0	Organosulfides, hétérocycles soufrés, « ashless» dithiocarbamatates
X	0	0	Organometalliques, e.g. Ti, composés d'étain
0	0	0	Composés organoboriques
0	0	0	Hétérocycles azotés
0	0	0	Nanocolloïdes, borates, fullerenes, inorganiques fullerenes...

**Tableau I-4** : Additifs antiusure appauvris en soufre et en phosphore par rapport aux ZnDTPs classiques pour huiles moteur (52).

Les autres additifs des huiles moteur contribuant à la lutte contre l'usure sont essentiellement des additifs destinés à réduire le frottement. On trouve des dérivés liposolubles du molybdène, certains additifs détergents possédant de grosses micelles de carbonates de calcium ou de magnésium, les additifs dispersants, les additifs améliorants de viscosité ainsi que certains constituants des huiles de base comme les esters visqueux ou les bases minérales visqueuses.

### **I-5.2. Mécanismes de réaction des additifs MoDTC (MF), ZnDTP (AU) et du mélange binaire MF+AU**

La présence simultanée de plusieurs additifs dans le mélange lubrifiant, ayant chacun des propriétés chimiques diverses, implique des réactions de synergie et/ou d'antagonisme qui influent fortement sur les propriétés du lubrifiant.

De multiples études ont été menées au sujet de ces interactions (53-55). Nous nous intéresserons ici aux interactions qui existent entre le MoDTC et le ZnDTP. Cependant, ces interactions peuvent, selon les concentrations avec lesquelles les additifs sont employés, être tantôt des synergies, tantôt des antagonismes. C'est ainsi que Igarashi *et al.* (56) ont montré

## Chapitre I

que l'adsorption sans frottement de MoDTC décroît avec la présence de ZnDTP. D'autres auteurs ont mis en évidence que le ZnDTP nuit aux propriétés du MoDTC (57) en expliquant cela par une adsorption compétitive des deux additifs sur les surfaces. C'est ainsi que *Muraki et al* (58) relie les propriétés du mélange aux concentrations relatives de ces deux additifs. La concentration optimale a été établie à 700 ppm de Mo et 200 ppm de Zn dans l'huile. A ces concentrations, le ZnDTP augmente la résistance à l'usure et favorise l'adsorption et la décomposition de MoDTC et par conséquent la formation de MoS<sub>2</sub> (59).

Ces additifs réagissent avec les surfaces en formant un film permettant de faciliter le glissement des pièces les unes par rapport aux autres et en limitant leurs usures. Ce type de film, formé par réaction chimique ou plus précisément tribochimique, est résistant aux solvants.

Nous nous intéresserons ici aux molécules de MoDTC, ZnDTP ainsi qu'au mélange de ces deux additifs. Les tribofilms formés peuvent être étudiés par les analyses de surfaces nécessitant une mise sous vide.

### I-5.2.1. Tribofilm dérivé du MoDTC

Les différentes caractérisations chimiques des tribofilms du MoDTC mettent en évidence la formation d'une matrice carbonée amorphe dans laquelle sont dispersés des feuillets de MoS<sub>2</sub> en faible concentration. La longueur de ces feuillets ne dépasse pas les 10 nm (45). La courbe de frottement associée au MoDTC montre deux régions distinctes : une phase d'induction à fort coefficient de frottement et une phase stabilisée à faible coefficient de frottement. Il apparaît que le tribofilm formé pendant la phase d'induction ne contient quasiment pas de molybdène (60). De récents travaux ont montrés que ce film initial contient essentiellement du soufre et de l'azote (figure I-14).

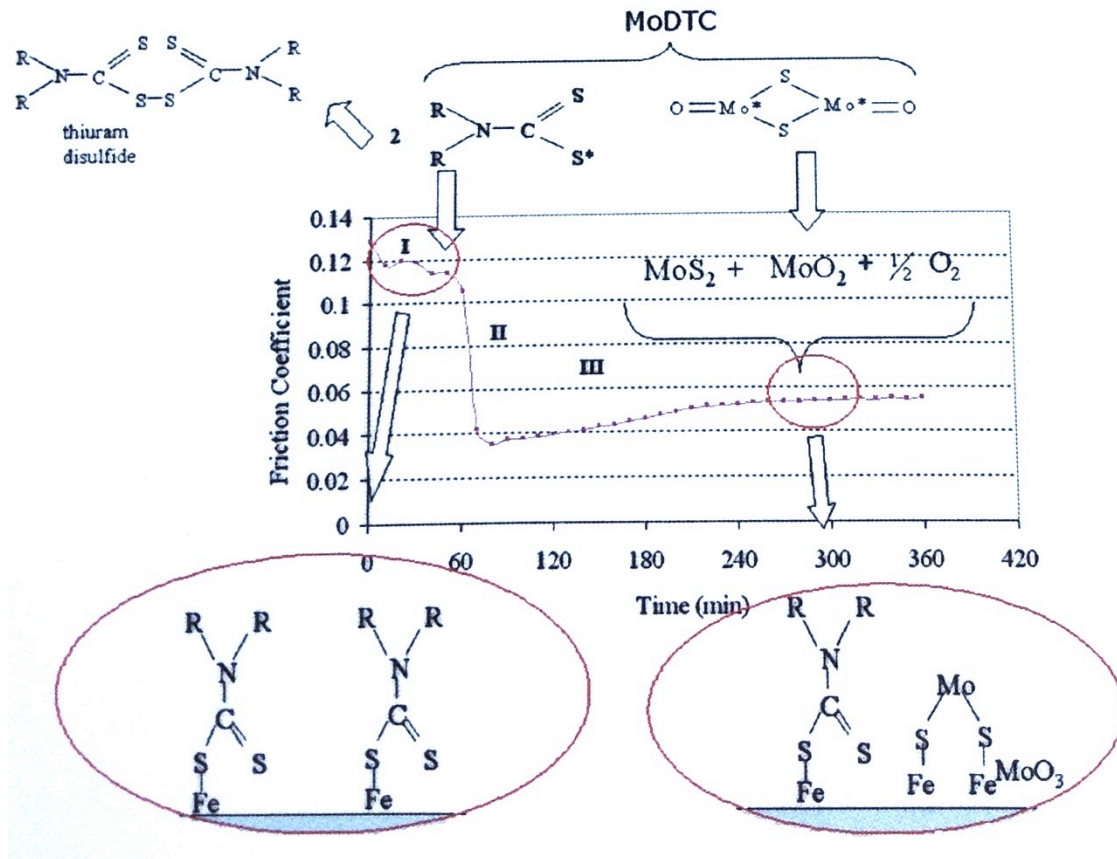


Figure I-14 : Etapes de formation du tribofilme dérivé du MoDTC (61).

Il existe une concentration minimale de MoDTC permettant la formation d'un tribofilme contenant du  $MoS_2$ . Celle-ci a été évaluée à 180 ppm de Mo (63). Néanmoins cette valeur est très dépendante des conditions de contact, et en particulier de la température (64). C'est pour cette raison qu'il est préconisé d'utiliser une valeur minimale de MoDTC d'environ 500 ppm en Mo. D'autre part, le temps d'induction peut être réduit grâce à l'augmentation de la concentration du MoDTC (62).

### I-5.2.2. Tribofilme dérivé du ZnDTP

L'étape initiale de la formation du tribofilme de ZnDTP semble être la formation de précurseurs de phosphates ainsi que la formation d'espèces organosoufrées. S'en suit, durant le frottement, la formation d'un film de sulfure de fer. Ce film protège alors des phénomènes d'adhésion et de transfert pouvant occurrer entre les aspérités en contact (65-68). Par la suite, la sévérité du contact inter aspérités tend à diminuer sous l'effet de la déformation plastique de

## Chapitre I

ces derniers. Commencent alors des phénomènes d'oxydation, de sulfuration et de dépôt des produits de décomposition des polyphosphates. Ce dépôt constitue une barrière de protection contre le soufre et l'oxygène limitant ainsi le risque de l'augmentation incontrôlée du taux de sulfure et d'oxyde à l'origine de l'usure chimique.

Il existe plusieurs théories expliquant le mécanisme anti-usure du ZnDTP. D'après *Martin et al.* (69), tout commence par la décomposition thermooxydative du ZnDTP, suivie de la formation d'un film thermique. Ce film va ensuite être modifié pendant le frottement, cela est, en particulier dû à la présence de particules d'oxyde de fer issues du contact. Enfin, se produit une réaction acido-basique entre les résidus phosphatés issus de la décomposition chimique et l'oxyde de fer. *Willermet et al.* (70) décrivent un mécanisme commençant par l'adsorption du ZnDTP sur la surface métallique suivit de la réaction du ZnDTP avec cette même surface. Se forment ensuite des produits précurseurs du tribofilm et ce à partir de l'oxydation de la molécule de ZnDTP. Enfin, se produit un phénomène de condensation des phosphates et des phosphotiates. *Yin et al.* (71) proposent un mécanisme très proche de celui de *Willermet*, quand à *Fuller et al.* (72), ils s'intéressent à un mécanisme qui se produit à des températures supérieures à 150°C et induit la formation d'un isomère de liaison (LI-ZnDTP). Cet isomère de liaison est un précurseur de polyphosphates vitreux à longue chaîne et d'un film de polythiophosphate en surface.

### I-5.2.3. Tribofilm dérivé du binaire MoDTC+ZnDTP

Nombreux auteurs s'accordent à dire que le tribofilm issu du mélange de ces deux additifs est composé de deux phases ; une première phase constituée d'un verre de phosphates métalliques et une deuxième phase continue carbonée amorphe à l'intérieur de laquelle sont dispersés des feuillets de MoS<sub>2</sub> (73-76).

Globalement, les interactions entre ces additifs sont synergétiques. Le ZnDTP favorise la formation du MoS<sub>2</sub> à partir du MoDTC (77). La part de soufre du MoS<sub>2</sub> formé, issue du ZnDTP, peut avoisiner les 40% (78), le ZnDTP sert alors de réservoir de soufre (79). Le ZnDTP empêche le MoS<sub>2</sub>, une fois formé, de s'oxyder en MoO<sub>3</sub> (80).

Le mécanisme de formation du tribofilm est constitué de deux étapes. Premièrement, il se produit une réaction entre les phosphates et les oxydes de fer. Deuxièmement, il se produit une réaction entre la surface de fer dépourvue d'oxyde, autrement dit de fer natif, et les sulfures. Ces mécanismes réactionnels sont expliqués par le principe de la dureté chimique (HSAB). Ce principe consiste à dire qu'un acide fort réagit avec une base forte et un acide

faible réagit avec une base faible. La [figure I-15](#) présente un schéma du mécanisme de formation du tribofilme. Durant le temps d'induction, pendant lequel le coefficient de frottement est le plus élevé, se forme un film contenant des espèces dérivées du ZnDTP et de l'azote (61), puis suit la formation de MoS<sub>2</sub> qui permet une diminution du coefficient de frottement.

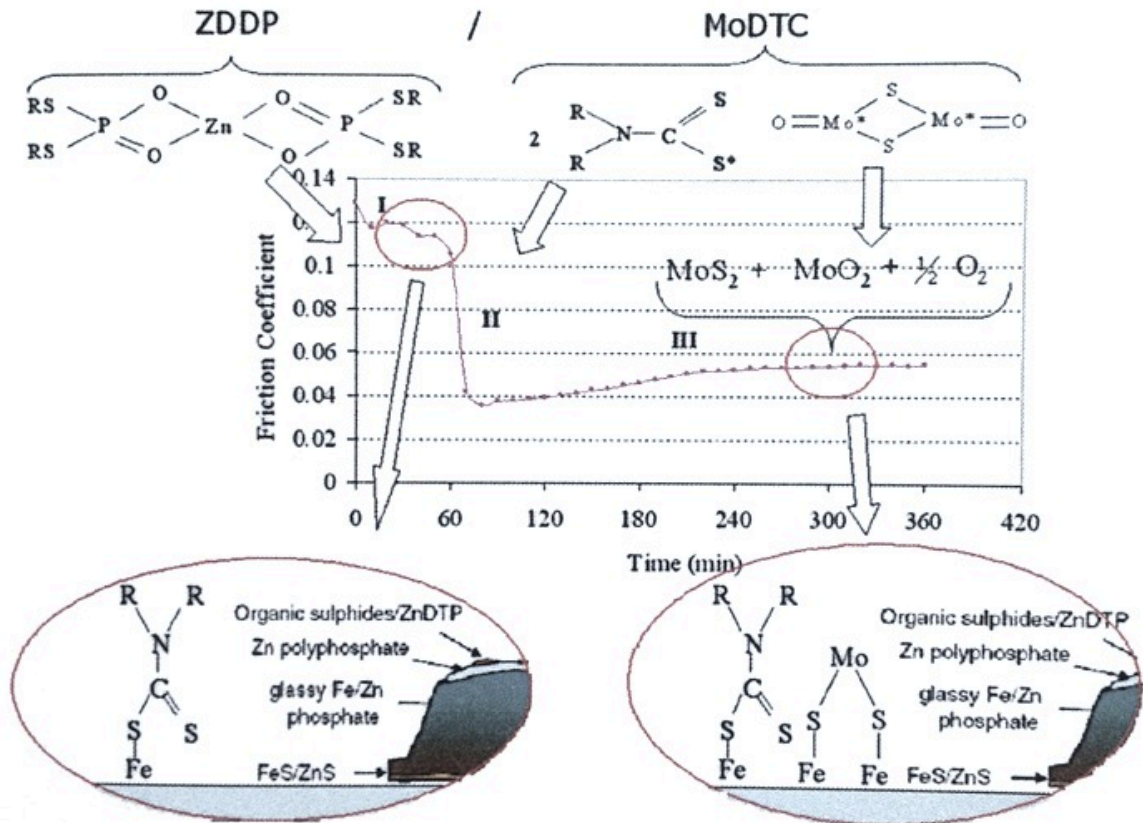


Figure I-15 : Etapes de formation du tribofilme dérivé du binaire MoDTC+ZnDTP (61).

## I-6. Compatibilité entre additifs de lubrification et types de matériaux

Les performances d'un lubrifiant dépendent des matériaux impliqués dans le contact. De nombreuses études ont été menées sur les revêtements DLC étant donné l'intérêt croissant pour cette famille de matériaux. Parmi elles, une étude de [Neville \*et al.\* \(81\)](#) dresse un tableau montrant la variation des résultats en frottement et usure obtenus en fonction du type de

## Chapitre I

lubrifiant et des matériaux utilisés. Quelques résultats sont présentés dans le [tableau I-5](#).

Lubrifiant	Revêtemet du plan	Antagoniste	Coefficient de frottement	Usure du plan $10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	Usure de l'antagoniste $10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
base minerale+additif extrême pression	a-C	100C6	0.08	aucune	300
	a-C:H		0.13	aucune	80
	a-C:H (Ti)		0.10	aucune	50
	100C6		0.13	aucune	90
base semi-synthétique (10W40)	a-C	AISI 52100	0.07	0.03	4.3
	a-C:H		0.1	0.12	0.6
	AISI 52100		0.09	0.35	7.4
PAO+MoDTC+ZnDTP	a-C	AISI 52100	0.08		50
	a-C:H (50%H)		0.05		2
	Ti-C:H (35%H)		0.05		2
	AISI 52100		0.06		6
	a-C:H (50%H)	a-C:H (50%H)	0.04		0.07
	Ti-C:H (35%H)	Ti-C:H (35%H)	0.06		0.04
huile formulée GL-4	WC-C:H	WC-C:H	0.07		
	WC-C:H	acier	0.07		
huile de base+ZnDTP+MoDTC	a-C:H	fonte	0.07	0.92	0.94

**Tableau I-5** : Exemples de comportement tribologique en fonction des matériaux et des lubrifiants (82-86).

Différents résultats tribologiques sont obtenus en fonction de la nature du DLC utilisé. Cependant, le composé MoDTC apparaît efficace pour réduire le frottement dans les contacts comprenant des revêtements carbonés par rapport à une base seule (87). Cette efficacité du MoDTC pour réduire le frottement est mise en évidence sur la [figure I-16](#) à la fois pour les contacts DLC/acier et DLC/DLC.

Cependant, bien que le frottement soit diminué, l'usure a tendance à augmenter en présence de MoDTC. L'ajout de ZnDTP atténue le phénomène d'usure mais détériore le frottement (88). Certains auteurs affirment que l'effet réducteur de frottement observé pour les contacts DLC en présence de MoDTC est dû à la formation de  $\text{MoS}_2$  (89) ainsi qu'à la graphitisation des DLC (90, 91). La faible résistance à l'usure serait due à la formation de  $\text{MoO}_x$  qui, une fois formés dans le contact, joue le rôle d'un troisième corps abrasif à cause de

## Chapitre I

la nature cristalline de ces particules (45). Un tribofilm contenant des feuillets de MoS<sub>2</sub>, ZnO et ZnS se forme donc dans les contacts DLC/DLC en présence de MoDTC et ZnDTP (92). Ce tribofilm a la particularité d'être beaucoup plus fin que celui observé dans les contacts acier/acier.

Une concentration insuffisante en additifs dans les contacts DLC/acier peut entraîner le transfert de l'acier sur la surface revêtue. Le contact devient alors semblable à un contact acier/acier (93). De même qu'une concentration excessive en additifs engendre une réaction rapide sur la surface non revêtue. Un tribofilm semblable à celui formé pour un contact n'impliquant pas de revêtement se met en place donnant également lieu à un frottement similaire à celui d'un contact acier/acier (94).

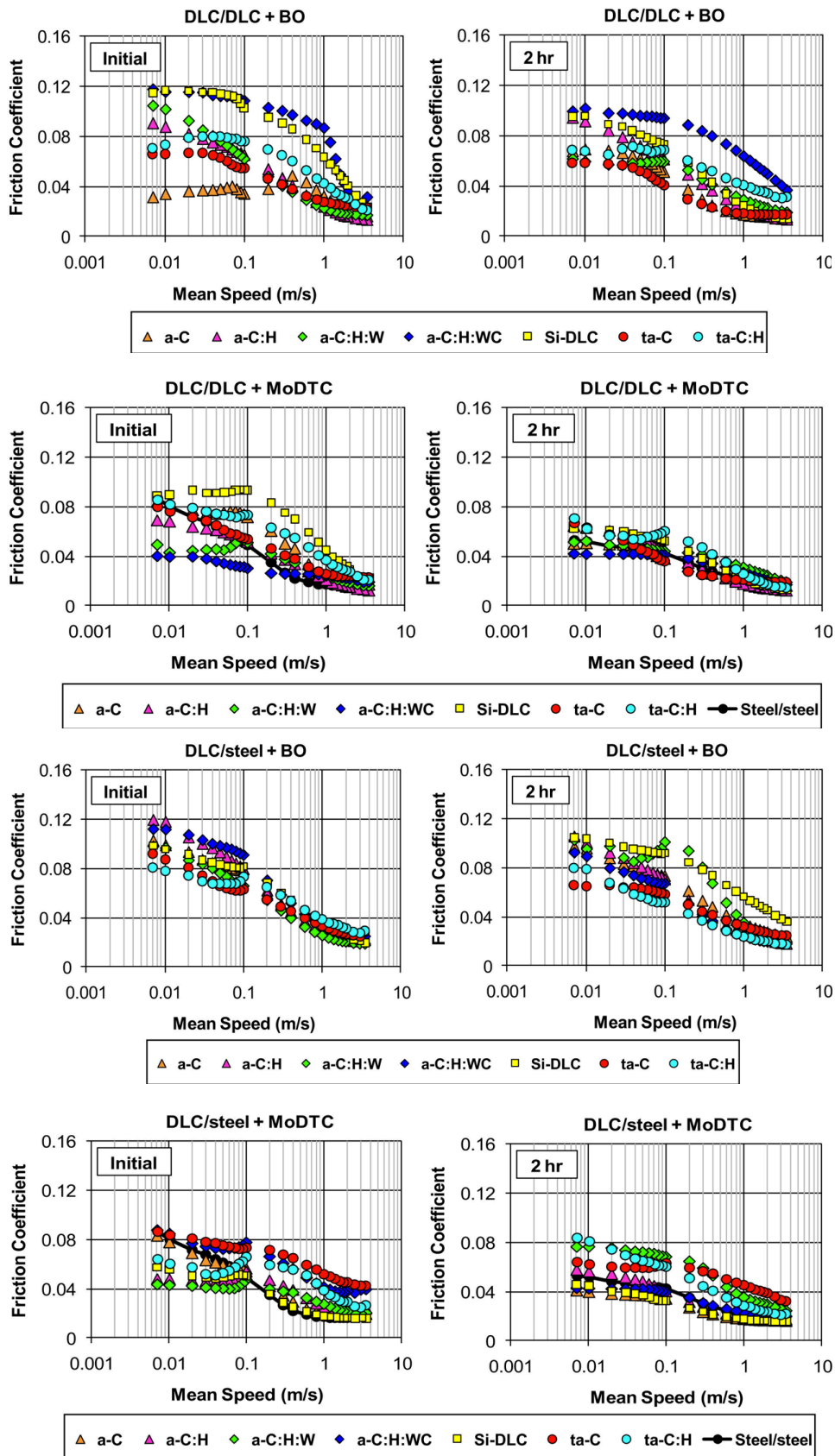


Figure I-16 : Comportements tribologiques des contacts DLC/acier et DLC/DLC en présence de MoDTC (87).

## Chapitre I

Enfin, il apparaît que ces additifs organométalliques traditionnels n'apportent pas de fort bénéfice, en termes de réduction de frottement, pour les contacts comprenant des DLC par rapport aux contacts acier/acier. Les périodes d'induction initiales, généralement responsables des forts coefficients de frottement et taux d'usures, sont présentes même avec les revêtements DLC.

### **I-7. Conclusion**

Les surfaces carbonées, par leur composition chimique, sont beaucoup moins réactives vis-à-vis des additifs modificateurs de frottement et anti-usure organométalliques traditionnels que les surfaces métalliques. La bibliographie montre que ces additifs de lubrification n'apportent pas, pour le moment, de performances anti-usure et réductrice de frottement réellement plus intéressantes sur les surfaces revêtues DLC que celles obtenues sur les surfaces en acier.

Au jour d'aujourd'hui, des systèmes d'additivation plus efficaces sont reportés pour certains revêtements DLC de type ta-C dans la littérature (14). Ils ont l'avantage d'être purement organiques comme les esters, les acides gras ou les dérivés classiques du glycérol, et donc en rupture technologique avec les molécules traditionnelles. Bien que ces composés conduisent à des niveaux de frottement généralement inférieurs à 0,04 et à de faibles taux d'usure, ils détériorent certaines autres propriétés du lubrifiant et ne sont pas efficaces sur les surfaces non revêtues du moteur. Ainsi, elles entraînent souvent une diminution importante de la résistance au vieillissement thermo-oxydatif du lubrifiant.

Il faut également garder à l'esprit que l'amélioration des propriétés tribologiques des surfaces revêtues de DLC doit pouvoir être effective sur une large plage de températures de fonctionnement. Or, ces additifs organiques ne sont pas forcément appropriés aux températures supérieures à 100-150°C.

L'objectif de ce travail est d'étudier des nouvelles solutions de lubrification pour diminuer la consommation du moteur diesel via la réduction du frottement et de l'usure dans la zone SPC qui est particulièrement critique dans ce type de motorisation. Pour cela, le développement de technologies associant des revêtements carbonés fonctionnels, dont les propriétés seront adaptées aux contacts mécaniques considérés, avec de nouveaux additifs de lubrification spécifiques est envisagé. Parmi les revêtements envisagés pour ce travail, nous

## Chapitre I

trouvons les DLC hydrogénés à gradient de dureté, matériau multifonctionnel présentant à la fois une dureté élevée et un frottement lubrifié particulièrement bas face aux métaux (de l'ordre de 0,1), pour le domaine basse température avec le cas des segments étanchéité et racleur. Des revêtements de diamant nanocristallin, dont la résistance à l'usure et la stabilité thermique est nettement plus grande, seront choisis pour les pièces mécaniques fonctionnant à plus haute température, comme le segment coup-feu.

Les nouveaux additifs étudiés devront appartenir à la catégorie des Low SAPS, de manière à ne pas dégrader le fonctionnement des systèmes de post-traitement de gaz d'échappement que l'on trouve sur les véhicules diesel. Ces nouvelles molécules Low SAPS devront être efficaces sur les revêtements carbonés et devront permettre au lubrifiant complètement formulé de répondre aux autres critères de performance classiques d'un lubrifiant (les propriétés à froid d'une importance capitale au démarrage du véhicule, la faible variation de viscosité en fonction de la température du lubrifiant et la résistance aux dégradations thermo-oxydatives du fluide) permettant d'assurer des performances pérennes ainsi qu'un intervalle de vidange relativement long. En plus de diminuer fortement les frottements et l'usure dans les zones revêtues par le DLC ou le diamant nanocristallin, le nouveau lubrifiant devra également présenter des performances lubrifiantes du même ordre pour les organes mécaniques non revêtus.

Pour étudier les pistes de formulation les plus pertinentes, il est nécessaire de faire une première sélection du choix d'additivation. Cette première sélection se fera à l'aide d'outils de tribométrie permettant de simuler au mieux les conditions de fonctionnement de la segmentation. Le but est d'évaluer les performances tribologiques des couples «revêtements/lubrifiant» et «surfaces métalliques/lubrifiant» dans des conditions représentatives. La description des moyens d'essai utilisés ainsi que les molécules d'additifs sélectionnées feront l'objet du deuxième chapitre. Une fois la sélection des additifs de lubrification réalisée, il sera nécessaire de déterminer la nature exacte des films triboformés sur les surfaces en glissement grâce à l'utilisation de techniques de caractérisations de surface complémentaires (XPS, ToF-SIMS, FIB/HRTEM). Ceci devrait permettre d'une part de proposer des mécanismes réactionnels et, d'autre part, d'optimiser les systèmes tribologiques surfaces/additifs.





# Chapitre II

---

## *Approche méthodologique*

<b>II-1. INTRODUCTION</b>	<b>47</b>
<b>II-2. ESSAIS DE FROTTEMENT ET FORMATION DES TRIBOFILMS</b>	<b>49</b>
<b>II-2.1. TRIBOMETRE LINEAIRE</b>	<b>49</b>
<b>II-2.2. TRIBOMETRE ALTERNATIF BILLE/PLAN (IREIS)</b>	<b>52</b>
<b>II-2.3. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES</b>	<b>53</b>
II-2.3.1. FREQUENCE ET VITESSE	53
II-2.3.2. GEOMETRIE DES PIECES EN CONTACT	54
II-2.3.3. MATERIAUX ET REVETEMENTS CARBONES	55
II-2.3.4. PRESSION	58
II-2.3.5. TEMPERATURE	59
II-2.3.6. PARAMETRES DES ESSAIS DE FROTTEMENT	59
<b>II-3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES TRIBOFILMS</b>	<b>60</b>
<b>II-3.1. SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS (XPS)</b>	<b>60</b>
<b>II-3.2. SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES A TEMPS DE VOL (ToF-SIMS)</b>	<b>61</b>
<b>II-3.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET ANALYSE DISPERSIVE EN ENERGIE (MET/EDX)</b>	<b>62</b>
<b>II-4. LES MELANGES LUBRIFIANTS TESTES</b>	<b>63</b>
<b>II-4.1. HUILES MINERALES</b>	<b>64</b>
<b>II-4.2. HUILES SYNTHETIQUES</b>	<b>64</b>
<b>II-4.3. LES FAMILLES D'ADDITIFS DE LUBRIFICATION ETUDIEES</b>	<b>64</b>
<b>II-4.4. COEFFICIENTS DE FROTTEMENT STABILISES DES FAMILLES D'ADDITIFS DE LUBRIFICATION ETUDIEES</b>	<b>66</b>
<b>II-5. CHIMIE DES ADDITIFS SELECTIONNEES</b>	<b>70</b>
<b>II-6. METHODOLOGIE</b>	<b>71</b>

### II-1. Introduction

Pour la bonne compréhension de ce qui suit, nous allons introduire cette partie par un schéma (figure II-17) qui permet de comprendre le déroulement du travail de thèse dans sa globalité. Comme cela a été expliqué dans la partie introductive, ce travail tente de répondre à certaines problématiques actuelles. Ces problématiques sont l'amélioration de l'efficacité énergétique des véhicules automobiles, la réduction de l'émission de gaz à effet de serre et de polluants ainsi, que la réduction de l'usure des pièces du moteur permettant un espacement des vidanges.

Pour tenter de répondre à ces problèmes, une nouvelle formulation d'huile pour moteur est ici proposée. La formulation de cette huile tient compte de la nécessité de diminuer l'apport d'éléments tels que le soufre et le phosphore qui, après combustion, amène à la formation de cendres. Ces cendres sont des particules solides qui peuvent boucher le filtre à particules mais aussi s'interposer dans les contacts sous la forme d'un troisième corps augmentant ainsi le frottement et l'usure des pièces en contact. Ce type de lubrifiant fait partie de la nouvelle génération de lubrifiants développés par les industries pétrolières et porte la dénomination **Low-SAPS** oil (**L**ow **S**ulphated-**A**sh, **P**hosphorus and **S**ulphur).

Dans ce travail, l'ensemble des additifs sélectionnés, a été soumis à des essais de frottement en régime de lubrification mixte/limite à l'issue desquels certains ont été retenus. A partir de ces premiers résultats tribologiques, des mélanges d'additifs ont également été considérés. Une grande partie des essais menés sera résumée dans un tableau présenté dans ce chapitre. Pour les mélanges d'additifs ayant fournis des performances intéressantes, les tribofilms formés ont été étudiés du point de vue de leur nature chimique et de leur structure grâce au couplage de différentes techniques de caractérisation, analyses de surfaces (XPS, ToF-SIMS) et observations microscopiques en FIB/HRTEM. Ceci nous a permis d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes réactionnels rencontrés avec ces additifs.

Dans le Chapitre I, nous avons vu que les revêtements carbonés étaient de plus en plus présents dans les moteurs des véhicules, bien que les pièces en acier restent majoritaires. C'est pourquoi, les nouveaux lubrifiants pour les moteurs doivent être efficaces non seulement pour les contacts de type acier/acier mais également pour les contacts de type acier/revêtements carbonés. Dans ce travail, les essais de frottement ont donc été réalisés avec trois types de contacts glissants :

## Chapitre II

- ✚ *Acier/Acier*
- ✚ Revêtement carboné de type Diamond-like Carbon (*DLC*) /*Acier*
- ✚ *Acier*/Revêtement carboné de type Nano-Crystalline Diamond (*NCD*)

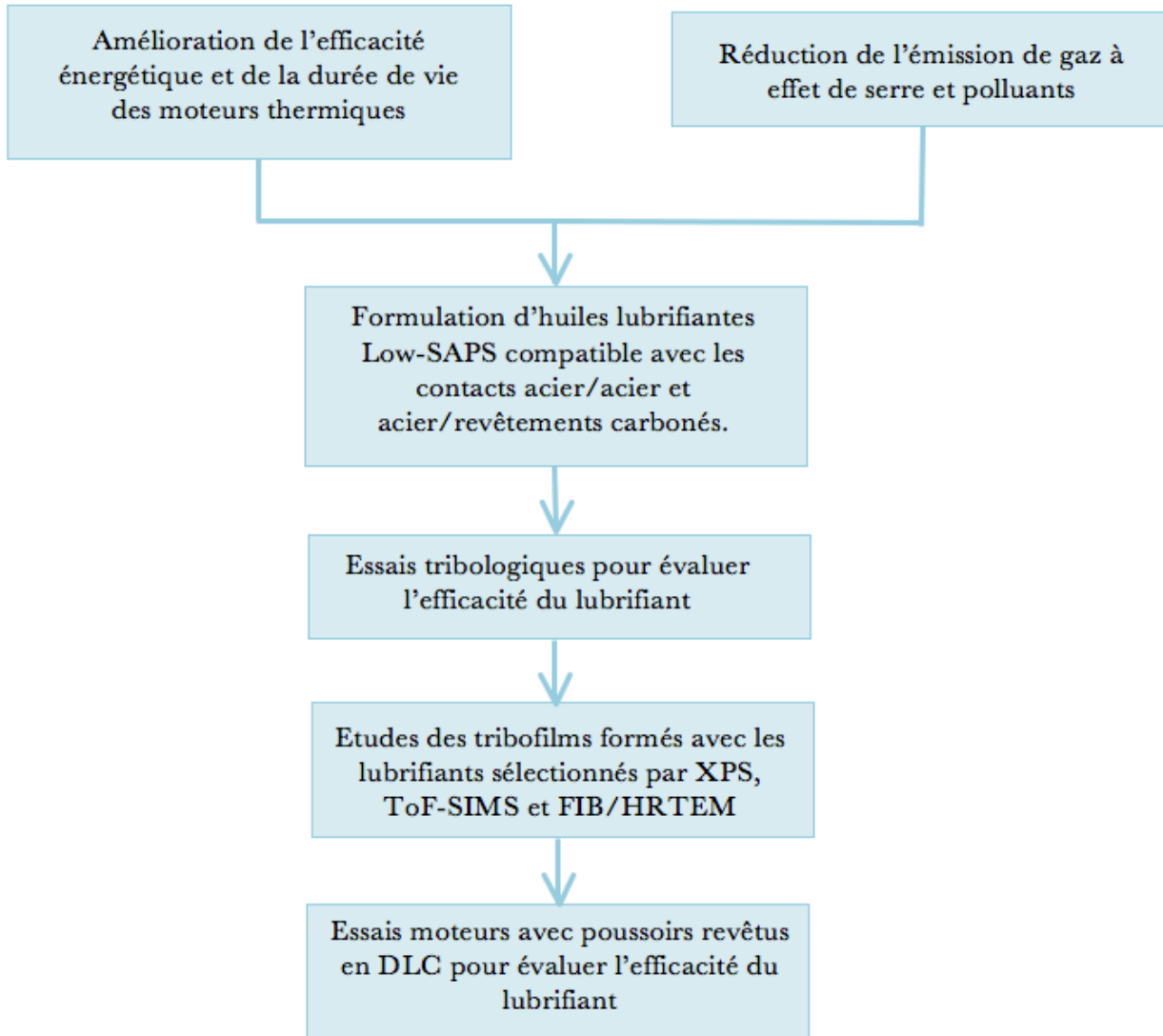


Figure II-17 : Déroulement des différentes étapes de ce travail de thèse.

Dans ce qui suit vont être présentés les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude des performances tribologiques des différents mélanges lubrifiants. Ensuite, nous décrirons les

## Chapitre II

techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées pour identifier la nature et la structure des tribofilms formés en présence de ces lubrifiants, responsables des performances tribologiques. Suite à cela, nous synthétiserons les principaux résultats des essais de frottement réalisés en présence de différents additifs de surface, dont certains tout à fait nouveaux sont en cours de protection industriel, et des mélanges binaire et ternaire réalisés à partir de ces additifs. Puis, nous expliciterons les formules chimiques des additifs retenus pour la formulation des lubrifiants intéressants pour les différents types de contact envisagés.

### II-2. Essais de frottement et formation des tribofilms

Les essais de frottement ont été réalisés sur différents tribomètres localisés sur différents sites géographiques en fonction du type de contact considéré. Pour les contacts acier/acier et acier/NCD, un tribomètre alternatif linéaire a été utilisé au LTDS avec différentes configurations, cylindre/plan ou bille/plan. Pour les contacts acier/acier et DLC/acier, un tribomètre alternatif de type bille/plan a été utilisé chez la société IREIS. Les essais tribologiques sur les diverses formulations lubrifiantes ont été réalisés en parallèle sur les deux sites par différents manipulateurs et les résultats obtenus ont été recoupés afin d'obtenir les résultats les plus fiables et reproductibles possibles.

#### II-2.1. Tribomètre linéaire

Les tests de frottement pour les contacts acier/acier et acier/NCD ont été réalisés avec un tribomètre alternatif, piloté par un moteur linéaire (figure II-18). Ce tribomètre à mouvement alternatif possède différentes configurations de contact. Les pièces mécaniques antagonistes, l'une étant fixe et l'autre mobile, sont immergées dans un bain d'huile chauffé à la température désirée via un système de résistances électriques. Un système de refroidissement à azote liquide peut également être adapté à ce dispositif. Un thermocouple de type K permet de mesurer la température du lubrifiant au cours de l'essai. La charge normale est appliquée à l'aide d'un moteur linéaire et mesurée par un capteur à pont de jauges (figure II-19). La force tangentielle est mesurée par un capteur piézoélectrique. Les conditions opératoires accessibles avec ce tribomètre sont listées dans le tableau II-6.

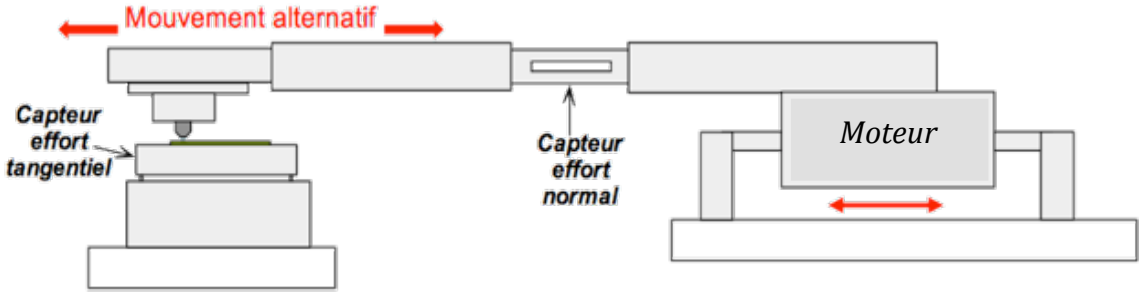


Figure II-18 : Schéma du tribomètre linéaire alternatif (LTDS).

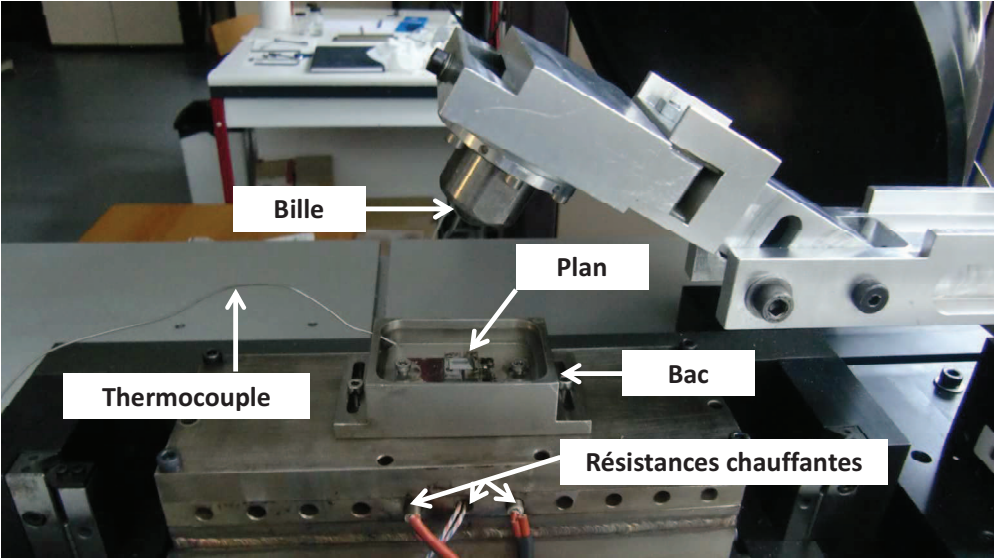


Figure II-19 : Zone de contact du tribomètre linéaire.

Contact	cylindre/plan, bille/plan
Charge	1 à 1000 N
Température	-100 à 500°C
Vitesse	0,1 à 1000 mm/s
Amplitude de débattement	0,1 à 200 mm
Cinématique de glissement	Linéaire (vitesse constante sur un cycle) ou sinusoïdale

Tableau II-6 : Caractéristiques de fonctionnement du tribomètre linéaire.

L'efficacité du lubrifiant est tout d'abord évaluée en fonction du coefficient de frottement obtenu lors des essais tribologiques. Le comportement en résistance à l'usure est le deuxième critère pris en compte par la suite. La figure II-20 schématise le dispositif permettant de mesurer le coefficient de frottement.

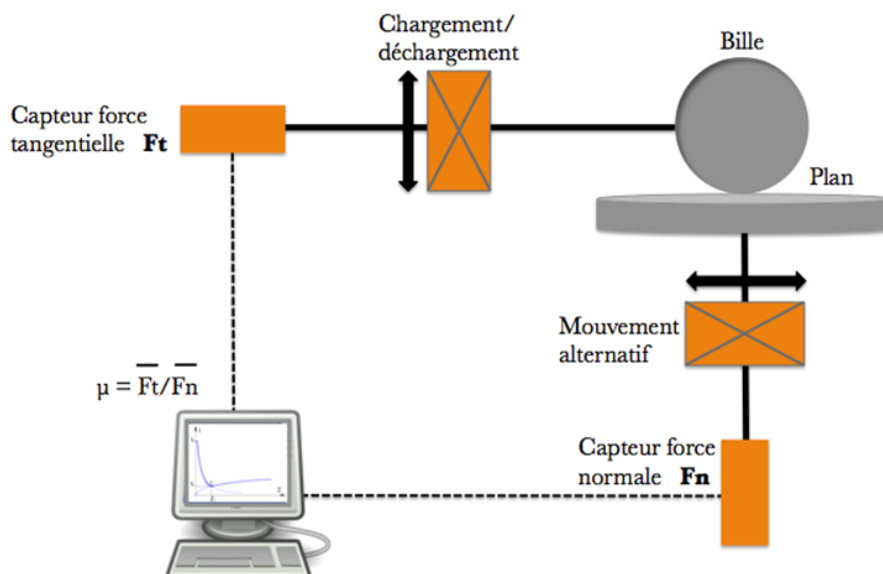


Figure II-20 : Dispositif de mesure de la force normale et de la force tangentielle.

## Chapitre II

Des capteurs de déplacement permettent de mesurer la force normale  $F_n$ , appliquée entre la bille et le plan, et la force tangentielle  $F_t$  opposée au déplacement de la bille. Le rapport entre la force tangentielle et la force normale permet de calculer le coefficient de frottement instantané :

$$\mu_{inst} = \frac{F_t}{F_n}$$

La courbe de frottement est construite avec les valeurs des coefficients de frottement instantanés moyennés sur un cycle. Dans notre cas, 1000 mesures de coefficients de frottement sont enregistrées pour chaque cycle, un aller-retour de la bille. Le coefficient de frottement moyen est donc calculé pour chaque cycle selon l'équation :

$$\mu_{moy\ par\ cycle} = \frac{\sum_1^{1000} |\mu_{inst}|}{1000}$$

C'est ainsi pour l'ensemble des cycles de l'essai de frottement, permettant alors le tracé de la courbe de frottement  $f(cycle) = \mu$ . Un certain nombre de cycles est nécessaire afin que la valeur du coefficient de frottement se stabilise, il s'agit de la période d'induction (running-in period) du système pendant laquelle les composés du lubrifiant vont venir agir sur les surfaces en contact pour former les tribofilms. Le temps d'induction nécessaire à la stabilisation du coefficient de frottement est un paramètre important qui varie selon la nature du lubrifiant, des matériaux en contact et, des interactions lubrifiant/matériaux en contact.

### II-2.2. Tribomètre alternatif bille/plan (IREIS)

Les performances tribologiques de couches DLC en présence des lubrifiants ont été étudiées à l'aide d'un tribomètre classique alternatif bille/plan (figure II-21). La configuration de contact, bille en acier revêtue de DLC contre disque en acier, a été choisie afin de mettre en évidence plus clairement les différences de résistance à l'usure des couches DLC en fonction des lubrifiants.



Figure II-21 : Tribomètre alternatif contact bille/plan (IREIS).

### II-2.3. Choix des conditions opératoires

#### II-2.3.1. Fréquence et vitesse

Pour pouvoir se rapprocher au mieux des conditions de fonctionnement réelles en régime mixte par simulation expérimentale, la vitesse de la pièce mécanique en mouvement a été estimée à 50 mm/s. Le tribomètre linéaire, via lequel les essais sont réalisés, permet d'appliquer une vitesse constante au cours d'un cycle. Cependant, nous avons fait le choix d'appliquer une vitesse sinusoïdale afin d'éviter les phénomènes « d'à-coup » au changement de directions. Ces derniers pouvant fortement nuire à la précision de la mesure de la force tangentielle et par conséquent donner lieu à une surévaluation du coefficient de frottement. La fréquence du mouvement à vitesse sinusoïdale appliquée lors des tests de frottement a été fixée à 5 Hertz.

En milieu de course, cette vitesse atteint sa valeur maximale évaluée à 100 mm/s. L'épaisseur du film hydrodynamique à cette vitesse a été calculée grâce au modèle de **Hamrock-Dowson** (95). Nous avons, pour ce faire, émis l'hypothèse que, la faible concentration en additif a une influence négligeable sur les propriétés rhéologiques de l'huile de base dont la valeur de la viscosité dynamique  $\eta_0$  et celle du coefficient de visco-pression  $\alpha$  nécessaires au calcul, sont respectivement  $4.92 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et  $20.25 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ . Ce calcul nous donne une valeur de l'épaisseur d'huile de 16 nm. Sachant que, en l'absence de variation des autres paramètres, l'épaisseur du film d'huile décroît avec la vitesse et que la rugosité des pièces mécaniques est au minimum de 25 nm de Ra pour chacune d'entre elle, nous pouvons aisément émettre l'hypothèse que le régime de frottement est mixte/limite.

### II-2.3.2. Géométrie des pièces en contact

Dans ce travail, deux types de configurations ont été utilisés. Tout d'abord la configuration cylindre/plan, étant celle qui se rapproche le plus du contact segment-chemise, puis la configuration bille/plan. Cette configuration bille/plan a été utilisée une fois les lubrifiants principaux de l'étude sélectionnés. Ceci a en effet permis de s'abstraire de certains problèmes liés à l'alignement du cylindre. Le désalignement du cylindre par rapport au plan peut entraîner un gradient linéaire de pression le long de la génératrice de celui-ci au risque d'engendrer un tribofilm non homogène.

Pour des raisons pratiques, les dimensions des pièces varient d'un type de contact à l'autre (figure II-22). Les dépôts de revêtement de NCD sont réalisés sur un substrat aux dimensions adaptées au réacteur de dépôt. Les essais de frottement de type DLC/acier ont été réalisés par la société IREIS, les dimensions des pièces antagonistes sont donc adaptées au protocole de réalisation de leurs essais de frottement et le revêtement DLC est déposé sur la bille. La rugosité moyenne de l'ensemble des pièces est d'environ 25 nm de Ra.

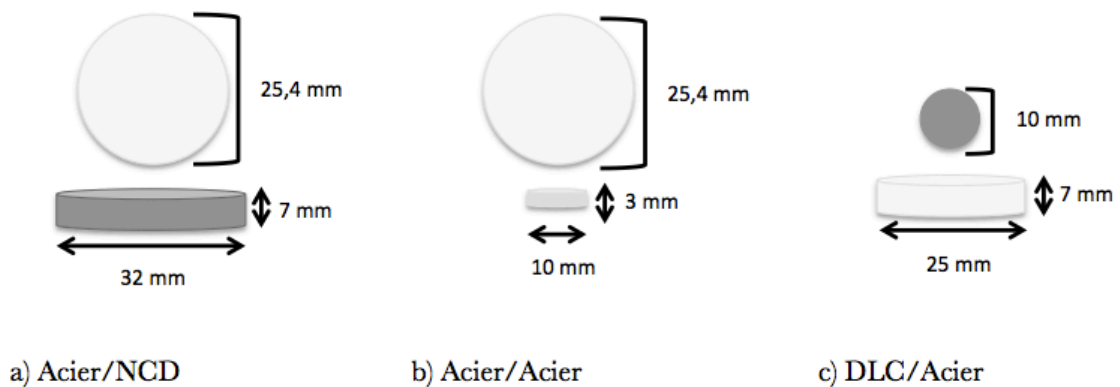


Figure II-22 : Géométrie et dimensions des échantillons.

### II-2.3.3. Matériaux et revêtements carbonés

Habituellement, les chemises des moteurs sont usinées en fonte, et parfois en alliage d'aluminium. Les segments sont, quant à eux, réalisés majoritairement en acier inoxydable de type martensitique. Cependant, dans les laboratoires, il est fréquent d'utiliser l'acier 100C6 pour simuler un contact entre matériaux qui sont des nuances d'acier. Ce matériau est largement étudié et possède des caractéristiques tribologiques connues (96-98). C'est pour cela que la simulation du contact segment-chemise non revêtu est réalisée avec des pièces en acier 100C6. Les caractéristiques de cet acier sont présentées dans les [tableaux II-7 et II-8](#).

Élément	Fe	C	Cr	Mn	Si
% Massique	96,9	1,04	1,45	0,35	0,27

[Tableau II-7](#) : Composition chimique de l'acier 100C6.

Dureté	Module d'Young E	Coefficient de poisson $\nu$
848 HV <sub>1000</sub>	210 GPa	0,29

[Tableau II-8](#) : Caractéristiques mécaniques de l'acier 100C6.

Comme cela est précisé dans l'[Annexe I](#), les couches NCD ont été déposées sur un substrat en alliage de titane, le Ti-6Al-4V. Les principales propriétés mécaniques de cet alliage sont regroupées dans le [tableau II-9](#).

Dureté	Module d'Young E	Coefficient de poisson $\nu$
36 HRC	108 GPa	0,31

[Tableau II-9](#) : Caractéristiques mécaniques du titane TA6V.

La couche de revêtement DLC est déposée sur un substrat en acier 100C6. Tout comme la couche de NCD, son épaisseur est d'environ 2 microns. La pièce antagoniste au

## Chapitre II

DLC est un plan réalisé en une nuance d'acier rapide à base de Molybdène (M2). Les tableaux II-10 et 11 présentent la composition chimique et les caractéristiques mécaniques de cet acier.

Élément	Fe	C	Cr	V	Mo	W
% Massique	81,77	0,83	4,15	1,9	5	6,35

Tableau II-10 : Composition chimique de l'acier M2.

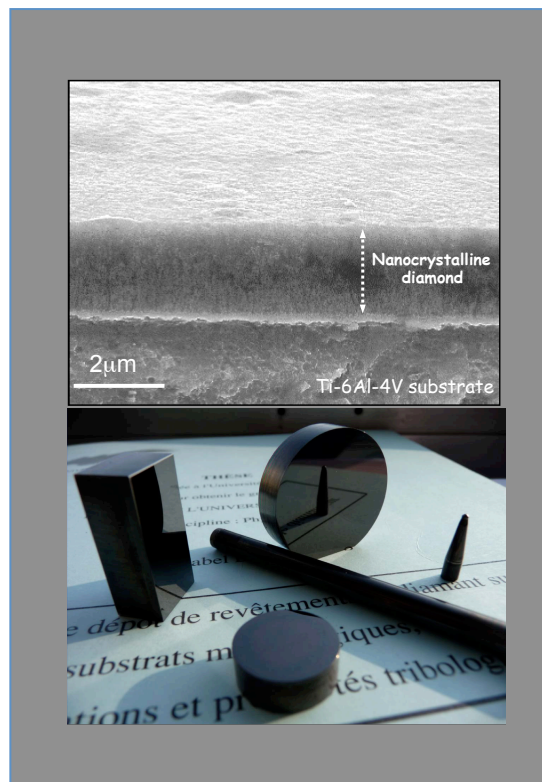
Dureté	Module d'Young E	Coefficient de poisson $\nu$
240 HB	225 GPa	0,3

Tableau II-11 : Caractéristiques mécaniques de l'acier M2.

Parmi les différentes couches NCD (tableau I-3), la couche N°4 a été sélectionnée pour ce travail en raison de sa très faible rugosité associée à une bonne qualité diamant et d'excellentes propriétés mécaniques (tableau II-12). L'épaisseur de la couche NCD est d'environ 2 microns (figure II-23), elle est suffisamment faible par rapport au substrat pour ne pas intervenir dans l'évaluation des pressions de contact (99).

Pureté diamant	E nano-indentation	Dureté
75%	$610 \pm 11$ GPa	$74 \pm 2$ GPa

Tableau II-12 : Propriétés des revêtements de diamant nanocristallin.



**Figure 23** : a) Image MEB d'une coupe transverse réalisée sur un substrat en TA6V revêtu d'une couche NCD d'environ 2 microns d'épaisseur ; b) photographie de différentes pièces métallurgiques revêtues de diamant NCD.

Les couches de DLC hydrogénés sélectionnées pour cette étude sont développées à l'échelle industrielle, la **figure 24** présente des poussoirs traités avec ce type de revêtement. Leurs principales caractéristiques mécaniques et physico-chimiques sont présentées dans le **tableau II-13**. Comme pour les couches NCD, leur épaisseur est d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

Taux Hydrogène	E nano-indentation	Dureté
20%	$210 \pm 11$ GPa	3000 kg/mm <sup>2</sup>

**Tableau II-13** : Propriétés des revêtements de DLC.



Figure 24 : Photographies de différentes pièces automobiles revêtues de DLC : a) poussoirs pour moteur et b) engrenages coniques pour transmission (documents fournis par IREIS).

### II-2.3.4. Pression

Dans la chambre de combustion d'un moteur diesel, la pression est d'environ 180 bars. Cette pression exerce une force sur le segment qui est perpendiculaire à la surface de contact avec la chemise. Caciù (100) calcule la pression maximale entre un segment et une chemise dans le cas d'un moteur Diesel et obtient une valeur de 452,27 MPa. Pour les essais en contact acier/acier et acier/NCD nous avons essayé de se rapprocher au mieux de cette valeur de pression maximale. Les valeurs des pressions maximales propres à chaque contact sont présentées tableau II-14. Elles ont été calculées grâce à la théorie de Hertz (101) (Annexe 2).

Pression maximale des contacts		
Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier
540 MPa	420 MPa	820 MPa

**Tableau II-14** : Pressions de contact maximales appliquées durant les essais de frottement.

### II-2.3.5. Température

Les tribofilms issus d'un mélange de lubrifiant contenant du MoDTC et du ZnDTP commencent à se former à une température de 60°C (102) et leur vitesse de formation augmente avec la température. Cependant, l'usure engendrée sur les pièces en contact commence à croître à partir d'environ 100°C (44). C'est pour cette raison que la température des essais de frottement a été fixée à 80°C.

### II-2.3.6. Paramètres des essais de frottement

Le **tableau II-15** regroupe les paramètres des conditions d'essai choisis pour la formation des tribofilms en contact bille/plan.

<b>Paramètres</b>	<b>Acier/acier</b>	<b>Acier/NCD</b>	<b>Acier/DLC</b>
Charge	10 N	10 N	5 N
Température	80°C	80°C	110°C
Amplitude	5 mm	5 mm	10 mm
Fréquence/Vitesse	5 Hz	5 Hz	35 mm/s
Pression de contact max.	540 MPa	420 MPa	820 MPa

**Tableau II-15** : Conditions opératoires des essais de frottement en contact bille/plan pour les différents couplages de matériaux étudiés.

### **II-3. Caractérisations physico-chimiques et structurales des tribofilms**

Les caractérisations physico-chimiques et structurales des tribofilms ont été réalisées par couplage de différentes techniques d'analyse dont le principe est décrit ci-dessous. Ces différentes techniques d'analyse sont basées sur le principe d'interaction particule-matière, ces particules pouvant être des photons, des électrons ou encore des ions. Ces interactions sont à l'origine de particules émises par la matière et renseignent sur la nature du matériau étudié. Cette approche multi-technique a permis d'obtenir des informations complémentaires sur la nature chimique et la structure des matériaux tribo-formés.

#### **II-3.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)**

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) est une technique qui permet une analyse chimique élémentaire et quantitative des surfaces. Elle est basée sur le principe de l'émission d'un électron en réponse à l'impact d'un photon. Des photons X bombardent la surface et des photoélectrons sont émis. Les photoélectrons émis sont détectés et leurs énergies cinétiques sont mesurées. La profondeur d'analyse est liée au libre parcours moyen des photoélectrons émis dans le matériau et est inférieure à 10 nm suivant l'élément considéré. Le spectromètre de photoélectrons à rayons X (XPS) dont dispose le LTDS est un Phi VERSAPROBE équipé d'une source X monochromatique  $AlK\alpha$  d'une puissance de 49 W et dont le diamètre peut varier de 10 à 200 microns. Ce dernier présente à la fois une grande résolution latérale, le diamètre minimum de la zone analysée pouvant atteindre environ 20  $\mu m$ , et la possibilité de faire de l'analyse angulaire avec 16 angles d'acquisition différents permettant d'obtenir une résolution en profondeur de l'ordre du nanomètre. De plus, ce spectromètre bénéficie d'un système d'introduction d'échantillon contrôlé en température permettant de descendre à la température de l'azote liquide et de préserver la chaîne de froid de la pression atmosphérique en Ar du sas d'introduction jusqu'à l'intérieur de la chambre d'analyses. Ceci a permis l'analyse XPS des additifs purs ou en mélange avec d'autres à l'état liquide. Le traitement des spectres XPS est réalisé avec le logiciel MultiPak de PHI Electronics. Pour la quantification, l'aire sous les pics est déterminée après soustraction du fond continu de type Shirley (122) et les sections efficaces d'ionisation utilisées pour l'analyse quantitative ont été calculées par Scofield (123). Les analyses ont été soumises à une neutralisation des charges systématique. L'énergie de passage utilisée pour les spectres centrés était de 29.35 eV.

### II-3.2. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ou Time-of-Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry, est une technique qui se base sur l'envoi d'un faisceau d'ions primaires sur une cible et provoquant ainsi la pulvérisation de celle-ci (103, 104). Des ions atomiques ou moléculaires sont alors émis, ils sont appelés ions secondaires par opposition aux ions primaires du faisceau incident. Nous utiliserons ici cette technique en mode statique. Dans ce cas, la dose ionique est relativement faible (par rapport au mode dynamique destructif pour la surface analysée) permettant une analyse limitée à une ou quelques couches atomiques.

La technique ToF-SIMS est une technique complémentaire de l'XPS : l'information est plus encore en extrême surface (cela peut donc différer des résultats XPS surtout s'il y a des différences de composition dans les premières couches) et est plus sensible (ppm voire ppb pour au mieux 0,1% atomique en XPS - on pourrait donc détecter d'autres éléments ou d'autres signatures moléculaires). On peut faire de l'imagerie à meilleure résolution et c'est ce que nous avons fait dans les zones de transition (trace / hors trace) tout en étant capables d'extraire les spectres correspondants aux régions d'intérêt définies à partir des images obtenues. Par contre, il est moins facile de repérer un état d'oxydation et les données sont plus difficiles à quantifier (d'où un travail comparatif sur les intensités relatives).

Le dispositif expérimental (sous Ultra Vide) est constitué d'un canon ionique, d'un analyseur en masse et d'un système de détection. Un pulse d'ions primaires est envoyé, suite à quoi, des ions secondaires sont émis. Ces ions secondaires sont alors accélérés sous un potentiel donné. Ensuite, le temps que mettent ces ions secondaires accélérés à parcourir le tube de l'analyseur est mesuré. Les ions secondaires, de rapports  $m/z$  plus élevés, mettront plus de temps pour effectuer ce parcours. Ainsi, ces ions secondaires sont identifiés grâce à leur rapport  $m/z$  et vont donner des informations moléculaires relatives à la nature de la surface étudiée.

L'appareillage utilisé dans cette étude est de type Phi Trift III (Physical Electronics, Chanhassen, USA) situé à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) (Villeurbanne, France). Cet appareil est équipé d'un canon à ions  $Au^+$  pulsé de 22 keV (courant ionique de 2 nA) avec un raster de 300  $\mu m$  x 300  $\mu m$ . Un canon à électrons a été utilisé en mode pulsé à faible énergie pour obtenir la compensation de charge. La dose ionique a été gardée en dessous de la limite des conditions statiques. Les données ont été traitées avec le logiciel WinCadence™. La

calibration en masse a été réalisée avec les ions secondaires hydrocarbonés.

### II-3.3. Microscopie électronique en transmission et analyse dispersive en énergie (MET/EDX)

Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature et la structure des tribofilms formés, notamment dans leur masse, la visualisation des tribofilms en coupe transversale a été réalisée grâce à la microscopie électronique en transmission (MET). Des observations en haute résolution ont également été menées pour la caractérisation précise des tribofilms qui sont souvent très fins. Les observations ont été réalisées avec un porte-échantillon refroidi afin de limiter les changements de structure potentiels des tribofilms sous le faisceau électronique. Les coupes transversales ont été fabriquées par nano-usinage ionique, Focused Ion Beam (FIB) par le Laboratoire SERMA Technologies de Grenoble. Cet instrument ressemble à un MET, à l'exception du faisceau d'électrons qui est remplacé par un faisceau d'ions gallium  $\text{Ga}^+$ . Ces ions  $\text{Ga}^+$  sont accélérés et focalisés sur l'échantillon à usiner après avoir pris le soin de protéger la surface de l'échantillon avec une couche de platine ou tungstène suivant la nature de l'échantillon. Cette technique permet d'extraire des lames très minces, moins de 100 nm d'épaisseur (figure II-25), avec des dimensions latérales d'environ  $20 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Le microscope électronique en transmission utilisé pour les caractérisations des différents matériaux et lames minces est un JEOL 2010F. Ce microscope appartient au Clym et est situé à l'INSA de Lyon. Il est équipé d'une pièce polaire UHR de résolution 0.195 nm (1ère coupure de la fonction de transfert de contraste à la défocalisation optimale de Scherzer;  $C_s = 0.5 \text{ mm}$ ). La taille de sonde minimale est de l'ordre de 0.3 nm (0.5 nm en conditions usuelles). Un dispositif 'STEM' permet l'acquisition d'images en Champ Sombre Annulaire à Grand Angle "HAADF" (High Angle Annular Dark Field). Le système d'analyse X dispersif en énergie utilisé, est un système OXFORD, avec le logiciel AZTEC. Toutes les analyses ont été effectuées avec une taille de sonde de 1 nm.

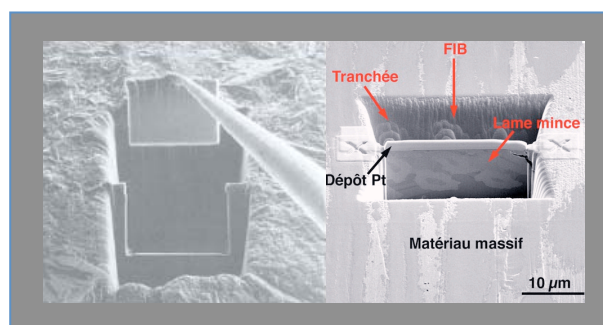


Figure II-25 : Extraction d'une lame FIB (98).




Technique	Principe physique	Informations obtenues	Profondeur analysée
XPS		<ul style="list-style-type: none"> <li>+ élémentaire</li> <li>+ environnement chimique</li> <li>+ semi-quantitatif (<math>\Delta=10\%</math>)</li> </ul>	1 à 10 nm en fonction de l'élément considéré
ToF-SIMS statique		<ul style="list-style-type: none"> <li>+ élémentaire et moléculaire</li> <li>+ détecte tous les éléments y compris H et He</li> <li>+ analyse en masse sensible aux isotopes</li> </ul>	1 à quelques couches atomiques
EDX		<ul style="list-style-type: none"> <li>+ élémentaire</li> </ul>	Epaisseur de la lame FIB

Tableau II-16 : Techniques d'analyse utilisées dans cette étude.

## II-4. Les mélanges lubrifiants testés

Comme cela a été expliqué dans le premier chapitre, les formulations lubrifiantes sont des mélanges très complexes qui contiennent de nombreux additifs de chimie très différente ayant des rôles bien définis. Dans ce travail, qui a pour objectif de proposer de nouvelles solutions technologiques améliorant l'efficacité énergétique dans les moteurs diesel, nous nous sommes focalisés sur les additifs de surface dont les rôles sont principalement liés à la réduction du coefficient de frottement et à la résistance à l'usure. Ceux-ci ont été ajoutés à une huile de base avec des concentrations massiques variant de 0,4% à 1% pour chacun d'entre eux. Le mélange obtenu est ensuite chauffé à 60°C sous agitation pendant une heure jusqu'à homogénéisation complète. Afin d'évaluer l'impact de la nature de la base sur les performances tribologiques des additifs de lubrification pour les différents contacts tribologiques, deux types de base ont été utilisés, une huile minérale et une huile synthétique.

## Chapitre II

### II-4.1. Huiles minérales

Les huiles minérales sont des mélanges d'un très grand nombre d'hydrocarbures de structures et de masses molaires différentes et d'une petite quantité d'impuretés résiduelles oxygénées, azotées et soufrées.

Dans notre cas, l'huile minérale utilisée fait partie du groupe III, ce qui fait d'elle une huile non conventionnelle. Le raffinage de cette huile est complexe, et nécessite des procédés d'hydrocraquage et d'hydro-isomérisation.

Les hydrocarbures contenus dans cette huile sont des paraffines. Ces hydrocarbures peuvent être saturés linéaires (n-paraffines) ou ramifiés (isoparaffines). Ces huiles sont dotées d'une très faible teneur en impuretés ( $\leq 0,03\%$ ) et d'un indice de viscosité élevé (supérieur ou égale à 120). Elles sont peu agressives vis-à-vis des élastomères, ont un point de congélation relativement élevé ainsi qu'un pouvoir solvant limité (105).

### II.4.2. Huiles synthétiques

La base synthétique utilisée dans cette étude fait partie de la famille des polyalphaoléfines hydrogénées (PAO). Les domaines d'utilisation de ce type d'huile sont ceux des huiles minérales. Les PAO sont désignées par un chiffre indiquant leur viscosité cinématique en  $\text{mm}^2/\text{s}$  à  $100^\circ\text{C}$  (PAO4). Ces produits, entièrement isoparaffiniques, sont caractérisés par une absence totale de composés aromatiques et d'impuretés et par des indices de viscosité très élevés

Elles sont très résistantes à la thermo-oxydation, leur volatilité est très inférieure à celle des huiles minérales classiques et ce, à viscosité égale. Ces huiles sont très apolaires et possèdent, par conséquent, un faible pouvoir solvant qui nuit à la solubilité des additifs. Pour remédier à cela, l'ajout de 3 à 15% en masse d'ester peut être une solution (105).

### II.4.3. Les familles d'additifs de lubrification étudiées

Dans le cadre de ce travail, deux grandes familles d'additifs de surfaces ont été sélectionnées, les additifs modificateurs de frottement et les additifs anti-usure. Ainsi, de

## Chapitre II

nombreuses molécules ont été testées (tableau II-17). Dans la famille des modificateurs de frottement, nous avons testé des molécules purement organiques, organométalliques, organosoufrées, organophosphorées et organoborates. Les modificateurs de frottement contenant du bore et du phosphate ont également des propriétés anti-usures (106). Les molécules de type ZnDTP ont aussi été testées. Le ZnDTP(II) est issu d'un alcool secondaire alors que le ZnDTP(I) est issu d'un alcool primaire. D'après la littérature (46), le ZnDTP(II) est doté d'une plus grande solubilité dans l'huile de base. A partir de ces deux familles d'additifs, des mélanges binaires et ternaires, associant modificateurs de frottement et anti-usures, ont été étudiés dans les deux huiles de bases afin de mettre en évidence des synergies de propriétés.

Molécules testées	Familles d'additifs de lubrification	Type de chimie
Acide stéarique	MF	<b>Organique</b>
Acide oléique	MF	
Acide linoléique	MF	
GMO	MF	
Triamine	MF	
Diamine	MF	
Amine éthoxylé	MF	
Tétraisostéarate de PET	MF	
MoDTC	MF	<b>Organométallique</b>
Mo-Organique	MF	
Mo-Trinucléaire	MF	
Phosphite	MF/AU	<b>Organophosphoré et/ou Organosoufré</b>
Dioléate de phosphite	MF/AU	
ADP	AU	
ZnDTP(I)	AU	<b>Organométallique</b>
ZnDTP(II)	AU	
Ester boraté	MF/AU	<b>Organoboraté</b>

Tableau II-17 : Familles d'additifs de lubrification MF et AU étudiées.

### II.4.4. Coefficients de frottement stabilisés des familles d'additifs de lubrification étudiées

Les tableaux II-18 à 21 comparent les coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence de certains additifs, seuls ou en mélange, dans les deux bases sélectionnées avec les contacts acier/acier et acier/revêtements carbonés. Les tendances observées sur la réduction de frottement avec les différents additifs sont similaires quelle que soit la base utilisée.

		Base synthétique PAO4			Base minérale GrIII		
		Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier	Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier
Effet MF <sub>1</sub>	Huiles de base	<b>0,14</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,15</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>
	GMO (1%)	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>		<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	
	Ester	<b>0,13</b>					
	Tétraisostéarate de PET				<b>0,12</b>	<b>0,13</b>	
	di-Amine	<b>0,10</b>	<b>0,11</b>		<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	
	Amine éthoxylé			<b>0,09</b>			
	tri-Amine	<b>0,12</b>					<b>0,07</b>
	Acide stéarique				<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	
	Acide oléique				<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	
	Acide linoléique				<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	
	Linoléate de glycérol	<b>0,09</b>					
	Ester boraté	<b>0,13</b>					
	Dioléate de phosphite	<b>0,10</b>	<b>0,09</b>				
	MoDTC	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	<b>0,07</b>	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>
	Organo-Mo			<b>0,10</b>			<b>0,10</b>
Mo-trinucléaire	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>				<b>0,06</b>	

Tableau II-18 : Coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence de mélanges d'huiles de base et modificateurs de frottement en contacts acier/acier et acier/revêtements carbonés.

		Base synthétique PAO4			Base minérale GrIII		
		Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier	Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier
Huiles de base		<b>0,14</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,15</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>
<b>Effet MF1+AU</b>	MoDTC +Phosphite	<b>0,10</b>	<b>0,08</b>		<b>0,10</b>	<b>0,07</b>	
	MoDTC +ZnDTP (I)	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	<b>0,08</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>
	MoDTC +ZnDTP (II)	<b>0,08</b>			<b>0,07</b>		<b>0,09</b>
	Organo-Mo +ZnDTP (II)	<b>0,04</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,04</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>
	Mo-aminé +ZnDTP (II)	<b>0,05</b>					
	Mo-trinucléaire +ZnDTP(II)	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>		<b>0,07</b>
	Mo-trinucléaire +tri-Amine	<b>0,90</b>	<b>0,13</b>				
	Ester boraté +tri-Amine	<b>0,12</b>					
GMO +tri-Amine	<b>0,12</b>						

Tableau II-19 : Coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence de mélanges binaire constitué d'huiles de base et modificateurs de frottement en contacts acier/acier et acier/revêtements carbonés.

		<b>Base synthétique PAO4</b>			<b>Base minérale GrIII</b>		
		Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier	Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier
	Huiles de base	<b>0,14</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,15</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>
<b>Effet MF1+AU +MF2</b>	MoDTC +ZnDTP(II) +tri-Amine	<b>0,12</b>		<b>0,13</b>			
	MoDTC +ZnDTP(II) +ADP	<b>0,08</b>					
	Mo-aminé +ZnDTP(II) +tri-Amine	<b>0,10</b>					
	Organo-Mo +ZnDTP(II) +tri-Amine	<b>0,04</b>	<b>0,07</b>	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>		<b>0,53</b>
	Mo- trinucléaire +ZnDTP(II) +tri-Amine	<b>0,11</b>	<b>0,08</b>				<b>0,10</b>

Tableau II-20 : Coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence de mélanges ternaire constitués d'huiles de base et de deux modificateurs de frottement différents en contacts acier/acier et acier/revêtements carbonés.

## Chapitre II

		Base synthétique PAO4			Base minérale GrIII		
		Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier	Acier/Acier	Acier/NCD	DLC/Acier
Huiles de base		<b>0,14</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,15</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>
Huiles formulées	<b>G11/0353A</b> G11/0121A + 1% MF A = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances sans MF et AU) Low Saps de grade 0W30				<b>0,12</b>	<b>0,13</b>	
	<b>G11/0354A</b> G11/0121A + 1% MF B = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances sans MF et AU) Low Saps de grade 0W30				<b>0,12</b>	<b>0,13</b>	
	<b>G11/0355A</b> G11/0121A + 1% MF C = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances sans MF et AU) Low Saps de grade 0W30				<b>0,11</b>	<b>0,1</b>	
	<b>G11/0356A</b> G11/0121A + 1% MF D = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances sans MF et AU) Low Saps de grade 0W30				<b>0,09</b>	<b>0,11</b>	
	<b>G11/0357A</b> G11/0121A + 1% MF E = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances sans MF et AU) Low Saps de grade 0W30				<b>0,11</b>	<b>0,12</b>	
	<b>G11/0511A</b> G11/0121A + MoDTC (0.5% Mo) = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances sans MF et AU) Low Saps de grade 0W30 + MoDTC (500 ppm Mo)				<b>0,15</b>	<b>0,06</b>	
	<b>G11/0500A</b> = PAO4 + 1% MF C ( MF contenu dans la formule G11/0355A)	<b>0,12</b>	<b>0,06</b>				
	<b>G11/0083A</b> = Huile formulée (base + polymère + paquet de performances avec MF et AU) Low Saps de grade 0W30				<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	
	<b>G11/0944A</b> =Huile formulée type G11/0511 en huile de base PAO4 = huile formulée avec polymère + paquet de performances (sans MF et AU) + 0.5% de MoDTC	<b>0,12</b>					
	<b>G11/0942A</b> = PAO4 + 1% MF E (MF de la formule G11/0357A)	<b>0,13</b>					

Tableau II-21 : Coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence d'additifs modificateurs de frottement et anti-usures dans des huiles complètement formulées.

## Chapitre II

Ce travail exploratoire a été nécessaire pour déterminer les mélanges lubrifiants répondant aux critères d'efficacité énergétique et d'innovation pour les trois types de contacts tribologiques testés. En effet, suite à cette série d'essais de frottement, nous avons pu sélectionner des mélanges lubrifiants permettant d'abaisser significativement le coefficient de frottement, par rapport à la base seule, jusqu'à une valeur inférieure ou égale à 0,07 pour les trois contacts étudiés. Concernant les mélanges lubrifiants binaires, deux apparaissent particulièrement intéressants. Ils sont constitués d'une huile de base, d'un additif anti-usure classique, ZnDTP, et de nouveaux modificateurs de frottement à base de molybdène. Ces deux mélanges binaires impliquant d'une part, le Mo-organique et d'autre part, le Mo-tri-nucléaire, ont été tous les deux mis en présence d'un troisième composé, une triamine grasse. Des effets contraires ont alors été observés dans les mélanges ternaires ainsi constitués. La triamine grasse produit un effet favorable du point de vue de la baisse du coefficient de frottement sur le mélange à base de Mo-organique, en particulier pour le contact acier/acier. Cependant, une usure importante du revêtement DLC est observée en présence de cette amine grasse.

En revanche, un effet néfaste de la triamine grasse est observé pour le mélange contenant le Mo tri-nucléaire et cela quel que soit le contact tribologique.

La compréhension de l'apport de la triamine grasse dans le mélange binaire à base de Mo-organique nécessite une étude approfondie des mélanges présentés ci-dessus. Ces mélanges ont donc été étudiés en l'absence et en présence de cette triamine grasse dans l'optique de pouvoir apporter des réponses quant au rôle de cette dernière.

### II-5. Chimie des additifs sélectionnées

Pour comprendre le mécanisme d'action de ces nouveaux additifs modificateurs de frottement et leur synergie ou antagonisme lorsqu'ils sont mélangés, il est nécessaire de connaître leur chimie. Le [tableau II-22](#) présente les formules chimiques théoriques de ces additifs, ainsi que celle de l'anti-usure ZnDTP(II). La pureté de ces nouveaux composés, fournis par la société TOTAL, dépend bien évidemment du procédé d'élaboration. Les formules données ci-dessous pour les différents composés, ainsi que les quantifications élémentaires, ne sont que théoriques.

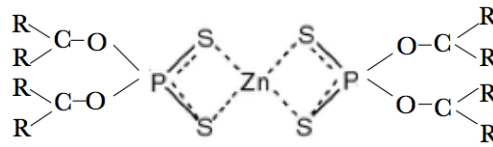
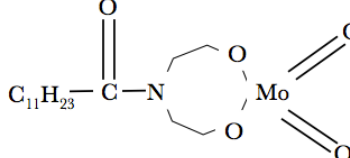
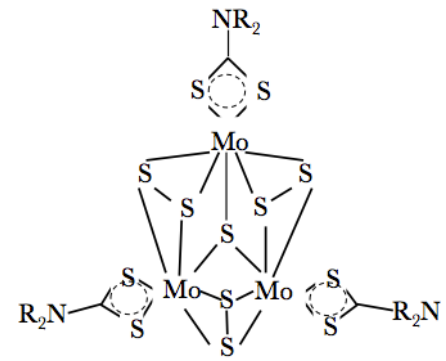
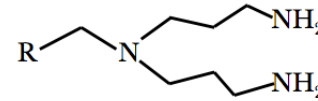
<b>Anti-usure</b>	<b>ZnDTP (II)</b>	 <p style="text-align: right;">S=21% P=10% Zn=11,1%</p>
<b>Modificateurs de frottement</b>	<b>Molybdène Organique</b> $C_{11}H_{23}CON(C_2H_4O)_2MoO_2$	 <p style="text-align: right;">Mo=8,1% S&lt;5 10<sup>-4</sup>% P&lt;10<sup>-4</sup>% N=2,65% O=16,53%</p>
	<b>Molybdène Tri-nucléaire</b> $(R_2NCH)_3Mo_3S_{13}$	 <p style="text-align: right;">Mo=7,39% S=9,4% P&lt;10<sup>-4</sup>% N=1,38% O=0,46%</p>
	<b>Triamine grasse</b>	 <p style="text-align: right;">Chaînes longues : C18 :1(42%) C18 (26%) C16 (26%)</p> <p style="text-align: right;">Insaturation : 1(42%) à n-9</p>

Tableau II-22 : Chimie des additifs MF et AU sélectionnés.

## II-6. Méthodologie

Dans la suite de ce travail, nous commencerons par analyser les additifs de lubrification seuls et en mélange afin d'avoir le plus d'informations possibles sur ces composés et sur leur stabilité lorsqu'ils sont mélangés. Suite à cela, des tribofilms seront réalisés dans les conditions explicitées précédemment dans ce chapitre. Enfin, des caractérisations physico-chimiques complémentaires seront menées sur ces tribofilms. La [figure II-26](#) résume la méthodologie qui sera suivie tout au long de cette étude.

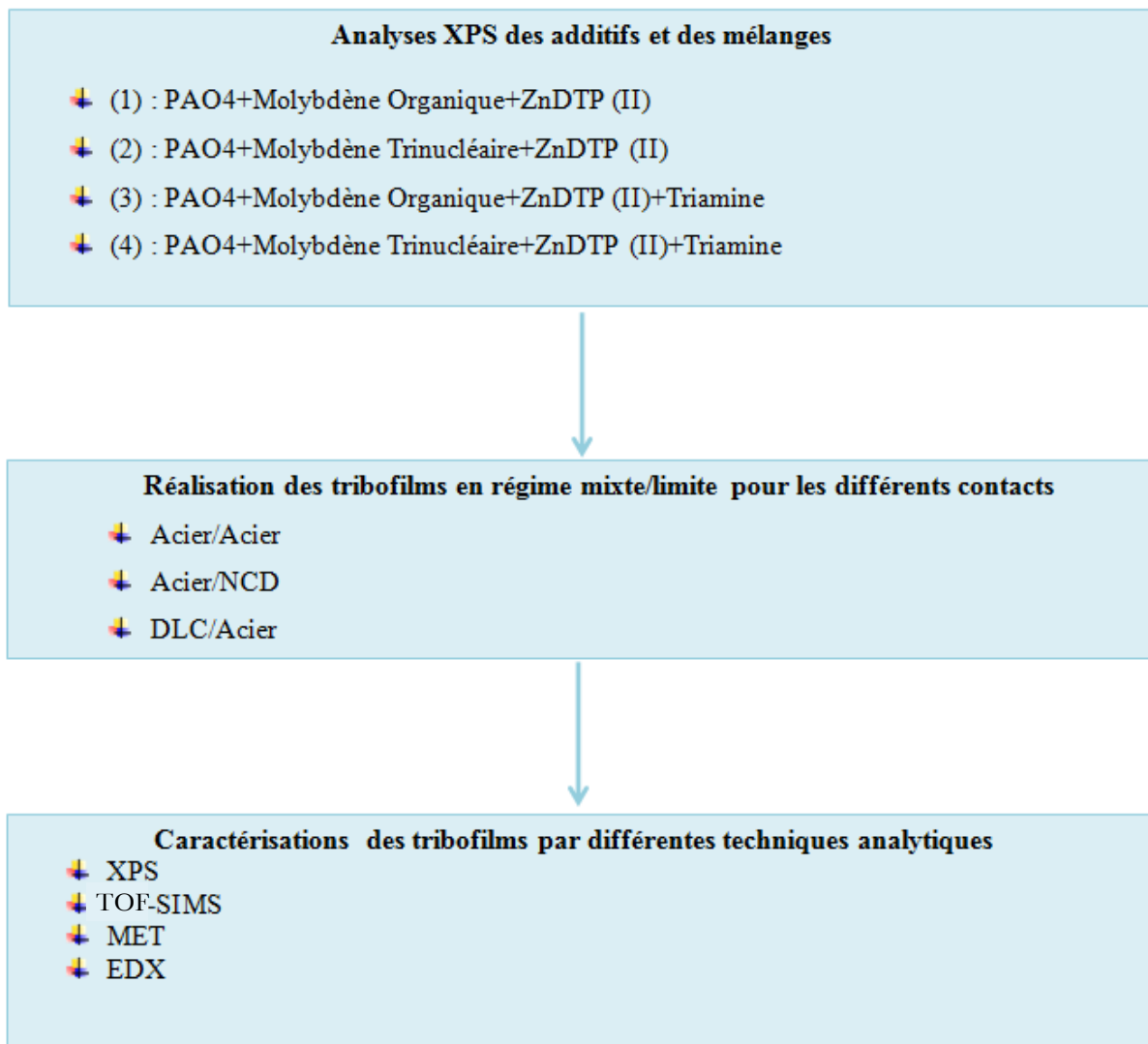


Figure II-26 : Méthodologie expérimentale dans le déroulement de ce travail de thèse.





# Chapitre III

---

*Apport des nouveaux composés au molybdène en mélange binaire avec le ZnDTP pour la lubrification moteur*

<b>III-1. INTRODUCTION</b>	<b>77</b>
<b>III-2. CARACTERISATION XPS DES ADDITIFS DE LUBRIFICATION ET DES MELANGES BINAIRES</b>	<b>79</b>
<b>III-2.1 ETUDE DES SPECTRES XPS ASSOCIES AUX ADDITIFS ET AUX MELANGES</b>	<b>79</b>
III-2.1.1. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-TRI-NUCLEAIRE SEUL ET EN MELANGE BINAIRE	80
III-2.1.2. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-ORGANIQUE SEUL ET EN MELANGE BINAIRE	85
<b>III-3. ANALYSES TOF-SIMS DE REFERENCE DU MO-ORGANIQUE ET DU MOS2</b>	<b>86</b>
<b>III-4. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT</b>	<b>90</b>
<b>III-4.1. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DES HUILES DE BASE</b>	<b>90</b>
<b>III-4.2. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU BINAIRE: MOLYBDENE ORGANIQUE+ZNDTP (II)</b>	<b>92</b>
<b>III-4.3. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU BINAIRE: MOLYBDENE TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP (II)</b>	<b>93</b>
<b>III-4.4. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT : COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES MELANGES LUBRIFIANTS A BASE DE MOLYBDENE</b>	<b>95</b>
<b>III-5. OBSERVATION DES TRACES DE FROTTEMENT OBTENUES AVEC LES NOUVEAUX MELANGES LUBRIFIANTS BINAIRES A BASE DE MO</b>	<b>96</b>
<b>III-5.1. OBSERVATION EN MICROSCOPIE OPTIQUE</b>	<b>96</b>
<b>III-5.2. OBSERVATION PAR INTERFEROMETRIE</b>	<b>99</b>
<b>III-6. CARACTERISATION XPS DES TRIBOFILMS DERIVES DES ADDITIFS AU MO</b>	<b>102</b>
<b>III-6.1. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP</b>	<b>103</b>
<b>III-6.2. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP</b>	<b>107</b>
<b>III-6.4. STRUCTURE DES VERRES DE PHOSPHATE</b>	<b>113</b>
<b>III-7. OBSERVATION MET DES TRIBOFILMS ET ANALYSES EDX</b>	<b>114</b>
<b>III-7.1. ETUDE COUPLEE MET/EDX DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP</b>	<b>114</b>
<b>III-7.2. ETUDE COUPLEE MET/EDX DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP</b>	<b>117</b>
<b>III-7.3. EVALUATION DE LA DISTANCE INTER-FEUILLETS SUR LES IMAGES METHR</b>	<b>119</b>
<b>III-8. SYNTHESE</b>	<b>121</b>
<b>III-9. CONCLUSION</b>	<b>123</b>

### III-1. Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons vu que les additifs modificateurs de frottement et anti-usure forment des tribofilms sur les surfaces métalliques en frottement limite et mixte. Ces tribofilms facilitent le glissement des surfaces et limitent leur usure. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'action des nouveaux additifs modificateurs de frottement à base de molybdène couplés à l'additif anti-usure dithiophosphate de zinc, ZnDTP(II). Le modificateur de frottement à base de molybdène classiquement utilisé est le MoDTC. Il est désormais admis que la qualité réductrice de frottement du MoDTC est due à la formation de disulfure de molybdène de structure hexagonale ( $h\text{-MoS}_2$ ) dans le contact métallique. Ici, nous nous proposons d'étudier les propriétés réductrices de frottement de deux autres types d'additifs au molybdène.

Le premier est un trimère de molybdène appelé tri-nucléaire. Cet additif est intéressant car il contient une quantité de soufre supérieure à celle contenue dans le MoDTC et est, théoriquement, dépourvu d'oxygène. Le rapport atomique S/Mo dans le molybdène tri-nucléaire est théoriquement de 4,33 alors que celui du dimère de molybdène MoDTC est de 3 (figure III-27).

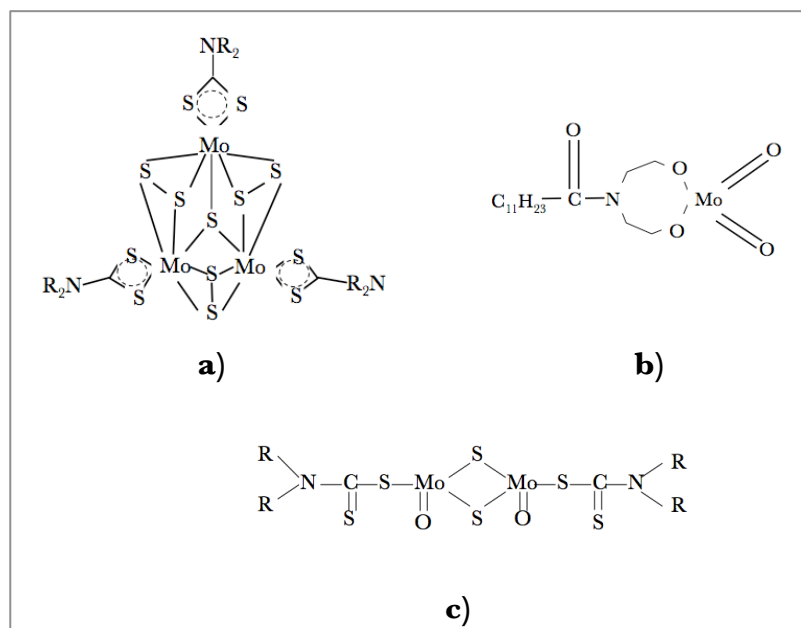


Figure III-27 : a) formule chimique du molybdène tri-nucléaire,  
 b) formule chimique du molybdène organique  
 c) formule chimique du MoDTC.

## Chapitre III

Le second additif au molybdène étudié est un ester de molybdate purement organique, Mo-organique. Cet additif a la particularité d'être dépourvu de soufre. L'avantage de cet additif est que l'apport global de soufre d'un mélange binaire « modificateur de frottement à base Mo + anti-usure » est diminué par rapport à l'utilisation des composé MoDTC ou Mo tri-nucléaire. Sachant que, lors de la formulation des mélanges, la constante est la concentration en molybdène pour les deux systèmes étudiés (soit 400 ppm), l'usage du molybdène organique permet de réduire la concentration globale en soufre d'environ 20%.

Pour comprendre les mécanismes tribochimiques de ces additifs modificateurs de frottement, nous les avons étudiés seuls puis en présence de ZnDTP(II). Ensuite, nous avons étudié les tribofilms issus de ces mélanges lubrifiants binaires, soit le mélange «Mo-tri-nucléaire+ZnDTP(II)» et «Mo-organique+ZnDTP(II)».

La formation des tribofilms en présence de ces nouveaux mélanges d'additifs a été réalisée en suivant la méthodologie décrite dans le Chapitre II. L'originalité de cette étude réside dans le fait que les tribofilms ont été générés avec trois contacts différents, acier/acier, DLC hydrogéné/acier et acier/NCD. Ils ont ensuite été analysés par différentes techniques d'analyse. Afin de faciliter l'interprétation des analyses réalisées sur les tribofilms, la chimie des additifs et des mélanges binaires a également été étudiée par XPS.

Dans ce chapitre, nous commencerons par la caractérisation des additifs et des mélanges lubrifiants par XPS. Suite à cela, nous présenterons les comportements tribologiques des différents contacts en présence de ces lubrifiants. Ensuite, nous allons présenter les résultats des analyses de surface des tribofilms obtenus par XPS et ToF-SIMS. Enfin, nous étudierons la structure des tribofilms par MET couplée à de l'EDX, ainsi que leur interface avec le substrat, grâce à la réalisation de lames transverses par la technique FIB.

### **III-2. Caractérisation XPS des additifs de lubrification et des mélanges binaires**

Nous avons commencé par étudier la chimie des additifs et des mélanges binaires grâce à l'XPS. Pour ce faire, une goutte de liquide (additifs seuls ou mélanges binaires) est placée sur un porte-échantillon adaptable sur un système d'échangeurs thermiques muni d'un thermocouple. Ce porte-échantillon est ensuite placé dans la chambre d'introduction de

## Chapitre III

l'appareil d'analyse sous pression atmosphérique d'azote. Puis, le système «porte-échantillon + goutte» est refroidi jusqu'à atteindre une température de  $-120^{\circ}\text{C}$  environ. Ce refroidissement nécessite quelques minutes, la goutte est alors à l'état solide. Ensuite, un système de pompage qui permet d'obtenir un vide primaire puis secondaire dans la chambre d'introduction est mis en route. Une pression inférieure ou égale à  $10^{-8}$  hPa est nécessaire avant que le porte-échantillon puisse passer de la chambre d'introduction à la chambre d'analyse.

Avant de présenter les résultats des analyses, il faut préciser que les représentations schématiques des molécules d'additifs ne sont qu'approximatives du fait que les procédés d'élaboration de ces molécules ne permettent pas de garantir une grande pureté. De plus, l'XPS donne des informations provenant de l'extrême surface et, bien que la congélation du liquide soit relativement rapide, certains ré-arrangements moléculaires en surface restent possibles. Pour toutes ces raisons, ces analyses chimiques par XPS ne peuvent pas être considérées comme quantitatives, surtout lorsqu'il s'agit des mélanges binaires.

### III-2.1 Etude des spectres XPS associés aux additifs et aux mélanges

Les additifs au Mo ont été étudiés seuls et en mélange binaire avec le dithiophosphate de zinc. La mise en mélange de ces additifs au Mo avec le ZnDTP(II) a été réalisée sous agitation et chauffée à  $60^{\circ}\text{C}$  pendant une vingtaine de minutes.

L'étude des spectres généraux (figure III-28) permet de s'assurer de la présence de l'ensemble des éléments attendus et de l'absence d'impureté importante susceptible de fausser les hypothèses sur les mécanismes d'action qui seront émis dans la suite du travail.

En théorie, le molybdène tri-nucléaire est dépourvu d'oxygène. Cependant, la surface de l'échantillon analysé semble fortement oxydée (14%). Cette oxydation en surface peut expliquer les faibles contributions associées au molybdène et au soufre.

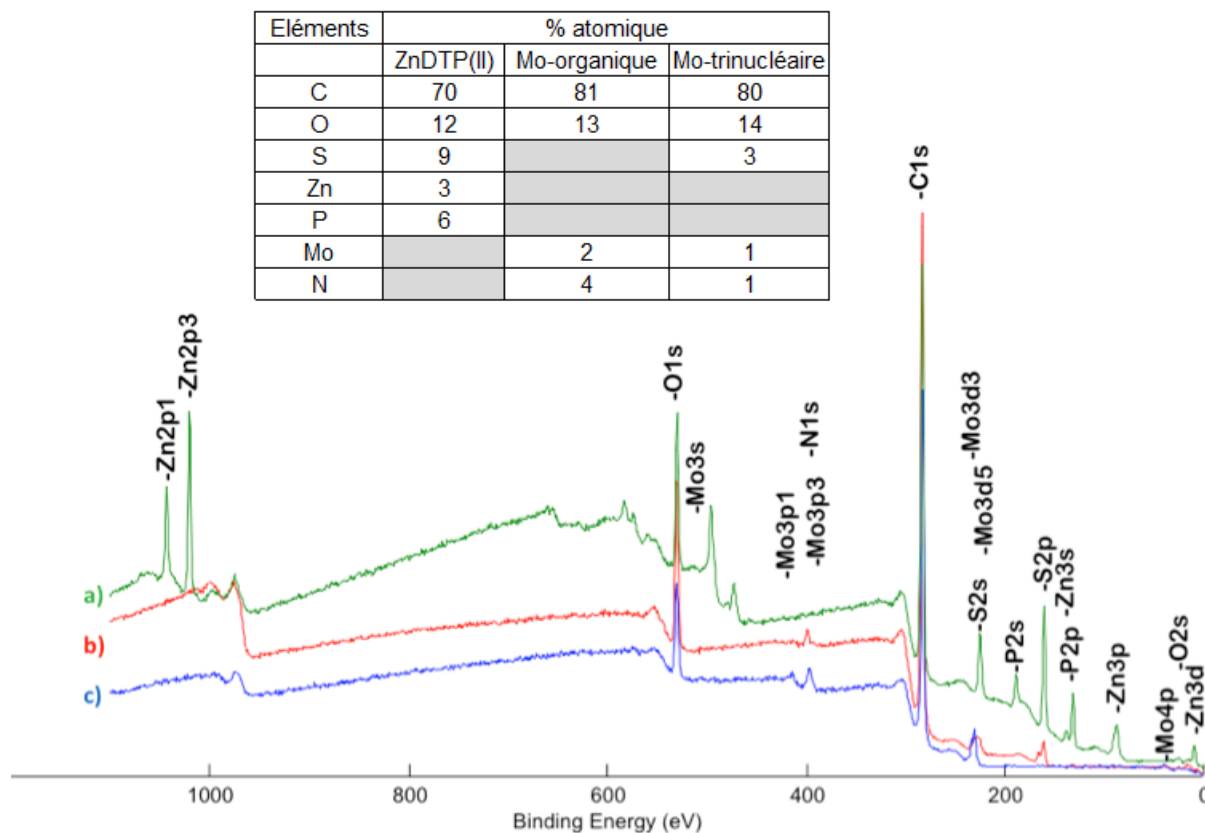


Figure III-28 : Spectres généraux associés aux additifs.

- a) ZDDP (II)
- b) molybdène tri-nucléaire
- c) molybdène organique

### III-2.1.1. Etude XPS du composé Mo-tri-nucléaire seul et en mélange binaire

Les niveaux de cœur associés au molybdène (figure III-29) montrent que le Mo tri-nucléaire possède deux états chimiques différents. Un état d'oxydation VI vers 332,1eV qui peut être associé à l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> et un état d'oxydation IV vers 229,6 eV, largement majoritaire pouvant correspondre au MoO<sub>2</sub>. et au (Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>)<sup>2-</sup> (107).

En ce qui concerne le mélange binaire, il est difficile de conclure sur un éventuel changement d'état du molybdène en présence de ZnDTP car la contribution de celui-ci

## Chapitre III

diminue très fortement en surface de la goutte. Ceci peut être dû à des différences entre les températures de congélation du molybdène tri-nucléaire et du dithiophosphate de zinc ce qui engendrerait un positionnement préférentiel du ZDDP à l'extrême-surface de l'échantillon. Cette observation se confirme par la position du pic  $2p_{3/2}$  du soufre à 162,5 eV qui ne montre que l'état du soufre correspondant à celui du ZDDP, soit à un sulfure de zinc (figure III-30).

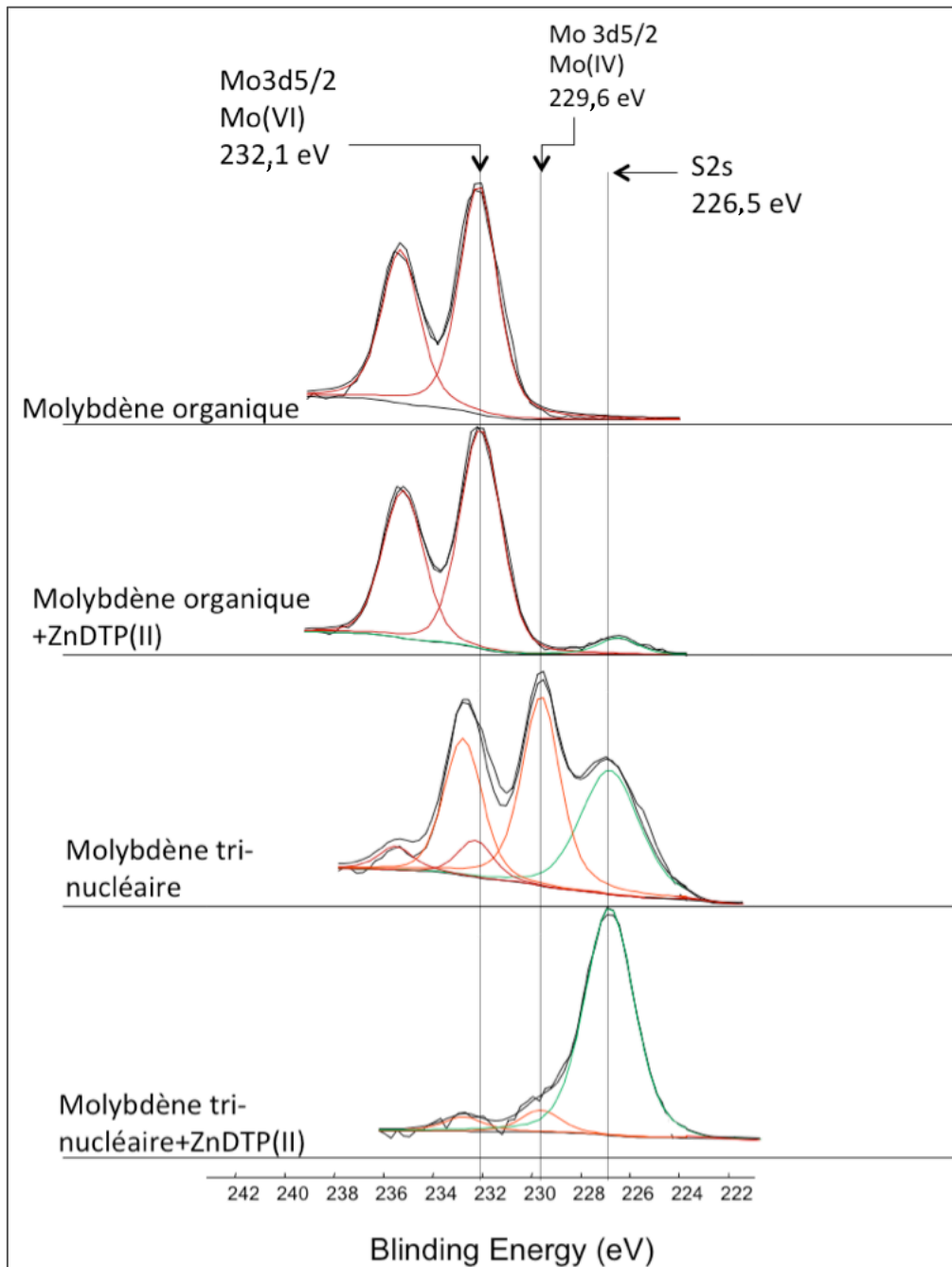


Figure III-29 : Spectres XPS 3d du molybdène et 2s du soufre associés aux additifs modificateurs de frottement à base de molybdène ainsi qu'aux mélanges lubrifiants binaires issus de ces additifs.

## Chapitre III

Le soufre contenu dans le molybdène tri-nucléaire apparaît sous trois formes chimiques différentes (figure III-30). Tout d'abord nous pouvons remarquer la présence de sulfates vers 167,8 eV, confirmant que cette molécule est oxydable. Deux autres types de soufre sont observés, ils semblent correspondre au sulfure de molybdène et/ou oxysulfures de molybdène à 163,4 eV et au soufre dans les cycles présents dans la molécule du molybdène tri-nucléaire vers 161,7 eV.

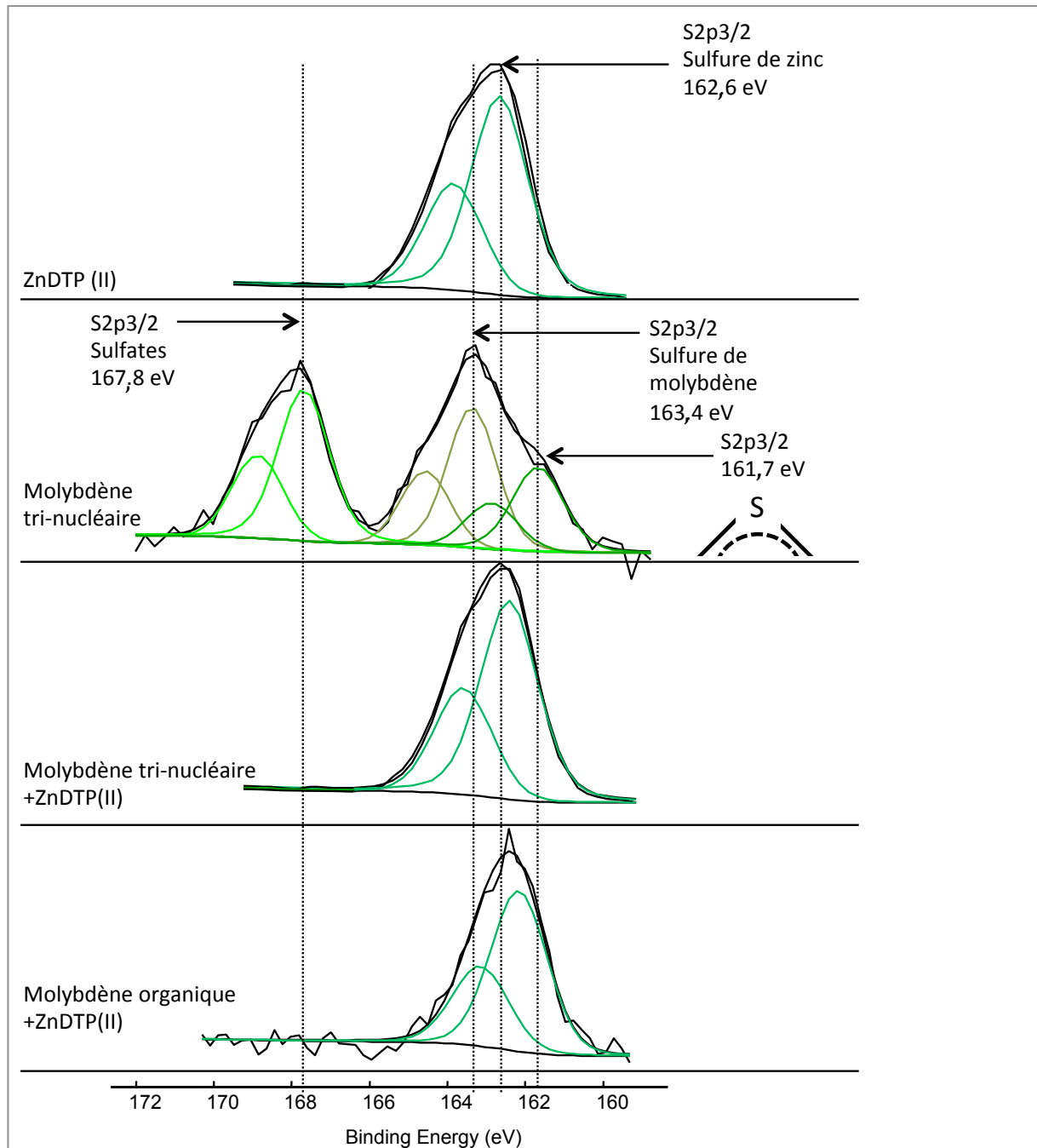


Figure III-30 : Spectres XPS 2p du soufre associés aux additifs modificateurs de frottement à base de molybdène, au ZnDTP ainsi qu'aux mélanges lubrifiants binaires issus de ces additifs.

## Chapitre III

Une fois ce Mo tri-nucléaire mis en présence de ZnDTP, nous n'observons plus qu'un seul état du soufre. Ceci peut être lié, d'une part à l'effet antioxydant du ZnDTP qui empêche la formation de sulfates et d'autre part, à un positionnement préférentiel du ZnDTP à l'extrême-surface de la goutte. Les états chimiques du soufre observés dans le Mo tri-nucléaire n'apparaissent plus dans le mélange binaire. Seul le sulfure de zinc caractéristique du ZnDTP est observé vers 162,5 eV.

L'état chimique du zinc dans le mélange binaire correspond à celui du ZnDTP(II) (Figure III-31).

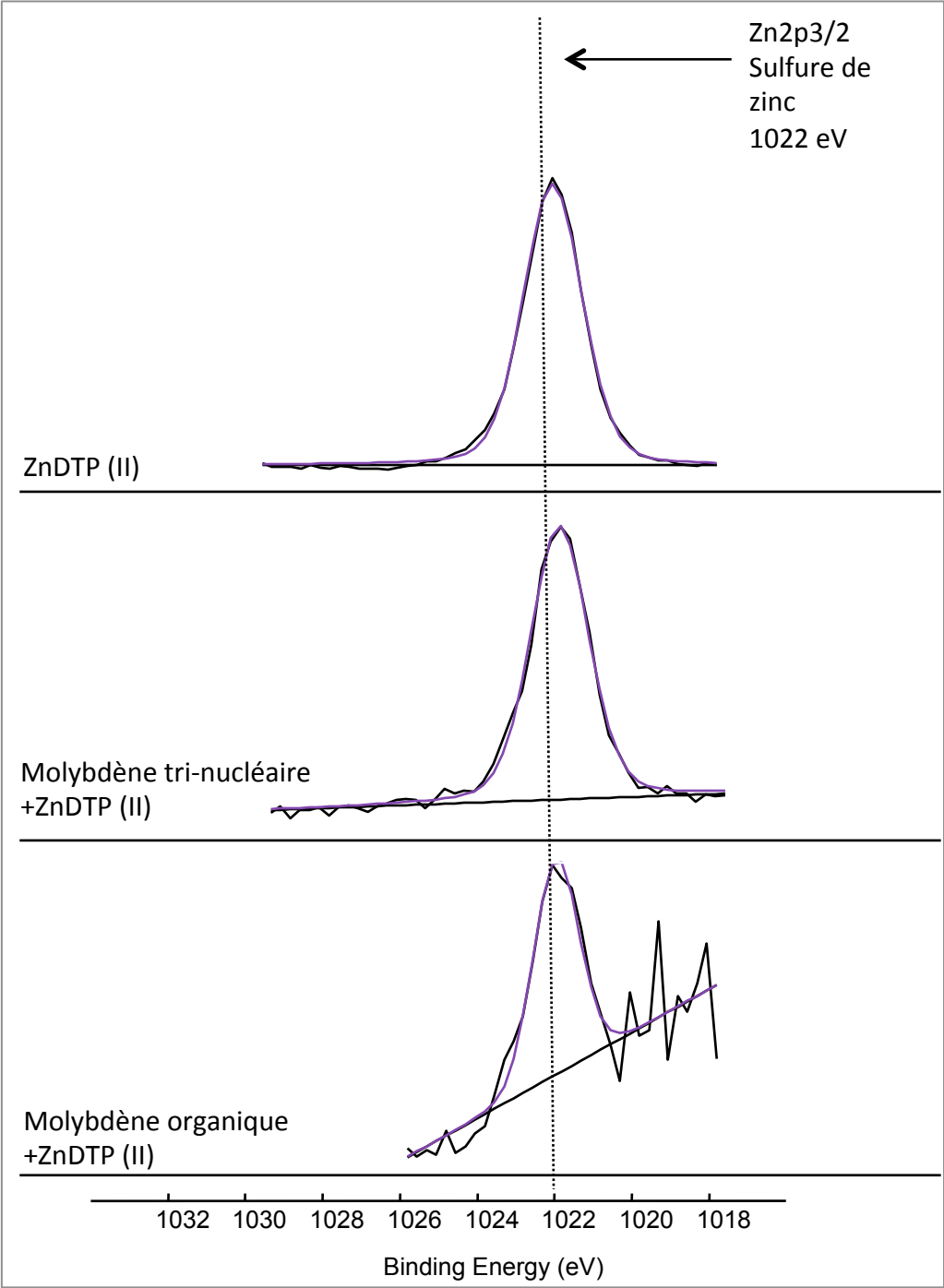



Figure III-31 : Spectres XPS 2p du zinc associés aux additifs modificateurs de frottement à base de molybdène, au ZnDTP ainsi qu’aux mélanges lubrifiants binaires issus de ces additifs.

### III-2.1.2. Etude XPS du composé Mo-organique seul et en mélange binaire

Le niveau de cœur du molybdène sur la [figure III-29](#) montre que le Mo-organique ne présente qu'un état d'oxydation VI vers 232.1 eV qui, d'après les valeurs des énergies de liaison des matériaux standards (42), correspond à un molybdène de type MoO<sub>3</sub>. La mise en mélange avec le ZnDTP ainsi que l'apport d'énergie thermique ne modifie pas l'état d'oxydation initial du molybdène dans le cas du Mo-organique.

Le mélange binaire avec le Mo-organique ne présente qu'une contribution du S qui semble correspondre à un état chimique sulfure ([figure III-30](#)). Cette dernière se situe vers 162.2 eV, contribution caractéristique d'un sulfure de Zn provenant du ZnDTP. Il n'y a donc pas de création de liaisons soufre-molybdène par activation thermique entre ces deux additifs.

Les états chimiques du zinc observés dans les deux mélanges binaires ([figure III-31](#)) correspondent à ceux du ZnDTP(II). Dans le cas du mélange binaire contenant le molybdène organique, le fond qui monte sur le côté droit du pic provient du fait que le zinc est présent en très faible quantité à la surface de la goutte et que la quantité d'oxygène est, quant à elle, importante. Dans ce cas, le pic du zinc se trouve superposé à la fin des pics Auger de l'oxygène.

Pic	LMH (eV)	Energie de liaison (eV)					Liaisons
		Mo-organique	Mo-organique + ZnDTP(II)	Mo tri-nucléaire	Mo tri-nucléaire + ZnDTP(II)	ZnDTP(II)	
Mo3d	1.8			229.6	229.6		Mo(IV)
	1.8 ± 0.1	232.1	232.1	232.2			Mo(VI)
S2s	1.6			161.7			
	1.7 ± 0.3		162.2		162.4	162.6	Sulfure
	1.5			163.4			Sulfure de Mo
	1.6			167.7			Sulfate
P2p	1.6 ± 0.2		133.2		133.4	133.3	P-O
Zn2p	1.9 ± 0.3		1022		1021.6	1021.6	Zn-S, Zn-O

**Tableau III-23** : Energies de liaison relatives aux analyses XPS effectuées sur les additifs et les mélanges liquides.

### III-3. Analyses ToF-SIMS de référence du Mo-organique et du MoS<sub>2</sub>

L'appareillage ToF-SIMS utilisé dans cette étude ne permettant pas facilement l'analyse à température variable, nous n'avons pas pu réaliser une étude comparative à celle réalisée par XPS. Nous avons toutefois mis en œuvre une étude de référence par ToF-SIMS suite au constat suivant : l'analyse ToF-SIMS est une analyse en masse (plus précisément selon le rapport  $m/z$ , masse sur charge), or, dès les premières analyses du Mo-organique, des signatures similaires à celles du MoS<sub>2</sub> ont été observées. Ceci étant lié au fait que le rapport  $m/z$  de O<sub>2</sub> (31,9898) est très proche de celui de S (31,9721). Pour nous aider à identifier plus facilement l'environnement chimique du Mo lors des analyses sur substrat frotté (décrites au chapitre suivant), nous avons d'abord comparé une référence de MoS<sub>2</sub> et une référence de Mo-organique.

Pour la référence MoS<sub>2</sub>, on distingue l'intensité relative très élevée pour 32 et 33  $m/z$  identifiés comme S<sup>-</sup> et SH<sup>-</sup> (figure III-32) et une intensité relative plutôt faible pour 16 et 17  $m/z$ , identifiés comme O<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>. De l'oxygène est donc détecté en surface d'un échantillon standard de MoS<sub>2</sub>. Concernant l'analyse d'un échantillon référent du Mo-organique, les spectres nous montrent une intensité relative très élevée pour 16 et 17  $m/z$  identifiés à nouveau comme O<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>.

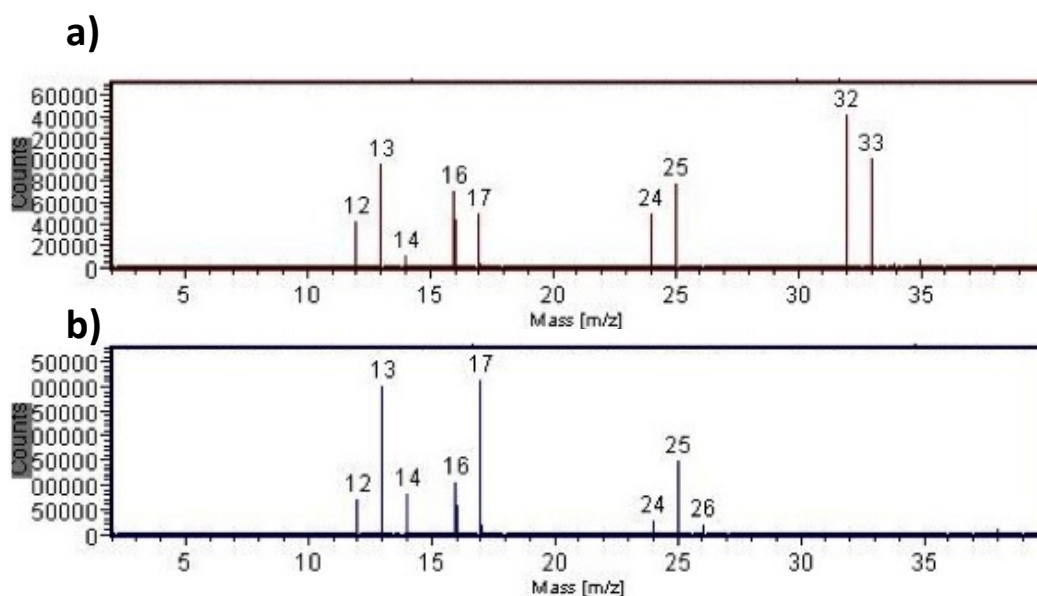


Figure III-32 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z = 2-40$ ) : a) MoS<sub>2</sub>, b) Mo-organique.

## Chapitre III

En mode positif (figure III-33) et en mode négatif (figure III-34,35), on constate que l'on a différents groupes de pics (chaque fois autour des différents rapports des isotopes stables du Mo). Il y a des différences notamment en terme d'intensité relative mais aussi au niveau des  $m/z$  majoritaires des groupes de pics (chaque fois liés à l'isotope majoritaire du Mo soit  $m/z = 98$ ).

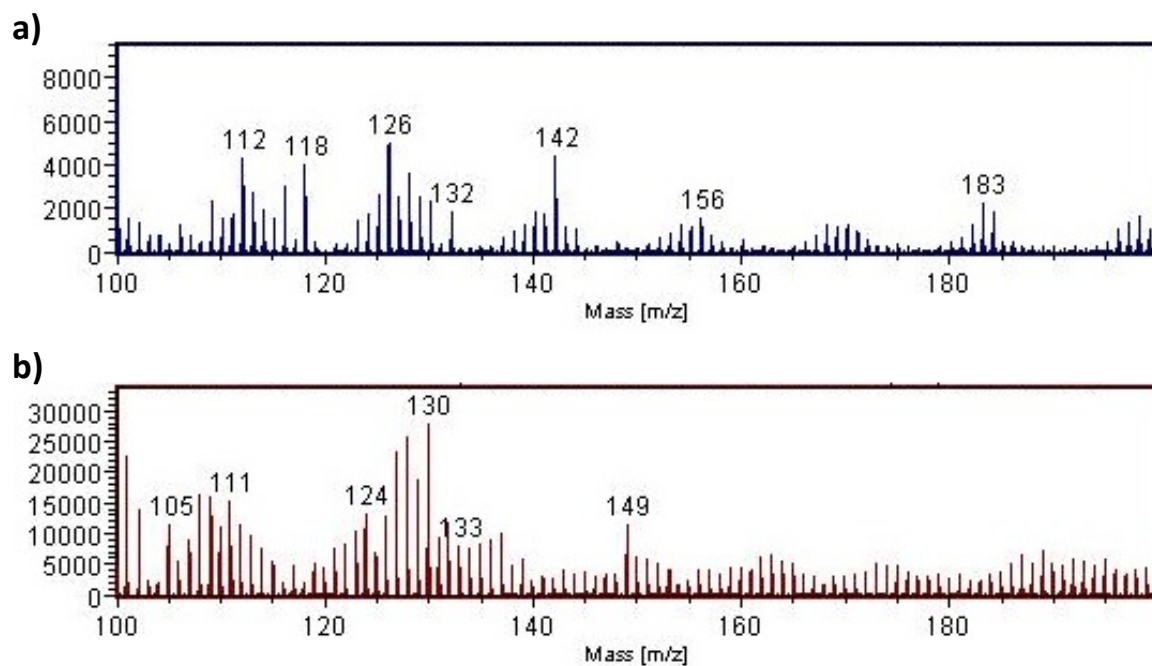


Figure III-33 : Spectres ToF-SIMS en mode positif ( $m/z = 100-200$ ) : a) MoS<sub>2</sub>, b) Mo-organique.

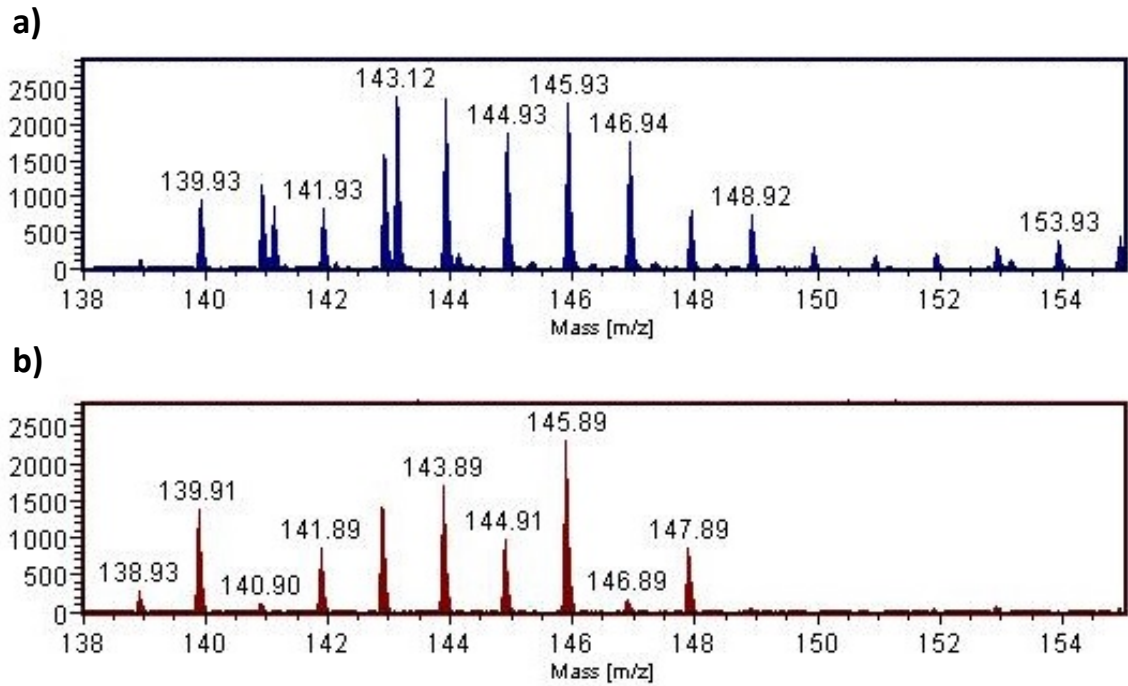


Figure III-34 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z = 138-155$ ) : a)  $\text{MoS}_2$ , b) Mo-organique.

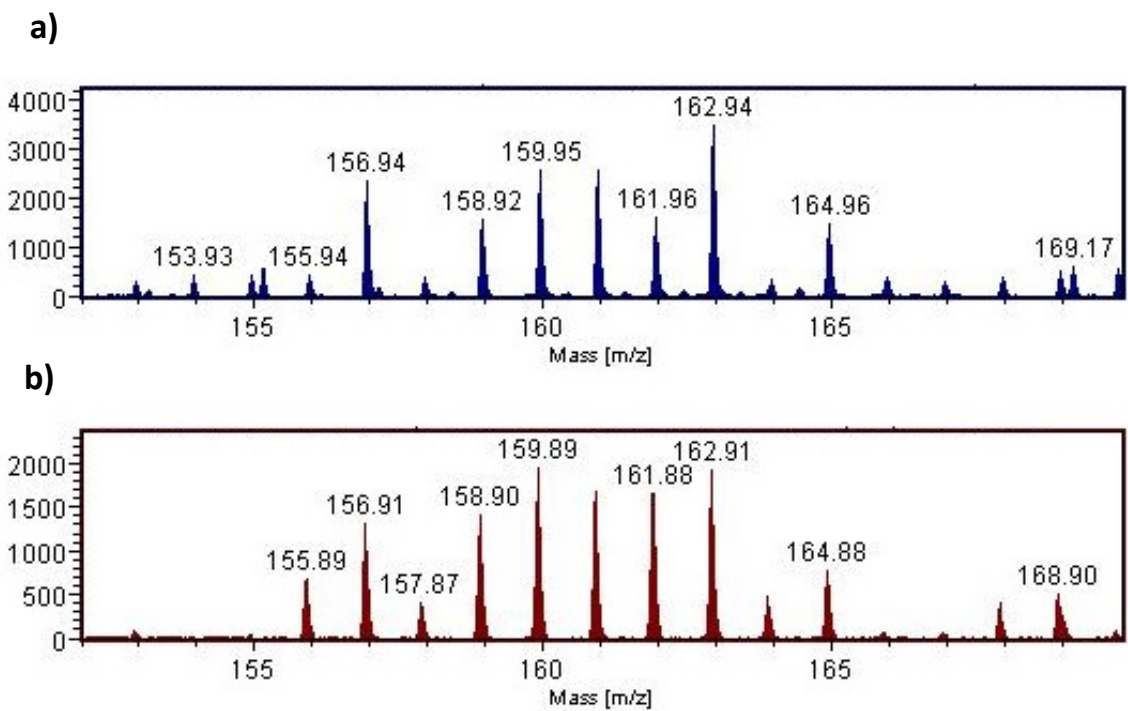


Figure III-35 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z = 152-170$ ) : a)  $\text{MoS}_2$ , b) Mo-organique.

### **En mode positif :**

Pour le Mo-organique, nous sommes en présence de  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{Mo} + 14$  ( $\text{Mo} + \text{CH}_2$ ) (groupe de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 112$ ) et  $\text{Mo} + 28$  ( $\text{Mo} + \text{C}_2\text{H}_4$ ) (groupe de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 126$ ).

Pour le  $\text{MoS}_2$ , nous avons  $\text{Mo}^+$  et  $\text{Mo} + 32$  ( $\text{Mo} + \text{S}$ ) (groupe de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 130$ ).

### **En mode négatif :**

Pour le Mo-organique, les analyses montrent la présence de  $\text{Mo} + 48$  ( $\text{Mo} + \text{O}_3$ ) et  $\text{Mo} + 49$  ( $\text{Mo} + \text{O}_3\text{H}$ ) (groupes de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 146$  puis à 147) mais aussi  $\text{Mo} + 65$  ( $\text{Mo} + \text{O}_4\text{H}$ ) (groupe de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 163$ ). Pour  $\text{MoS}_2$ , les analyses montrent la présence de  $\text{Mo} + 48$  ( $\text{Mo} + \text{SO}$ ) (groupes de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 146$ ) mais aussi  $\text{Mo} + 64$  ( $\text{Mo} + \text{S}_2$ ) et  $\text{Mo} + 65$  ( $\text{Mo} + \text{S}_2\text{H}$ ) (groupes de pics avec le pic majoritaire à  $m/z = 162$  puis à 163). Cela signifie que les pics à  $m/z=147$  et  $m/z= 162$  (mode négatif) sont, via leurs intensités relatives, plutôt caractéristiques respectivement du Mo-organique et du  $\text{MoS}_2$ .

Nous pouvons en conclure que cette étude de référence était nécessaire pour identifier les signatures les plus caractéristiques de chaque environnement chimique. Dans le cas du Mo-organique, les groupes d'intensité relative plus faible, voire inexistante, sont les  $\text{Mo} + 32$ , 267-278,  $\sim 400$ ,  $\sim 416$ . Ces groupes sont plutôt caractéristiques du  $\text{MoS}_2$  car ils sont sans doute en liaison avec la base S. Pour rappel, les signatures du S ( $\text{S}^-$  et  $\text{SH}^-$ ) restent également une différence notable (mais moins spécifique d'un environnement chimique précis). Et donc, les pics à  $m/z=147$  et  $m/z= 162$  (mode négatif) sont, via leurs intensités relatives, plutôt caractéristiques respectivement du Mo-organique et du  $\text{MoS}_2$ .

### III-4. Comportement en frottement

Dans ce qui suit, nous allons comparer les comportements en frottement des trois types de contacts étudiés, acier/acier, DLC/acier et acier/NCD, en présence des huiles de base et des mélanges lubrifiants binaires. Les essais de frottement relatifs aux courbes présentées ci-dessous ont été répétés à trois reprises sans différence notable du coefficient de frottement (l'écart entre les coefficients de frottement obtenus est ainsi inférieur à 0,01).

#### III-4.1. Courbes de frottement en présence des huiles de base

Les contacts étudiés ont été lubrifiés en présence d'huile de base seule dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre II. Les huiles de base testées sont l'huile synthétique PAO 4 et l'huile minérale de groupe III, GrIII. Les différentes caractéristiques de ces huiles ont été décrites dans le chapitre II. Les courbes de frottement obtenues pour ces 2 huiles de base sur 5000 cycles de frottement sont reportées [figure III-36](#). Pour un type de contact donné, ces courbes ne présentent pas de différences significatives.

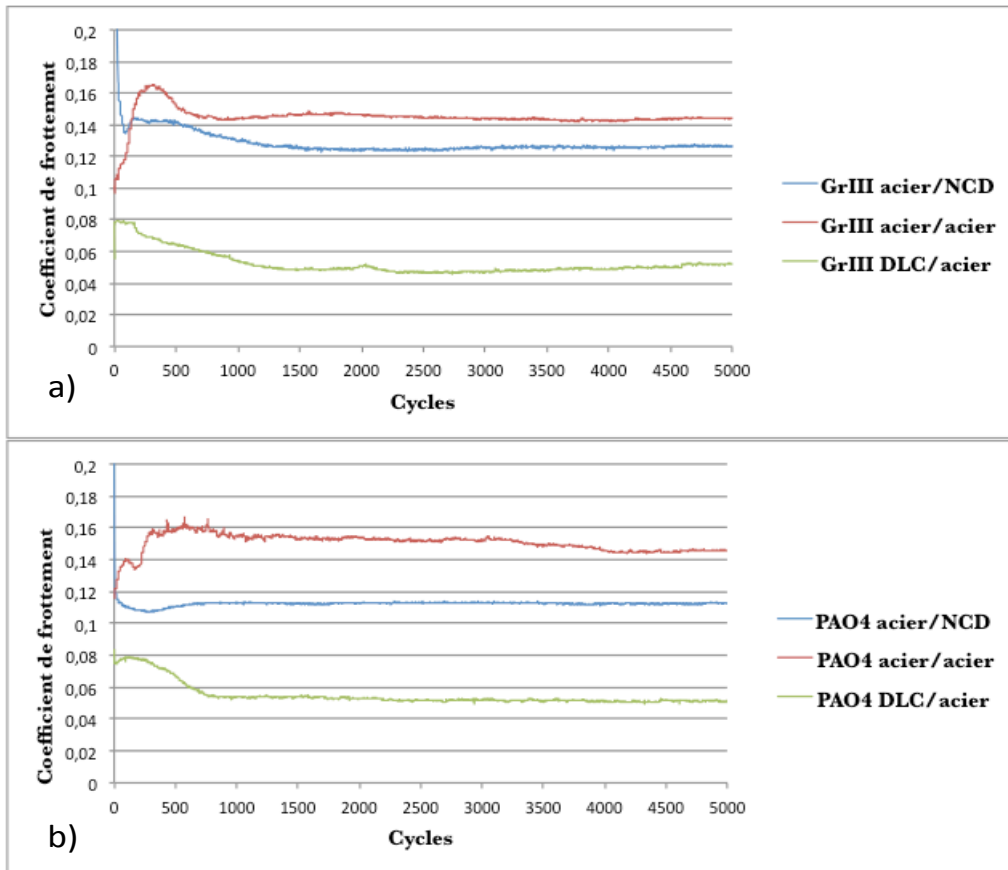


Figure III-36 : Courbes de frottement obtenues en présence des huiles de base pour les trois types contacts étudiés.  
 a) huile minérale GrIII  
 b) huile synthétique PAO4

On constate que le contact DLC/acier présente un coefficient de frottement faible en présence de la seule huile de base par rapport aux deux autres types de contacts, environ 0.05-0.06 par rapport à 0.11-0.14. Ce comportement particulier reste difficile à expliquer. Néanmoins, certaines hypothèses peuvent être émises. Les travaux de *Equey et al. (108)* font également état d'un très faible coefficient de frottement ( $CF = 0,015$ ) pour le contact DLC/DLC lubrifié par la PAO. Ils suggèrent que cela est lié à la faible résistance au cisaillement intrinsèque à ce matériau conduisant à un phénomène de transfert du DLC.

L'huile minérale GrIII est plus apte à solubiliser les additifs de lubrification que la PAO4. Or, durant la phase exploratoire de ce travail, des problèmes de solubilité ont été rencontrés avec certains additifs dont le mélange binaire constitué de molybdène organique et ZnDTP (II). En effet, la PAO4 est exempte d'impuretés et donc bien moins polaire que la GrIII, ce qui explique son mauvais pouvoir solvant. Pour éviter ces problèmes de solubilité, les

## Chapitre III

essais en présence des mélanges binaires composés de Mo-organique et de ZnDTP(II) ont été réalisés préférentiellement avec une huile de base GrIII.

### III-4.2. Courbes de frottement en présence du binaire: molybdène organique+ZnDTP (II)

La capacité à réduire le frottement de ce mélange binaire est très significative pour les contacts acier/acier et acier/NCD (figure III-37). Le coefficient de frottement est réduit de 70% pour le contact acier/acier et de 50% pour le contact acier/NCD par rapport aux huiles de base seules. Néanmoins pour le contact acier/acier, la valeur du coefficient de frottement n'est pas stable durant l'essai, il tend à remonter progressivement au-delà de 5000 cycles, soit après une distance de glissement d'environ 50 mètres. Ce problème d'instabilité n'apparaît pas pour le contact acier/NCD.

En revanche, aucun gain de frottement significatif n'est observé avec ce mélange binaire pour le contact DLC hydrogéné/acier malgré une rapide diminution du coefficient de frottement en début d'essai. En présence de l'huile de base seule, la diminution du coefficient de frottement est plus lente, donc la période d'induction (ou running-in period) est plus longue, ce qui est caractéristique d'une modification de la morphologie des surfaces de contact par déformation plastique sous l'effet de la pression et du frottement. Ceci conduit généralement à une usure plus importante comme le montre le tableau III-24. En revanche en présence d'additifs de lubrification, une rapide diminution du coefficient de frottement semble indiquer une réaction tribochimique au sein du contact. La valeur du coefficient de frottement plus élevée obtenue en présence d'additifs dans l'huile de base semblerait indiquer que le matériau triboformé sur la surface du DLC présente une résistance au cisaillement plus forte que le DLC dans ces conditions de sollicitations. Une faible augmentation du coefficient de frottement, d'environ 0.02, est également observée au delà de 5000 cycles de frottement pour le contact DLC/acier, mais l'usure reste modérée en présence de ZnDTP(II).

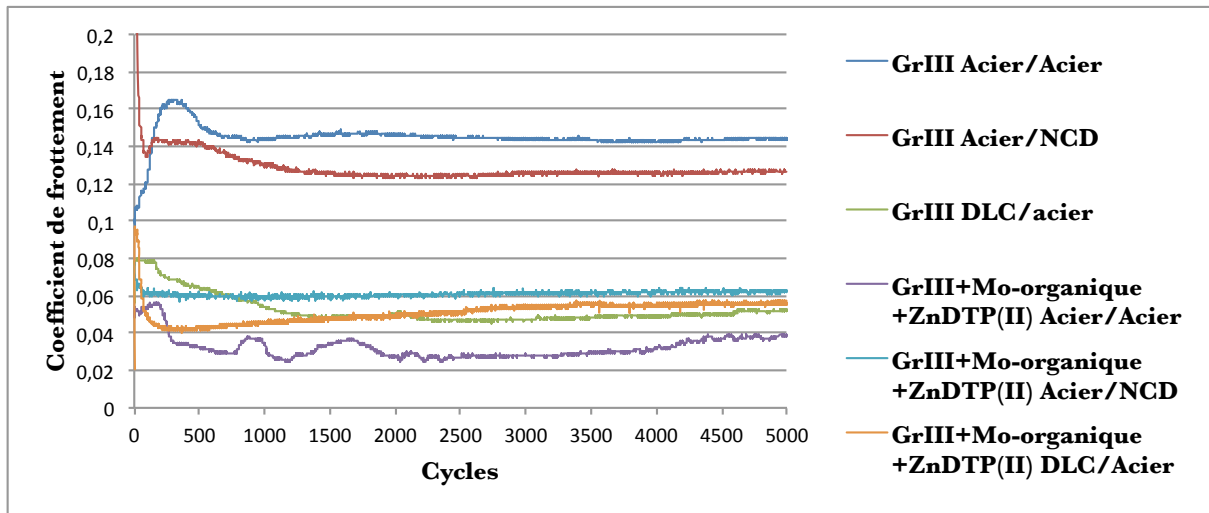


Figure III-37 : Courbes de frottement obtenues en présence des huiles de bases et du mélange lubrifiant binaire composé de Mo-organique et ZnDTP(II) pour les trois types contacts étudiés.

### III-4.3. Courbes de frottement en présence du binaire: molybdène tri-nucléaire+ZnDTP (II)

La diminution du coefficient de frottement obtenue en présence du mélange binaire « Mo-tri-nucléaire+ZnDTP » est également significative pour les contacts acier/acier et acier/NCD (figure III-38). Elle reste néanmoins légèrement plus faible que celle obtenue pour le mélange à base de Mo-organique pour le contact acier/acier. L'usure observée pour ces deux types de contacts est faible dans ces conditions.

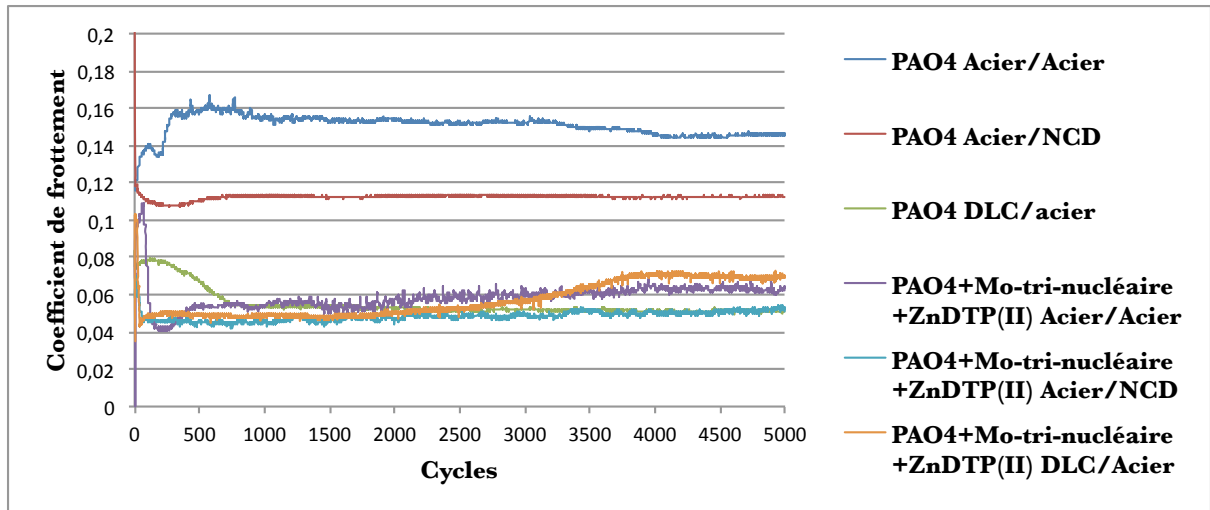


Figure III-38 : Courbes de frottement obtenues en présence d'huiles de bases et du mélange lubrifiant binaire composé de molybdène tri-nucléaire et ZDDP (II) pour les trois types de contacts étudiés.

En ce qui concerne le contact DLC/acier, le même constat que pour le mélange binaire à base de Mo-organique peut être fait. Le coefficient de frottement est faible rapidement mais tend à augmenter au bout de quelques milliers de cycles de frottement. Cependant, l'usure du DLC est plus modérée en présence de l'additif antiusure ZDDP(II) que sans ce dernier comme le montre les résultats reportés dans le [tableau III-24](#).

Suite à ces essais de frottement, il apparaît pour les revêtements DLC hydrogénés, que les additifs de lubrification à base de Mo couplés au ZnDTP n'apportent pas de gain réel en frottement par rapport à une huile de base seule. Cependant, l'apport du ZnDTP permet de réduire l'usure de ce type de revêtement tout en maintenant un niveau de frottement modéré.

Base	ZnDTP(II)	Additifs MF	Usure $\mu\text{m}$ (20000 cycles)	CF stabilisé (20000 cycles)
PAO 4	-	-	177 $\approx$	0,060 $\approx$
PAO 4	1%	-	128 😊	0,086 ☹️
PAO 4	1%	MoDTC	128 😊	0,077 $\approx$
PAO 4	1%	Mo tri-nucléaire	114 😊	0,069 $\approx$
PAO 4	1%	Mo-organique	111 😊	0,070 $\approx$
GrIII	-	-	196 $\approx$	0,076 $\approx$
GrIII	1%	-	160 😊	0,092 ☹️
GrIII	1%	MoDTC	131 😊	0,085 ☹️
GrIII	1%	Mo-organique	135 😊	0,070 $\approx$

Tableau III-24 : Récapitulatifs des performances tribologiques obtenues pour le contact DLC/acier après 20 000 cycles de frottement en présence de différents additifs de lubrification et des mélanges binaires issus de ces additifs.

### III-4.4. Comportement en frottement : comparaison de l'efficacité des mélanges lubrifiants à base de molybdène

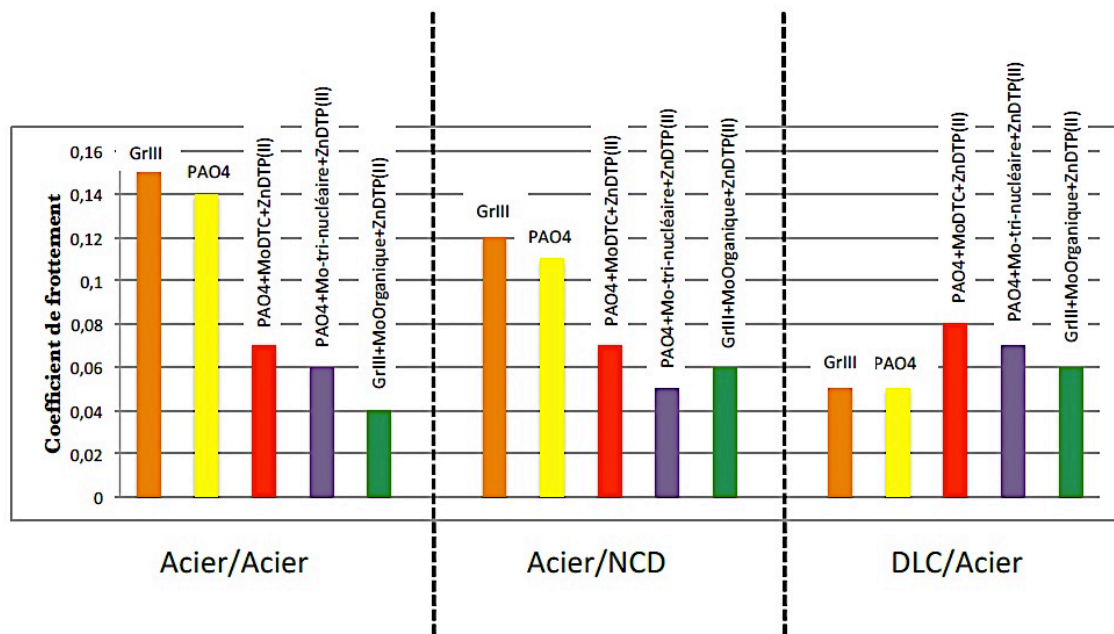


Figure III-39 : Comparaison des coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence de lubrifiants binaires contenant des additifs au molybdène pour les trois types de contacts étudiés.

## Chapitre III

La [figure III-39](#) compare les coefficients de frottement pour les contacts acier/acier, DLC/acier et acier/NCD en présence de différents lubrifiants à base de molybdène, le Mo-organique, le Mo-tri-nucléaire et le MoDTC traditionnel. La teneur en molybdène est la même, 400 ppm, pour les 3 types de formulations. On constate que, quel que soit le type de contact étudié, le mélange binaire à base de MoDTC, additifs MF usuel dans les lubrifiants moteur, est moins efficace que les 2 autres composés au Mo proposés dans cette étude. Pour le contact acier/acier, un gain en frottement très important d'environ 50% peut être obtenu, alors que pour les revêtements carbonés, DLC et NCD, ce gain peut atteindre environ 20% à 25%. De plus, ces gains en frottement s'accompagnent d'une bonne résistance à l'usure, en particulier pour le DLC qui présente une usure importante en présence de l'huile de base seule ([tableau III-24](#)).

### **III-5. Observation des traces de frottement obtenues avec les nouveaux mélanges lubrifiants binaires à base de Mo**

Etant donné les résultats en réduction du frottement très intéressants obtenus pour le contact acier/acier, l'observation de ce dernier contact a été privilégiée.

#### **III-5.1. Observation en microscopie optique**

Les images en microscopie optique des traces de frottement obtenues pour le contact acier/acier en présence des deux mélanges lubrifiants, Mo-organique+ZnDTP et le Mo-tri-nucléaire+ZnDTP, sont présentées [figure III-40](#).

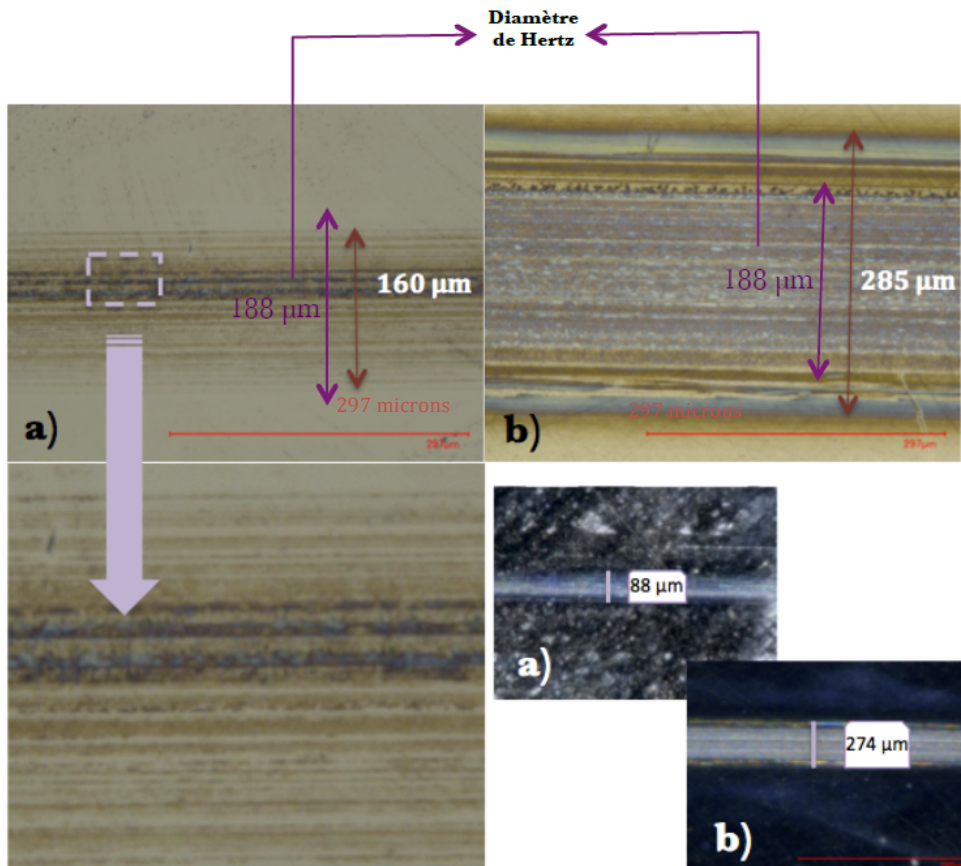


Figure III-40 : Images optiques des tribofilms obtenus pour le contact acier/acier en présence des deux mélanges binaires à base de molybdène:  
 a) Mo-organique + ZnDTP(II) b) Mo tri-nucléaire + ZDDP(II).

Les traces de frottement obtenues avec les deux mélanges binaires ont des aspects très différents. La trace de frottement obtenue avec le mélange contenant du molybdène tri-nucléaire est bien plus large, environ 1,7 fois plus, que celle obtenue avec le mélange contenant le Mo-organique. La coloration bleue/marron de la surface de l'acier est caractéristique de la présence d'un tribofilm. Cette couleur est fonction de la composition chimique et de l'épaisseur du tribofilm. Pour une épaisseur de film inférieure à 200 microns, le tribofilm est d'autant plus mince que sa couleur tend vers le bleu, et d'autant plus épais que sa couleur tend vers le brun.

Les observations en microscopie optique effectuées sur les surfaces NCD, ne laissent pas apparaître de trace de frottement après lavage à l'heptane. Le diamètre des traces observées sur les billes pour les contacts acier/acier et acier/NCD sont reportés dans le [tableau III-25](#). Etant donné qu'aucune usure n'est observée sur les plans NCD, le volume usé pendant les

### Chapitre III

essais de frottement se répercute intégralement sur la bille. Sachant cela, nous pouvons avancer ici que cette usure est très faible pour ce type de contact au vu du diamètre du contact de Hertz. En ce qui concerne le contact acier/acier, l'usure est légèrement plus importante sur la bille lubrifiée par le binaire contenant le Mo-organique. Ceci est néanmoins à corrélérer avec l'usure engendrée sur le plan évaluée par interférométrie [figure III-42](#).

Les traces de frottement observées sur les plans en M2, à l'issue du contact DLC/acier, sont présentées [figure III-41](#).

Lubrifiants	Diamètre d'usure vs diamètre de Hertz ( $\mu\text{m}$ )	
	Bille acier contact acier/acier	Bille acier contact acier/NCD
Mo-organique +ZnDTP(II)	219/188	232/212
Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II)	201/188	230/212

**Tableau III-25** : Diamètres d'usure des billes dans les contacts acier/acier et acier/NCD lubrifiés par les binaires Mo-Organique+ZnDTP(II) et Mo tri-nucléaire+ZnDTP(II).

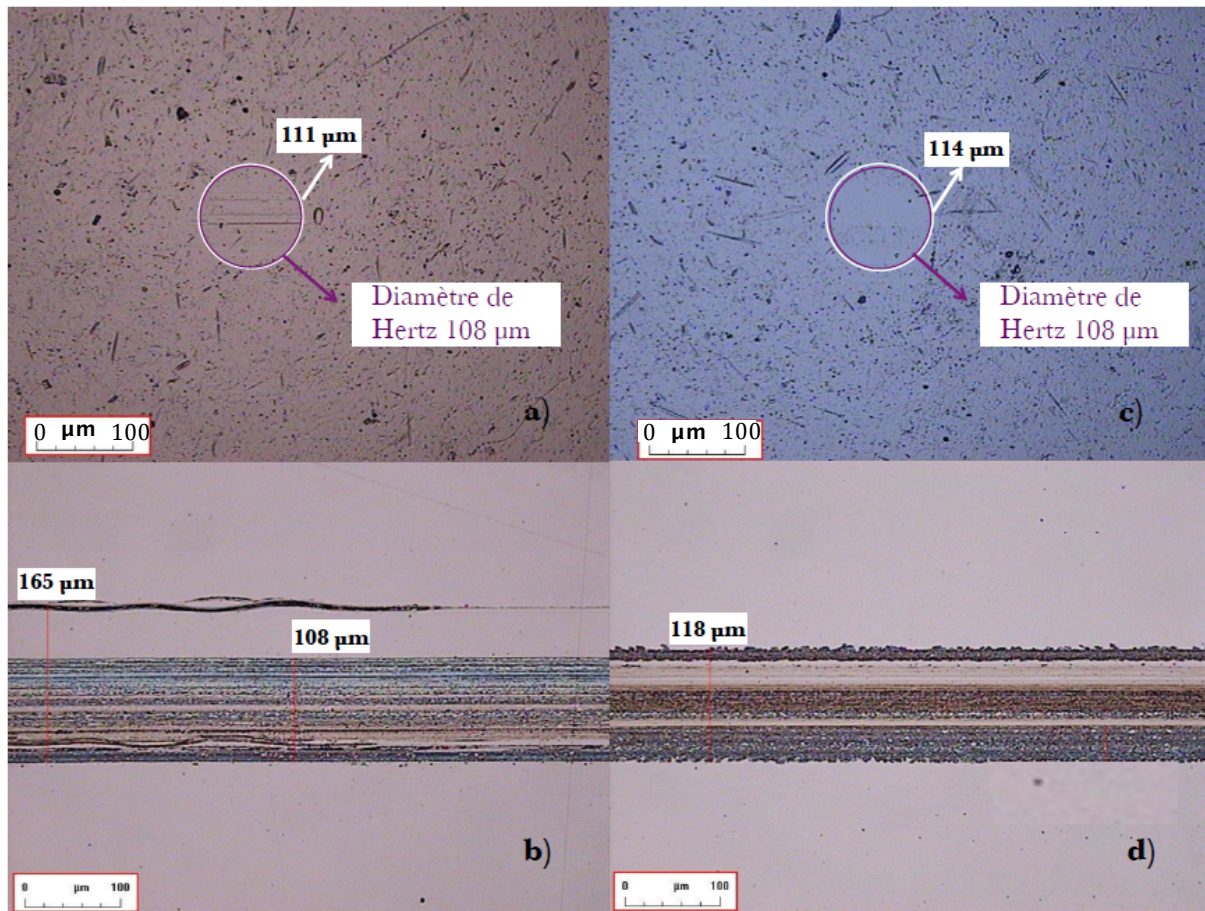


Figure III-41 : Image optique des tribofilms obtenus en présence des mélanges binaires:

- a) bille revêtue DLC du contact DLC/acier en présence de Mo-organique +ZnDTP(II)
- b) plan acier du contact DLC/acier en présence de Mo-organique +ZnDTP(II)
- c) bille revêtue DLC du contact DLC/acier en présence de Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II)
- d) plan acier du contact DLC/acier en présence de Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II).

### III-5.2. Observation par interférométrie

Ces observations optiques nécessitent d'être complétées par des profils effectués par interférométrie optique. Ces observations interférométriques ont été réalisés au travers des deux traces de frottement obtenues sur les plans en acier dans le cas du contact acier/acier (figure III-42). L'interférométrie peut apporter des éléments de compréhension concernant la formation du tribofilm. En effet, durant les premiers cycles de frottement, lorsque le tribofilm n'est pas encore formé, l'usure opère entre les deux pièces en contact. Puis, la chimie des additifs entre en jeu et le tribofilm commence à se former. L'efficacité d'un lubrifiant est aussi évaluée par le temps nécessaire aux additifs pour former un tribofilm dans le contact,

### Chapitre III

communément appelé temps d'induction. Ce temps, caractéristique de la réactivité des additifs sur la surface, est observable sur la courbe de frottement, il correspond au temps entre le début du test et la stabilisation du coefficient de frottement. L'usure engendrée en amont de la formation du tribofilm est généralement d'autant plus importante que ce temps d'induction est grand. Les profils des tribofilms observés par interférométrie permettent d'évaluer l'importance de ce temps d'induction pour les mélanges lubrifiants étudiés.

Si l'on revient aux courbes de frottement obtenues en contact acier/acier en présence des deux mélanges lubrifiants, on peut remarquer que, bien que le temps d'induction soit faible dans les deux cas, il faut environ 100 cycles au contact lubrifié par le mélange contenant le Mo-tri-nucléaire pour que le coefficient de frottement atteigne une valeur inférieure à 0,06. Dans le cas du contact lubrifié par le mélange contenant le Mo-organique, il suffit de quelques cycles pour que cette même valeur soit atteinte, bien que le coefficient de frottement continu à descendre sur les cycles suivants. Ces profils confirment que l'usure engendrée avant la formation du tribofilm sur le plan en acier en présence du mélange lubrifiant contenant le Mo-organique est plus faible que celle engendrée par le mélange contenant le Mo-tri-nucléaire. Ceci témoigne de la plus grande réactivité de l'additif Mo-organique, en présence de ZnDTP, par rapport à l'additif Mo-tri-nucléaire bien que ce dernier contienne déjà du S et puisse former un composé lamellaire de type MoS<sub>2</sub> sans apport de soufre supplémentaire.

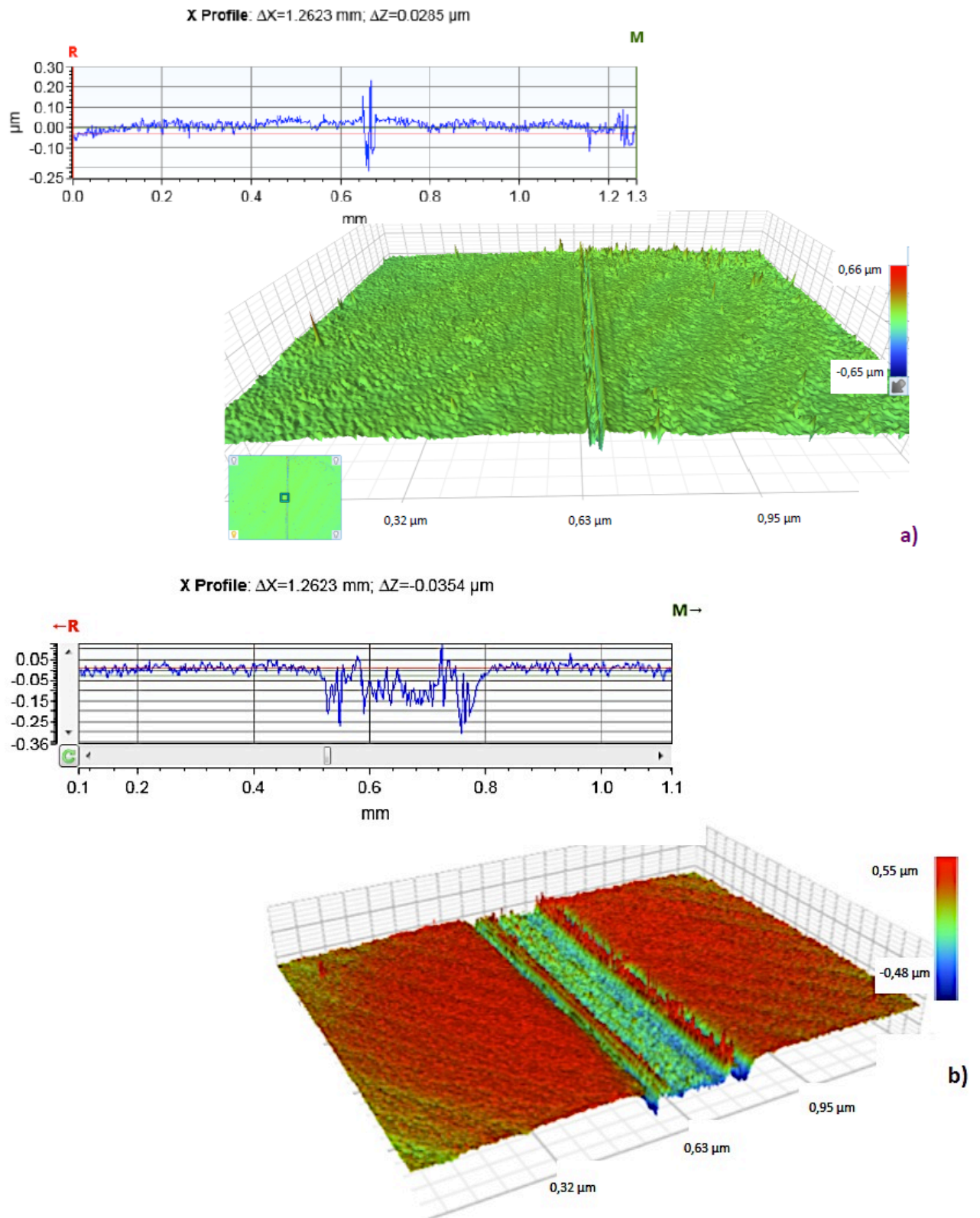


Figure III-42 : Visualisation par interférométrie des tribofilms obtenus pour le contact acier/acier en présence des deux mélanges binaires

- a) Mo-organique + ZnDTP(II)
- b) Mo tri-nucléaire + ZnDTP(II)

### **III-6. Caractérisation XPS des tribofilms dérivés des additifs au Mo**

Après les essais de frottement, les surfaces sont rincées dans un bain d'heptane sous ultrasons pendant 20 minutes. Pour les trois types de contacts étudiés, les analyses ont été effectuées sur les plans. La faible visibilité des traces de frottement sur les billes ne nous a pas permis de réaliser des analyses fructueuses. En effet, pour les essais en contact DLC/acier réalisés par l'entreprise IREIS, certaines billes revêtues de DLC ont été analysées mais les traces étaient souvent difficiles à repérer dans le cas des lubrifiants binaires. Aussi, les observations microscopiques montrent qu'en présence des additifs dans l'huile de base, le tribofilm se forme préférentiellement sur l'antagoniste métallique. Enfin, les potentielles interactions entre additifs de lubrification et revêtements carbonés peuvent être étudiées avec l'analyse des plans revêtus de NCD. Pour les trois types de contacts étudiés, les analyses XPS ont été effectuées dans et hors traces de frottement afin de mettre en évidence les différences entre les surfaces des tribofilms et les espèces adsorbées sur les surfaces hors contact.

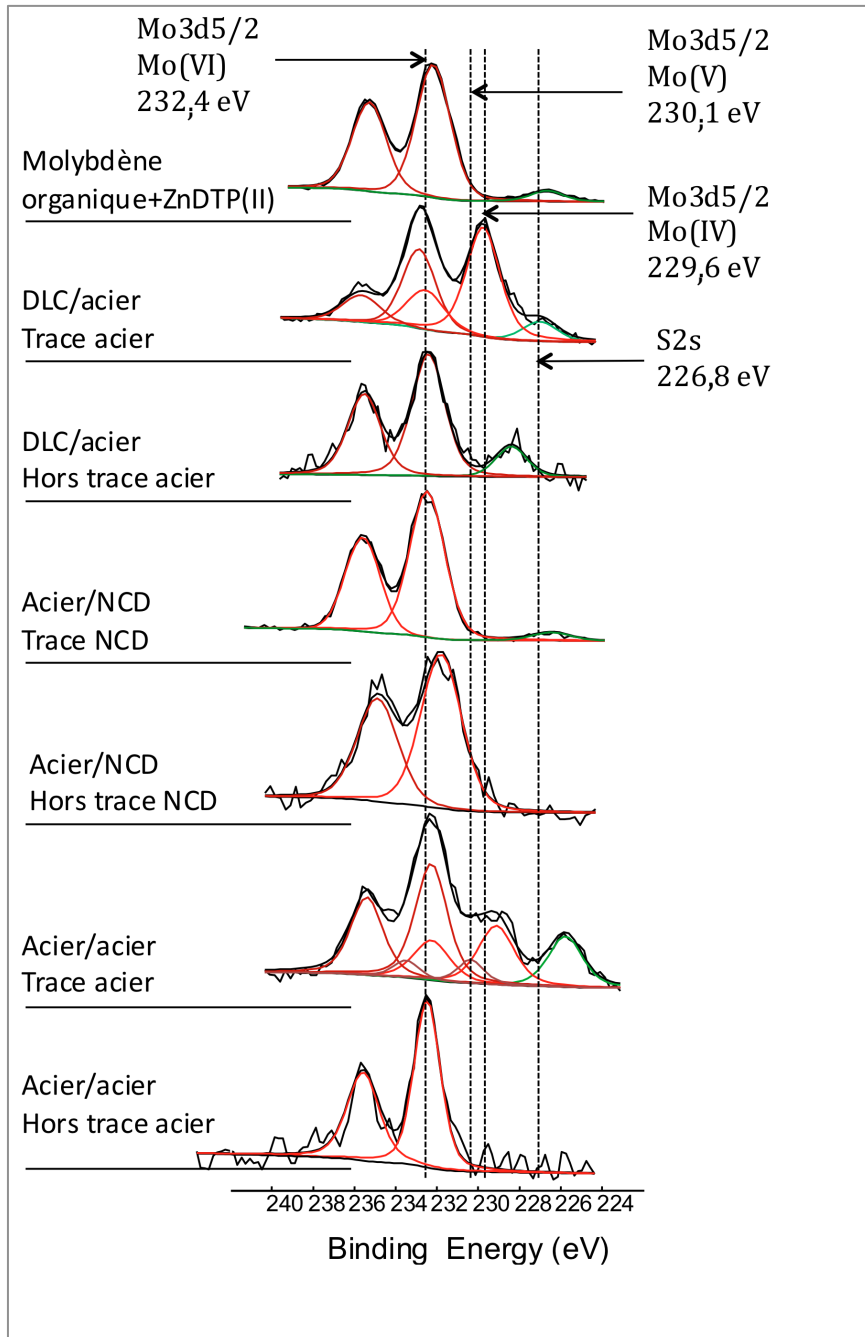
Dans un souci de synthèse et de compréhension, nous présenterons et expliciterons dans ce chapitre les signaux XPS du Mo qui est l'élément central des 2 nouveaux additifs étudiés. Les résultats des dépouillements des signaux XPS des autres éléments chimiques présents dans les formulations, P, Zn, O et C, seront présentés dans des tableaux récapitulatifs. Il faut bien garder en mémoire que ces analyses XPS donnent des informations sur la nature chimique de l'extrême-surface des tribofilms, environ 10 nm. Des analyses réalisées par EDX sur des lames FIB en coupe transverse donneront des informations sur la structure en masse du tribofilm et compléteront donc ces résultats XPS.

Pour la décomposition et l'indexation des spectres XPS, nous nous sommes appuyés sur plusieurs sources :

- ✓ Pour le Mo, S et le O sous les formes MoS<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>, nous avons utilisé des composés standards analysés au laboratoire ;
- ✓ Pour les autres formes chimiques, nous nous sommes reportés à la littérature.

### III-6.1. Etude XPS du tribofilms dérivé du binaire Mo-organique+ZnDTP

Les niveaux de cœur 3d du molybdène enregistrés sur les traces de frottement obtenues en présence du mélange lubrifiant binaire à base de Mo-organique sont présentés sur la *figure-III-43*.



**Figure III-43** : Niveaux de cœur 3d du molybdène et 2s du soufre enregistrés dans et hors traces d'usure obtenues avec le mélange lubrifiant binaire contenant le Mo-organique.

### ➤ **Contact acier/acier**

Dans la trace de frottement, trois états du molybdène coexistent :

- le Mo à l'état d'oxydation VI vers 232,1 eV, associé au MoO<sub>3</sub> d'après la littérature.
- le Mo à l'état d'oxydation V vers 230,2 eV, associé au Mo présent dans les molécules d'additifs traditionnelles MoDTC et MoDTP.
- le Mo à l'état d'oxydation IV vers 229 eV, associé au Mo dans le composé MoS<sub>2</sub>. Ce pic est accompagné du niveau de cœur S2s du soufre situé vers 226 eV.

En dehors de la trace du frottement, on observe uniquement la présence du molybdène à l'état d'oxydation VI caractéristique de l'additif Mo-organique adsorbé sur la surface en acier. Il n'y a pas de trace de MoS<sub>2</sub>, ou d'un composé de type MoS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>, représentatif d'un état d'oxydation intermédiaire qui témoignerait d'un début de réduction chimique de la molécule de Mo-organique. Ceci souligne le fait que cette molécule, même en présence de ZnDTP, semble évoluer uniquement sous frottement dans le cas du contact acier/acier à 80°C. Les quantifications reportées dans le [tableau III-27](#) montrent que la quantité globale de Mo dans le tribofilme reste faible, inférieure à 2%. Le ratio Mo(IV)/Mo(VI) est d'environ 0,7.

Concernant les autres éléments chimiques présents dans le tribofilme, leurs états chimiques et leurs quantités respectives sont reportés dans le [tableau III-27](#). Il apparaît que les éléments P et Zn, provenant de l'additif ZnDTP, sont présents en quantités relativement faibles dans le tribofilme dérivé du mélange binaire Mo-organique+ZnDTP, respectivement de l'ordre de 3 à 4% at. Les études réalisées par [Grossiord \*et al.\* \(41\)](#) montrent que le mélange traditionnel MoDTC+ZnDTP conduit à la formation d'un tribofilme contenant environ 2 fois plus de P et Zn. D'autre part, la position du niveau de cœur P2p vers 133,3 eV, caractéristique de la liaison P-O, semble correspondre plutôt aux orthophosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) de la molécule de ZnDTP. Ceci est confirmé par le signal O1s de l'oxygène qui présente une contribution à 531,6 eV, attribuée en partie aux liaisons P-O- et P=O des phosphates, bien plus importante que celle à 532,9 eV attribuée aux liaisons P-O-P des polyphosphates. La faible présence de phosphate/polyphosphate, provenant de l'additif antioxydant ZnDTP, dans le tribofilme est en bon accord avec la forte présence d'oxydes détectée à la surface.

### ➤ **Contact acier/NCD**

L'analyse de la trace de frottement formée sur la surface du revêtement NCD révèle la présence d'un seul état chimique du molybdène, l'état d'oxydation VI vers 232 eV. Cette contribution du Mo est également présente hors de la trace de frottement. Les autres éléments chimiques caractéristiques des additifs, P et Zn, sont également présents en très faible quantité, inférieure ou égale à 1% at. Ce résultat n'est guère surprenant car le caractère très inerte du diamant nanocristallin présage une faible réactivité des additifs de lubrification vis-à-vis de cette surface. Le faible coefficient de frottement (0,05-0,06) obtenu pour ce type de contact en présence du mélange Mo-organique+ZnDTP pourrait être lié à la formation d'un tribofilm réducteur de frottement sur l'antagoniste en acier. Ce résultat devra être confirmé par des analyses XPS de la surface de l'antagoniste en acier. En l'absence d'analyses sur les billes, nous pouvons remarquer une coloration de la bille après frottement (figure III-43) qui témoigne d'une réactivité de la surface antagoniste en acier vis à vis du lubrifiant binaire à base de Mo-organique.



**Figure III-43** : Photographie obtenue par microscopie optique de la trace de frottement sur la bille issue du contact acier/NCD en présence du binaire : Mo-organique+ZnDTP(II).

### ➤ **Contact DLC/ acier M2**

L'analyse XPS du plan en acier M2 qui a frotté contre une bille revêtue de DLC hydrogéné, montre la présence de Mo(IV) à l'intérieur de la trace vers 229,6 eV mais également du MoO<sub>3</sub> à 232,4 eV. Si l'on part d'une première hypothèse que l'ensemble du molybdène oxydé à l'état IV sur cette trace de frottement se trouve être du MoS<sub>2</sub>, nous nous confrontons à une incohérence du point de vue du rapport S/Mo. En effet, le soufre présent sous la forme de sulfures dans cette trace de frottement est en quantité insuffisante pour former du MoS<sub>2</sub> avec le molybdène disponible à l'état IV. Ceci nous amène à supposer que ce molybdène à l'état d'oxydation IV n'est pas exclusivement du MoS<sub>2</sub>. En effet, les pics Mo3d obtenus en XPS ne permettent pas de distinguer le MoS<sub>2</sub> du MoO<sub>2</sub> (109,110).

A ce stade de l'étude, il est important de rappeler que les comparaisons directes entre les essais réalisés en contact DLC/acier et les deux autres types de contacts sont délicates. Les essais de frottement réalisés en contact DLC/acier ont été bien plus longs, 10 000 cycles avec une longueur de trace de 10 mm. Ceci correspond à une distance parcourue par la bille de 200 mètres au lieu de 50 mètres dans le cas du contact acier/acier pour une longueur de trace de 5 mm. Du point de vue de la longueur cinématique, chaque point de la trace de frottement en contact DLC/acier a été sollicité deux fois plus que dans le contact acier/acier.

Concernant les autres éléments chimiques P et Zn, leur quantité est faible, encore plus faible que pour le contact acier/acier, confirmant la faible réactivité des additifs organométalliques pour les contacts faisant intervenir un revêtement carboné.

**III-6.2. Étude XPS du tribofilme dérivé du binaire Mo tri-nucléaire+ZnDTP**

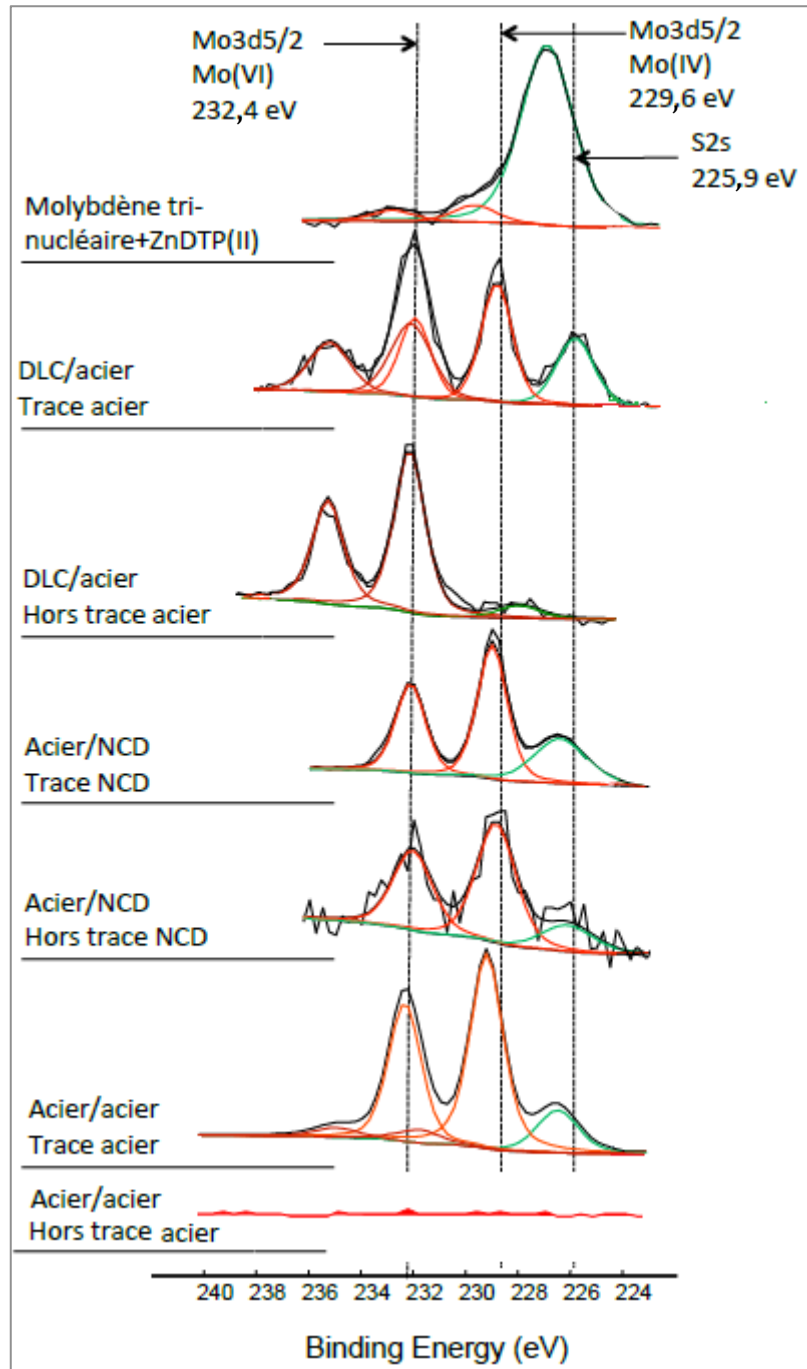


Figure III-43 : Niveaux de cœur 3d du molybdène et 2s du soufre enregistrés dans/hors traces de frottement obtenues en présence du mélange lubrifiant binaire contenant le Mo tri-nucléaire.

### ➤ **Contact acier/acier**

L'analyse de la surface de la trace de frottement obtenue avec le mélange contenant le Mo-tri-nucléaire et le ZnDTP(II) révèle la présence d'une importante quantité (environ 3%) de molybdène à l'état d'oxydation IV (tableau III-28). Les études réalisées par Grossiord (42) montrent que le mélange traditionnel MoDTC+ZnDTP conduit à la formation d'un tribofilm contenant environ 2 fois moins de Mo(IV). Il faut également noter la faible présence d'oxyde de molybdène vers 232 eV contrairement au résultat observé avec le mélange lubrifiant à base de Mo-organique. Ce résultat peut être mis en relation avec la structure de la molécule qui est dépourvue d'oxygène. Comme pour le mélange à base de Mo-organique, les éléments P et Zn, provenant de l'additif ZnDTP, sont présents en quantité relativement faible dans le tribofilm, respectivement de l'ordre de 3 et 1% at. (tableau III-28). Il est également important de noter l'absence de ces éléments caractéristiques du lubrifiant, Mo, S, P et Zn, en dehors de la trace de frottement. Seuls le fer, l'oxygène et le carbone sont présents de manière significative.

### ➤ **Contact acier/NCD**

L'analyse de la trace de frottement formée sur la surface NCD révèle la présence de molybdène à l'état d'oxydation (IV). De même, du molybdène à l'état (IV) est présent en dehors de la trace de frottement. Cependant, sa concentration en dehors de la trace est inférieure à 0,1%. Le molybdène trinuéaire contient initialement du molybdène à l'état (IV), de plus le fait que ce dernier est présent en dehors de la trace de frottement et l'absence d'une quantité suffisante de soufre ( $S/Mo < 2\%$ ), laisse à penser qu'il ne s'agit pas de MoS<sub>2</sub> (107) mais peut être de MoO<sub>2</sub> ou de (Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>)<sup>2-</sup>.

### ➤ **Contact DLC/ acier M2**

L'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> semble présent sur le plan en acier M2 en quantité proche de celle de Mo(IV). Ceci ne correspond pas à ce qui était attendu avec ce trimère de molybdène, exempt d'oxygène. De façon surprenante, ce composé bien que très riche en S ne conduit pas à la formation d'un tribofilm avec un ratio Mo(IV)/MoO<sub>3</sub> plus important que le

mélange à base de Mo-organique pour ce contact antisymétrique. Par contre, les éléments chimiques caractéristiques du ZnDTP sont présents en quantité plus importante que sur l'acier 100C6 pour le binaire Mo organique+ZnDTP.

### III-6.3. Comparaison des études XPS menées sur les tribofilms dérivés des deux mélanges binaires

Les tableaux III-27 et III-28 présentent les quantifications des éléments chimiques détectés à la surface des tribofilms pour les 3 contacts étudiés, ainsi que leurs états chimiques. De manière générale, les observations suivantes peuvent être faites pour ces deux nouveaux composés au Mo, à concentration égale en molybdène :

- Ils conduisent à la formation de  $\text{MoS}_2$  en quantité variable uniquement sous l'effet du cisaillement dans le contact ;
- Le Mo-tri-nucléaire est plus efficace pour former du  $\text{MoS}_2$  quel que soit le contact ;
- Ils semblent limiter l'action du ZnDTP par rapport au dimère de molybdène MoDTC ; la présence d'oxyde métallique pour les différents contacts semble confirmer ce point ;
- La détection de fer dans le tribofilm semble indiquer que l'épaisseur du tribofilm est faible, en tout cas par endroit au niveau du contact ;
- Ils conduisent à un comportement en frottement au moins aussi intéressant que l'additif usuel MoDTC en présence de ZnDTP dans des conditions similaires sur les trois types de contacts.
- La réactivité de ces deux nouveaux additifs au Mo apparaît plus importante sur les surfaces métalliques que sur les surfaces carbonées comme le montre le signal plus intense du fer dans le cas de contact antisymétrique DLC/acier, ce qui laisse présager un tribofilm peu épais dans ce type de contact antisymétrique.

Les histogrammes présentés sur les figures III-44 et III-45 permettent de comparer plus facilement les différentes liaisons chimiques détectées sur la surface des trois traces de frottement analysées. Comme précisé précédemment, le lubrifiant binaire Mo-tri-nucléaire+ZnDTP conduit à la formation du tribofilm avec le rapport Mo(IV)/Mo(VI) le plus important quel que soit le contact envisagé. Les performances tribologiques de ce mélange

binaire, bien qu'intéressantes, ne sont pourtant pas significativement meilleures que le mélange binaire Mo-organique+ZnDTP.

Pic	Energie de liaison (eV)	LMH (eV)	Concentration atomique (%) ( $\pm 10\%$ )			Liaison
			DLC/acier	acier/NCD	acier/acier	
<b>P2p</b>	133,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	1,5	< 0,1	2,7	P-O
<b>S2p</b>	161,8 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,2	3,5	0,2	3,2	sulfures
	167	1,8		< 0,1		sulfates
<b>Mo3d</b>	229,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	3,1		0,5	Mo(IV)
	230,1	2			0,2	Mo(V)
	232,2 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,3	1,1	1	0,8	Mo(VI)
<b>C1s</b>	284,8	1,7 $\pm$ 0,2	41,2	87,2	26,5	C-C, C-H
	285,4 $\pm$ 0,2	1,9	10,2		18,8	C-O, C-S, C-N
	287,9 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 0,1	1,8		3,8	C=O, carbamates
<b>O1s</b>	530,3 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	15,1	4,1	15	oxydes métalliques
	531,6 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,2	11,2		14,3	P=O, P-O-, hydroxydes
	532,9 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	2,3	4	2,4	P-O-P, nitrates eau adsorbée
<b>Fe2p</b>	707,1 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2	0,7		0,4	Fe métal, Fe-S
	710,1 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	3,8		3,3	oxydes
	712,7 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	1,6		0,7	hydroxydes
<b>Zn2p</b>	1021,8 $\pm$ 0,4	2 $\pm$ 0,2	1,5	1,1	3,8	Zn-O, Zn-S
<b>N1s</b>	399,3 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,3		2		N-O
	400,6	2,9 $\pm$ 0,3	1,2		3,3	C-N

Tableau III-27 : Concentration et nature des espèces chimiques détectées par XPS sur les tribofilms issus du mélange lubrifiant binaire contenant le Mo-organique.

Pic	Energie de liaison (eV)	LMH (eV)	Concentration atomique (%) ( $\pm 10\%$ )			Liaison
			DLC/acier	acier/NCD	acier/acier	
<b>P2p</b>	133,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	5,4	1,3	3,1	P-O
<b>S2p</b>	161,8 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,2	6,4	2,3	8,4	sulfures
<b>Mo3d</b>	229,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	1,7	1,4	3,2	Mo(IV)
	230,1	2				Mo(V)
	232,2 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,3	1,2		0,5	Mo(VI)
<b>C1s</b>	284,8	1,7 $\pm$ 0,2	25,8	88,3	46,8	C-C, C-H
	285,9	1,8 $\pm$ 0,2	25,9		13,9	C-O, C-S, C-N
	287,9 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 0,1	3,8		4,3	C=O, carbamates
<b>O1s</b>	530,3 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	11,8		4,7	oxydes métalliques
	531,6 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,2	11	3,4	10,1	P=O, P-O-, hydroxydes
	532,9 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	2,2	0,9	2,1	P-O-P, nitrates eau adsorbée
<b>Fe2p</b>	707,1 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2	0,5		0,2	Fe métal, Fe-S
	710,1 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	2,9		1,3	oxydes
	712,7 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	1,1		0,3	hydroxydes
<b>Zn2p</b>	1021,8 $\pm$ 0,4	2 $\pm$ 0,2	3,5	1,2	0,8	Zn-O, Zn-S
<b>N1s</b>	399,3 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,3		0,2		N-O
	400,6	2,9 $\pm$ 0,3	2			C-N

**Tableau III-28** : Concentration et nature des espèces chimiques détectées par XPS sur les tribofilms issus du mélange lubrifiant binaire contenant le Mo tri-nucléaire.

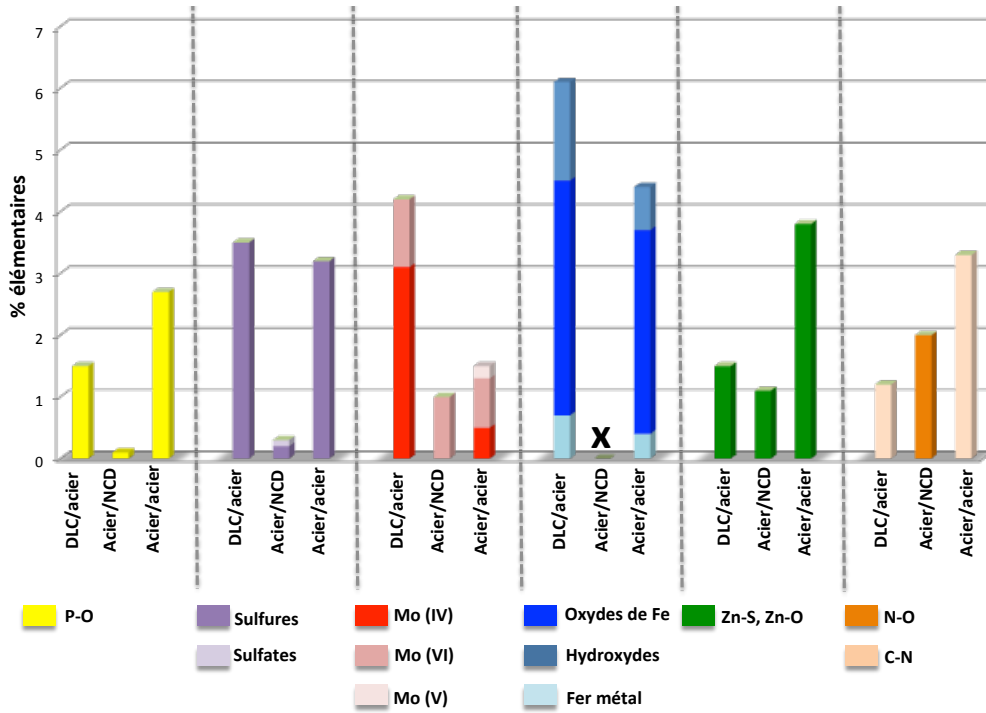


Figure III-44 : Concentration des espèces chimiques détectées par XPS à la surface des tribofilms issus du mélange lubrifiant binaire contenant le Mo-organique.

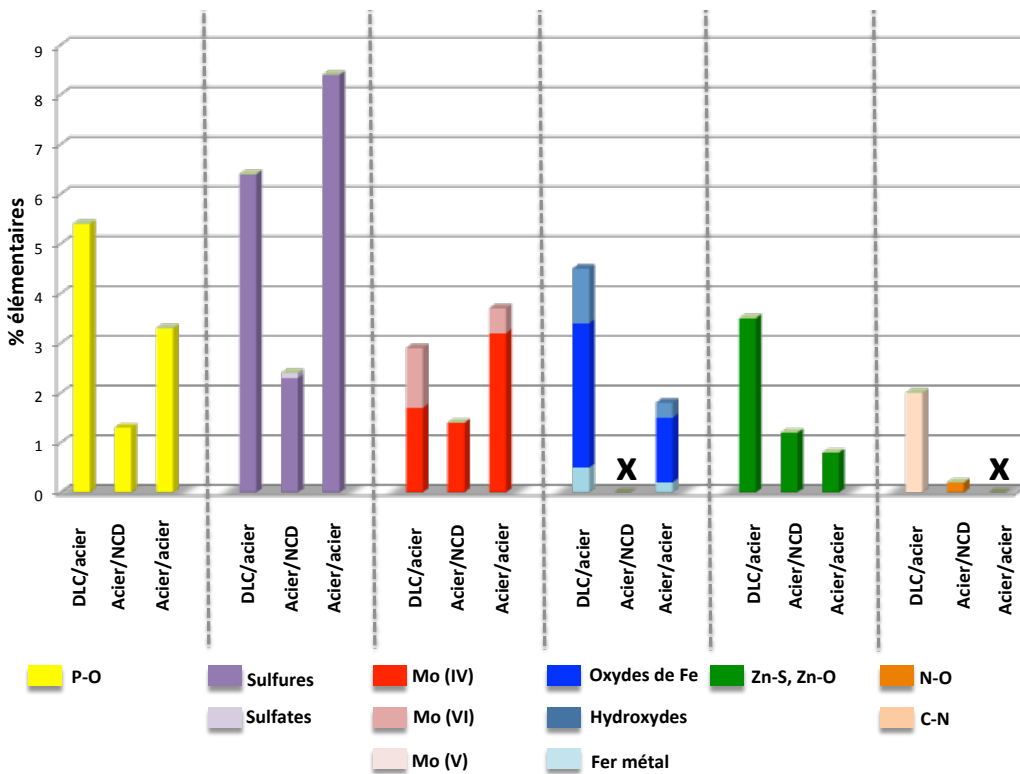


Figure III-45 : Concentration des espèces chimiques détectées par XPS à la surface des tribofilms issus du mélange lubrifiant binaire contenant le Mo tri-nucléaire.

### III-6.4. Structure des verres de phosphate

En surface, les tribofilms présentent une quantité assez faible de P et de Zn et une quantité plus importante de carbone, ce qui peut être lié en partie à la contamination de surface. On peut imaginer que les tribofilms soient constitués d'une matrice à base de phosphates métalliques et de carbone dans laquelle sont dilués une quantité plus ou moins importante des feuilletts de MoS<sub>2</sub>. La position du pic de P correspond à un phosphate, la valeur de son énergie vers 133,3 eV correspond plus précisément aux orthophosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), les polyphosphates se trouvant plutôt vers 134 eV (111). Afin de déterminer la structure du phosphate, on peut utiliser la décomposition du pic XPS O1s. La structure d'une chaîne de phosphate peut être décrite par la représentation ci-dessous (figure III-46).

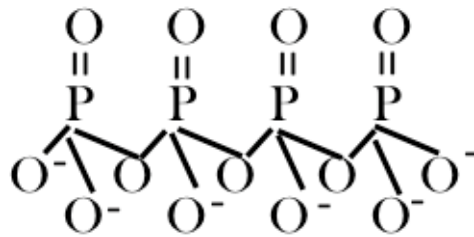


Figure III-46 : Chaîne de phosphate linéaire à n atomes de phosphore.

Cette chaîne contient des liaisons pontantes (P-O-P) et des liaisons non pontantes (P-O<sup>-</sup> et P=O). Il est possible de distinguer la contribution de chacune de ces liaisons en étudiant le pic photoélectrique O1s de l'oxygène car ces liaisons induisent une différence notable d'énergie de liaison des niveaux de cœur 1s. Un verre de phosphate métallique homogène peut-être défini du point de vue stochiométrique comme une combinaison des phases :



L'étude XPS des verres de phosphates (Gresh *et al.*) (112) permet de relier x au rapport des aires sous les pics des liaisons P-O-P et P-O<sup>-</sup> par la relation suivante :

$$\text{P-O-P} / \text{P-O}^- = 0,5 (3-4x)$$

Compte tenu du fait que la chaîne précédente comprend (n-1) liaisons P-O-P et (2n+2) liaisons P-O<sup>-</sup>, x et n peuvent être reliés par la formule suivante :

$$0,5(3-4x) = (n-1)/(2n+2)$$

Le **tableau III-29** montre les valeurs de  $n$  calculées pour l'ensemble des contacts lubrifiés. L'incertitude sur le calcul de la longueur des chaînes est d'environ 30%. De plus, lors de ce calcul, nous faisons l'hypothèse d'être en présence d'un phosphate idéal homogène, ce qui n'est pas le cas, car d'autres espèces chimiques sont présentes dans le tribofilm. Néanmoins, nous pouvons supposer que les tribofilms obtenus à partir de ces 2 mélanges binaires sont constitués de phosphates métalliques à chaînes longues en surface.

Tribofilm	Contact	P-O-P/ P-O <sup>-</sup>	x	n
Mo-tri-nucléaire + ZnDTP(II)	DLC/acier	0,16	0,67	2
	acier/NCD	0,26	0,62	3,1
	acier/acier	0,20	0,64	2,6
Mo-organique + ZnDTP (II)	DLC/acier	0,20	0,64	2,6
	acier/NCD			
	acier/acier	0,17	0,66	2,1

**Tableau III-29** : Détermination de la longueur des chaînes de phosphates à partir de la décomposition du pic O1s.

## III-7. Observation MET des tribofilms et analyses EDX

### III-7.1. Etude couplée MET/EDX du tribofilm dérivé du binaire Mo-organique+ZnDTP

L'XPS donne des informations sur la chimie de surface des tribofilms mais pas sur leur structure et leur épaisseur. Afin de compléter l'étude des tribofilms obtenus en présence de ces mélanges binaires, nous avons observé des lames transverses obtenues par FIB. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux tribofilms formés dans le contact acier/acier qui paraissent, d'après les analyses XPS, plus épais.

La **figure III-47** présente une image MET du tribofilm issu du mélange contenant le Mo-organique. Il apparaît amorphe et possède une épaisseur moyenne d'environ 25 à 35 nm. Son interface avec l'acier apparaît assez accidentée, laissant présager une usure et un arrachement partiel de la couche d'oxyde native à la surface de l'acier avant formation du tribofilm, pendant les premiers cycles de frottement. Les images réalisées en haute résolution

confirment la présence de feuillets de  $\text{MoS}_2$ , d'une longueur comprise entre 2 et 10 nm environ, dispersés de façon assez homogène dans la matrice (figure III-48).

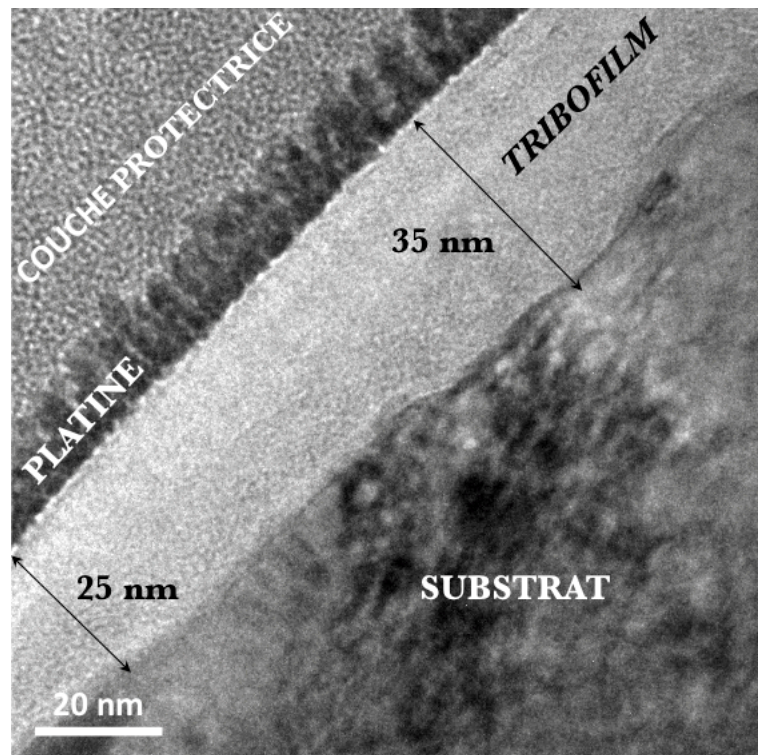


Figure III-47 : Image MET d'une lame en coupe transverse réalisée par FIB sur le tribofilm obtenu pour le contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant binaire à base de Mo-organique.

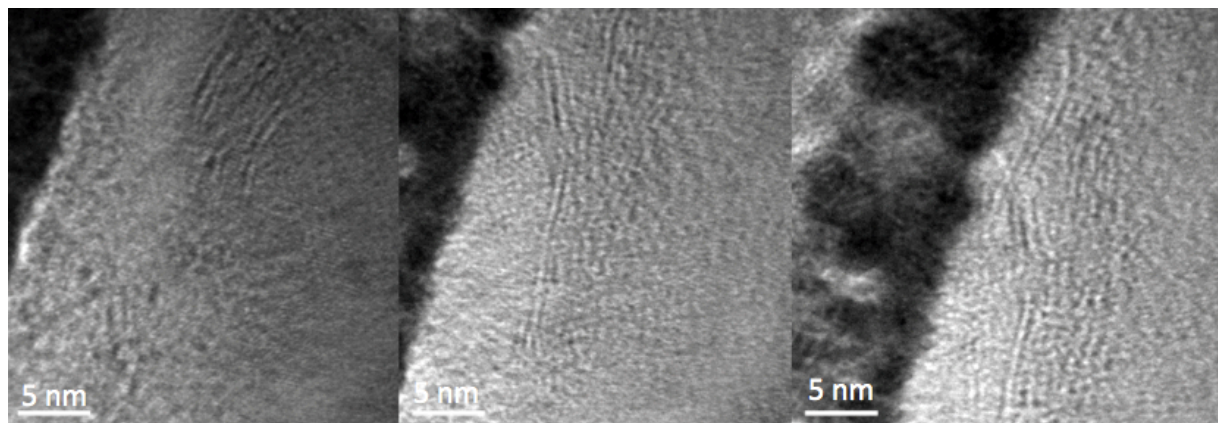


Figure III-48 : Images MET à haute résolution des feuillets dispersés dans le tribofilm (côté extrême surface) obtenu pour le contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant binaire à base de Mo-organique.

## Chapitre III

Des analyses EDX ont été effectuées en nano sondes à des endroits ciblés dans les tribofilms. Cela apporte des informations sur la localisation des éléments chimiques dans le tribofilm, les premières étapes de sa formation et son rôle dans le comportement tribologique :

- la genèse du tribofilm qui correspond à la zone inter-faciale avec l'acier,
- le milieu du tribofilm ;
- la surface qui est directement responsable du comportement en frottement.

De plus, il est important de préciser que ces résultats analytiques interviennent en complément des analyses XPS. La lame FIB a été réalisée vers le centre de la trace de frottement, ceci ne correspond pas forcément à la localisation des analyses XPS.

Les analyses EDX réalisées sur l'ensemble du tribofilm dérivé du mélange binaire Mo-organique+ZnDTP sont reportées dans le **tableau III-30**. Ce qui est à remarquer en premier lieu c'est l'absence de carbone dans ce tribofilm ainsi qu'un taux d'oxygène relativement élevé, du même ordre que celui détecté par XPS. La présence de fer est également détectée dans le tribofilm, ce qui est à mettre en lien avec l'observation de l'interface laissant présager une usure de la couche d'oxyde, en amont de la formation du tribofilm. Ceci est d'ailleurs en accord avec le fait qu'il n'y ait pas de sur-concentration en oxygène à l'interface entre le tribofilm et l'acier. On note également que le P est présent en faible quantité par rapport à d'autres éléments comme le Zn, S et le Mo, ces deux derniers étant particulièrement présents à la surface.

Eléments	Tribofilm entier % atomique	Extrême surface % atomique	Interface % atomique	Milieu % atomique
<b>C</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>N</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
O	32,32	25,67	29,46	25,23
P	7,14	6,23	3,79	7,31
<b>S</b>	<b>18,99</b>	<b>19,74</b>	<b>15,48</b>	<b>17,71</b>
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	12,96	10,87	27,56	17,77
Zn	25,17	29,05	16,56	27,56
<b>Mo</b>	<b>3,42</b>	<b>8,45</b>	<b>7,14</b>	<b>4,41</b>
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

**Tableau III-30** : Concentration des espèces chimiques mesurées par EDX sur l'ensemble du tribofilm issu du mélange lubrifiant binaire à base de Mo-organique pour le contact acier/acier.

### III-7.2. Etude couplée MET/EDX du tribofilm dérivé du binaire Mo-tri-nucléaire+ZnDTP

Les images MET réalisées sur le tribofilm issu du mélange contenant le Mo-tri-nucléaire sont présentées sur les figures III-49,50. Comme le tribofilm précédent, ce dernier apparaît amorphe mais il possède une épaisseur pouvant atteindre environ 70 nm, c'est-à-dire en moyenne 2 fois plus élevée que pour le tribofilm à base de Mo-organique. D'autre part, son interface avec l'acier apparaît bien plus régulière avec la présence d'une couche d'oxyde d'une épaisseur avoisinant les 5 nm. Les images réalisées à haute résolution montrent également la présence de petits feuillets de MoS<sub>2</sub>, de longueur comprise entre 2 et 10 nm environ, mais ces derniers sont essentiellement empilés à l'extrême surface du tribofilm dans la direction de glissement.

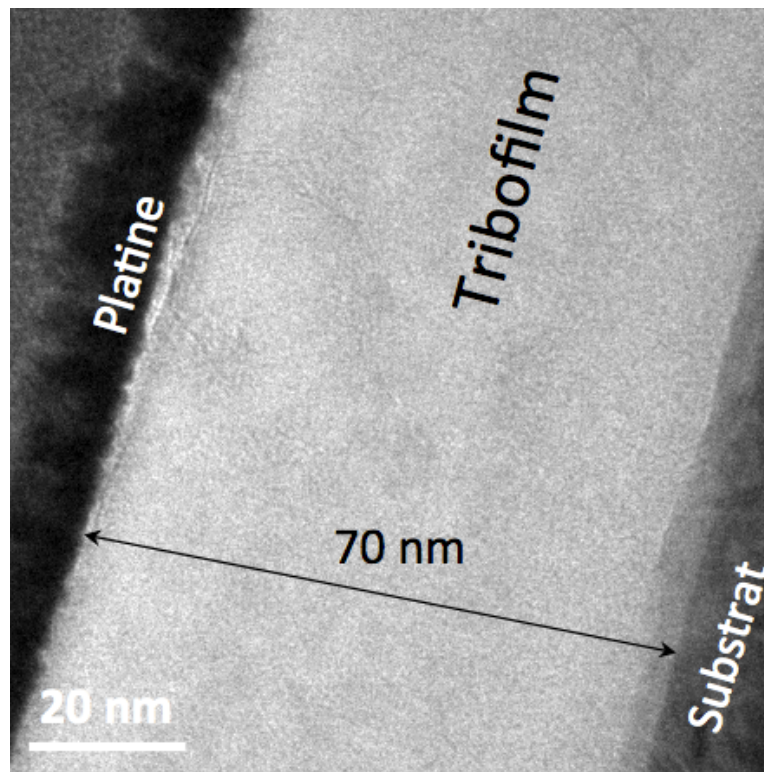


Figure III-49 : Image MET d'une lame en coupe transverse réalisée par FIB sur le tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant binaire à base Mo tri-nucléaire.

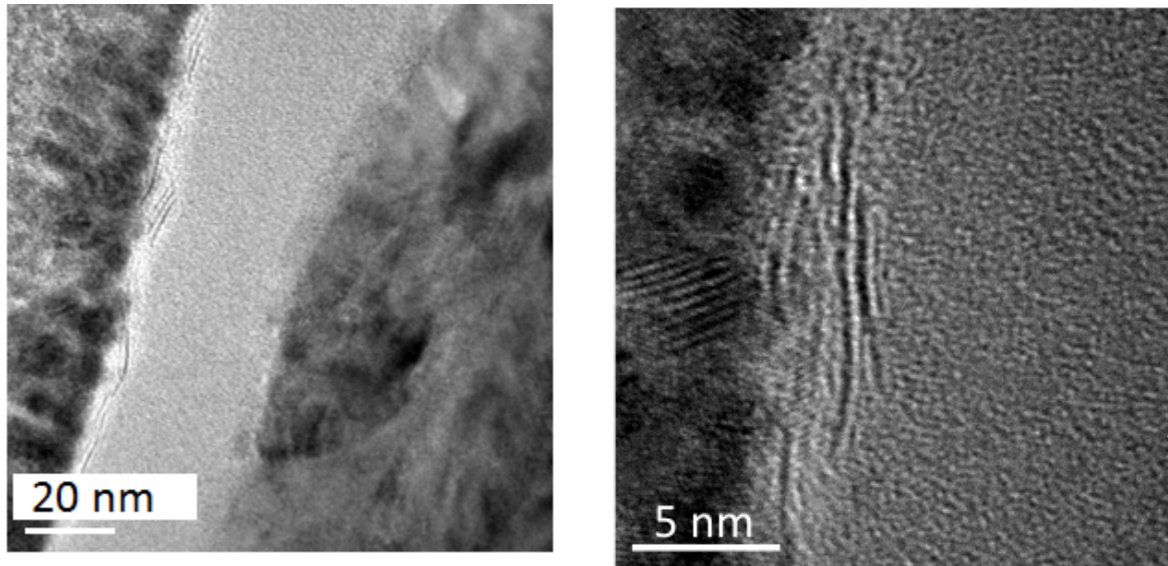


Figure III-50 : Images MET à haute résolution des feuillets dans le tribofilm (côté extrême surface sur l'image de droite) obtenue pour le contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant binaire à base de Mo tri-nucléaire.

Les analyses EDX réalisées sur l'ensemble du tribofilm dérivé du mélange binaire Mo tri-nucléaire+ZnDTP sont reportées dans le [Tableau III-31](#). On remarque également l'absence de carbone dans ce tribofilm ainsi qu'un taux d'oxygène encore plus élevé que pour le mélange binaire à base de Mo-organique. La présence de fer est également détectée en grande quantité dans l'ensemble du tribofilm, ainsi que le P qui est ici présent en quantité plus importante par rapport aux autres éléments comme le Zn et Mo. Dans ce cas de figure, le tribofilm semble constitué essentiellement d'un verre de phosphates/polyphosphates métalliques (Fe/Zn) avec, à son extrême-surface la présence d'empilements de feuillets MoS<sub>2</sub>.

Eléments	Tribofilm entier % atomique	Extrême surface % atomique	Interface % atomique	Milieu % atomique
<b>C</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>N</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
O	46,40	30,86	32,64	20,63
P	9,26	13,98	7,50	9,27
<b>S</b>	<b>8,21</b>	<b>14,63</b>	<b>10,92</b>	<b>15,46</b>
Cr	0,00	0,00	1,05	0,00
Fe	32,01	30,56	44,56	50,03
Zn	4,12	3,56	3,34	4,62
<b>Mo</b>	<b>0,00</b>	<b>6,41</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

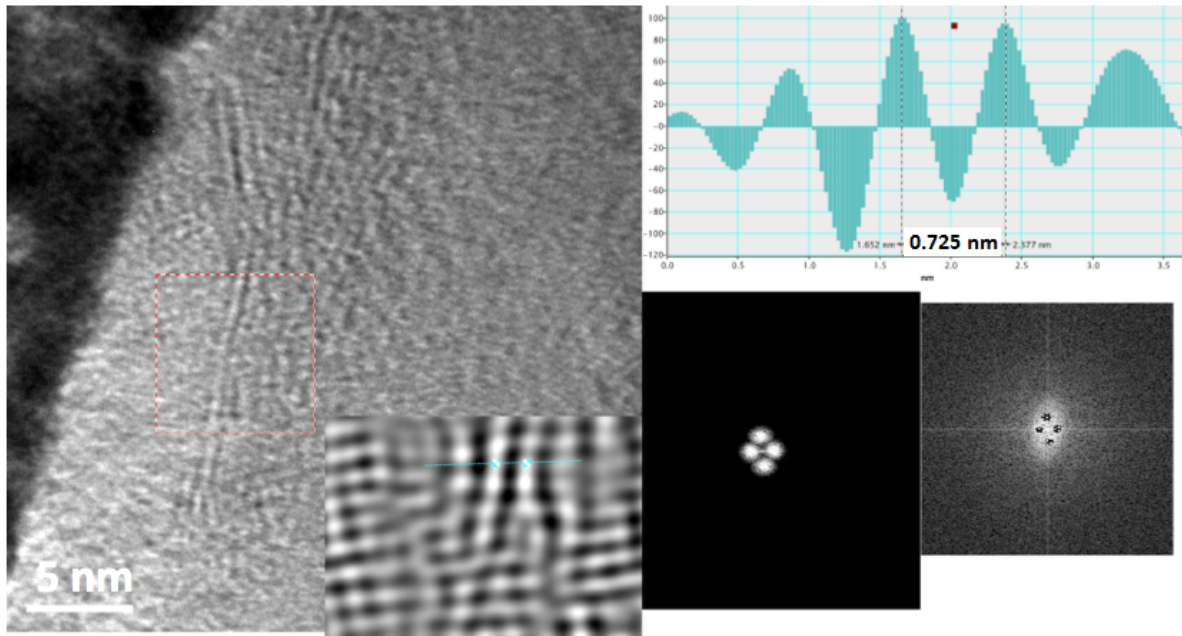
**Tableau III-31** : Concentration des espèces chimiques mesurées par EDX sur l'ensemble du tribofilm issu du mélange lubrifiant binaire à base de Mo tri-nucléaire pour le contact acier/acier.

### III-7.3. Evaluation de la distance inter-feuillets sur les images METHR

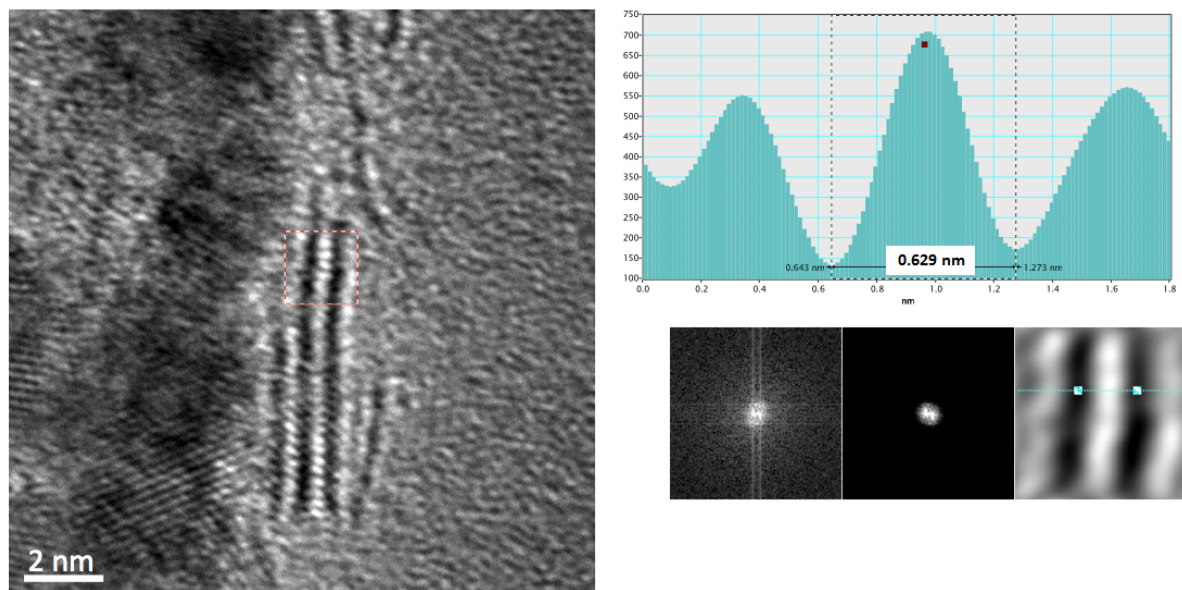
Bien que nous observions des feuillets sur les images de microscopie, rien ne nous assure qu'il s'agit de feuillets de MoS<sub>2</sub>. L'évaluation de la distance inter-feuillets est caractéristique de la structure des composés et permet donc de confirmer ou non la nature de ce dernier.

La distance inter-feuillets peut être évaluée en réalisant la transformation de Fourier par un code informatique de l'image. Ensuite, sur le spectre de puissance, nous plaçons un masque qui sélectionne une région de l'espace réciproque et, par transformation de Fourier inverse, nous reconstruisons l'objet correspondant aux seules fréquences spatiales sélectionnées (113). Les distances inter-feuillets observées dans les deux tribofilms sont alors comprises entre 0,629 et 0,725 nm (figures III-51 et III-52), ce qui, d'après les fiches JCPDS, est proche de la distance inter-feuillets du composé lamellaire MoS<sub>2</sub> qui vaut 0,615 nm. La différence observée au niveau des distances inter-feuillets peut s'expliquer par la présence de défauts dans les feuillets de MoS<sub>2</sub> formés sous l'action tribologique et également la pureté de ces composés triboformés. En effet, il est très probable que ces composés contiennent une

proportion variable d'atomes d'oxygène, ce qui n'empêcherait pas leur pouvoir lubrifiant (112). Des artefacts de mesure ne sont toutefois pas à exclure.



Figures III-51 : Evaluation de la distance inter feuillets dans le tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant binaire contenant le molybdène organique.

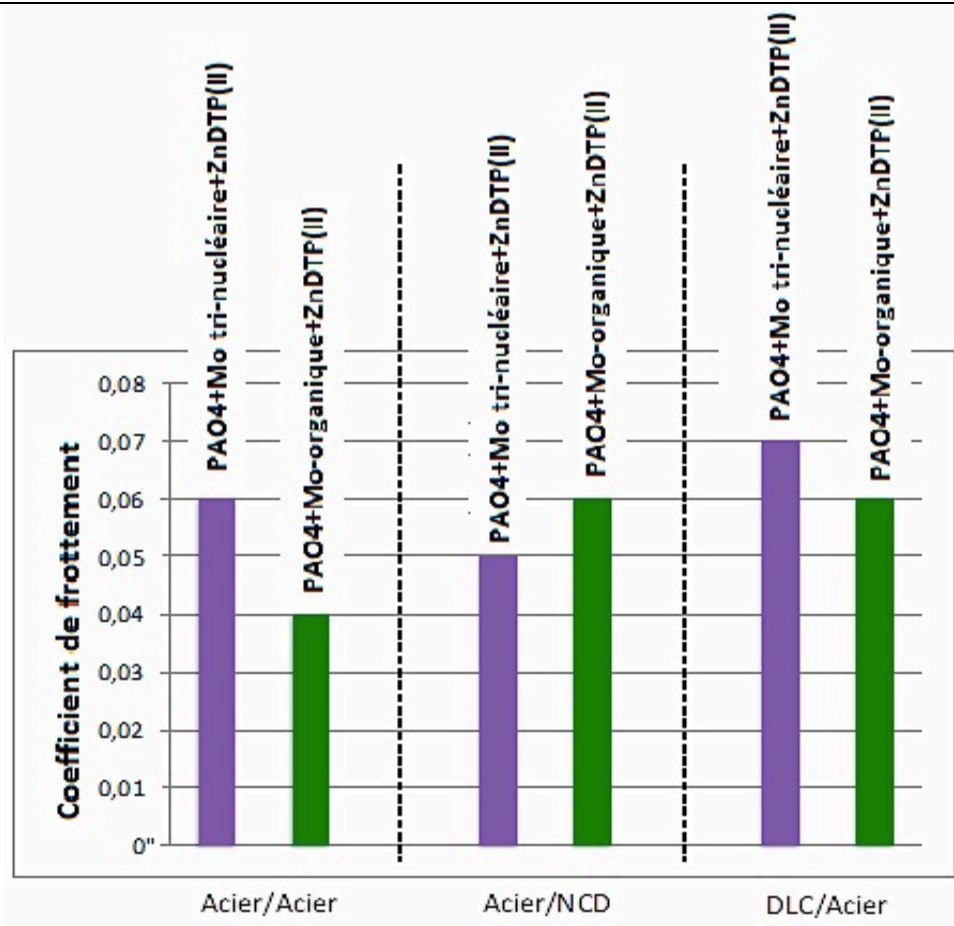


Figures III-52 : Evaluation de la distance inter feuillets dans le tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant binaire contenant le molybdène tri-nucléaire.

### III-8. Synthèse

Les principaux résultats de ce chapitre sont récapitulés dans les tableaux qui suivent.

<b>Chimie des additifs</b>		
<b>Mo tri-nucléaire</b>	<b>Mo-organique</b>	<b>ZnDTP(II)</b>
-Mo(IV) et Mo(VI) respectivement attribués au $(Mo_3S_{13})^{2-}$ et/ou au $MoO_2$ et $MoO_3$ -Sulfure, sulfate et soufre des cycles issus de la molécule de Mo tri-nucléaire	-Mo(VI) attribué au $MoO_3$	-Sulfure de Zn et Phosphate
<b>Mo tri-nucléaire + ZnDTP(II)</b>	<b>Mo-organique + ZnDTP(II)</b>	
<b>Chimie des mélanges binaires</b>		
-Mo(IV) attribué au $(Mo_3S_{13})^{2-}$ et/ou au $MoO_2$ -Sulfure de zinc -Phosphate	-Mo(VI) attribué au $MoO_3$ -Sulfure de zinc -Phosphate	
<b>Frottement</b>		



<b>Mo tri-nucléaire + ZnDTP(II)</b>	<b>Mo-organique + ZnDTP(II)</b>
<b>Tribofilms (XPS)</b>	
<b><i>acier/acier</i></b>	<b><i>acier/acier</i></b>
-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> -Faible présence de P et Zn	-Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> -Mo(V) -Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Peu de zinc -Orthophosphate, phosphate/polyphosphate
<b><i>acier/NCD</i></b>	<b><i>acier/NCD</i></b>
-Mo(IV) attribué au (Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> - et/ou MoO <sub>2</sub>	-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Les autres éléments chimiques sont présents en quantité peu significative
<b><i>DLC/acier</i></b>	<b><i>DLC/acier</i></b>
-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> -Présence significative de P et Zn	-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> et MoO <sub>2</sub> -Faible de quantité de P et Zn
<b>Tribofilm (TEM/EDX)</b>	
<b><i>acier/acier</i></b>	<b><i>acier/acier</i></b>
-Tribofilm amorphe -Epaisseur 70 nm -Feuillets de MoS <sub>2</sub> d'une longueur de 2 à 10 nm préférentiellement répartis à la surface du tribofilm, alignés dans la direction de glissement -Absence de carbone -Couche d'oxyde à l'interface avec le substrat -Présence importante de fer et d'oxygène	-Tribofilm amorphe -Epaisseur 30 nm -Feuillets de MoS <sub>2</sub> d'une longueur de 2 à 10 nm répartis de façon homogène dans la matrice -Absence de carbone -Faible quantité de P -Présence importante d'oxygène -Zn, S et Mo préférentiellement en surface

### III-9. Conclusion

Les nouveaux composés au molybdène de type organique et tri-nucléaire utilisés en mélanges lubrifiant binaires avec le ZnDTP, montrent des propriétés tribologiques supérieures au MoDTC. Cette efficacité est vérifiée à la fois pour les contacts acier/acier et les contacts acier/revêtement carboné.

L'étude XPS de la composition de l'extrême surface des matériaux soumis au frottement en présence de lubrifiants binaires à base de molybdène organique et tri-nucléaire met en évidence la formation du MoS<sub>2</sub> sous cisaillement dans les contacts acier/acier et DLC/acier. La surface NCD ne semble pas avoir d'affinités avec ce type de lubrifiant, ceci peut s'expliquer par le caractère particulièrement inerte de ce type de surface. Cependant, la bille en acier de ce contact antisymétrique présente, au niveau de la trace de frottement, une coloration pouvant suggérer la formation d'un tribofilm. Ceci demande à être confirmé par des analyses XPS sur la cette pièce antagoniste en acier.

Les tribofilms obtenus avec les deux mélanges dans les contacts acier/acier observés montrent la présence de feuillets de MoS<sub>2</sub> répartis de façon homogène dans le tribofilm issus du molybdène organique et préférentiellement placés à l'extrême surface du tribofilm lorsque ce dernier est issu de molybdène tri-nucléaire. Ces feuillets de MoS<sub>2</sub> sont répartis dans une matrice amorphe pour les deux types de tribofilms. Cette matrice amorphe ne contient pas de carbone. Elle essentiellement composée de molybdène, de soufre, de zinc et d'oxygène. Ce qui nous laisse supposer que celle-ci est constituée en majeure partie de MoS<sub>2</sub>, ZnS et oxydes métalliques.

Le coefficient de frottement obtenu avec le molybdène tri-nucléaire présente une valeur supérieure de 30% à ce qui est observé avec le binaire contenant le Mo-organique en contact acier/acier. Les images interférométriques et la présence très importante de fer dans ce dernier tribofilm nous montre que sa formation peut être moins immédiate que celle du tribofilm issus du molybdène organique. Une hypothèse peut être que le caractère thermodynamiquement instable du Mo-organique dû à la présence d'un cycle octogonal amène à une décomposition rapide de ce dernier, permettant une formation rapide de MoS<sub>2</sub> sous cisaillement.







# Chapitre IV

---

*Effets synergiques et antagonistes  
d'une triamine grasse sur les  
compositions lubrifiantes à base de  
nouveaux additifs au molybdène*

<b>IV-1. INTRODUCTION</b>	<b>129</b>
<b>IV-2. CARACTERISATION XPS DES MELANGES LIQUIDES TERNAIRES</b>	<b>130</b>
<b>IV-2.1. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-TRI-NUCLEAIRE EN MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE</b>	<b>131</b>
<b>IV-2.2. ETUDE XPS DU COMPOSE MO-ORGANIQUE EN MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE</b>	<b>131</b>
<b>IV-3. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT</b>	<b>135</b>
<b>IV-3.1. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU TERNAIRE : MOLYBDENE ORGANIQUE+ZNDTP (II)+TRIAMINE</b>	<b>135</b>
<b>IV-3.2. COURBES DE FROTTEMENT EN PRESENCE DU TERNAIRE : MOLYBDENE TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP (II)+TRIAMINE</b>	<b>136</b>
<b>IV-3.3. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT : COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES MELANGES LUBRIFIANTS A BASE DE MOLYBDENE</b>	<b>137</b>
<b>IV-4. OBSERVATION DES TRACES DE FROTTEMENT OBTENUES AVEC LES NOUVEAUX MELANGES LUBRIFIANTS TERNAIRES A BASE DE MO</b>	<b>138</b>
<b>IV-4.1. OBSERVATION EN MICROSCOPIE OPTIQUE</b>	<b>138</b>
<b>IV-4.2. OBSERVATION PAR INTERFEROMETRIE</b>	<b>141</b>
<b>IV-5. CARACTERISATION XPS DES TRIBOFILMS</b>	<b>144</b>
<b>IV-5.1. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP</b>	<b>144</b>
<b>IV-5.2. ETUDE XPS DU TRIBOFILM DERIVE DU BINAIRE MO-TRI-NUCLEAIRE+ZNDTP</b>	<b>146</b>
<b>IV-5.3. STRUCTURE DES VERRES DE PHOSPHATE</b>	<b>153</b>
<b>IV-6. ANALYSES TOF-SIMS COMPARATIVES DU TRIBOFILM OBTENU EN CONTACT ACIER/ACIER EN PRESENCE DES MELANGES BINAIRE/TERNAIRE CONTENANT LE MO-ORGANIQUE</b>	<b>154</b>
<b>IV-7. OBSERVATION MET DES TRIBOFILMS ET ANALYSES EDX DES TRIBOFILMS DERIVES DU TERNAIRE MO-ORGANIQUE+ZNDTP+TRIAMINE</b>	<b>162</b>
<b>IV-8. SYNTHESE</b>	<b>166</b>
<b>IV-9. CONCLUSION</b>	<b>168</b>

### IV-1. Introduction

Le chapitre précédent a mis en évidence l'efficacité des compositions lubrifiantes à base de nouveaux composés au molybdène. Le mélange lubrifiant contenant le molybdène organique s'est révélé particulièrement efficace pour réduire le frottement et l'usure dans les contacts acier contre acier. Et, bien que des performances très prometteuses ont pu être observées lors de l'utilisation de cette formulation, certains aspects nécessitent une amélioration. Le coefficient de frottement bien que bas observé en contact acier/acier, avait tendance à se déstabiliser et à osciller autour d'une valeur moyenne et finissait par augmenter fortement après 5000 cycles de frottement. De plus, nous avons rencontré quelques problèmes de solubilité des additifs dans ce cas, notamment lorsque l'huile de base utilisée était de type synthétique.

Pour optimiser ce mélange afin que ce dernier puisse permettre d'abaisser le frottement de façon stable et durable, nous proposons dans ce chapitre un additif supplémentaire à inclure dans la formulation.

La triamine grasse semble répondre aux différents problèmes rencontrés avec le mélange lubrifiant binaire contenant le molybdène organique. L'efficacité de ce nouveau mélange ternaire ainsi constitué de Mo-organique+ZnDTP(II)+triamine a été évaluée et confirmée sur des essais de frottement de plus de 20 000 cycles. L'ajout de triamine à hauteur de 0,5% massique dans la formulation du mélange binaire à base de Mo-organique permet de s'abstraire des problèmes de solubilité rencontrés précédemment, il permet également de réduire le coefficient de frottement de façon importante et durable pour les contacts acier/acier. Nous verrons par la suite que cette grande efficacité s'avère valable uniquement pour les contacts acier/acier.

En revanche et toujours dans le cas des contacts acier/acier, l'ajout de cette même triamine grasse au mélange lubrifiant obtenu avec le molybdène tri-nucléaire détériore fortement les propriétés du mélange binaire initial.

## IV-2. Caractérisation XPS des mélanges liquides ternaires

La formule chimique de la triamine grasse ainsi que les détails relatifs à sa composition ont été présentés dans le Chapitre II. Le spectre XPS général de cet additif est visible [figure IV-53](#). Bien que la formule théorique ne contienne pas d'oxygène, le pourcentage atomique de celui-ci est de l'ordre de 2% sur l'extrême surface analysée. Globalement, la contamination par l'oxygène est un phénomène qui semble inéluctable lorsqu'il s'agit d'échantillons liquides. De ce fait, et conformément à ce qui a été dit dans le chapitre précédent, les analyses de surfaces réalisées sur les liquides n'ont pas pour objectif d'être quantitatives mais permettent de connaître les états chimiques des principaux éléments présents.

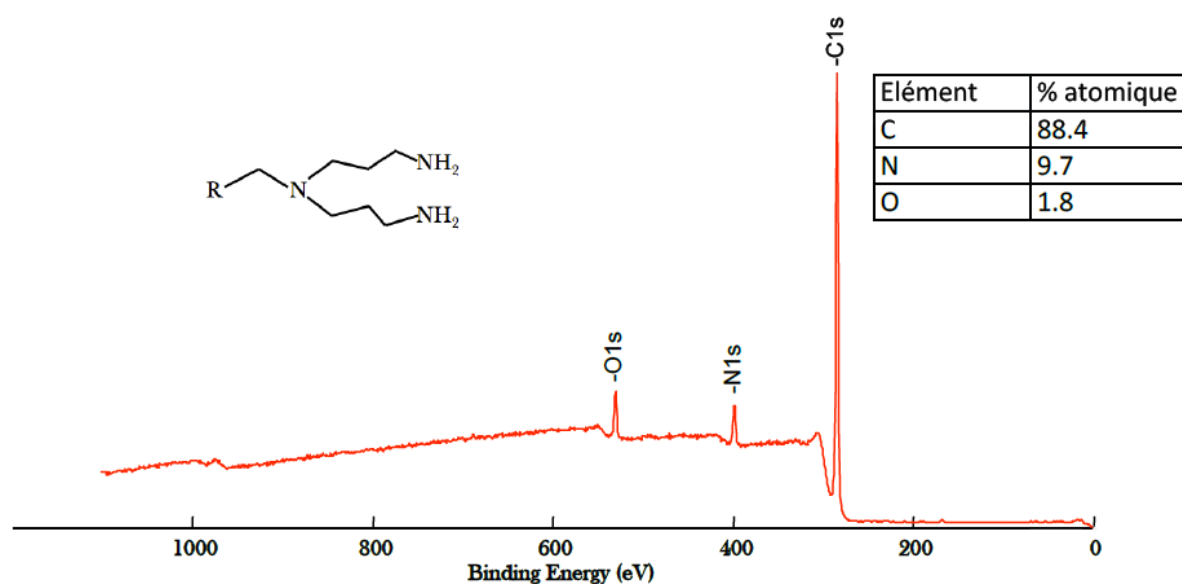


Figure IV-53 : Spectre général XPS associé à la triamine grasse.

### IV-2.1. Etude XPS du composé Mo-tri-nucléaire en mélanges binaire et ternaire

Dans le cas du mélange contenant le Mo-tri-nucléaire, le mélange binaire ne présentait qu'une seule composante de molybdène à l'état IV, à priori semblable à celle observée dans le molybdène tri-nucléaire seule et attribué au  $(\text{Mo}_3\text{S}_{13})^{2-}$  et/ou  $\text{MoO}_2$ . Ce spectre présentait cependant une très faible intensité. Cette faible intensité a été attribuée au fait que, lors de la congélation de l'échantillon du mélange liquide avant analyse, il y avait une disposition préférentielle des additifs due à une migration de ceux-ci. Ainsi, le ZnDTP(II) avait tendance à se positionner sur le dessus de l'échantillon et était donc plus visible lors des analyses XPS. Ici, les deux composantes du molybdène initialement présentes dans le Mo-tri-nucléaire seul apparaissent très clairement (figure IV-54). La triamine semble empêcher ou atténuer cet effet de disposition préférentielle du ZnDTP(II) durant le processus de congélation. Cette hypothèse est appuyée par l'observation du spectre de soufre (figure IV-55) : le mélange binaire à base de molybdène tri-nucléaire présente uniquement du sulfure à la surface de l'échantillon liquide analysé, ce qui correspond au soufre présent dans le ZnDTP(II). Le molybdène tri-nucléaire seul contient, quant à lui, trois composantes du soufre. Ces trois signatures du soufre sont retrouvées sur l'échantillon du mélange liquide ternaire. A ce fait s'ajoute l'absence de zinc à la surface de l'échantillon du mélange ternaire liquide (figure IV-56). Ce qui laisse à penser que, en présence de triamine grasse, c'est le molybdène tri-nucléaire qui tend à se placer sur le dessus de l'échantillon liquide.

### IV-2.2. Etude XPS du composé Mo-organique en mélange binaire et ternaire

Dans le cas du mélange contenant le Mo-organique, l'ajout de la triamine grasse ainsi que l'apport d'énergie (chauffage à 60°C et agitation) suffit à faire apparaître une nouvelle composante du molybdène. Cette dernière correspond au molybdène à l'état d'oxydation IV à 229,6 eV pouvant être attribué au  $\text{MoO}_2$ . L'ajout de la triamine au mélange binaire induit donc un changement d'état chimique. Le soufre présent dans le mélange ternaire est à l'état sulfure, il n'y a pas de changement de l'état chimique du soufre consécutivement à l'ajout de la triamine. Il n'y a pas non plus de changement de l'état chimique du zinc (figure IV-56).

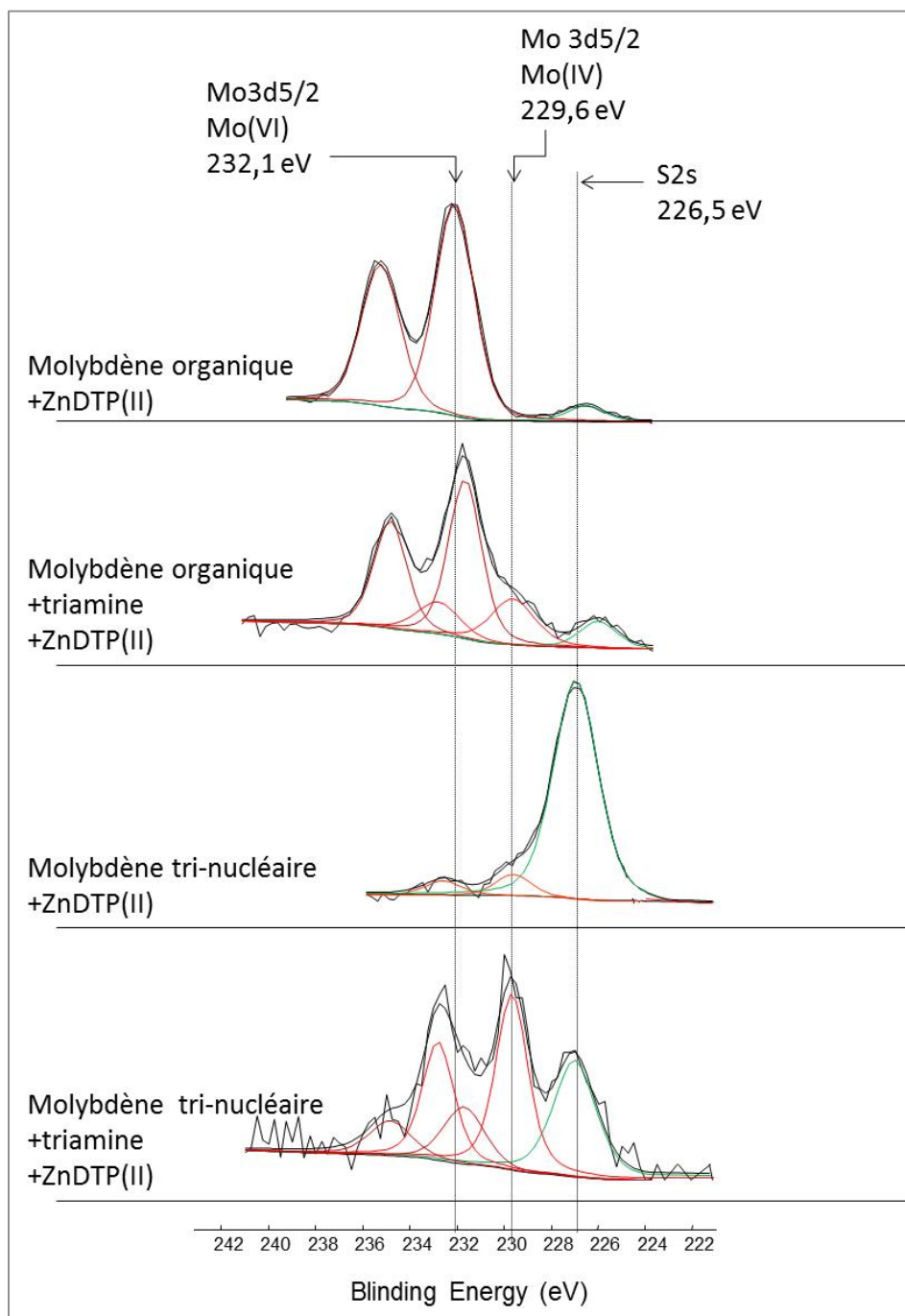


Figure IV-54 : Spectres Mo3d et S2s associés aux mélanges binaires et ternaires contenant les MF à base de Mo-organique et Mo tri-nucléaire.

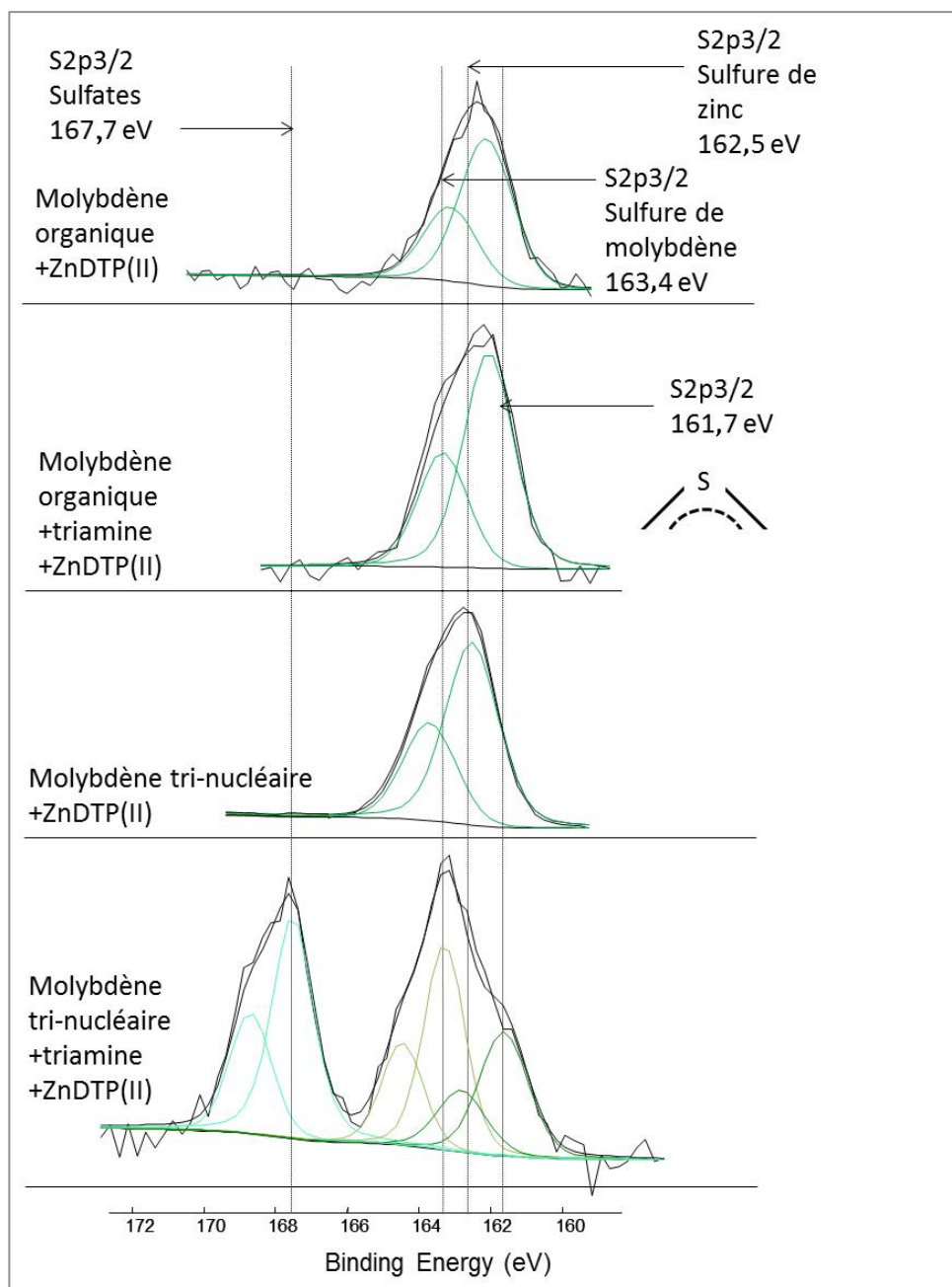


Figure IV-55 : Spectres XPS S<sub>2p</sub> associés aux mélanges binaires et ternaires contenant les MF à base de Mo-organique et Mo tri-nucléaire.

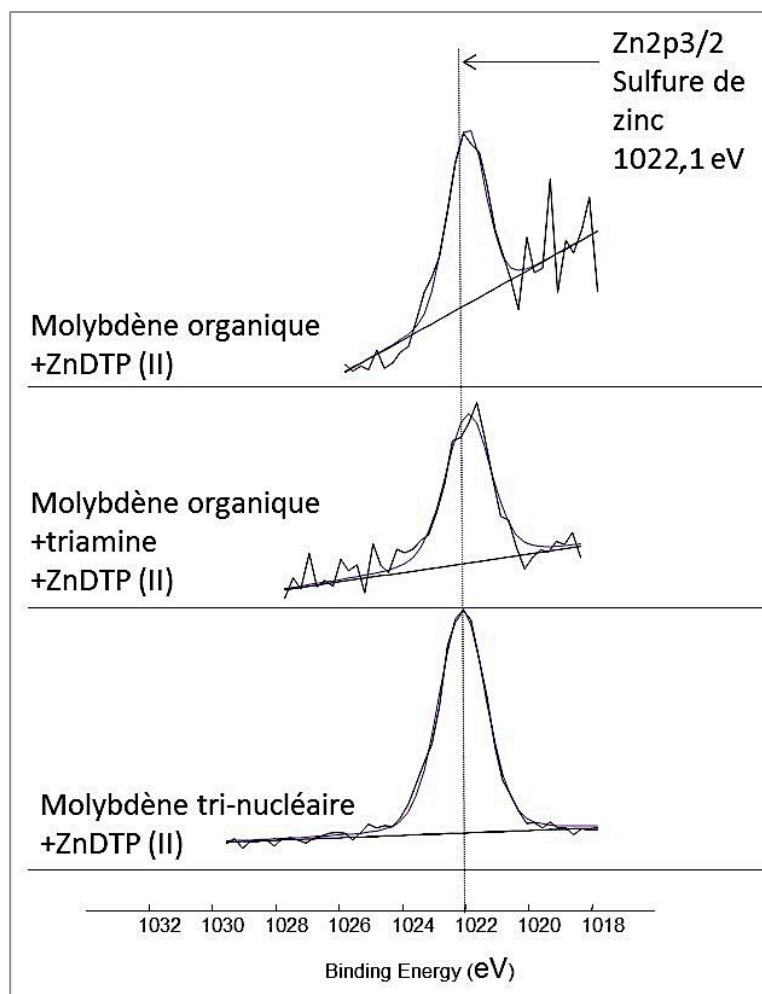


Figure IV-56 : Spectres XPS Zn2p associés aux mélanges binaires et ternaires contenant les MF à base de Mo-organique et Mo tri-nucléaire.

Pic	LMH (eV)	Energie de liaisons (eV)		Liaisons
		Mo-organique +ZnDTP(II) +Triamine	Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II) +Triamine	
Mo3d	1.9±0.3	229.7	229.6	Mo(IV)
	1.8 ±0.2	231.7	231.7	Mo(VI)
S2s	1.6		161.7	
	1.5	162		Sulfure
	1.5		163.4	Sulfure de Mo
	1.6		167.7	Sulfate
P2p	1.5	133		P-O
Zn2p	1.7	1021.8		Zn-S, Zn-O

Tableau IV-32 : Energies de liaisons relatives aux analyses XPS effectuées sur les mélanges ternaires.

### IV-3. Comportement en frottement

Les essais de frottement relatifs aux courbes présentées ci-dessous ont été répétés à trois reprises sans différence notable du coefficient de frottement (l'écart entre les coefficients de frottement obtenus est ainsi inférieur à 0,01).

Les courbes de frottement associées aux essais réalisés en présence des mélanges lubrifiants ternaires sont comparées aux courbes associées aux essais lubrifiés par les formulations binaires.

#### IV-3.1. Courbes de frottement en présence du ternaire : molybdène organique+ZnDTP (II)+triamine

Si on observe l'ensemble des courbes de frottement obtenues à l'issus des essais avec le mélange ternaire contenant le molybdène organique [figure IV-57](#), nous pouvons remarquer que le coefficient de frottement obtenu en contact acier/acier est extrêmement bas. En effet celui-ci avoisine une valeur de 0.02. Il est à noter que ce résultat en frottement est très reproductible. De plus, ce coefficient de frottement reste stable lorsque les essais sont réalisés sur plus de 20 000 cycles.

En ce qui concerne les courbes obtenues pour les contacts acier/revêtement carbonés, on constate que l'ajout de triamine grasse ne contribue pas à abaisser le frottement pour les contacts acier/NCD, la courbe de frottement semble alors bruitée et le coefficient de frottement instable. De même, dans le cas du contact DLC/acier, le frottement augmente suite à l'ajout de triamine pour un essai de 5000 cycles. Cependant, si l'essai est prolongé à 15 000 cycles, la tendance est inversée, le coefficient de frottement se stabilise à une valeur de 0,05 contre 0,06 pour le mélange binaire.

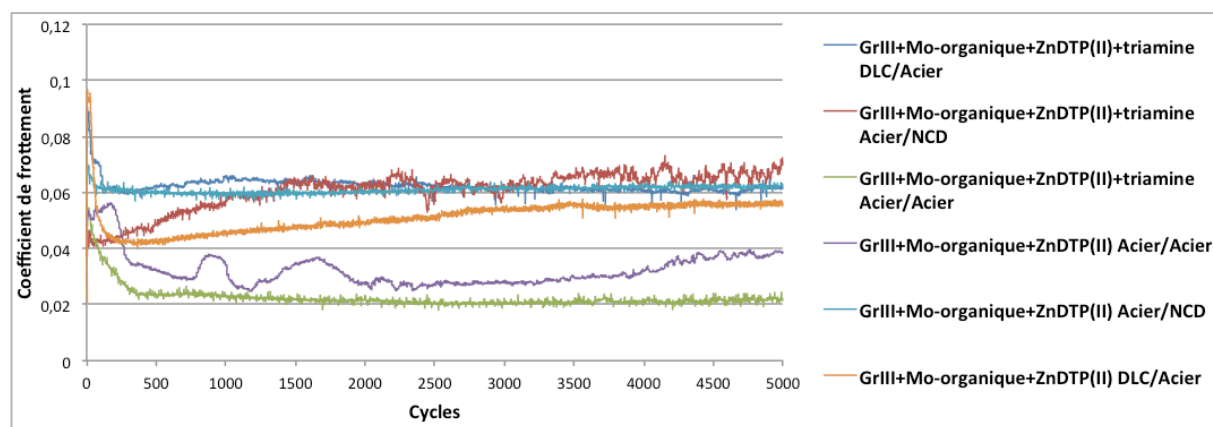


Figure IV-57 : Courbes de frottement en présence des mélanges lubrifiants binaires et ternaires composés de molybdène organique, ZnDTP (II) et triamine pour les trois types de contacts étudiés.

### IV-3.2. Courbes de frottement en présence du ternaire : molybdène tri-nucléaire+ZnDTP (II)+triamine

Concernant le mélange ternaire formulé avec le molybdène tri-nucléaire, la triamine grasse nuit clairement aux propriétés de frottement dans le cas du contact acier/acier (figure IV-58). Ainsi, l'ajout de triamine grasse fait augmenter le coefficient de frottement de plus de 30%, l'amenant à une valeur relativement élevée (0,09 environ) par rapport à ce qu'il est coutumier d'obtenir avec les additifs à base de molybdène.

Dans le cas du contact acier/NCD, l'ajout de triamine semble également favoriser la hausse du coefficient de frottement (environ +20%). Enfin, le contact DLC/acier est celui pour lequel la triamine semble avoir un effet positif sur la réduction du coefficient de frottement, cela se traduit par une baisse de 30% de la valeur atteinte par le coefficient de frottement en présence du mélange binaire.

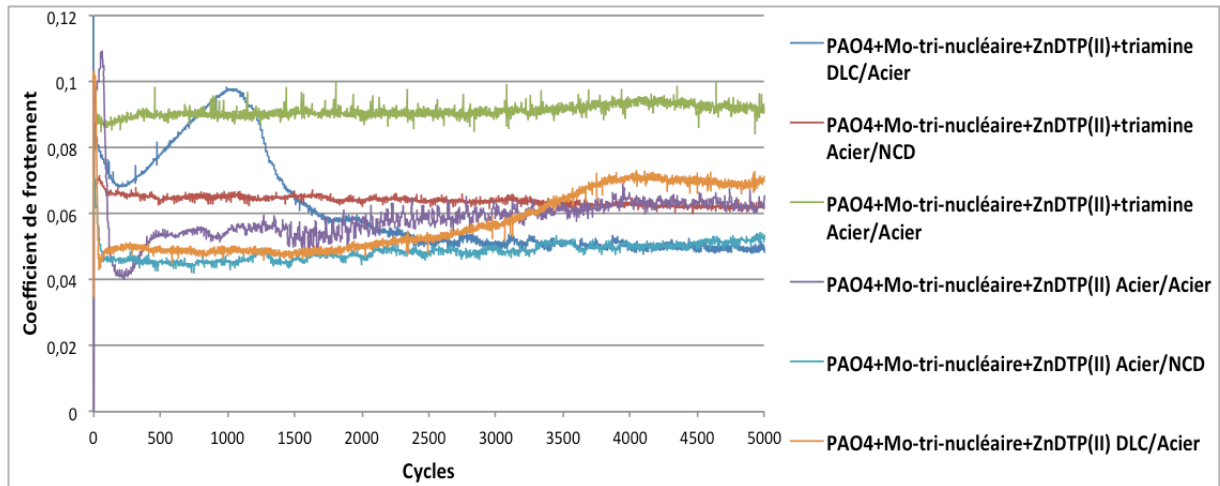


Figure IV-58 : Courbes de frottement en présence des mélanges lubrifiants binaires et ternaires composés de molybdène tri-nucléaire, ZnDTP (II) et triamine pour les trois types de contacts étudiés.

### IV-3.3. Comportement en frottement : comparaison de l'efficacité des mélanges lubrifiants à base de molybdène

Si on compare l'ensemble des compositions lubrifiantes testées à celles contenant du MoDTC, on remarque que, en ce qui concerne le contact acier/acier, les compositions qui contiennent du molybdène organique donnent les meilleurs résultats en termes de réduction de frottement (figure IV-59). Malheureusement, il en est autrement pour les contacts acier/revêtements carbonés.

Pour les contacts DLC/acier, nous pouvons conclure que, du point de vue du coefficient de frottement, l'utilisation des huiles de base seules reste encore la meilleure solution.

Pour les contacts acier/NCD, une importante baisse de frottement résulte de l'ajout des additifs dans l'huile de base. Cependant, les écarts entre les coefficients de frottement obtenus en présence des différents additifs au molybdène restent relativement faibles en comparaison aux écarts observés pour les deux autres types de contacts.

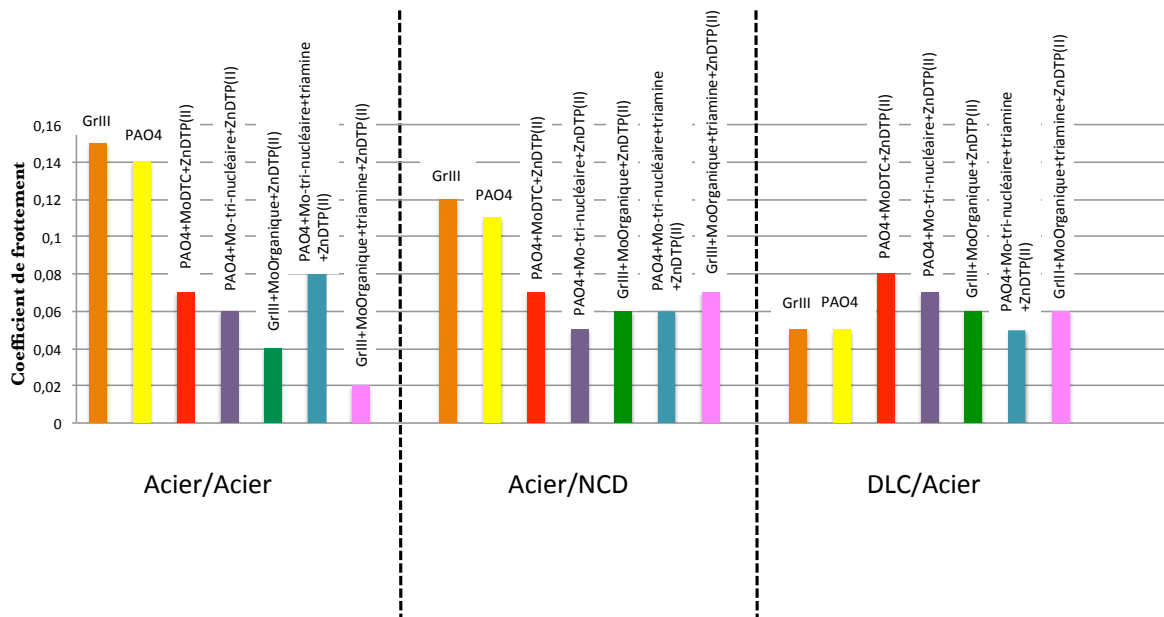


Figure IV-59 : Comparaison des coefficients de frottement stabilisés obtenus en présence de lubrifiants binaires et ternaires contenant des additifs au molybdène pour les trois types de contacts étudiés.

## IV-4. Observation des traces de frottement obtenues avec les nouveaux mélanges lubrifiants ternaires à base de Mo

### IV-4.1. Observation en microscopie optique

#### ➤ Contact acier/acier

Les images optiques des tribofilms formés en contact acier/acier avec les deux mélanges lubrifiants ternaires sont représentées figure IV-60. Nous pouvons voir que, pour le tribofilm obtenu avec le mélange ternaire contenant le molybdène organique, le tribofilm semble homogène. A contrario, le tribofilm formé avec le mélange ternaire contenant le molybdène tri-nucléaire, forme des îlots. A remarquer cependant que là où la pression de contact est la plus élevée (centre de la trace) les îlots se font plus rares, ceci peut être attribué au fait qu'un tel tribofilm est peu résistant aux pressions élevées.

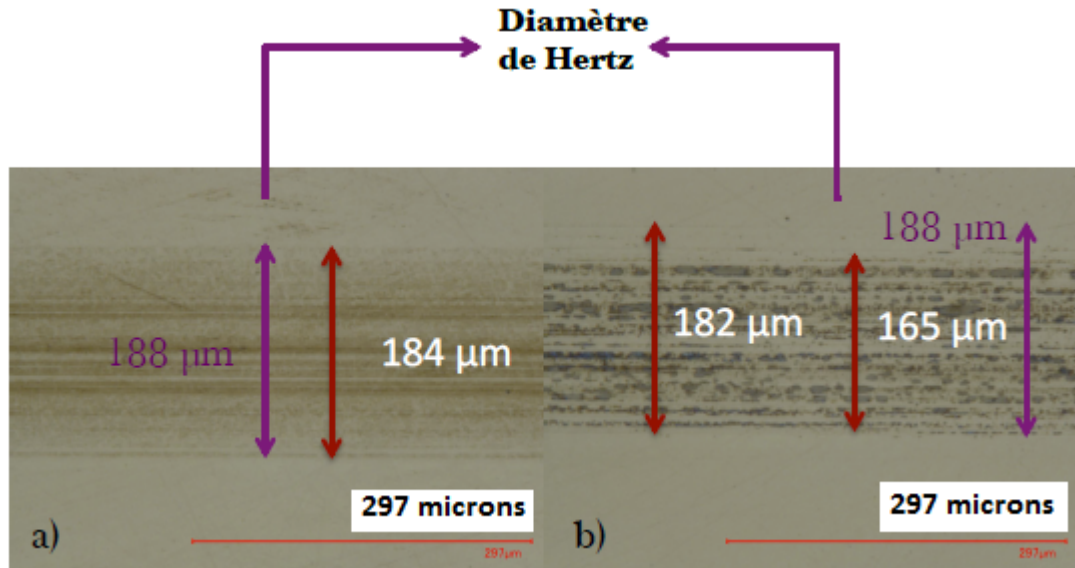


Figure IV-60 : Image optique des tribofilms obtenus en contact acier/acier en présence de deux mélanges ternaires à base de molybdène :  
 a) molybdène organique + ZnDTP(II)+triamine  
 b) molybdène tri-nucléaire + ZnDTP(II)+triamine

➤ **Contact acier/revêtements carbonés**

Les surfaces NCD présentent des traces très peu visibles après lavage à l'heptane. Les emplacements des traces de frottement sont marqués avant analyse car la couleur très sombre des surfaces NCD ne permet pas de les repérer de façon certaine. Aucune usure n'est donc observable sur les surfaces NCD. Nous nous intéressons ici aux diamètres des traces observées sur les billes antagonistes en acier. Le [tableau IV-33](#) présente les diamètres des traces de frottement observées sur les billes en acier obtenues en contact acier/NCD et acier/acier en présence des deux mélanges ternaires. Nous pouvons remarquer que le diamètre de la trace de frottement obtenue sur la bille issue du contact acier/acier en présence du mélange ternaire à base de Mo-tri-nucléaire, est plus important que celui obtenu avec l'ensemble des mélanges binaires et ternaires pour ce type de contact (245 µm). En revanche, dans le cas du contact acier/NCD lubrifié par ce même mélange, la tendance semble s'inverser ; c'est en présence du mélange ternaire à base de Mo-organique que le diamètre de la trace de frottement sur la bille est le plus grand (240 µm).

Lubrifiants	Diamètre d'usure vs diamètre de Hertz ( $\mu\text{m}$ )	
	Bille acier contact acier/acier	Bille acier contact acier/NCD
Mo-organique +ZnDTP(II)+triamine	216/188	240/212
Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II)+triamine	245/188	205/212

**Tableau IV-33** : Diamètres d'usure des billes dans les contact acier/acier et acier/NCD lubrifiés par les binaires Mo-Organique+ZnDTP(II)+ triamine et Mo tri-nucléaire+ZnDTP(II)+triamine.

Les traces de frottement observées sur les plans en M2, à l'issue du contact DLC/acier, sont présentées [figure IV-61](#). D'une part, nous remarquons que, lors de l'utilisation du lubrifiant ternaire contenant le Mo-organique, le diamètre d'usure sur la bille DLC est 4 fois plus grand que le diamètre de Hertz. Cette dernière est telle que la couche de revêtement de DLC semble avoir cédé. Un calcul de la hauteur de la calotte sphérique ([Annexe 3](#)) nous montre que celle-ci est de 3,4 microns environ, soit plus importante que l'épaisseur de la couche DLC qui est de 2 microns. Ceci explique qu'après plusieurs milliers de cycles de frottement, le coefficient de frottement pour ce type de contact diminue. En effet, en l'absence de revêtement DLC, le contact est assimilable à un contact acier/acier pour lequel le mélange ternaire à base de Mo-organique donne de très bons résultats en frottement.

La tribofilme observé sur le plan M2 lubrifié par le mélange ternaire contenant le Mo-tri-nucléaire présente des îlots semblables à ceux observés en contact acier/acier. Le diamètre d'usure de la bille est presque deux fois plus important lorsque la triamine est présente dans le mélange lubrifiant.

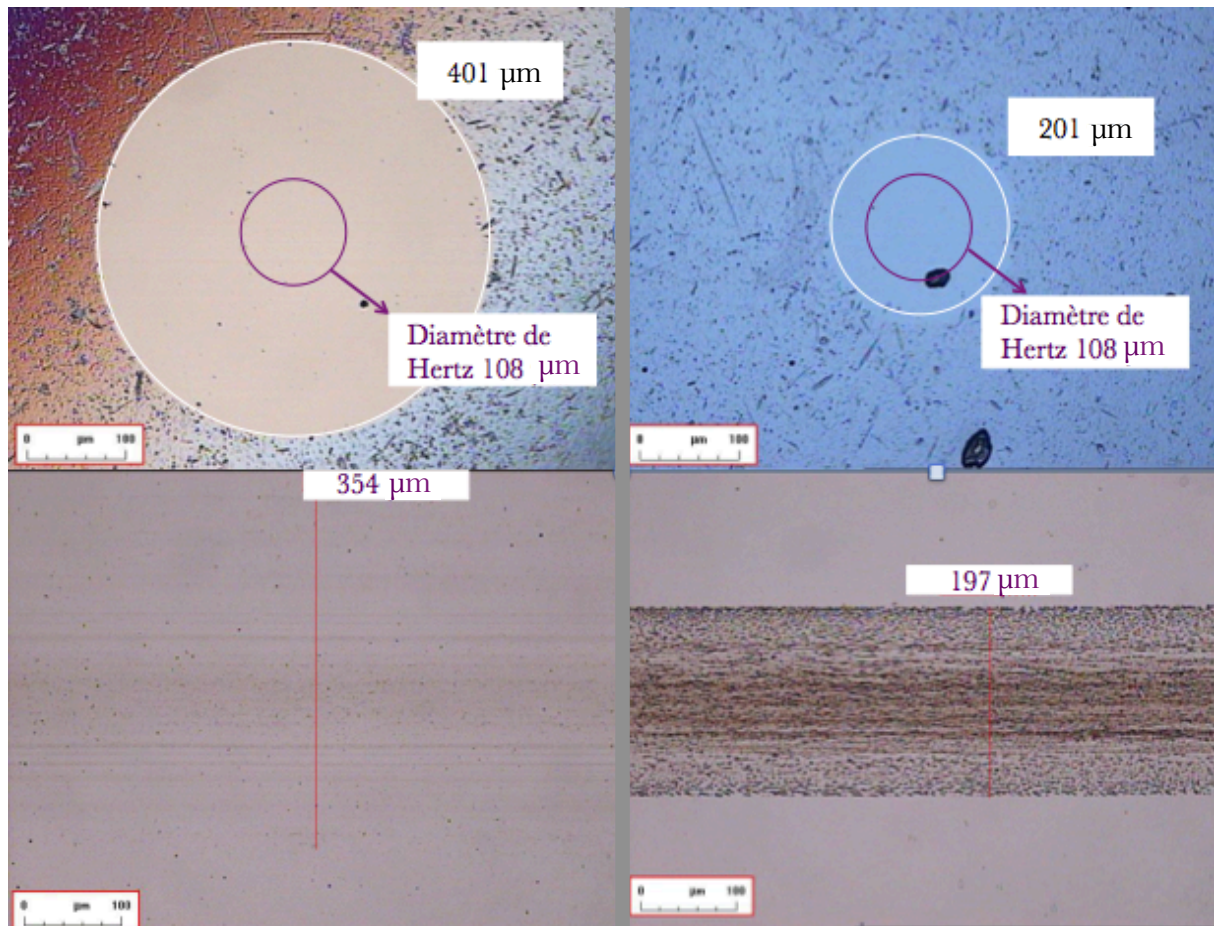


Figure IV-61 : Image optique des tribofilms obtenus en présence des mélanges ternaires :

- a) bille revêtue DLC du contact DLC/acier en présence de Mo-organique +ZnDTP(II)+triamine
- b) plan acier du contact DLC/acier en présence de Mo-organique +ZnDTP(II)+triamine
- c) bille revêtue DLC du contact DLC/acier en présence de Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II)+triamine
- d) plan acier du contact DLC/acier en présence de Mo tri-nucléaire +ZnDTP(II)+triamine.

#### IV-4.2. Observation par interférométrie

Les images relatives à la topographie des surfaces issues du contact acier/acier et obtenues par interférométrie optique sont représentées figure IV-62. Nous pouvons ainsi voir que la surface ayant frotté en présence de lubrifiant à base de molybdène organique ne présente aucune usure en amont de la formation du tribofilm, mais seulement un léger

## Chapitre IV

polissage de la surface initiale. Nous pouvons supposer que, bien que très fin, le tribofilm permet de protéger les surfaces de l'usure dans nos conditions d'essais.

Dans le cas du tribofilm formé avec le mélange ternaire contenant le molybdène tri-nucléaire, les îlots optiquement observés ont une épaisseur de plusieurs microns. On peut également remarquer la présence d'usure en amont de la formation du tribofilm.

L'ensemble de ces informations est cohérent avec la différence d'efficacité en terme de réduction de frottement observée pour les contacts acier/acier.

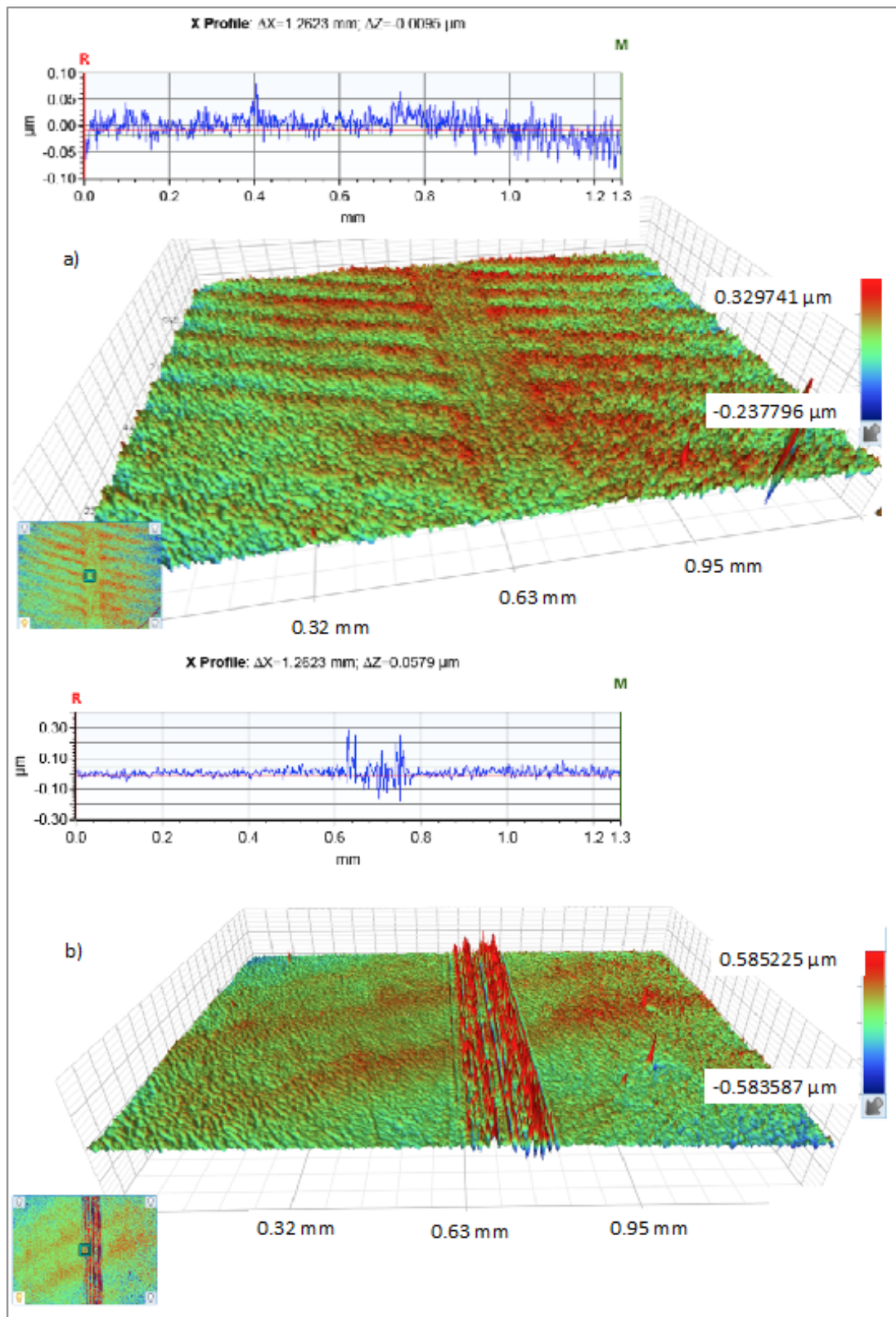


Figure IV-62 : Images interférométriques des tribofilms obtenus en contact acier/acier en présence des deux mélanges ternaires à base de molybdène :  
 a) molybdène organique +ZnDTP(II)+triamine  
 b) molybdène tri-nucléaire + ZnDTP(II)+triamine

## IV-5. Caractérisation XPS des tribofilms

### IV-5.1. Etude XPS du tribofilm dérivé du ternaire Mo-organique+ZnDTP+Triamine

#### ➤ **Contact acier/acier**

L'analyse du tribofilm obtenu en contact acier/acier (figure IV-63) montre un ratio Mo(IV)/Mo(VI) proche de 2. Au vu de la grande efficacité en termes de frottement de ce mélange ternaire pour ce type de contact et du fait que ce Mo(IV) se trouve uniquement dans la trace de frottement, nous pouvons supposer que la majeure partie de ce Mo(IV) est du MoS<sub>2</sub>. Cette part importante de MoS<sub>2</sub> pourrait expliquer en partie le coefficient de frottement extrêmement bas attribué aux essais de frottement en contact acier/acier.

#### ➤ **Contact acier/NCD**

L'analyse de la trace de frottement obtenue en contact acier/NCD révèle la présence de Mo à l'état d'oxydation (IV) à 229,6 eV ainsi que celle du molybdène oxydé à l'état (VI) à 232 eV. Le ratio Mo(VI)/Mo(IV) est proche de 1,8. Nous avons pu voir au chapitre précédent qu'en l'absence de triamine, il n'y avait pas de Mo(IV) dans la trace de frottement sur la surface NCD. De plus, que ce soit dans ou hors de la trace de frottement, il n'y avait qu'une seule contribution du molybdène, celle-ci correspondait à la présence du molybdène oxydé de type MoO<sub>3</sub>. La triamine semble donc jouer un rôle favorable dans la formation du Mo(IV) pour ce type de contact. Ce Mo(IV) se trouve uniquement dans la trace de frottement, ce qui nous laisse supposer qu'il s'agit de MoS<sub>2</sub>.

#### ➤ **Contact DLC/ acier M2**

Le tribofilm obtenu en contact DLC/acier en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique contient d'une part, du molybdène à l'état d'oxydation IV à 229,6 eV, correspondant vraisemblablement au MoS<sub>2</sub> et d'autre part du molybdène à l'état

d'oxydation VI à 232,4 eV qui correspond à un molybdène oxydé de type  $\text{MoO}_3$  (figure IV-63). En dehors de la trace de frottement, on observe la présence d'oxyde de molybdène à 232,4 eV mais également une faible contribution à 228,3 eV qui peut être associée à un molybdène métal contenu initialement dans le plan en acier M2 (114) utilisé pour les essais DLC/acier. Il n'y a d'ailleurs pas d'adsorption du soufre en dehors de la trace de frottement.

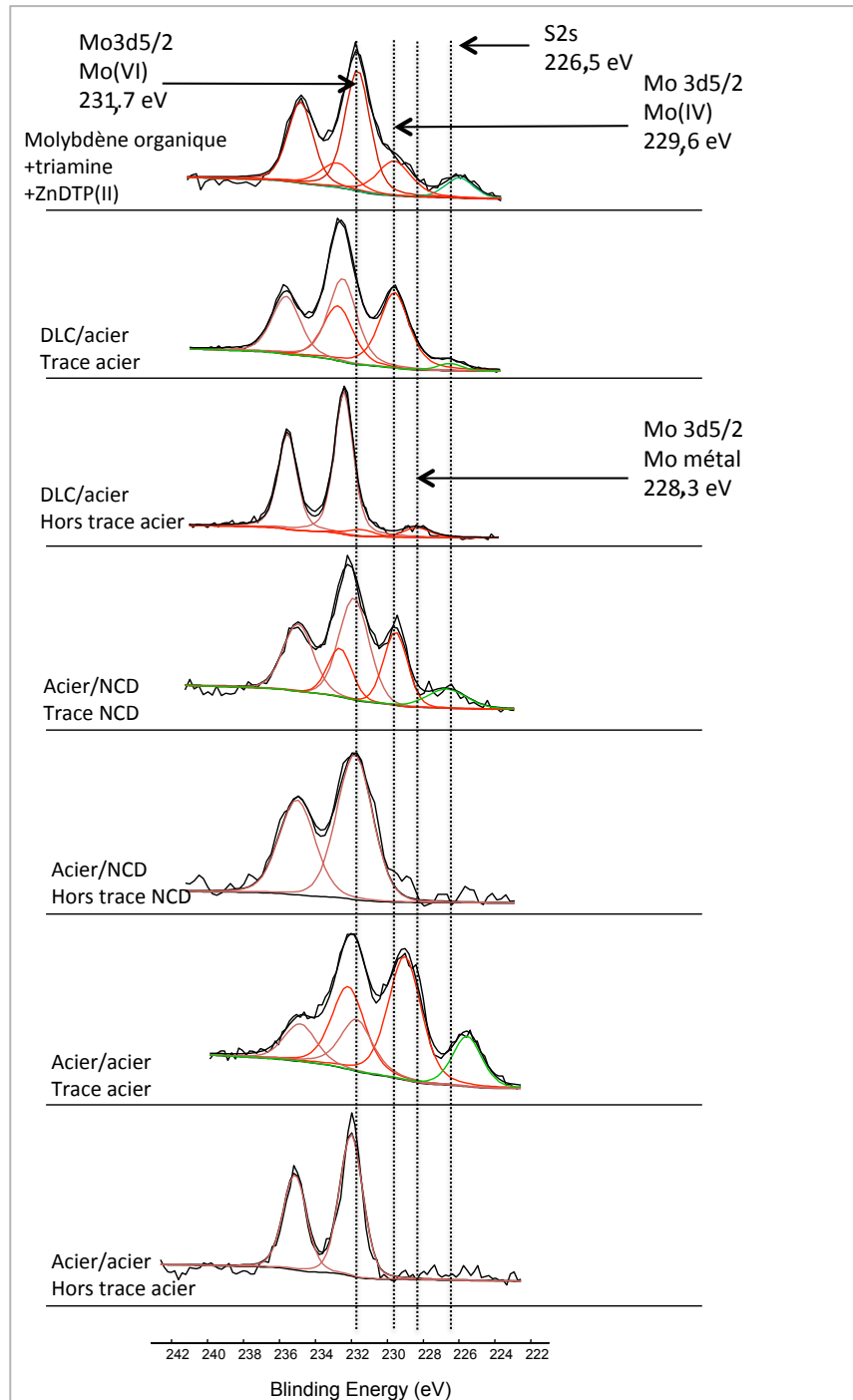


Figure IV-63 : Niveaux de cœur 3d du molybdène et 2s du soufre enregistrés dans et hors traces d'usure obtenues avec le mélange lubrifiant ternaire contenant le Mo-organique.

## IV-5.2. Etude XPS du tribofilme dérivé du ternaire Mo-tri-nucléaire+ZnDTP+Triamine

### ➤ Contact acier/acier

Le tribofilme obtenu en contact acier/acier montre (figure IV-64), d'une part, la présence d'un molybdène à l'état d'oxydation VI à 232 eV attribué au  $\text{MoO}_3$  et d'autre part celle d'un autre type de molybdène à environ 228 eV. Au vu des résultats en frottement peu satisfaisants, et d'une énergie de liaison relativement faible par rapport à celle du  $\text{MoS}_2$  standard, ce type de molybdène ne semble pas correspondre au  $\text{MoS}_2$ . En dehors de la trace de frottement, seul l'oxyde de molybdène a été adsorbé. Contrairement aux deux autres types de surfaces analysées, il n'y a pas d'adsorption du molybdène à l'état d'oxydation IV initialement présent dans le molybdène tri-nucléaire.

### ➤ Contact acier/NCD

L'analyse de la trace de frottement obtenue en contact NCD/acier, montre également la présence de deux états chimiques du molybdène. Un molybdène à l'état d'oxydation (IV) dont l'énergie de liaison correspond au  $\text{MoS}_2$ , ainsi qu'un état de molybdène oxydé à l'état (VI) attribué au  $\text{MoO}_3$ . On ne trouve cependant pas de molybdène adsorbé en dehors de la trace de frottement.

### ➤ Contact DLC/acier

Le tribofilme obtenu en contact DLC/acier en présence de mélange lubrifiant ternaire à base de molybdène tri-nucléaire, montre la présence d'un ratio de Mo(IV)/Mo(VI) proche de 2. Parmi les formulations à base de molybdène testées dans les contacts DLC/acier, cette dernière donne lieu au coefficient de frottement le plus bas, environ 0,05 (figure IV-58). Dans des proportions moindres, on trouve également du Mo(IV) en dehors de la trace de frottement. Si l'on suppose que le  $\text{MoS}_2$  n'est formé que sous cisaillement, il est probable que ce Mo(IV) en dehors de la trace soit attribué au  $\text{MoO}_2$  ou bien au molybdène à l'état IV initialement issu du molybdène tri-nucléaire de type  $(\text{Mo}_3\text{S}_{13})^{2-}$ .

De même, une partie du Mo(IV) observée dans la trace du frottement peut être sous la forme  $\text{MoO}_2$ .

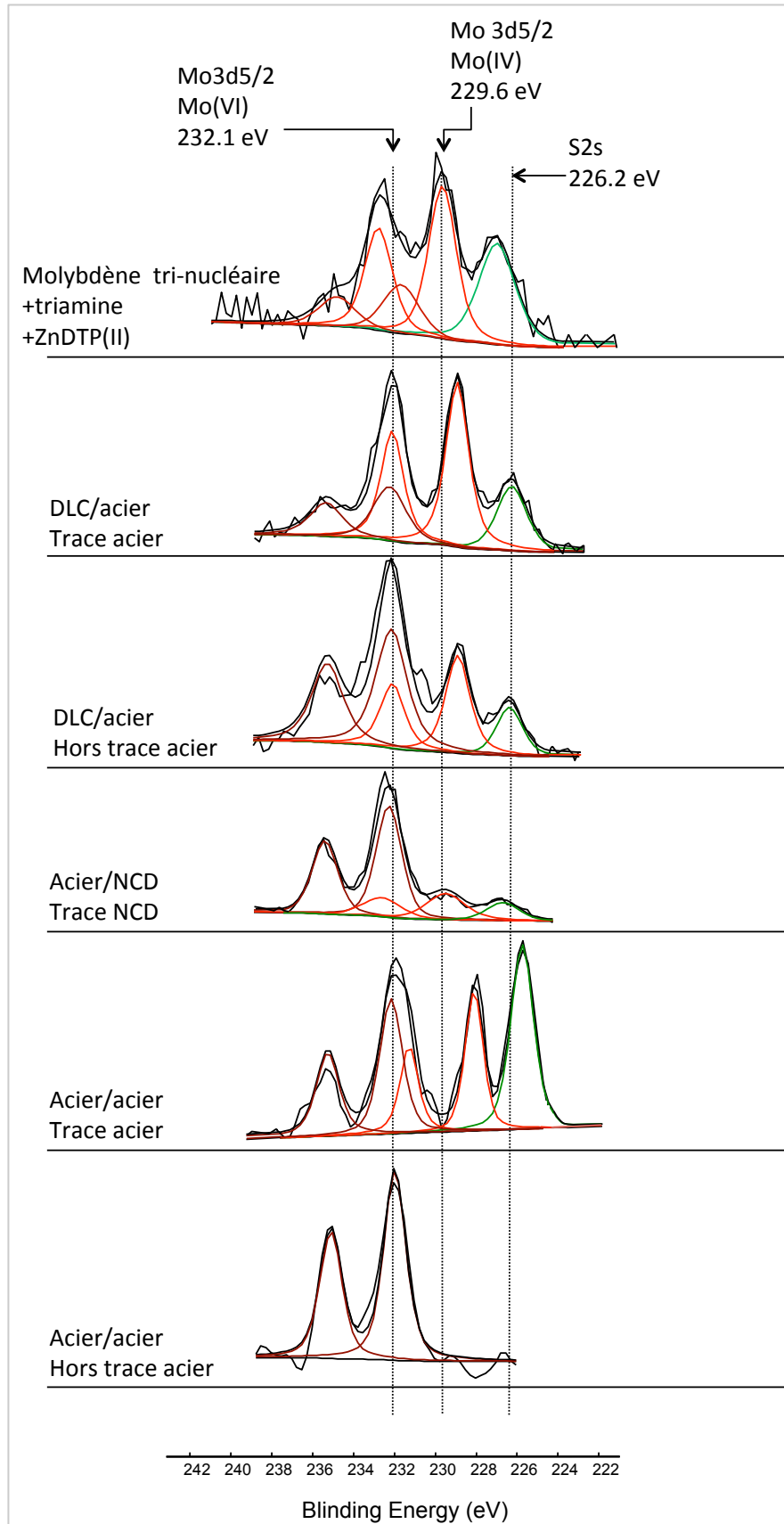


Figure IV-64 : Niveaux de cœur 3d du molybdène et 2s du soufre enregistrés dans et hors traces d'usure obtenues avec le mélange lubrifiant ternaire contenant le Mo tri-nucléaire.

### IV-5.3. Comparaison des études XPS menées sur les tribofilms dérivés des deux mélanges ternaires

Les tableaux IV-35 et IV-36 présentent les quantifications des liaisons sur les tribofilms des 3 types de contacts étudiés. Le tableau IV-35 est relatif aux tribofilms formés en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique et le tableau IV-36 aux tribofilms formés en présence du mélange ternaire contenant le molybdène tri-nucléaire.

Les figures IV-65 et IV-66 permettent de comparer les quantités relatives des liaisons chimiques pour chaque type de contact et pour les deux mélanges lubrifiants ternaires étudiés ici.

Pic	Energie de liaison (eV)	LMH (eV)	Concentration atomique (%) à la surface des tribofilms ( $\pm 10\%$ )			Liaison
			DLC/acier	acier/NCD	acier/acier	
P2p	133,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	2,4		4,4	P-O
S2p	161,8 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,2	3,9	0,4	7,6	sulfures
	167	1,8		< 0,1		sulfates
Mo3d	229,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	3,8	0,2	3,2	Mo(IV)
	230,1	2				Mo(V)
	232,2 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,3	3,9	0,4	1,4	Mo(VI)
C1s	284,8	1,7 $\pm$ 0,2	49,7	94,1	34	C-C, C-H
	285,4 $\pm$ 0,2	1,9	6,3		8,5	C-O, C-S, C-N
	287,9 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 0,1	3,6			C=O, carbamates
O1s	530,3 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	14,1	0,8	24,8	oxydes métalliques
	531,6 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,2	5,2	1,1	6	P=O, P-O-, hydroxydes
	532,9 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	1	1	1	P-O-P, nitrates
	534			0,2		
Fe2p	707,1 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2	0,1		< 0,1	Fe métal, Fe-S
	710,1 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	0,5		< 0,1	oxydes
	712,7 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	0,4		< 0,1	hydroxydes
Zn2p	1021,8 $\pm$ 0,4	2 $\pm$ 0,2	2,3	< 0,1	6,3	Zn-O, Zn-S
N1s	399,3 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,3		1,5		N-O
	400,6	2,9 $\pm$ 0,3	2,8		2,4	C-N

Tableau IV-35 : Position des pics élémentaires obtenus par analyse XPS de la surface des tribofilms issus du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique. Concentration des espèces à la surface des tribofilms.

## Chapitre IV

Ainsi, on peut voir que dans le cas du tribofilm formé en contact acier/acier et en présence du mélange lubrifiant contenant du Mo-organique, la quantité de Mo(IV) est importante, ainsi que la quantité de zinc et de phosphore. De plus, l'absence de fer montre l'existence d'une certaine épaisseur mais surtout d'un recouvrement homogène de la surface par le tribofilm.

Pour les tribofilms formés avec le mélange lubrifiant ternaire formulé avec le Mo tri-nucléaire en contact acier/acier, il est à remarquer que les surfaces des tribofilms ne contiennent que peu de molybdène, soit moins de 1 %. Ce tribofilm possède 2,5% de fer en surface, principalement sous la forme d'oxydes de fer.

Les contacts DLC/acier présentent un ratio Mo(IV)/Mo(VI) égal à 1 pour le mélange ternaire contenant le Mo-organique et égale à 2 pour le mélange contenant le Mo-tri-nucléaire. De plus, pour les deux mélanges, le pourcentage de Mo(IV) est compris entre 0,9 et 3,8%. Cependant, le Mo(IV) présent dans la trace obtenue avec le mélange ternaire contenant le molybdène tri-nucléaire, n'est pas constitué uniquement de MoS<sub>2</sub> car ce Mo(IV) est également retrouvé en dehors de la trace de frottement (Cf. IV-72.). De plus, le pourcentage de fer à la surface avoisine 1%. Les autres composés tels que le phosphore, le soufre et le zinc sont représentés à des taux moins élevés comparativement à ce qui est observé à la surface du tribofilm obtenu en contact acier/acier.

A noter également que les deux types de mélanges ternaires présentent une très faible réactivité vis à vis des surfaces NCD.

Pic	Energie de liaison (eV)	LMH (eV)	Concentration atomique (%) à la surface des tribofilms ( $\pm 10\%$ )			Liaison
			DLC/acier	acier/NCD	acier/acier	
P2p	133,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	10,1		8,3	P-O
S2p	161,8 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,2	5,8	0,4	6,2	sulfures
Mo3d	229,3 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,1	0,9	< 0,1	0,2	Mo(IV)
	230,1	2				Mo(V)
	232,2 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,3	0,4	0,2	0,3	Mo(VI)
C1s	284,8	1,7 $\pm$ 0,2	52,4	90,1	51,1	C-C, C-H
	285,9	1,8 $\pm$ 0,2	4,9		3,2	C-O, C-S, C-N
	287,9 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 0,1				C=O, carbamates
O1s	530,3 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	2,5	0,9	20,6	oxydes métalliques
	531,6 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,2	14,2	3,2	2,9	P=O, P-O-, hydroxydes
	532,9 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	3,4	2	0,5	P-O-P, nitrates Eau adsorbée
Fe2p	707,1 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2	0,5		< 0,1	Fe métal, Fe-S
	710,1 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	0,4		1,9	oxydes
	712,7 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3	0,1		0,5	hydroxydes
Zn2p	1021,8 $\pm$ 0,4	2 $\pm$ 0,2	1,8	0,3	1,1	Zn-O, Zn-S
N1s	399,3 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,3		2		N-O
	400,6	2,9 $\pm$ 0,3		0,5		C-N

**Tableau IV-36** : Position des pics élémentaires obtenus par analyse XPS de la surface des tribofilms issus du mélange lubrifiant ternaire contenant le Mo-tri-nucléaire. Concentration des espèces à la surface des tribofilms.

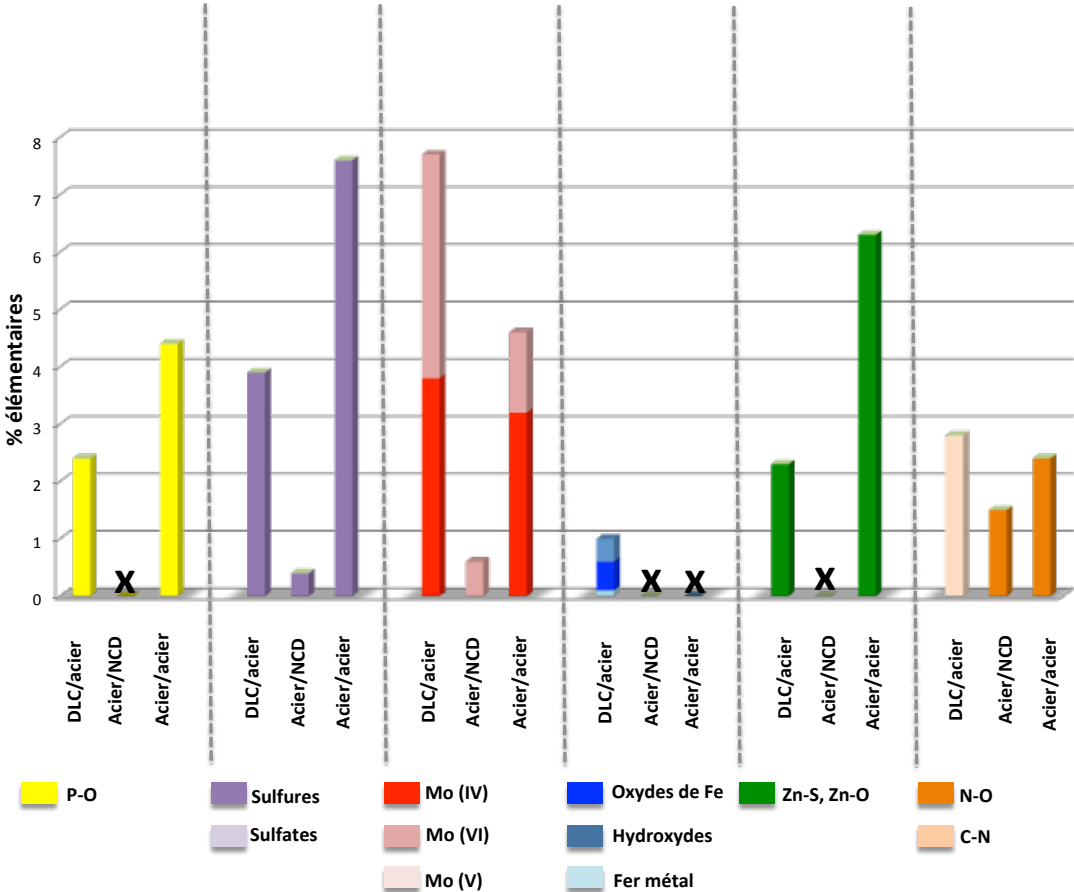


Figure IV-65 : Concentration des espèces à la surface des tribofilms issus du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique.

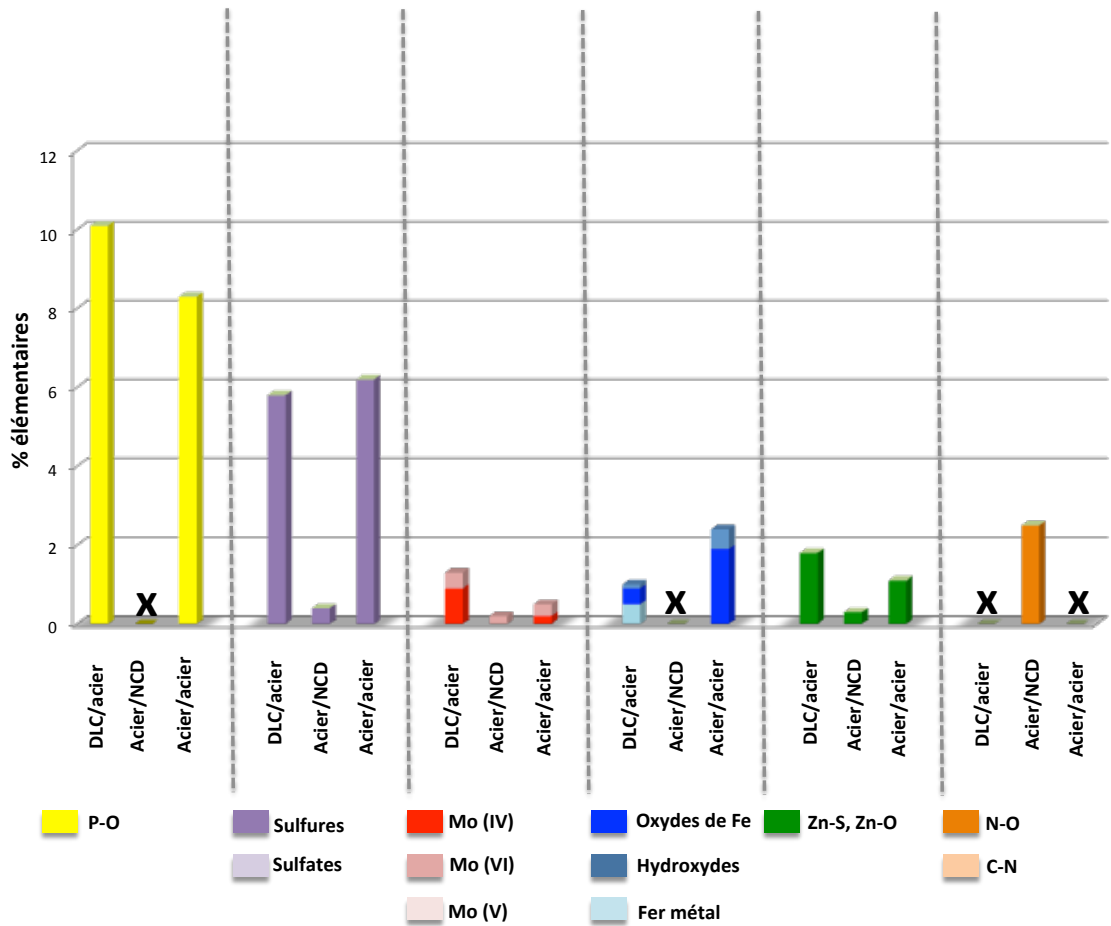


Figure IV-66 : Concentration des espèces à la surface des tribofilms issus du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène tri-nucléaire.

### IV-5.3. Structure des verres de phosphate

La longueur des chaînes de phosphates a été calculée selon la méthodologie décrite dans le chapitre III. Dans le **tableau IV-37**, nous pouvons voir que la valeur de  $n$  est supérieure à 2 pour l'ensemble des contacts et les deux types de formulations lubrifiantes étudiées. Cela nous laisse supposer que les phosphates des surfaces des tribofilms étudiés sont à chaînes longues, et ce en tenant compte du fait qu'il existe une incertitude de 30% sur le calcul de cette valeur et que nous sommes partis de l'hypothèse d'être en présence d'un phosphate idéal homogène.

Tribofilm	Contact	P-O-P/ P-O'	x	n
Molybdène tri-nucléaire + ZnDTP(II)	DLC/acier	0,24	0,63	2,8
	acier/NCD			
	acier/acier	0,17	0,66	2,1
Molybdène organique + ZnDTP (II)	DLC/acier	0,19	0,65	2,3
	acier/NCD			
	acier/acier	0,17	0,66	2,1

**Tableau IV-37** : Détermination de la longueur des chaînes de phosphates à partir de la décomposition du pic O1s.

En suivant le résonnement évoqué dans le Chapitre III, nous pouvons supposer que les tribofilms obtenus à partir de ces 2 mélanges ternaires sont constitués de phosphates métalliques à chaîne longues à la surface. Aucune différence significative de la nature des phosphates n'est détectée par rapport aux mélanges binaires étudiés Chapitre III.

## IV-6. Analyses ToF-SIMS comparatives du tribofilms obtenu en contact acier/acier en présence des mélanges binaire/ternaire contenant le Mo-organique

Les résultats des analyses ToF-SIMS des tribofilms issus du mélange binaire et du ternaire contenant le Mo-organique en contact acier/acier sont étudiés ci-dessous. Des analyses en dehors des traces de frottement ont également été réalisées, ainsi que des analyses des zones transitoires trace-hors trace.

Pour le mélange binaire, en mode positif, il y a des différences au niveau des intensités relatives des signatures élémentaires entre les analyses des traces et des hors traces : diminution significative pour  $\text{Fe}^+$  (recouvrement du substrat) et augmentation du  $\text{Zn}^+$  (figure IV-67).  $\text{Mo}^+$  montre peu de variation pour le binaire alors qu'il augmente pour le ternaire (non illustré), ce qui est une première indication d'un changement d'environnement chimique due à la présence de la triamine (voir suite).

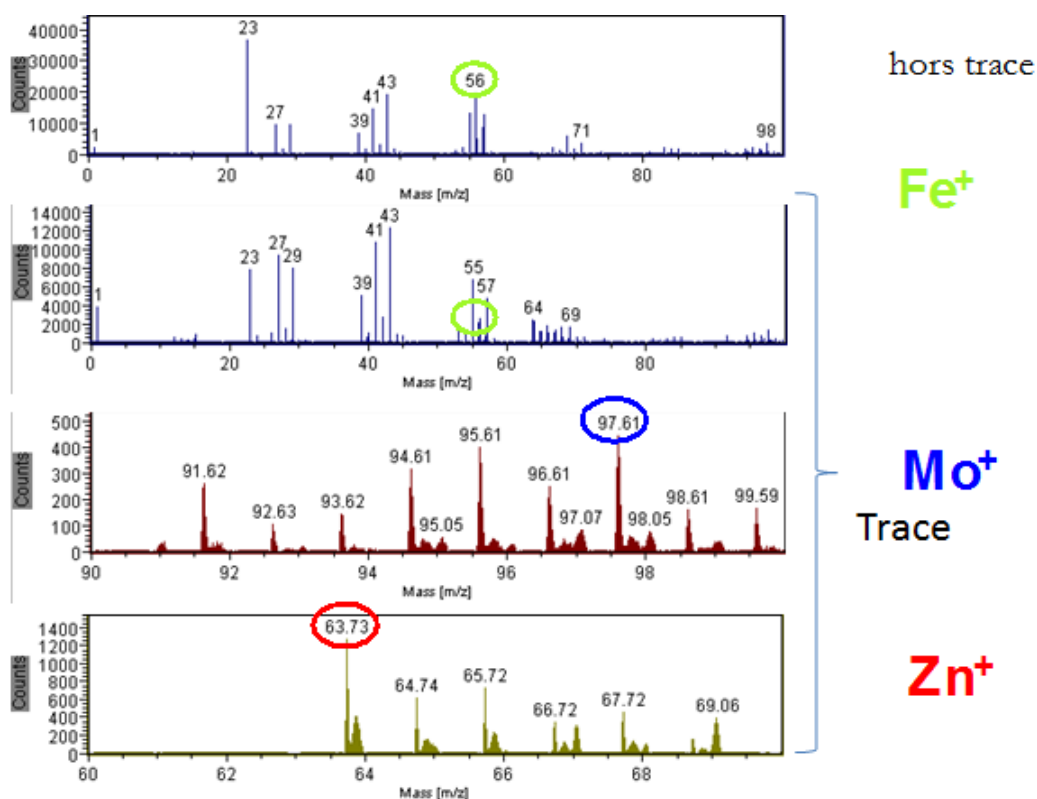


Figure IV-67 : Spectres ToF-SIMS en mode positif du hors trace ( $m/z = 0-100$ ) et sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange binaire à base de Mo-organique ( $m/z = 0-100$ ,  $90-100$  et  $60-70$ ).

## Chapitre IV

Sur base de l'étude de référence faite sur le Mo-organique et le MoS<sub>2</sub> (voir partie III-3), nous avons porté notre attention sur les groupes de pics (chaque fois liés à l'isotope majoritaire du Mo soit  $m/z = 98$ ) (figures IV-68,69). A première vue, les spectres obtenus 'hors trace' et 'trace' apparaissent assez proches que ce soit dans le cas binaire et dans le cas ternaire.

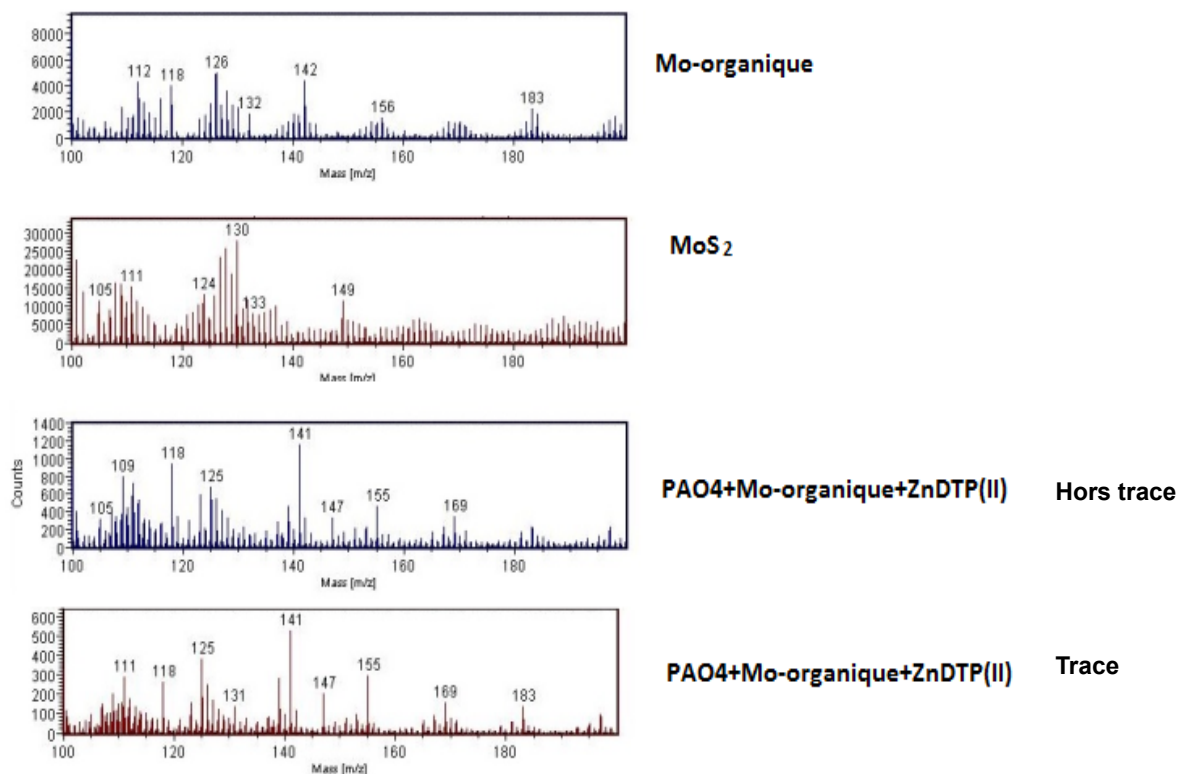


Figure IV-68 : Spectres ToF-SIMS en mode positif ( $m/z=100-200$ ) des échantillons de référence (Mo-organique et MoS<sub>2</sub> – voir III-3) et sur le tribofilm issu du contact acier/acier en présence du mélange binaire à base de Mo-organique.

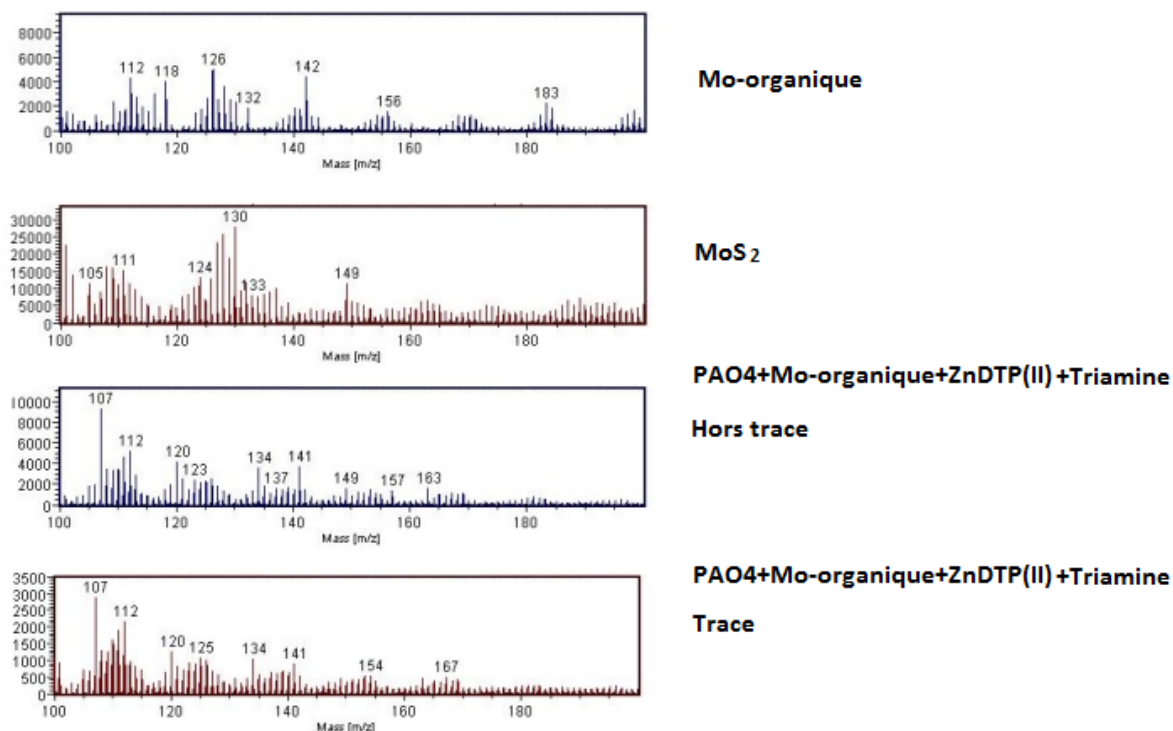


Figure IV-69 : Spectres ToF-SIMS en mode positif ( $m/z=100-200$ ) des échantillons de référence (Mo-organique et MoS<sub>2</sub> – voir III-3) et sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange ternaire à base de Mo-organique.

Les différences apparaissent plus notables en mode négatif. En effet, l'intensité relative plus significative pour S<sup>-</sup> et SH<sup>-</sup> (figures IV-70,71) ainsi que les groupes de pics (chaque fois liés à l'isotope majoritaire du Mo soit  $m/z = 98$ ) indiquent que l'on détecte plus de Mo directement lié au S (comme dans MoS<sub>2</sub>) sans toutefois être du MoS<sub>2</sub> pur figures IV-72,73. Cette conclusion est en particulier tirée de l'observation faite sur les critères définis en III-3 (pics à  $m/z=147$  et  $m/z= 162$  en mode négatif).

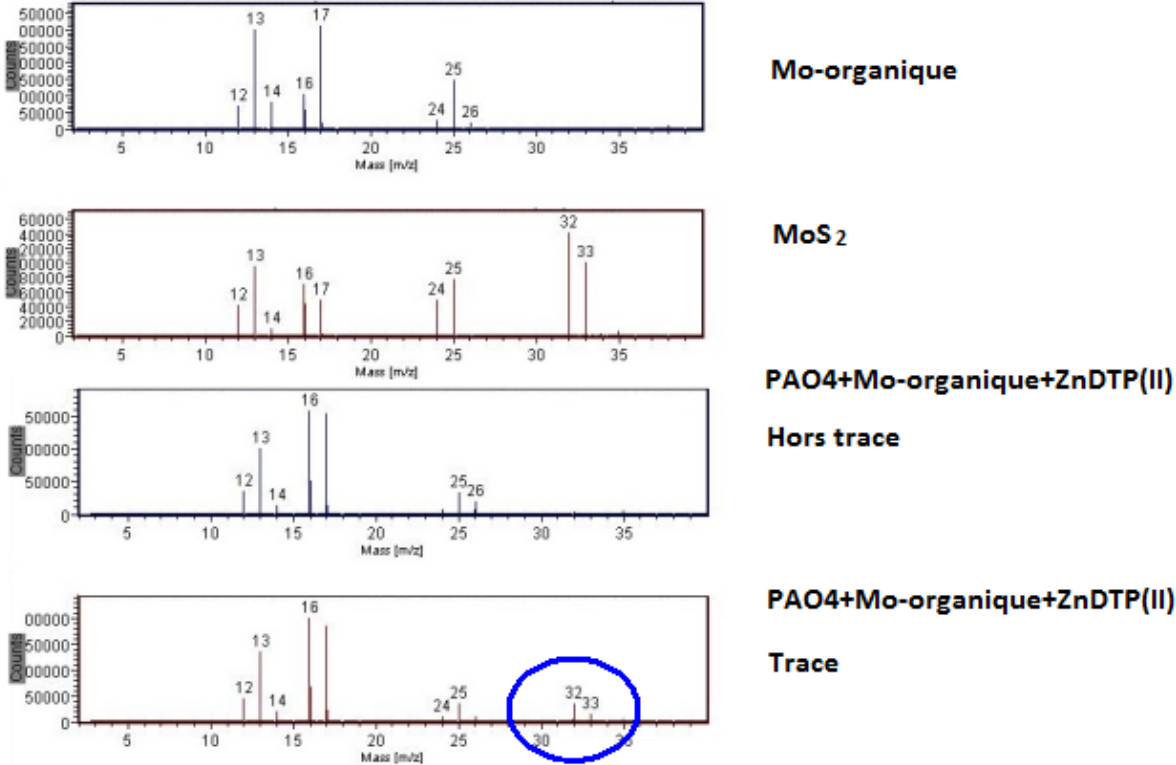


Figure IV-70 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z=2-40$ ) des échantillons de référence (Mo-organique et MoS<sub>2</sub> – voir III-3) et sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange binaire à base de Mo-organique.

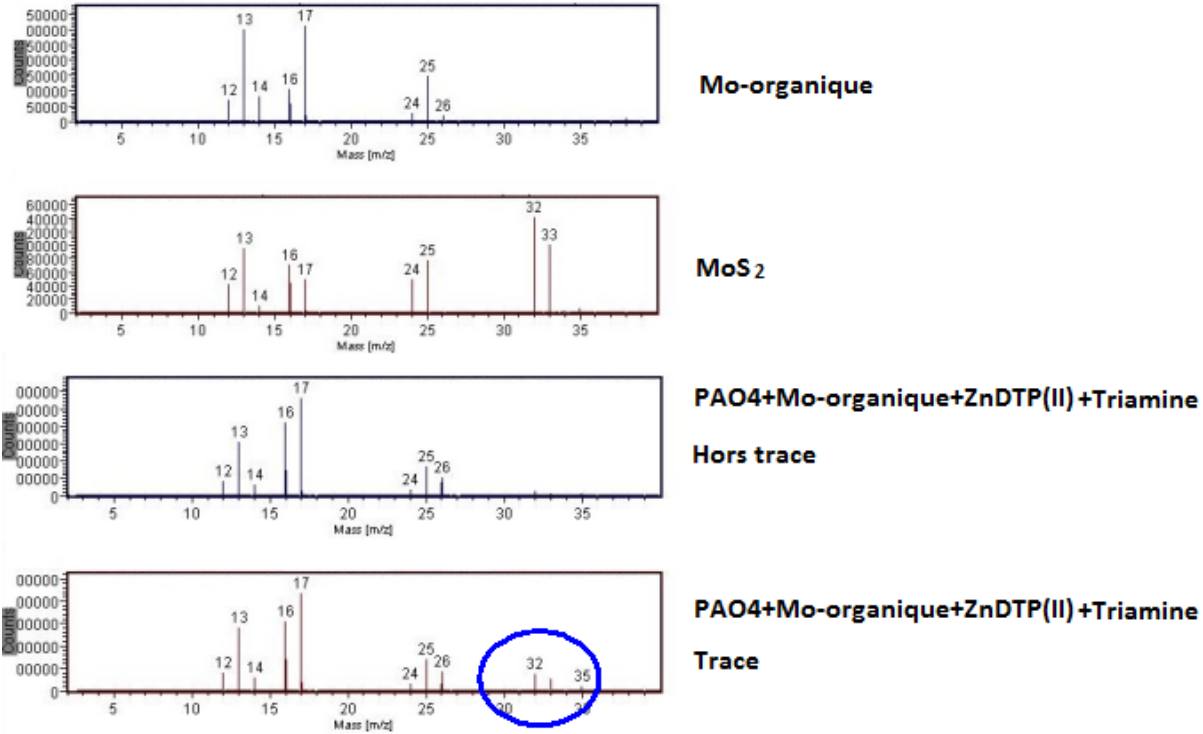


Figure IV-71 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z=2-40$ ) des échantillons de référence (Mo-organique et MoS<sub>2</sub> – voir III-3) et sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange ternaire à base de Mo-organique.

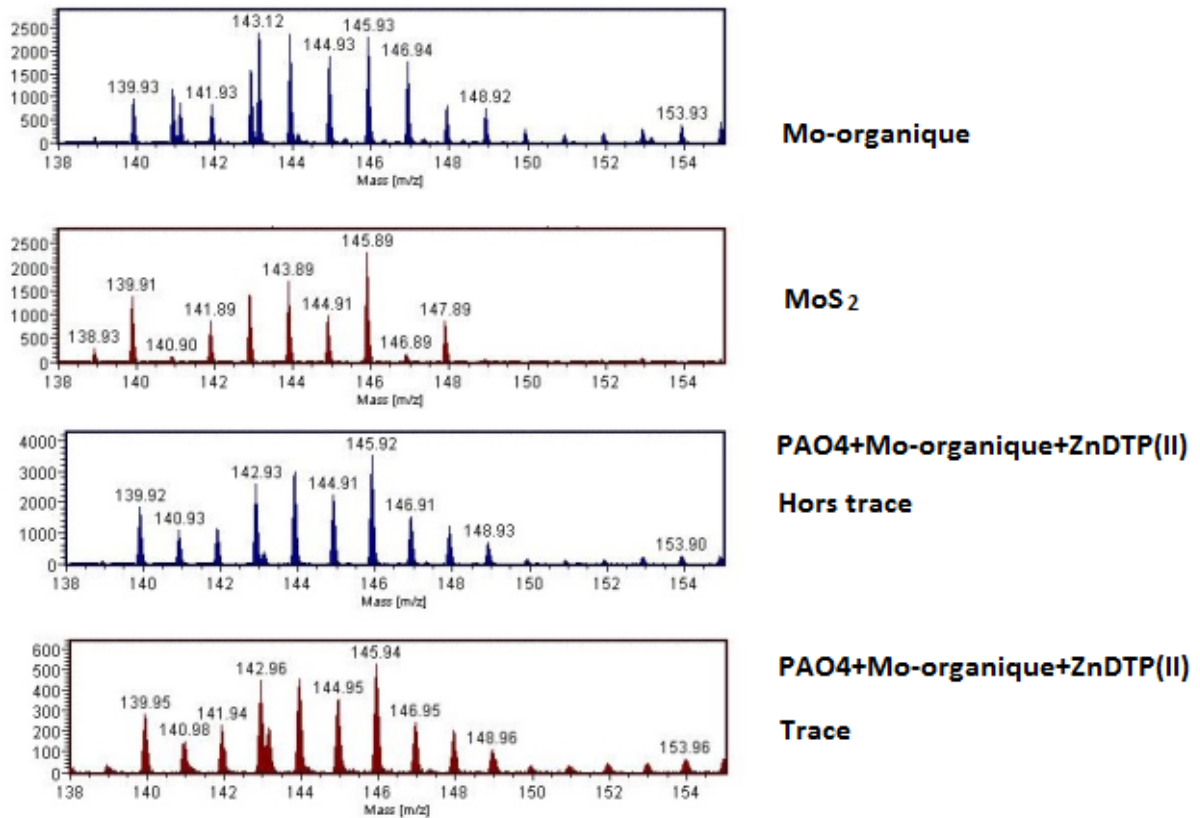


Figure IV-72 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z=138-155$ ) des échantillons de référence (Mo-organique et MoS<sub>2</sub> – voir III-3) et sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange binaire à base de Mo-organique.

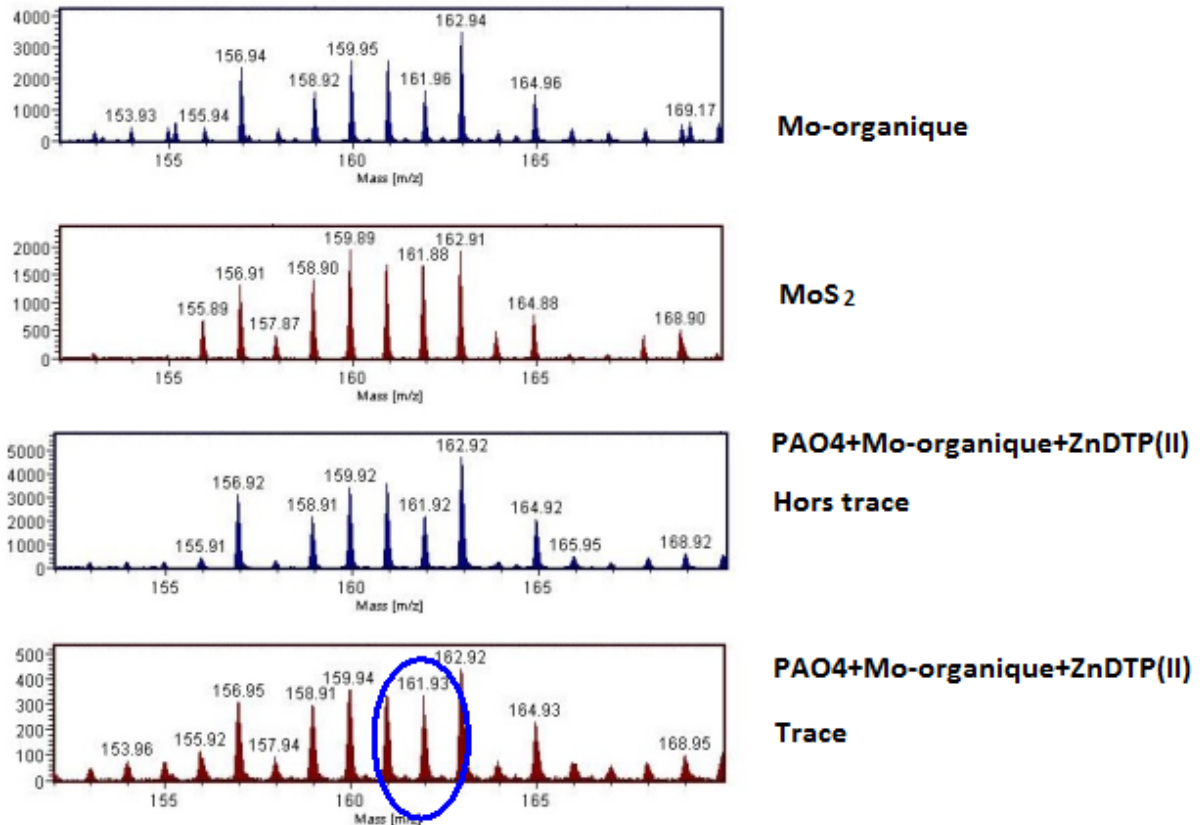
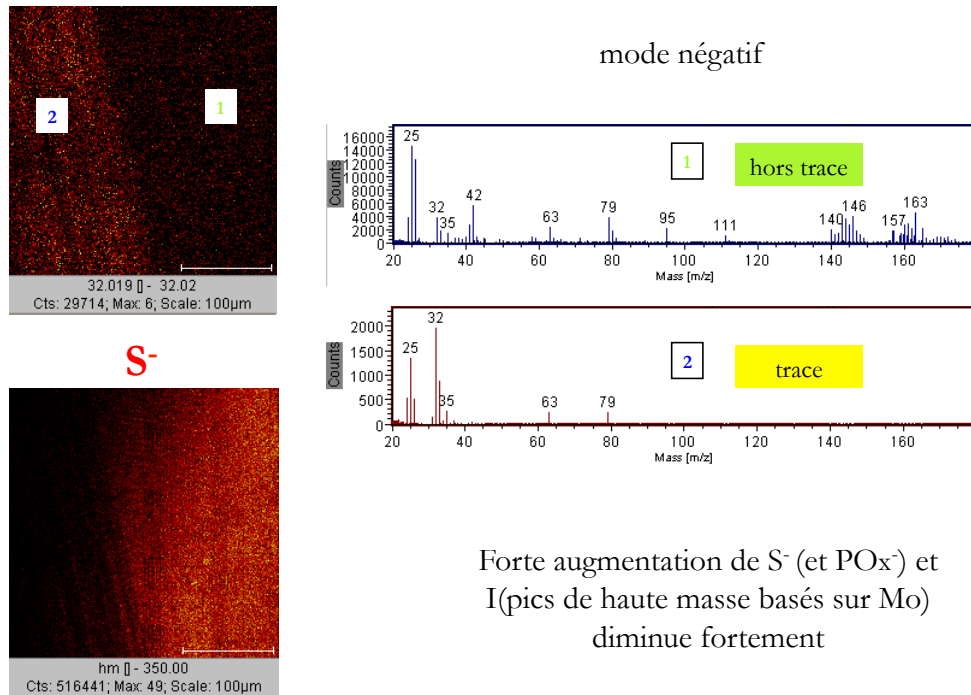


Figure IV-73 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif ( $m/z=152-170$ ) des échantillons de référence (Mo-organique et MoS<sub>2</sub> – voir III-3) et sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange binaire à base de Mo-organique.

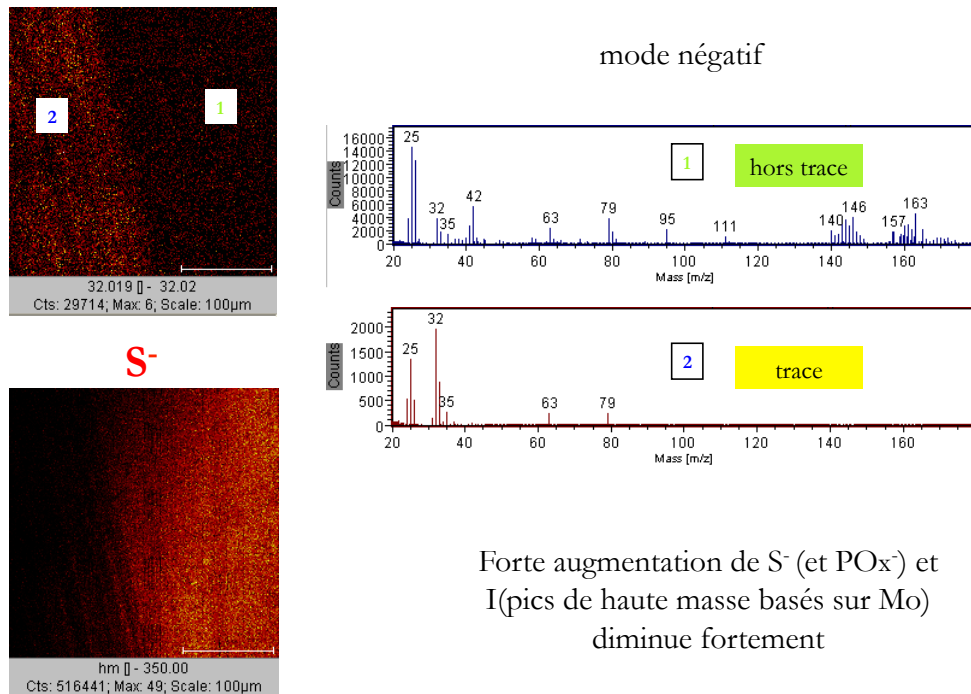
Comme indiqué ci-dessous, l'analyse ToF-SIMS a également été réalisée dans la zone de transition trace / hors trace et des spectres ont été acquis dans chacune des zones définies à partir des images obtenues (régions d'intérêt). On note via ces régions d'intérêt (figures IV-74,75) une différence sur les composantes azotées ( $m/z=26$  identifié comme CN<sup>-</sup>) et une nette différence entre le cas avec ou sans triamine du point de vue de l'intensité relative des groupes de pics (chaque fois liés à l'isotope majoritaire du Mo soit  $m/z = 98$ ). Il nous a alors semblé judicieux d'étudier les rapports d'intensité entre les différents groupes de pics liés au Mo. L'analyse ToF-SIMS est en effet marquée par des effets de matrice importants et l'intensité peut donc varier nettement en fonction de l'environnement chimique. Nous allons en particulier étudier de telles signatures entre hors trace et trace et entre le cas binaire et le cas ternaire.



Forte augmentation de S<sup>-</sup> (et PO<sub>x</sub><sup>-</sup>) et I (pics de haute masse basés sur Mo) diminue fortement

### pics basés sur Mo

Figure IV-74 : Images ToF-SIMS (basées sur les signatures S<sup>-</sup> et groupes de pics liés au Mo) et spectres ToF-SIMS (m/z = 20-200) dans les régions d'intérêt en mode négatif sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange binaire à base de Mo-organique.



Forte augmentation de S<sup>-</sup> (et PO<sub>x</sub><sup>-</sup>) et I (pics de haute masse basés sur Mo) diminue fortement

### pics basés sur Mo

Figure IV-75 : Images ToF-SIMS (basées sur les signatures S<sup>-</sup> et groupes de pics liés au Mo) et spectres ToF-SIMS (m/z = 20-200) dans les régions d'intérêt en mode négatif sur le tribofilms issu du contact acier/acier en présence du mélange ternaire à base de Mo-organique.

## Chapitre IV

Ainsi, nous avons calculé des rapports d'intensité entre groupes de pics en mode négatif. Nous avons pour ce faire sommé les intensités des différents pics liés aux différents isotopes du Mo en excluant toutes les autres contributions non liées au Mo. Les groupes de pics considérés sont les suivants :

Mo + 32 (O<sub>2</sub> ou S) comparé à Mo + 64 (S<sub>2</sub>)

Mo + 48 (SO ou O<sub>3</sub>) comparé à Mo + 64 (S<sub>2</sub>)

Mo + 64 (S<sub>2</sub>)

Base Mo<sub>2</sub> (3 groupes)

Du [tableau IV-38](#), il apparaît que le tribofilme obtenu avec le mélange binaire montre des différences par rapport au 'hors trace' mais cela ne correspond à aucune des références : la différence se note au niveau des Mo + 32 (en augmentation relative par rapport à Mo + 64) et de Mo + 48 (là aussi en augmentation relative par rapport à Mo + 64). C'est donc une composition "originale" plus riche en 'faible masse'. Il est également à noter que l'analyse du tribofilme issu du mélange ternaire montre la même différence par rapport au hors trace.

	Intensités relatives		
	Mo+32/Mo+64-65	Mo+48/Mo+64-65	Mo+64-65/(283-294)
<b>Mo-organique</b>	0,26±0,15	0,78±0,08	0,98±0,06
<b>MoS2</b>	0,09±0,07	0,70±0,04	0,99±0,14
<b>Binaire hors trace</b>	0,15±0,04	0,77±0,09	0,93±0,11
<b>Binaire trace</b>	0,46±0,02	0,98	0,84±0,01
<b>Ternaire hors trace</b>	0,24	0,67±0,02	4,46±0,11
<b>Ternaire trace</b>	0,30	0,78	3,12

**Tableau IV-38** : Comparaison des intensités relatives des références et des zones trace/hors trace obtenues en mélanges binaire et ternaire.

Quand il s'agit d'étudier l'influence du frottement, les valeurs du tableau ci-dessus confirment, dans les deux cas, la nette différence (forte baisse) au niveau des groupes contenant plus d'un Mo par rapport à ceux basés sur un Mo.

Ces résultats ToF-SIMS indiquent donc qu'il y a à la fois des signatures liées à la présence de l'amine - visibles hors trace et dans la trace - et des signatures liées au frottement - visibles à chaque fois entre hors trace et trace, avec une signature unique pour le cas ternaire dans la trace.

## IV-7. Observation MET et analyses EDX des tribofilms dérivés du ternaire Mo-organique+ZnDTP+triamine

Au vu des résultats en frottement et des analyses XPS réalisées précédemment ainsi que du coût élevé de l'élaboration de lames FIB, nous avons choisi de réaliser les lames sur les tribofilms obtenus en contact acier/acier et NCD/acier en présence du mélange ternaire composé de molybdène organique.

Le **tableau IV-39** présente les concentrations en éléments sur plusieurs points d'intérêts de l'épaisseur du tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le Mo-organique. Ainsi, les concentrations sont données pour le tribofilm entier, l'extrême surface, l'interface avec l'acier et le milieu du tribofilm.

Il est à remarquer que les éléments tels que le soufre, le phosphore le zinc et le molybdène sont d'autant plus représentés que l'on s'approche de l'extrême surface du tribofilm. De plus, le carbone semble réparti de façon homogène sur l'ensemble de l'épaisseur du tribofilm. L'oxygène, quant à lui, est majoritairement présent à l'interface avec le substrat et diminue progressivement vers l'extrême surface.

Eléments	Tribofilm entier	Extrême surface	Interface	Milieu
	% atomique	% atomique	% atomique	% atomique
C	20,96	19,89	20,36	17,38
N	0,00	0,00	0,00	0,00
O	26,04	28,99	36,07	31,97
P	3,70	4,76	0,00	5,04
S	23,16	19,44	3,27	19,60
Cr	0,00	0,00	4,77	0,00
Fe	4,80	5,57	32,45	5,60
Zn	8,65	12,78	0,81	11,91
Mo	12,69	8,57	2,25	8,50
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

**Tableau IV-39** : Concentration des espèces à la surface, interface, milieu et ensemble du tribofilm issu du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique obtenu en contact acier/acier.

## Chapitre IV

Le tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique à une épaisseur de 40 nm environ (figure IV-76). A l'intérieur de ce tribofilm, nous pouvons observer la présence de feuillets (figure IV-77). Bien que répartis dans l'ensemble de l'épaisseur du tribofilm, les feuillets sont principalement concentrés sur le dessus du tribofilm et alignés parallèlement à l'extrême surface. Cet arrangement des feuillets semble très ordonné et s'étale sur une épaisseur d'environ 4 nm.

Du fait de cet arrangement très ordonné des feuillets les uns par rapport aux autres, il est très difficile de mesurer précisément leur longueur. Nous pouvons néanmoins estimer que celle-ci varie entre 10 et 40 nm (figure IV-77). La méthode des transformées de Fourier inverse nous a permis d'évaluer la distance inter-feuillets. Celle-ci est d'environ 0,7 nm ce qui est proche de la distance inter-feuillets du MoS<sub>2</sub> (figure IV-78). Toutefois, des erreurs de mesure peuvent être à l'origine du décalage avec la distance classiquement observée, cet effet a également été remarqué dans le chapitre III.

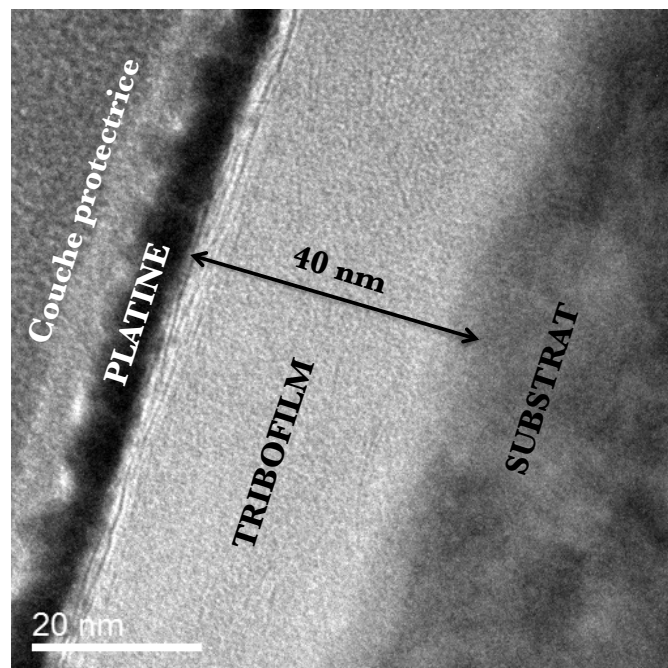


Figure IV-76 : Image TEM d'une lame FIB issue du tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique.

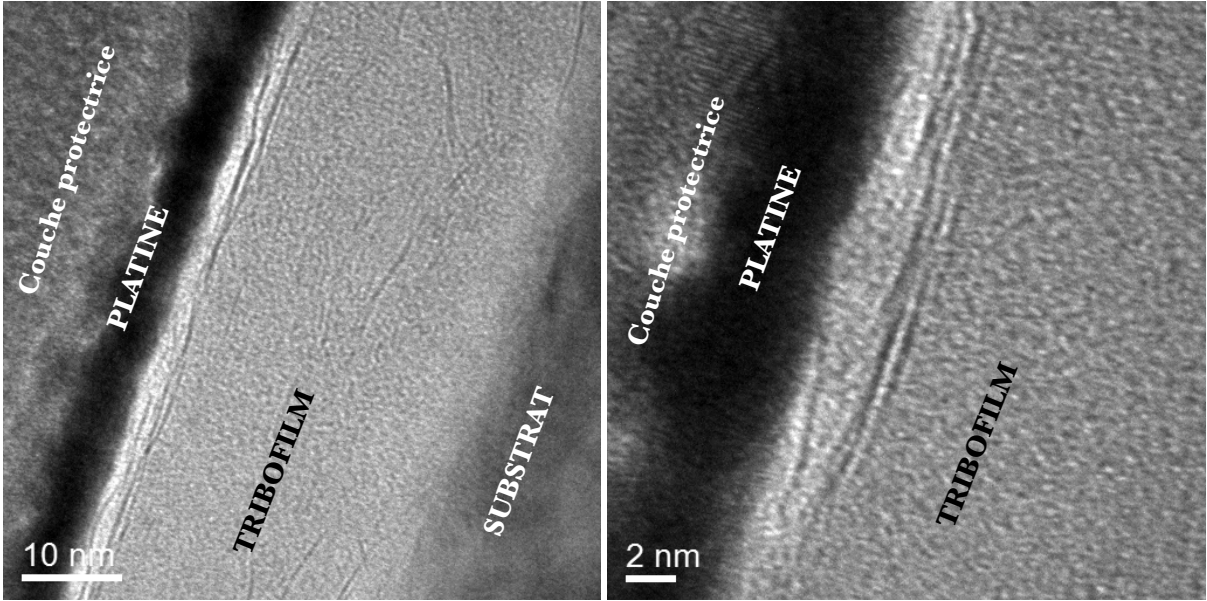
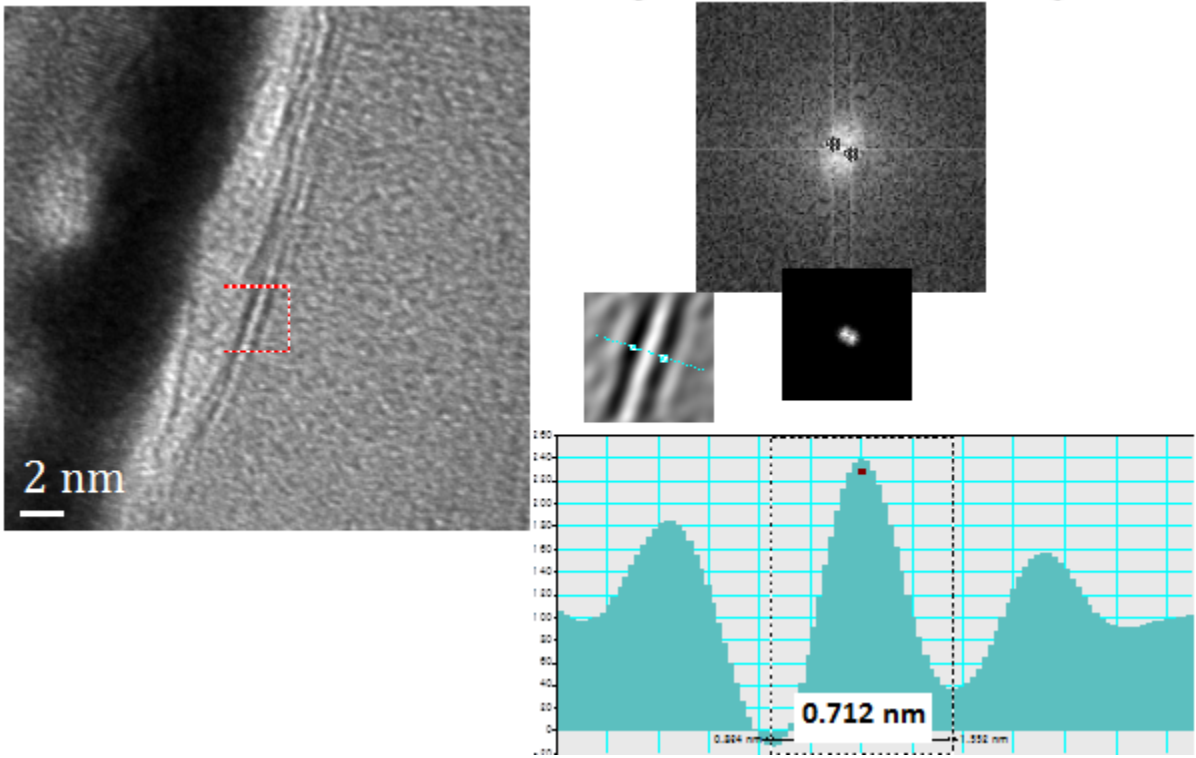


Figure IV-77 : Image TEM d'une lame FIB issue du tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique.



Figures IV-78 : Evaluation de la distance inter feuillets dans le tribofilm obtenu en contact acier/acier en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique.

## Chapitre IV

L'épaisseur du tribofilme obtenu sur la surface NCD en présence du mélange ternaire contenant le molybdène organique, est comprise entre 4 et 10 nm. Celle-ci n'est donc pas homogène le long du tribofilme (figure IV-79). De plus, la figure IV-80 nous montre le décollement de la couche protectrice survenue au bout de quelques minutes d'observation seulement.

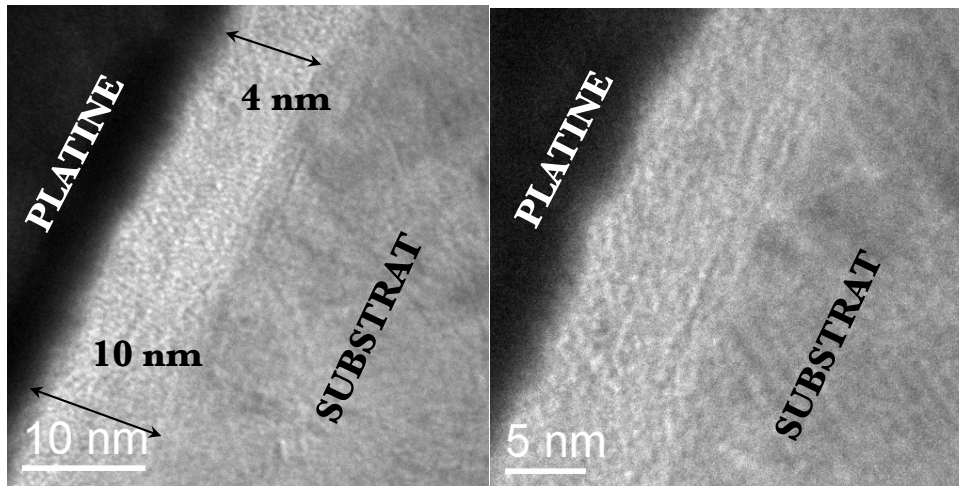


Figure IV-79 : Image TEM d'une lame FIB issue du tribofilme obtenu en contact acier/NCD en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique.

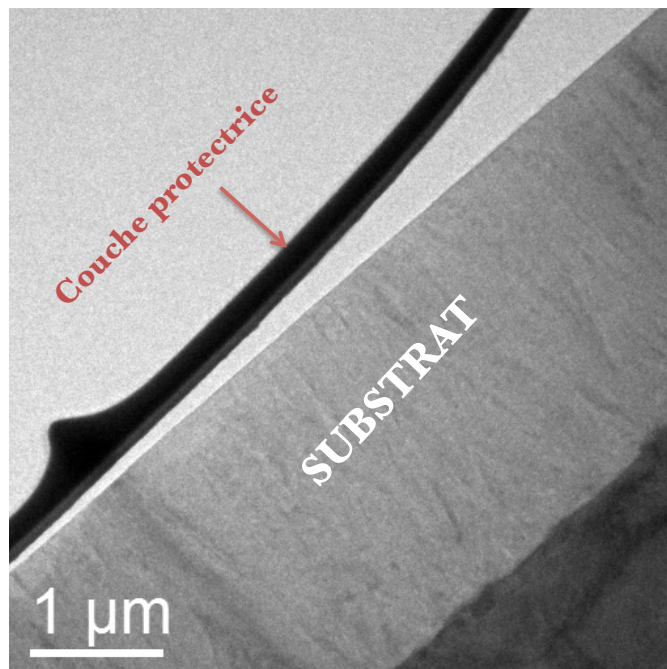
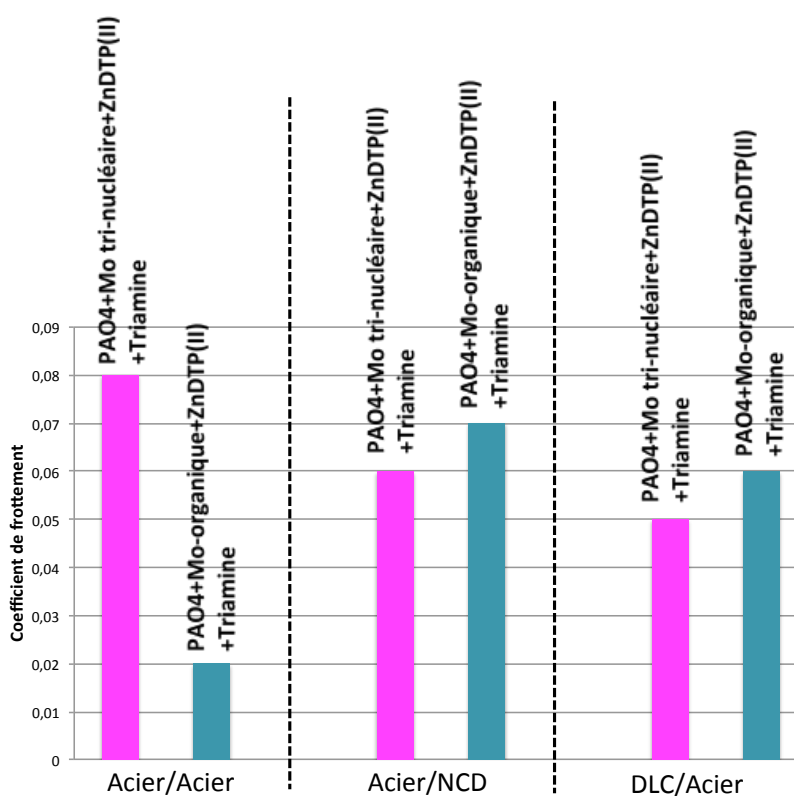


Figure IV-80 : Image TEM d'une lame FIB issue du tribofilme obtenu en contact acier/NCD en présence du mélange lubrifiant ternaire contenant le molybdène organique. Mise en évidence du décollement de la couche protectrice.

## IV-8. Synthèse

Les principales informations de ce chapitre sont regroupées dans les tableaux suivants.

<b>Mo tri-nucléaire + ZnDTP(II)+Triamine</b>	<b>Mo-organique + ZnDTP(II)+Triamine</b>
<b>Chimie des mélanges ternaires</b>	
-Mo(IV) attribué au MoO <sub>2</sub> et/ou (Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ) <sup>2-</sup> -Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Sulfure, sulfate et soufre des cycles issus de la molécule de Mo tri-nucléaire	-Mo(IV) attribué au MoO <sub>2</sub> -Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Sulfure de zinc -Phosphate
<b>Frottement</b>	



<b>Mo tri-nucléaire + ZnDTP(II)+Triamine</b>	<b>Mo-organique + ZnDTP(II)+Triamine</b>
<b>Tribofilms (XPS)</b>	
<b>acier/acier</b>	<b>acier/acier</b>
-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) 0,3% -Phosphates -Oxydes de fer	-Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> -Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -ZnS -Phosphates -Impact de la triamine sur l'environnement chimique du Mo sous frottement ( <b>ToF-SIMS</b> )
<b>acier/NCD</b>	<b>acier/NCD</b>
-Mo(IV) attribué au (Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ) <sup>2-</sup> et/ou MoO <sub>2</sub>	-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> et/ou -Les autres éléments chimiques sont présents en quantité peu significative
<b>DLC/acier</b>	<b>DLC/acier</b>
-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> et/ou MoO <sub>2</sub> -Présence significative de P et Zn	-Mo(VI) attribué au MoO <sub>3</sub> -Mo(IV) attribué au MoS <sub>2</sub> -Phosphates
<b>Tribofilm (TEM/EDX)</b>	
<b>acier/acier Mo-organique + ZnDTP(II)+Triamine</b>	
-Tribofilm amorphe -Epaisseur 30 nm -Feuillets de MoS <sub>2</sub> d'une longueur de 10 à 40 nm préférentiellement répartis à la surface du tribofilm, alignés dans la direction de glissement -Empilement d'une couche d'environ 5 feuillets en extrême surface	

### IV-9. Conclusion

L'ajout de la triamine grasse aux mélanges binaires composés de nouveaux additifs au molybdène de types organique et tri-nucléaire, change les propriétés des lubrifiants binaires présentés dans le chapitre précédent. Les mélanges lubrifiants ternaires ainsi constitués présentent des effets de synergies lorsqu'il s'agit du mélange comportant le molybdène organique, particulièrement pour les contact acier/acier dont le coefficient de frottement dans nos conditions d'essais est particulièrement bas ( $CF=0,02$ ). De plus l'usure n'est pas plus élevée que lors de l'utilisation du mélange binaire équivalent.

La lame FIB réalisée sur le tribofilm montre via le MET des feuillets de  $MoS_2$  d'une longueur comprise entre 10 et 40 nm. L'alignement parallèle de ces feuillets ne permet d'ailleurs pas une mesure précise de leur longueur et laisse à penser qu'il est possible d'observer des feuillets d'une longueur supérieure. La matrice amorphe dans laquelle ces feuillets sont répartis comporte du carbone, contrairement à ce qui a été observé pour le tribofilm issu du mélange binaire.

En revanche, pour les contacts acier/DLC, l'usure est telle que la couche DLC cède sous frottement. De ce fait, le contact est par la suite assimilé à un contact acier/acier, ce qui permet d'expliquer un coefficient de frottement bas au-delà de quelques milliers de cycles.

Ce type de mélange ternaire présente peu d'affinité avec les surfaces NCD. L'observation de la lame FIB associée montre un tribofilm fin (5 à 10 nm) et irrégulier par son épaisseur.

Lorsque la triamine grasse est ajoutée au mélange binaire contenant le molybdène tri-nucléaire, les effets observés sur le frottement sont négatifs pour le contact acier/acier. Pour les contacts acier/revêtement carbonés, il est difficile de conclure, car les coefficients de frottement obtenus présentent peu de différences avec les coefficients de frottement obtenus pour le mélange ternaire contenant le molybdène organique. Cependant, la couche DLC ne subit pas d'arrachement dans ce cas et le diamètre d'usure sur la bille recouverte de DLC reste faible.

Nous pouvons conclure que le mélange ternaire contenant Mo-organique, ZnDTP(II) et triamine présente des propriétés particulièrement intéressantes pour les contacts acier/acier.





# Chapitre V

---

*Hypothèse sur le mécanisme de  
genèse du  $\text{MoS}_2$  à partir du mélange  
lubrifiant ternaire à base de  
molybdène organique*

<b><u>V-1. INTRODUCTION</u></b>	<b>173</b>
<b><u>V-2 DEPOT FORME DANS LE MELANGE TERNAIRE A BASE DE MOLYBDENE ORGANIQUE</u></b>	<b>173</b>
<b>V-2.1. EXTRACTION DES PARTICULES</b>	<b>174</b>
<b>V-2.2. COMPOSITION ELEMENTAIRE DES PARTICULES EXTRAITES</b>	<b>175</b>
<b><u>V-3. GENESE DU <math>\text{MoS}_2</math> IN-SITU OU PAR DECOMPOSITION THERMIQUE DU THIOMOLYBDATE DE MOLYBDENE</u></b>	<b>175</b>
<b>V-3.1. GENESE DU <math>\text{MoS}_2</math> DANS LE CONTACT ACIER/ACIER</b>	<b>176</b>
<b>V-3.2. FORMATION DU <math>\text{MoS}_2</math> PAR DECOMPOSITION THERMIQUE</b>	<b>176</b>
<b><u>V-4. ETUDE XPS COMPARATIVE DES PARTICULES EXTRAITES DU MELANGE TERNAIRE ET DU THIOMOLYBDATE D'AMMONIUM</u></b>	<b>176</b>
<b><u>V-5. MECANISME DE FORMATION DU <math>\text{MoS}_2</math> A PARTIR DU MO-ORGANIQUE</u></b>	<b>179</b>
<b><u>V-6. CONCLUSION</u></b>	<b>180</b>

### V-1. Introduction

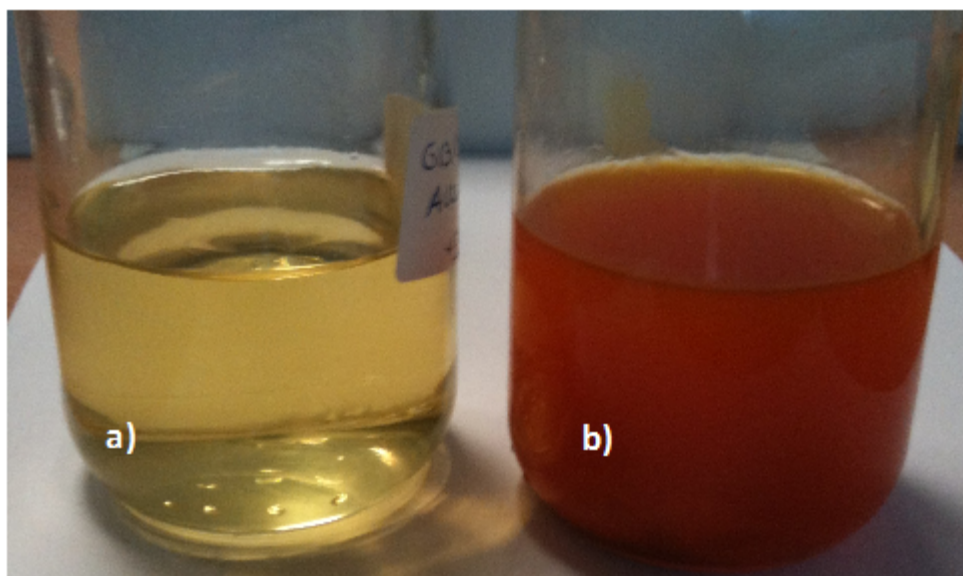
Dans les deux précédents chapitres, nous avons vu que les propriétés tribologiques du mélange lubrifiant contenant le Mo-organique+ZnDTP(II) étaient améliorées par l'ajout d'une triamine grasse pour le contact acier contre acier. Les analyses XPS ont montré la présence d'une quantité relativement importante de molybdène à l'état d'oxydation (IV) (plus de 3% atomique) dans le tribofilm formé en contact acier/acier avec ce type de mélange lubrifiant ternaire. De plus, les images MET ont montré la présence d'une couche de feuillets (plans de base de MoS<sub>2</sub>) parallèles à l'extrême surface du tribofilm. Ces feuillets ont une longueur comprise entre 10 et 40 nm et se répartissent sur une couche d'une épaisseur avoisinant les 4 nm.

Nous avons mis en évidence un changement d'état du molybdène dans le mélange lubrifiant lors de l'ajout de la triamine à une température de 60°C et une agitation de 20 minutes. En effet, dans le mélange binaire composé de Mo-organique et de ZnDTP(II), il n'y a qu'un seul type de molybdène, celui à l'état d'oxydation VI. Lorsque la triamine est ajoutée à ce mélange lubrifiant, un molybdène à l'état d'oxydation IV se forme.

De plus, lorsque le chauffage est prolongé, un dépôt orangé solide insoluble se forme dans le mélange lubrifiant ternaire. Ce dépôt n'entrave en rien les propriétés lubrifiantes de la formulation. Dans ce chapitre, nous allons essayer de comprendre quel rôle joue ce dépôt dans la formation des tribofilms.

### V-2 Dépôt formé dans le mélange ternaire à base de molybdène organique

Le dépôt orange observé après chauffage prolongé (quelques heures à 60°C) du mélange lubrifiant ternaire se présente sous la forme de fines particules colloïdales qui se dispersent de façon quasi-homogène après une très faible agitation du flacon contenant le mélange. La [figure V-81](#) présente une comparaison entre un mélange binaire et un même mélange ternaire ayant subi un chauffage et une agitation suffisamment longs pour que la formation de particules solides en suspension ait lieu.



**Figure V-81** : Comparaison visuelle entre le mélange binaire contenant Mo-organique+ZDDP(II) et le mélange ternaire contenant Mo-organique+ZDDP(II)+triamine soumis à plusieurs chauffes successives.

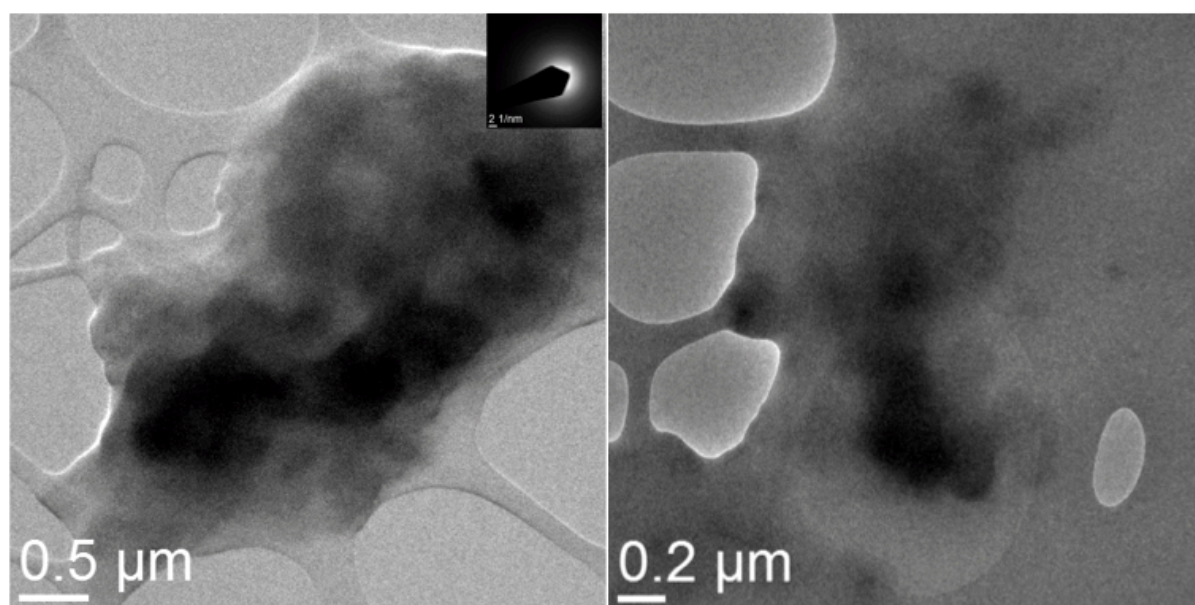
### V-2.1. Extraction des particules

Pour extraire les particules du mélange ternaire, nous avons, en premier abord, utilisé un filtre dont les pores avaient un diamètre de 1 micron. A l'issue de cela, la très grande majorité des particules est passée à travers ce filtre. Ceci nous a amené à extraire les particules par centrifugation avec une vitesse de rotation de 4000 tours minutes pendant 20 minutes. Ensuite, nous avons lavé les particules avec de l'heptane et recommencé la centrifugation à deux reprises. Une photographie d'un amas de particules extraites est présentée **figure V-82**.



**Figure V-82** : Amas de particules solides extraites du mélange ternaire contenant Mo-organique+ZDDP(II)+triamine.

Bien que nous n'ayons pas réalisé d'étude granulométrique sur les particules, la filtration nous indique que leur taille moyenne est, a priori, inférieure à 1 micron. Les images TEM confirment ce fait [figure V-83](#), bien qu'il ne soit pas possible, au vu de ces images, de distinguer des particules d'une façon individuel. Ce qui apparaît en noir sur la [figure V-83](#) est un amas de particules extraites du précipité.



**Figure V-83** : Images TEM d'un amas de particules extraites du mélange ternaire contenant Mo-organique+ZDDP(II)+triamine.

Les analyses élémentaires obtenues par EDX sur ces amas de particules sont rapportées [tableau V-40](#). Les éléments potentiellement perturbateurs tels que le carbone, le fer, le cuivre et le cobalt n'apparaissent pas dans cette quantification. Le précipité est composé d'azote, d'oxygène, de soufre et de molybdène. Il est à noter que la concentration en soufre est bien supérieure à celle du molybdène.

% atomique				
N	O	S	Mo	Total
18,0	23,2	45,3	13,5	100,0
0,0	34,6	48,3	17,1	100,0
0,0	28,2	54,6	17,2	100,0
24,5	20,9	40,7	13,9	100,0
19,8	20,3	47,3	12,6	100,0

**Tableau V-40** : Concentration des espèces dans le précipité extrait du mélange ternaire contenant Mo-organique+ZDDP(II)+triamine.

## V-2.2. Composition élémentaire des particules extraites

Le spectre général des particules extraites obtenu par analyses XPS est présenté sur la figure V-84.

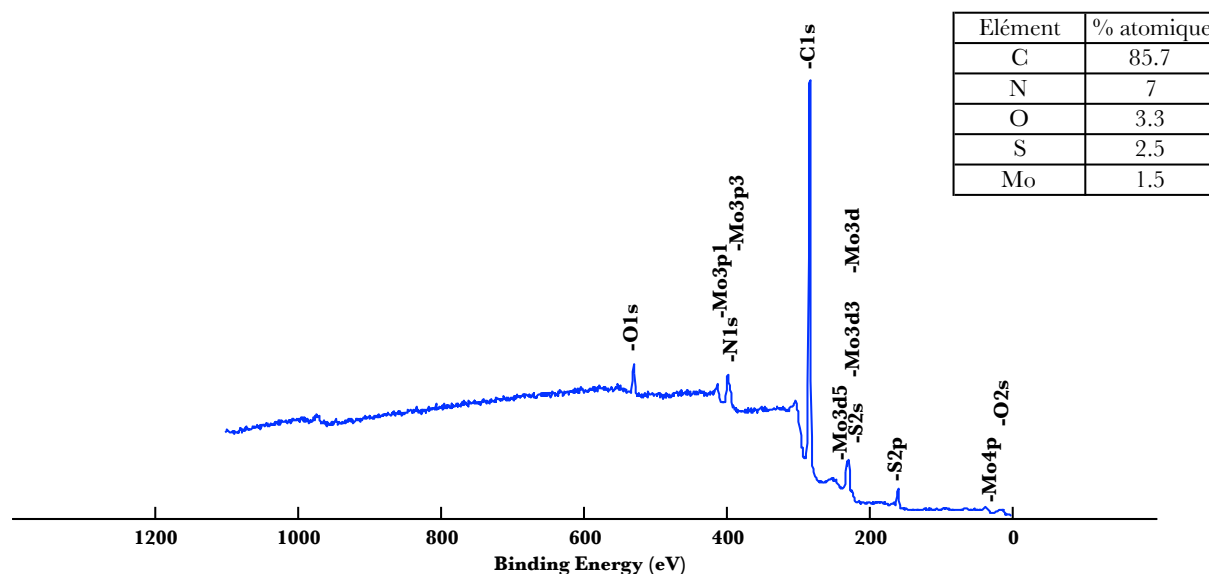


Figure V-84 : Spectre général XPS associé aux particules en suspension issus du mélange ternaire contenant le Mo-organique.

Nous constatons ainsi que ces particules contiennent une part importante de carbone, mais également de l'azote, de l'oxygène, du soufre ainsi que du molybdène. Bien qu'approximatives, les teneurs atomiques nous renseignent sur le fait que le rapport S/Mo est d'environ 1,7 soit proche du rapport stœchiométrique de 2 du disulfure de molybdène. Il existe donc dans ces particules les éléments indispensables et en quantité relative suffisante pour la formation de MoS<sub>2</sub> hexagonal.

## V-3. Genèse du MoS<sub>2</sub> in situ ou par décomposition thermique du thiomolybdate d'ammonium

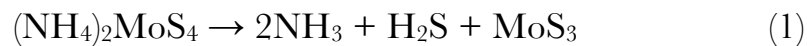
A ce stade de l'étude, une première hypothèse peut être émise : « les particules solides extraites du mélange lubrifiant ternaire contenant Mo-organique+ZnDTP(II)+triamine sont à l'origine d'une partie du MoS<sub>2</sub> formé dans le tribofilm issu du contact acier/acier ». Pour appuyer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés aux précurseurs du procédé de synthèse du MoS<sub>2</sub> dont les éléments chimiques constitutifs sont semblables à ceux présents dans les particules extraites. Le thiomolybdate d'ammonium répond aux deux conditions précédentes.

### V-3.1. Genèse du MoS<sub>2</sub> dans le contact acier/acier

Lara-Romero *et al* (115,116) montrent qu'il est possible de générer du MoS<sub>2</sub> dans un contact et sous frottement lorsque ce contact est lubrifié par une faible quantité de tétra-ammonium thiomolybdate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> dissoute dans l'eau distillée (0,01 à 0,3%). Ceci est confirmé par les travaux de Chinas-Castillo *et al.* (117) qui démontrent que la présence de thiomolybdate d'ammonium dans un contact acier/acier donne lieu à un tribofilm contenant du MoS<sub>2</sub>.

### V-3.2. Formation du MoS<sub>2</sub> par décomposition thermique

Il est également possible d'obtenir du MoS<sub>2</sub> par décompositions thermiques successives du thiomolybdate d'ammonium de molybdène. Ainsi Liu *et al* (118), proposent une synthèse en deux étapes :



## V-4. Etude XPS comparative des particules extraites du mélange ternaire et du thiomolybdate d'ammonium

Les particules récupérées dans le mélange ternaire ainsi qu'un thiomolybdate d'ammonium commercial ont été analysés par la technique XPS. Sur la figure V-85, sont présentés les spectres XPS relatifs au molybdène. Nous pouvons voir que, le thiomolybdate issu du commerce comportent 3 états chimique du molybdène ; Mo(IV), Mo(V) et Mo(VI). Les particules récupérées dans le mélange ternaire n'en comporte que deux, soit le Mo(IV) et Mo(VI). Cependant, l'énergie de liaison de ce molybdène à l'état (IV) se situe entre celles du Mo(IV) et le Mo(V) du thiomolybdate provenant du commerce.

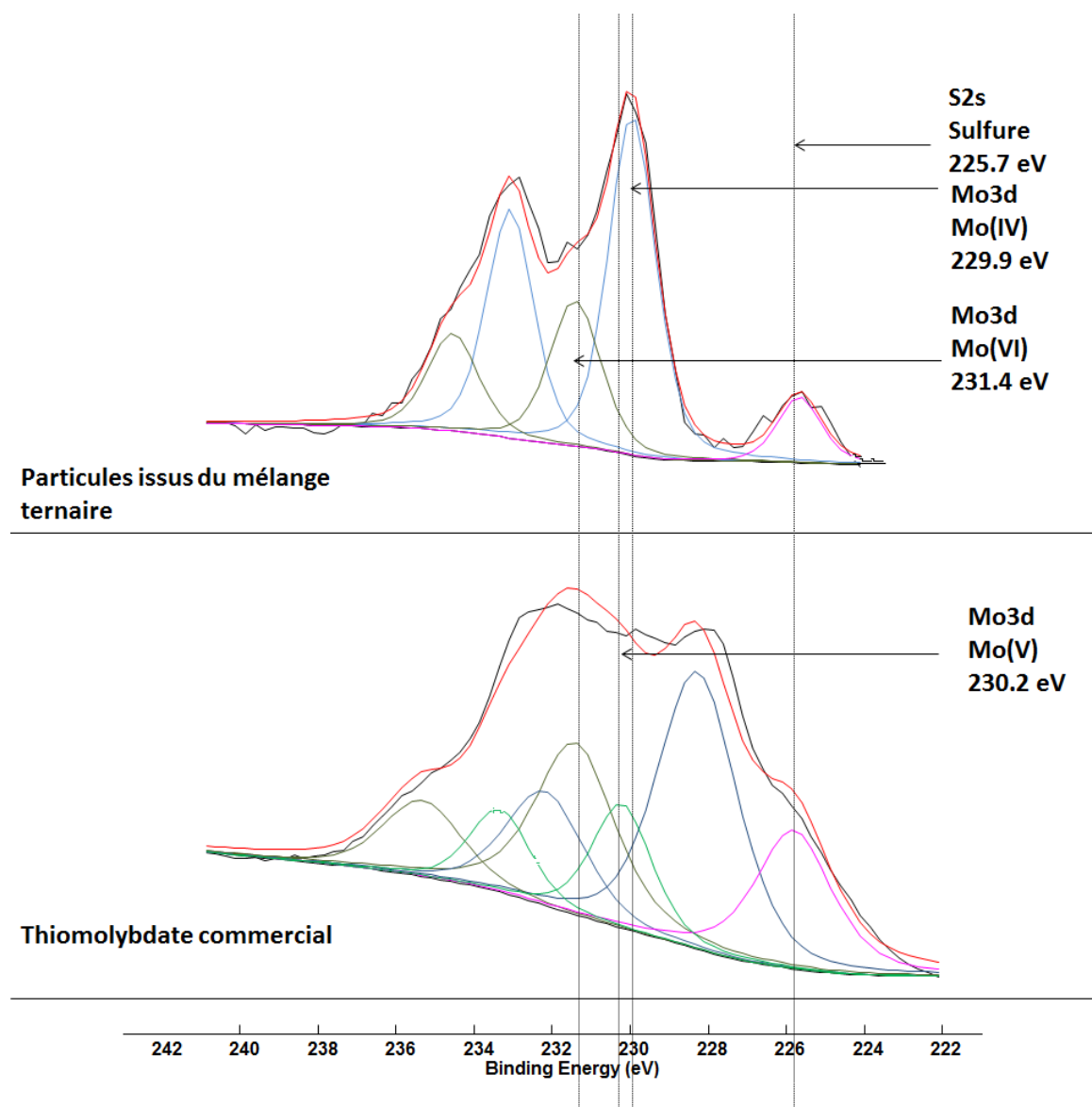


Figure V-85 : Spectres XPS Mo 3d associés aux particules issues du mélange ternaire et au thiomolybdate d'ammonium.

Sur la figure V-86, nous pouvons voir que les états chimiques du soufre relatifs aux produits comparés sont similaires. Sulfate et sulfure coexistent dans les deux produits, cependant, l'état sulfure est prédominant.

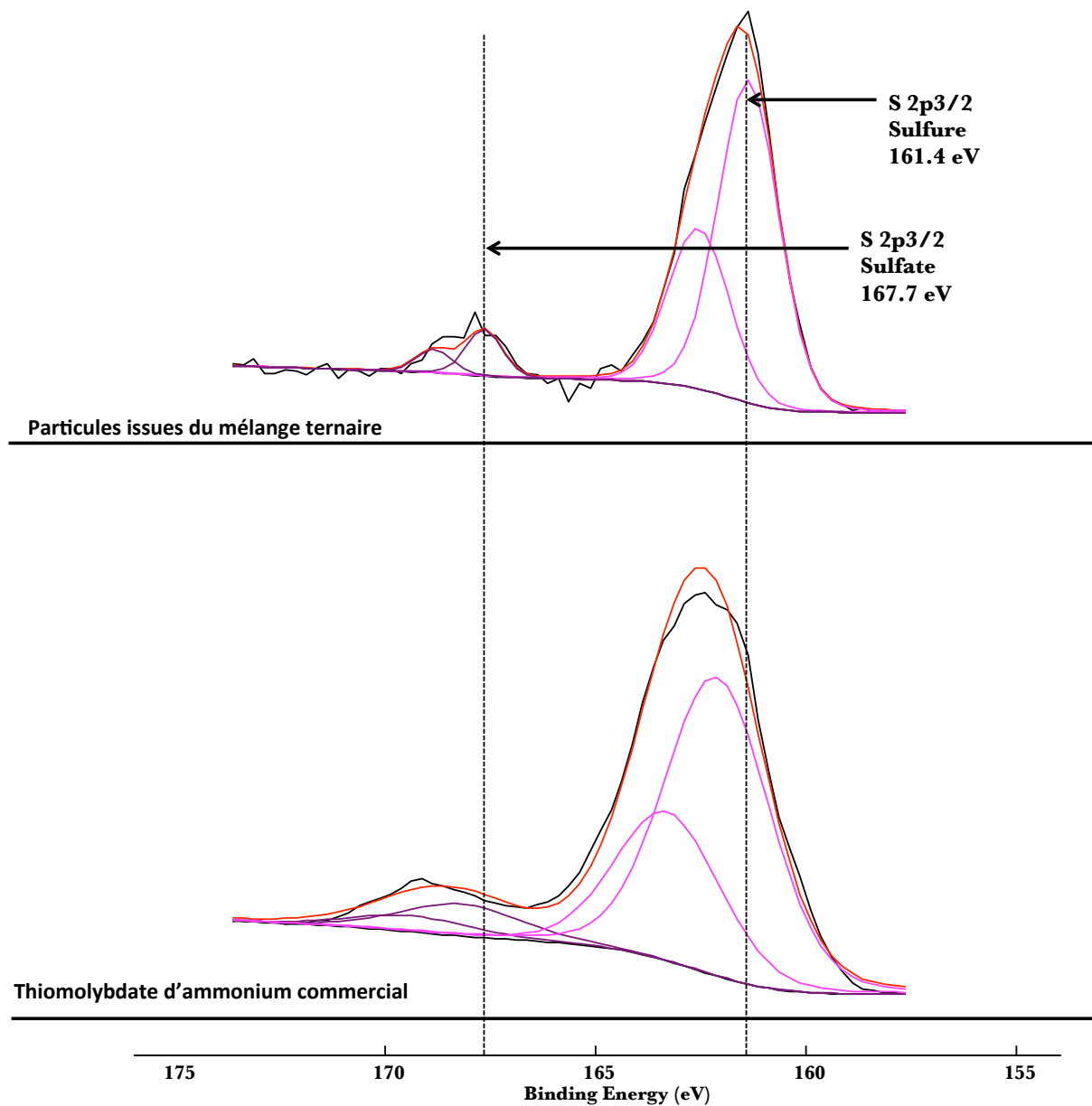


Figure V-86 : Spectres XPS S 2p associés aux particules issues du mélange ternaire et au thiomolybdate d'ammonium.

Les largeurs à mi-hauteur des spectres présentent des différences très significatives. Sur le [tableau V-41](#) sont présentées les valeurs exactes des énergies de liaison associées à chaque pic. Il y a plusieurs paramètres qui peuvent être à l'origine de l'élargissement des pics. [Torrissi et al](#) expliquent ces différences par des effets de charges différentielles ainsi qu'une répartition non-homogène des charges dans le matériau peuvent entraîner un ralentissement différentiel

des photoélectrons. L'énergie cinétique de ces électrons en est alors modifiée et le pic élargi. En effet, le thiomolybdate commerciale se présente sous la forme d'une poudre très sèche. L'amas constitué d'une telle poudre pour les analyses XPS peut donc comporter une certaine porosité réduisant ainsi le contact entre l'extrême surface de la poudre analysée et du porte-échantillon conducteur. Dans ce cas, cette hypothèse paraît probable et se justifie par le fait que l'augmentation de la largeur des pics est de même amplitude et est précisément égale à 1 eV (119).

Bien que ces deux produits ne soient pas identiques, et qu'il est difficile de connaître la nature chimique précise de nos particules, nous pouvons supposer qu'il est possible de déterminer un procédé de synthèse thermique du MoS<sub>2</sub>, semblable à celui dont le thiomolybdate est le précurseur principal.

Produit	Pics	LMH (eV)	Energie de liaison (eV)	Liaison
Particules issus du mélange ternaire	Mo3d	1,4	229,9	Mo(IV)
		1,4	231,4	Mo(VI)
	S2p	1,4	225,7	Sulfure
Thiomolybdate commercial	Mo3d	2,4	228,3	Mo(IV)
		1,8	230,2	Mo(V)
		2,4	231,4	Mo(VI)
	S2p	2,4	225,8	Sulfure

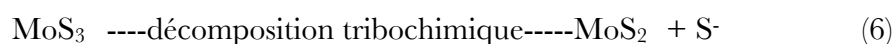
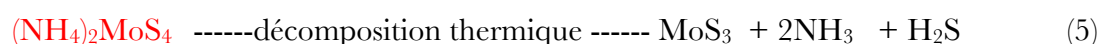
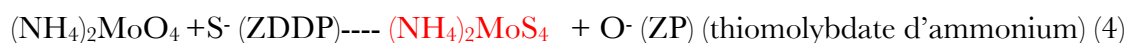
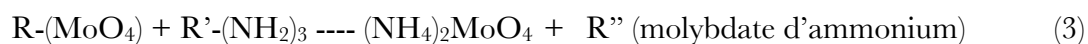
Figure V-41 : Largeurs à mi-hauteur et énergies de liaisons associées aux spectres XPS propres aux particules issues du mélange ternaire et au thiomolybdate d'ammonium.

## V-5. Mécanisme hypothétique de formation du MoS<sub>2</sub> à partir du Mo-organique

Dans notre mélange, le molybdate d'ammonium peut être obtenu à partir de la réaction de la triamine avec la fonction molybdate contenue dans le Mo-organique selon la réaction (3). Lorsque ce molybdate d'ammonium est mis en présence d'une source de soufre telle que le ZnDTP, une réaction de substitution de l'oxygène par le soufre est possible (4) et donne lieu à la formation de thiomolybdate d'ammonium, reconnaissable par sa couleur rouge-orangée. Par la suite, le frottement, ou bien un apport conséquent d'énergie thermique,

## Chapitre V

provoque la décomposition du thiomolybdate en trisulfure de molybdène (5), réaction décrite par ailleurs dans la littérature (120). Enfin, le  $\text{MoS}_3$  se transforme en  $\text{MoS}_2$  selon la réaction (6) par activation tribochimique (121). Il est important de noter que le soufre libéré par les réactions (5) et (6) réactive la réaction.



## V-6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence certains éléments en faveur d'une corrélation entre la formation de thiomolybdate in situ dans le mélange ternaire contenant le Mo-organique, la triamine et le ZnDTP(II) et la formation de  $\text{MoS}_2$  sous cisaillement. Ainsi, un mécanisme de formation du  $\text{MoS}_2$  à partir du mélange lubrifiant ternaire a pu être proposé. Cependant, ce mécanisme demande à être validé. Pour ce faire, il est par exemple possible de fournir aux particules orangées extraites du mélange ternaire et supposées être chimiquement proches du thiomolybdate, un apport d'énergie suffisamment élevé pour provoquer une décomposition thermique de ces particules en  $\text{MoS}_3$ . Cette manipulation, bien qu'a priori simple, présente cependant quelques difficultés, car celle-ci nécessite un chauffage en l'absence d'oxygène pour éviter la formation d'oxyde de molybdène. Suite à cela, il serait possible de soumettre le produit de chauffe au frottement dans un contact acier/acier et observer ensuite une éventuelle présence de feuillets de  $\text{MoS}_2$  grâce à une analyse MET par exemple.

Néanmoins, au vu des éléments avancés dans ce chapitre, nous sommes en faveur d'un mécanisme semblable à celui de la décomposition de thiomolybdate en  $\text{MoS}_2$  à partir du mélange ternaire à base de Mo-organique.





# Conclusion générale

---

---

## Conclusion générale

Les lubrifiants ont un impact essentiel sur la durée de vie des pièces mécaniques d'un moteur. Ils ont de plus un effet sur la consommation énergétique des véhicules ainsi qu'un impact sur l'environnement. La zone Segment-Piston-Chemise d'un moteur thermique est particulièrement concernée par les problèmes liés au frottement sévère et à l'usure qui en découle. Il est donc nécessaire d'optimiser les lubrifiants agissant dans cette zone. Mais les lubrifiants ne sont pas la seule solution à l'optimisation du fonctionnement moteur. Les revêtements sur certaines pièces soumis à des frottements sévères sont également une alternative pour pallier aux différents problèmes rencontrés. En particulier les revêtements carbonés de type DLC et diamant nanocristallin (NCD). L'optimisation des nouveaux lubrifiants moteurs doit donc être réalisée à la fois pour les contacts acier/acier mais également pour les contacts acier/revêtements carbonés.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux additifs de lubrification de type modificateurs de frottement et antiusure agissant dans la zone SPC d'un moteur. Nous avons étudié leurs performances dans une formulation lubrifiante dans les contacts acier/acier et acier/revêtements carbonés ainsi que leurs interactions et leurs mécanismes d'action.

Les principales phases de l'étude peuvent être résumées ainsi :

- Phase exploratoire de détermination des formulations lubrifiantes efficaces grâce aux essais de frottement réalisés par simulation expérimentale dans des conditions proches de celles d'un contact SPC réel en contact acier/acier, acier/DLC et acier/NCD
- Analyses XPS et ToF-SIMS des additifs purs et en mélanges afin de connaître leur chimie
- Analyses XPS, ToF-SIMS, TEM/EDX des traces de frottement à l'issus des essais expérimentaux
- Hypothèse sur le mécanisme d'action du lubrifiant le plus performant en contact acier/acier.

Suite à la phase exploratoire, nous avons opté pour les additifs à base de molybdène. Ces derniers sont depuis longtemps connus pour leur grande capacité à réduire le frottement, notamment les MoDTC. De précédents travaux ont mis en évidence que le pouvoir lubrifiant de ce type d'additif tient à la formation de disulfure de molybdène sous cisaillement dans le contact. Cependant, la quantité de soufre qu'ils contiennent reste controversée du fait de l'impact néfaste que cet excès de soufre peut avoir sur l'environnement. Ainsi, nous

## Conclusion générale

proposons des additifs à base de molybdène qui permettent de réduire jusqu'à 20% la concentration en soufre d'une formulation globale tout en préservant les performances tribologiques au moins égales à celles du MoDTC.

Les modificateurs de frottement à base de molybdène sélectionnés suite à la phase exploratoire sont le molybdène organique et le molybdène tri-nucléaire. L'anti-usure associé à ces additifs modificateurs de frottement est le ZnDTP issu d'un alcool secondaire, bien connu pour diminuer significativement l'usure des pièces en contact et servant de réservoir de soufre indispensable à la formation du disulfure de molybdène. Après une étude des propriétés tribologique de ces mélanges lubrifiants dans les contacts acier/acier et acier/revêtements carbonés, nous évaluons les effets d'une triamine grasse sur les propriétés lubrifiantes des mélanges binaires initiaux.

A l'issue des tests de frottement et des analyses de surfaces, en présence de ces mélanges, nous pouvons conclure sur les faits suivants :

- Le mélange constitué de Mo tri-nucléaire+ZnDTP(II) s'avère efficace pour réduire le frottement. Les coefficients de frottement obtenus pour les 3 types de contact étudiés sont compris entre 0,05 et 0,07. Les tribofilms issus de ce mélange ont des compositions différentes selon le type de contact étudié. Ainsi, l'interaction avec le contact NCD/acier est faible. Pour les contacts acier/acier et acier/DLC, les analyses XPS nous montrent la présence de MoS<sub>2</sub> dans les tribofilms. Les analyses TEM et EDX réalisés sur une trace de frottement obtenue en contact acier/acier montrent un tribofilm d'une épaisseur de 70 nm, d'une nature amorphe composé essentiellement de ZnS, MoS<sub>2</sub> et oxydes métalliques. Des feuillets de MoS<sub>2</sub> sont présents préférentiellement en surface de ce tribofilm. Leur longueur est comprise entre 2 et 10 nm. L'ajout de la triamine à ce mélange détériore particulièrement ses propriétés lubrifiantes pour le contact acier/acier.
  
- Le mélange constitué de Mo-organique+ZnDTP(II) est encore plus efficace que le mélange précédent pour réduire le frottement et présente des coefficients de frottement compris entre 0,04 et 0,06 pour les 3 types de contacts. Les surfaces NCD ne présentent pas de tribofilm à l'issue du frottement avec ce type de mélange, seule une adsorption d'oxyde de molybdène apparaît au niveau de la trace de frottement. Pour les contacts acier/acier et acier/DLC, du MoS<sub>2</sub> est

## Conclusion générale

décelé dans la trace de frottement. Les analyses ToF-SIMS montrent la présence d'un environnement chimique particulier à l'extrême surface du tribofilm formé en contact acier/acier. Ainsi, ce molybdène ne correspond pas à la référence du MoS<sub>2</sub> pur. Cependant, les analyses ToF-SIMS sont réalisées encore plus en extrême surface par rapport aux analyses XPS et sont de ce fait complémentaires aux analyses XPS. Les analyses MET et EDX réalisés sur une trace de frottement obtenue en contact acier/acier montrent un tribofilm d'une épaisseur de 30 nm, d'une nature amorphe, composé essentiellement de ZnS, MoS<sub>2</sub> et oxydes métalliques. Des feuillets de MoS<sub>2</sub> sont répartis de façon homogène dans ce tribofilm. Leur longueur est comprise entre 2 et 10 nm. Lorsque la tiamine est ajoutée à ce mélange, ces propriétés en sont nettement améliorées, particulièrement pour le contact acier/acier. Le coefficient de frottement atteint alors une valeur très basse de l'ordre de 0,02. L'usure pour ce type de contact est également faible. Les analyses de surface effectuées sur le tribofilm obtenu en contact acier/acier montrent la présence de feuillets de MoS<sub>2</sub> préférentiellement positionnés à la surface du tribofilm et dont la longueur varie de 10 à 40 nm. La surface NCD présente également quelques affinités avec ce mélange. La présence de feuillets de MoS<sub>2</sub> est observée dans le tribofilm bien que ce dernier soit fin (4 à 10 nm). Néanmoins, lorsque cette formulation est utilisée dans le contact DLC/acier, la couche de DLC cède sous frottement. L'explication de ce phénomène reste à déterminer.

En ce qui concerne le mécanisme de formation du MoS<sub>2</sub> à partir du mélange lubrifiant contenant Mo-organique+ZnDTP(II)+triamine, nous avons mis en évidence la formation in situ dans ce mélange ternaire de particules solides insolubles dans l'huile dont la composition est proche de celle du thiomolybdate. Un apport d'énergie suffisant, fournit par le frottement et une chauffe du produit, peut être à l'origine de la décomposition successive de ce thiomolybdate en MoS<sub>3</sub> et MoS<sub>2</sub>. Ce mécanisme demande cependant à être confirmé, bien que des analyses XPS comparatives entre le thiomolybdate commercial et des particules extraites du mélange le rendent probable.

# Annexes

---

---

<b><u>ANNEXE N° 1: PROCEDE DE REALISATION DES COUCHES DE DIAMANT NANOCRISTALLIN</u></b>	<b>189</b>
<b><u>ANNEXE N° 2: CALCULS DES PRESSIONS ET DES DIMENSIONS D'UN CONTACT BILLE/PLAN VIA LA THEORIE DE HERTZ</u></b>	<b>191</b>
<b><u>ANNEXE N° 3 : FORMULE DE CALCUL DE LA HAUTEUR D'UNE CALOTTE SPHERIQUE</u></b>	<b>193</b>
<b><u>ANNEXE N° 4 : VALORISATIONS</u></b>	<b>195</b>

## **Annexe n° 1: procédé de réalisation des couches de diamant nanocristallin**

Les couches de diamant sont réalisées au sein du laboratoire selon une technique CVD assistée par plasma micro-ondes. Ci-dessous sont décrites, de manière succincte, les deux étapes clé de l'élaboration de ces couches.

### ➤ **Préparation du substrat**

#### a) *Le polissage*

En premier lieu, il s'agit de réaliser un polissage « optique » du substrat (TA6V), ce polissage aussi appelé « miroir » garantit une rugosité inférieure à 10 nm. Cette manipulation est nécessaire dans les procédés de dépôt sous vide car elle permet, d'une part, de minimiser la rugosité de la surface et d'autre part de « dénuder » la surface, lui ôtant alors l'oxyde natif et autres contaminants.

La croissance du diamant n'est pas réalisable sur un substrat vierge et nécessite la présence de germes qui vont servir de site de croissance. C'est pourquoi, avant d'entamer le processus de dépôt, il est indispensable d'ensemencer la surface du substrat.

#### b) *L'ensemencement*

La surface du substrat poli est bombardée par des nanoparticules de diamant (100 nm). Trois phénomènes apparaissent alors ; des nano-défauts permettant de générer une nano-rugosité et donc des sites de nucléation, des inclusions de nano-diamants et donc des sites de croissance, des liaisons Ti-C en extrême surface du substrat.

A l'issus de ces manipulations, la couche mince peut être déposée sur le substrat.

### ➤ **Dépôt de la couche mince**

#### a) *La pré-couche*

Le substrat est introduit dans le réacteur et est mis en présence d'un plasma issu d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , deux phénomènes sont alors observé ; la formation d'une couche carbonée à gros grains impurs à partir des sites de nucléation et des sites de croissance ainsi que la diffusion en phase solide des carbones dans le substrat sous l'effet de la température (Ti-C d'une épaisseur de 300 à 400 nm).

La couche de conversion formée par diffusion solide sert alors de couche d'accroche. La couche de diamant à gros grains protège le substrat de l'oxydation par coalescence de ces grains à la surface.

#### b) *La couche de diamant*

La pré-couche est mise en présence d'un plasma issu d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , il s'en suit la croissance d'une couche de diamant nanocristallin d'une pureté élevée (70 à 90% de carbone  $\text{sp}^3$ ), d'un diamètre allant de 100 à 300 nm et ayant une croissance colonnaire.



## Annexe n° 2: calculs des pressions et des dimensions d'un contact bille/plan via la théorie de Hertz

La théorie de Hertz s'applique à deux corps en contact statique.

Pour son application, les hypothèses suivantes doivent être posées :

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

### Formules de calcul

Demi-largeur du contact **a** :

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

Pression maximale dans le contact **P<sub>max</sub>** :

$$P_{\max} = \left( \frac{6WE^{*2}}{\Pi^3 R^{*2}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec  $E^*$  le module d'Young réduit obtenu par  $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$

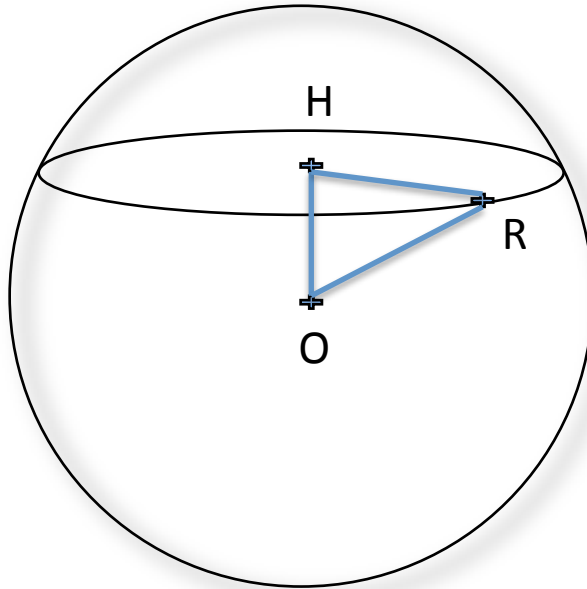
$E_i$  et  $\nu_i$  sont respectivement les modules d'Young et les coefficients de Poisson des surfaces antagonistes.  $R^*$  est le rayon de courbure équivalent obtenu par  $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

Les  $R_i$  sont les rayons de courbure des corps en contact (m).  $W$  (N) est la charge normale appliquée.

**Johnson, K. L., & Johnson, K. L. (1987). *Contact mechanics*. Cambridge university press.**



### Annexe n° 3 : formule de calcul de la hauteur d'une calotte sphérique



En appliquant la propriété de Pythagore au triangle OHA rectangle en H, nous obtenons :

$$r = \sqrt{R^2 - OH^2} \text{ en nommant } d \text{ la distance } OH \text{ on a : } r = \sqrt{R^2 - d^2}$$

En nommant h la hauteur de la calotte ( $R = d + h$ ), on obtient aussi :

$$r^2 = R^2 - (R-h)^2 = 2Rh - h^2$$



## Annexe n° 4 : valorisations

### Communication orale :

#### ICTIE 2013 International Conference on Tribology and Interface Engineering

*Comparative study of tribological behaviour of steel/steel and steel/NanoCrystalline-Diamond contacts lubricated by Organo-molybdenum and ZnDTP additives*

Olga gorbatchev, Maria Isabel De Barros Bouchet, Thierry Le Mogne, Simon Fedry, Jean-Michel Martin, Raphaelae Iovine, Benoit Thiebaut

### Posters:

#### Tribochemistry forum 2013

*MoS<sub>2</sub> formation from sulfur-free Organomolybdenum and ZnDTP(II)*

O. Gorbatchev, M.I. De Barros Bouchet, Th. Le-Mogne, R. Iovine, D. Léonard, J.M. Martin

#### IIFT 2013

*Apport du molybdène organique à la formation du MoS<sub>2</sub>*

O. Gorbatchev, M.I. De Barros Bouchet, Th. Le-Mogne, R. Iovine, D. Léonard, J.M. Martin

#### SIMS XIX

*ToF-SIMS and XPS study of tribofilms on steel for a lubricant combining organo-molybdenum friction modifier and ZnDTP antiwear additives*

O. Gorbatchev, M.I. De Barros Bouchet, Th. Lemogne, R. Iovine, J.M. Martin, D. Léonard

### Brevet :

Demande de brevet en copropriété entre TOTAL MARKETING SERVICES, le CNRS et l'ECL sous le No 13 62843. Co-inventeur.

*Composition lubrifiante Low-SAPS efficace pour les contacts acier et DLC.*



# Références bibliographiques

---

---

## Références bibliographiques

- 1) Monteil, G., & Lebeaud, C. (1998). Réduction des frottements dans le contact segment-piston-chemise d'un moteur thermique contribution à l'amélioration du rendement: Conférences: Evolution du moteur à allumage commandé. *Ingénieurs de l'automobile*, (719), 46-51.
- 2) Truhan, J. J., Qu, J., & Blau, P. J. (2005). A rig test to measure friction and wear of heavy duty diesel engine piston rings and cylinder liners using realistic lubricants. *Tribology International*, 38(3), 211-218.
- 3) Piao, Y., & Gulwadi, S. D. (2003). Numerical investigation of the effects of axial cylinder bore profiles on piston ring radial dynamics. *Journal of engineering for gas turbines and power*, 125(4), 1081-1089.
- 4) Hejwowski, T., & Weroński, A. (2002). The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance. *Vacuum*, 65(3), 427-432.
- 5) Taylor, C. M. (1998). Automobile engine tribology—design considerations for efficiency and durability. *Wear*, 221(1), 1-8.
- 6) Woydt, M. (2004). Application des données tribologiques des matériaux. *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique*, (BM7006).
- 7) Cambou, B., & Torrenti, J. M. (2008). Les instituts Carnot et les transports.
- 8) Grill, A., & Patel, V. (1993). Tribological properties of diamond-like carbon and related materials. *Diamond and Related Materials*, 2(5), 597-605.
- 9) Holmberg, K., & Mathews, A. (1994). Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions. *Thin Solid Films*, 253(1), 173-178.
- 10) Donnet, C. (1995). Tribology of solid lubricant coatings. *Condensed Matter News*, 4(6), 9-24.
- 11) De Barros Bouchet, M. I., Martin, J. M., Le-Mogne, T., & Vacher, B. (2005). Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. *Tribology International*, 38(3), 257-264.
- 12) Kano, M., Yasuda, Y., Okamoto, Y., Mabuchi, Y., Hamada, T., Ueno, T., Le Mognee, T. (2005). Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GNO). *Tribology Letters*, 18(2), 245-251.
- 13) Bouchet, M. I., & Kano, M. (2007). 'Superlubricity of Diamond/Glycerol Technology Applied to Automotive Gasoline Engines. *Elsevier, Netherlands*, 471.
- 14) Matta, C. (2008). *Lubrification des couches minces de carbone adamantin non hydrogéné: Supraglissement avec les alcools* (Doctoral dissertation).
- 15) Robertson, J. (1997). Gap states in diamond-like amorphous carbon. *Philosophical Magazine B*, 76(3), 335-350.
- 16) Chu, P. K., & Li, L. (2006). Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2), 253-277.
- 17) Tillmann, W., Vogli, E., & Hoffmann, F. (2007). Low-friction diamond-like carbon (DLC)-layers for humid environment. *Thin Solid Films*, 516(2), 262-266.
- 18) Liu, Y., Erdemir, A., & Meletis, E. I. (1996). An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 86, 564-568.
- 19) Fontaine, J., & Donnet, C. (2007). Superlow friction of a-C: H films: tribochemical and rheological effects. *Superlubricity Erdemir A, Martin J.-M*, 273-294.
- 20) Erdemir, A. (2001). The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 146, 292-297.

## Références bibliographiques

- 21) Joly-Pottuz, L., Matta, C., De Barros Bouchet, M.I., et al., *Journal of Applied Physics* 102, 1 (2007).
- 22) Tallant, D. R., Parmeter, J. E., Siegal, M. P., & Simpson, R. L. (1995). The thermal stability of diamond-like carbon. *Diamond and related materials*, 4(3), 191-199.
- 23) Lifshitz, Y. (1999). Diamond-like carbon—present status. *Diamond and Related Materials*, 8(8), 1659-1676.
- 24) Wong, H., Foong, Y. M., & Chua, D. H. C. (2011). Improving the conductivity of diamond-like carbon films with zinc doping and its material properties. *Applied Surface Science*, 257(22), 9616-9620.
- 25) Yang, L., Neville, A., Brown, A., Ransom, P., & Morina, A. (2013). Friction reduction mechanisms in boundary lubricated W-doped DLC coatings. *Tribology International*.
- 26) Sun, J., Fu, Z. Q., Zhang, W., Wang, C. B., Yue, W., Lin, S. S., & Dai, M. J. (2013). Friction and wear of Cr-doped DLC films under different lubrication conditions. *Vacuum*, 94, 1-5.
- 27) Ma, G., Gong, S., Lin, G., Zhang, L., & Sun, G. (2012). A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation. *Applied Surface Science*, 258(7), 3045-3050.
- 28) De Barros, M. I. (2000). *Procédés de dépôt de revêtements de diamant sur substrats métallurgiques: caractérisations et propriétés tribologiques* (Doctoral dissertation).
- 29) Ayel, J., & Born, M. (1998). *Lubrifiants et fluides pour l'automobile*. Editions OPHRYS.
- 30) Lubrifiant : huiles de base et additifs. TOTAL.
- 31) Rudnick, L. R. (2010). *Lubricant additives: chemistry and applications*. CRC Press.
- 32) McCullough, R. W. (1952). *U.S. Patent No. 2,622,993*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- 33) Yamamoto, Y., & Gondo, S. (1989). Friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate and molybdenum dithiophosphate. *Tribology Transactions*, 32(2), 251-257.
- 34) Onodera, T., Morita, Y., Suzuki, A., Koyama, M., Tsuboi, H., Hatakeyama, & Miyamoto, A. (2009). A computational chemistry study on friction of h-MoS<sub>2</sub>. Part I. Mechanism of single sheet lubrication. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(52), 16526-16536.
- 35) Chhowalla, M., & Amaratunga, G. A. (2000). Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 407(6801), 164-167.
- 36) Lansdown, A. R. (1999). *Molybdenum disulphide lubrication* (Vol. 35). Elsevier.
- 37) Winer, W. O. (1967). Molybdenum disulfide as a lubricant: a review of the fundamental knowledge. *Wear*, 10(6), 422-452.
- 38) Sokoloff, J. B. (1990). Theory of energy dissipation in sliding crystal surfaces. *Physical Review B*, 42(1), 760.
- 39) Hirano, M., Shinjo, K., Kaneko, R., & Murata, Y. (1991). Anisotropy of frictional forces in muscovite mica. *Physical review letters*, 67(19), 2642.
- 40) Fleischauer, P. D., & Lince, J. R. (1999). A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS<sub>2</sub> solid film lubricants. *Tribology international*, 32(11), 627-636.
- 41) Martin, J. M., Donnet, C., Le Mogne, T., & Epicier, T. (1993). Superlubricity of molybdenum disulphide. *Physical Review B*, 48(14), 10583.
- 42) Grossiord, C. (1999). *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite Cas des additifs au molybdène* (Doctoral dissertation).

## Références bibliographiques

- 43) Graham, J., Spikes, H., & Korcek, S. (2001). The friction reducing properties of molybdenum dialkyldithiocarbamate additives: part I—factors influencing friction reduction. *Tribology transactions*, 44(4), 626-636.
- 44) Morina, A., Neville, A., Priest, M., & Green, J. H. (2006). ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—the effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio. *Tribology international*, 39(12), 1545-1557.
- 45) Grossiord, C., Varlot, K., Martin, J. M., Le Mogne, T., Esnouf, C., & Inoue, K. (1998). MoS<sub>2</sub> single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate. *Tribology international*, 31(12), 737-743.
- 46) Born, M. et Marchand, P. (1982). Lubrifiants moteurs. Journées d'études AFTP-SIA Paris.
- 47) Thirouard, B. B. P. (2001). *Characterization and modeling of the fundamental aspects of oil transport in the piston ring pack of internal combustion engines* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- 48) Gambin, F. (2006). *Etude de la consommation d'huile par évaporation dans la chambre de combustion des moteurs thermiques: développement d'un banc d'essais de prélèvement de gaz* (Doctoral dissertation).
- 49) Lecompte, M. (2007). *Etude expérimentale des sprays d'huile dans un moteur à combustion interne: influence de l'écoulement de blow-by et participation à la consommation d'huile* (Doctoral dissertation).
- 50) Xu, L., Guo, G., Uy, D., O'Neill, A. E., Weber, W. H., Rokosz, M. J., & McCabe, R. W. (2004). Cerium phosphate in automotive exhaust catalyst poisoning. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(2), 113-125.
- 51) Turner, M. D., Laurence, R. L., Yngvesson, K. S., & Conner, W. C. (2001). The effect of microwave energy on three-way automotive catalysts poisoned by SO<sub>2</sub>. *Catalysis letters*, 71(3-4), 133-138.
- 52) Spikes, H. (2008). Low-and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils. *Lubrication Science*, 20(2), 103-136.
- 53) Mansuy, H. (1995). *Etude des interactions entre additifs anti-usure et dispersants. Influence sur la formation des films limites* (Doctoral dissertation).
- 54) Varlot, K., Martin, J. M., Grossiord, C., Vargiolu, R., Vacher, B., & Inoue, K. (1999). A dual-analysis approach in tribochemistry: application to ZDDP/calcium borate additive interactions. *Tribology Letters*, 6(3-4), 181-189.
- 55) Willermet, P. A. (1998). Some engine oil additives and their effects on antiwear film formation. *Tribology Letters*, 5(1), 41-47.
- 56) Igarashi, J., Yamada, Y., Ishimaru, M., Kagaya, M., "Degradation of Friction Modifiers," Proc. of the Japan International Tribology Conference Nagoya, 1990, pp.421-426.
- 57) Kubo, K., Moroki, Y., and Kibukawa, M., *Journal of JSLE*, 33 (1988), 309.
- 58) Muraki, M., and Wada, H., *japanese journal of tribology* (38.10) 1993. 1347
- 59) Muraki, Y. Yanagi, and K. Sakaguchi, *Tribology International*, 30, 1(1997), 69
- 60) Morina, A., Neville, A., Priest, M., & Green, J. H. (2006). ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance—tribofilm characteristics and its evolution. *Tribology Letters*, 24(3), 243-256.

## Références bibliographiques

- 61) Morina, A., & Neville, A. (2007). Tribofilms: aspects of formation, stability and removal. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(18), 5476.
- 62) Yamamoto, Y., & Gondo, S. (1989). Friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate and molybdenum dithiophosphate. *Tribology Transactions*, 32(2), 251-257.
- 63) Graham, J., Spikes, H., & Jensen, R. (2001). The friction reducing properties of molybdenum dialkyldithiocarbamate additives: Part II-Durability of friction reducing capability. *Tribology transactions*, 44(4), 637-647.
- 64) Sorab, J., Korcek, S., and Bovington, C., "Friction Reduction in Lubricated Components Through Engine Oil Formulation," SAE Technical Paper 982640, 1998, doi:10.4271/982640.
- 65) Martin, J. M. (1997). Lubricant additives and the chemistry of rubbing surfaces: metal dithiophosphates triboreaction films revisited. *Japanese Journal of Tribology*, 42(9), 1095.
- 66) Martin, J. M., Grossiord, C., Le Mogne, T., Bec, S., & Tonck, A. (2001). The two-layer structure of Zndtp tribofilms: Part I: AES, XPS and XANES analyses. *Tribology International*, 34(8), 523-530.
- 67) Fuller, M. L. S., Kasrai, M., Bancroft, G. M., Fyfe, K., & Tan, K. H. (1998). Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy. *Tribology international*, 31(10), 627-644.
- 68) Bell, J. C., Delargy, K. M., & Seeney, A. M. (1992). Paper IX The Removal of Substrate Material through Thick Zinc Dithiophosphate Anti-Wear Films. *Tribology series*, 21, 387-396.
- 69) Martin, J. M. (1999). Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach. *Tribology letters*, 6(1), 1-8.
- 70) Willermet P. A., Dailey D. P., Carter R. O., Schmitz P. J. et Zhu W., *Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkylphosphates*, Tribology International, 1995, 28, 3, 177-187.
- 71) Yin, Z., Kasrai, M., Fuller, M., Bancroft, G. M., Fyfe, K., & Tan, K. H. (1997). Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP Part I: the effects of physical parameters. *Wear*, 202(2), 172-191.
- 72) Fuller, M. L. S., Kasrai, M., Bancroft, G. M., Fyfe, K., & Tan, K. H. (1998). Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy. *Tribology international*, 31(10), 627-644.
- 73) Martin, J. M., Grossiord, C., Varlot, K., Vacher, B., & Igarashi, J. (2000). Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach. *Tribology Letters*, 8(4), 193-201.
- 74) Grossiord, C., Martin, J. M., Varlot, K., Vacher, B., Le Mogne, T., & Yamada, Y. (2000). Tribochemical interactions between Zndtp, Modtc and calcium borate. *Tribology Letters*, 8(4), 203-212.
- 75) Kasrai, M. J. N. K. G. G. M., Cutler, J. N., Gore, K., Canning, G., Bancroft, G. M., & Tan, K. H. (1998). The chemistry of antiwear films generated by the combination of ZDDP and MoDTC examined by X-ray absorption spectroscopy. *Tribology transactions*, 41(1), 69-77.
- 76) De Barros, M. I., Bouchet, J., Raoult, I., Le Mogne, T., Martin, J. M., Kasrai, M., & Yamada, Y. (2003). Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses. *Wear*, 254(9), 863-870.
- 77) Unnikrishnan, R., Jain, M. C., Harinarayan, A. K., & Mehta, A. K. (2002). Additive-additive interaction: an XPS study of the effect of ZDDP on the AW/EP characteristics of molybdenum based additives. *Wear*, 252(3), 240-249.

## Références bibliographiques

- 78) Muraki, M. (1993). Frictional properties of organic molybdenum compounds in presence of ZnDTP under sliding condition. I. Frictional properties of MoDTC and MoDTP. *Toraibojisto(J. Jpn. Soc. Tribol.)(Japan)*, 38(10), 919-926.
- 79) Sogawa, Y., Yoshimura, N., & Iwasaki, O. H. (2000). R&D on new friction modifier for lubricant for fuel economy improvement. [www.pecjorjp/gijutu-report/e-report/00E115epdf](http://www.pecjorjp/gijutu-report/e-report/00E115epdf).
- 80) Martin, J. M., Grossiord, C., Le Mogne, T., & Igarashi, J. (2000). Transfer films and friction under boundary lubrication. *Wear*, 245(1), 107-115.
- 81) Neville, A., Morina, A., Haque, T., & Voong, M. (2007). Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—how friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. *Tribology International*, 40(10), 1680-1695.
- 82) Ronkainen, H., Varjus, S., & Holmberg, K. (1998). Friction and wear properties in dry, water-and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts. *Wear*, 222(2), 120-128.
- 83) Stallard, J., & Teer, D. G. (2004). A study of the tribological behaviour of CrN, Graphit-iC and Dymon-iC coatings under oil lubrication. *Surface and Coatings Technology*, 188, 525-529.
- 84) De Barros Bouchet, M. I., Martin, J. M., Le Mogne, T., & Vacher, B. (2005). Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. *Tribology International*, 38(3), 257-264.
- 85) Podgornik, B., Jacobson, S., & Hogmark, S. (2005). Influence of EP additive concentration on the tribological behaviour of DLC-coated steel surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 191(2), 357-366.
- 86) Haque, T., Morina, A., Neville, A., Kapadia, R., & Arrowsmith, S. (2007). Non-ferrous coating/lubricant interactions in tribological contacts: assessment of tribofilms. *Tribology International*, 40(10), 1603-1612.
- 87) Vengudusamy, B., Green, J. H., Lamb, G. D., & Spikes, H. A. (2012). Behaviour of MoDTC in DLC/DLC and DLC/steel contacts. *Tribology International*, 54, 68-76.
- 88) Kosarich, S., Morina, A., Lainé, E., Flemming, J., & Neville, A. (2013). The effect of MoDTC-type friction modifier on the wear performance of a hydrogenated DLC coating. *Wear*.
- 89) De Barros Bouchet, M. I., Mogne, T., Martin, J. M., & Vacher, B. (2006). Lubrication of carbon coatings with MoS<sub>2</sub> single sheet formed by MoDTC and ZDDP lubricants. *Lubrication Science*, 18(3), 141-149.
- 90) Haque, T., Morina, A., Neville, A., Kapadia, R., & Arrowsmith, S. (2009). Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions. *Wear*, 266(1), 147-157.
- 91) Shinyoshi, T., Fuwa, Y., & Ozaki, Y. (2007). Wear analysis of DLC coating in oil containing Mo-DTC. *Development*, 2012, 03-09.
- 92) De Castro Costa, R. P., Marciano, F. R., Oliveira, D. A. L., & Trava-Airoldi, V. J. (2011). Enhanced DLC wear performance by the presence of lubricant additives. *Materials Research*, 14(2), 222-226.
- 93) Erdemir, A., Bindal, C., Pagan, J., & Wilbur, P. (1995). Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen. *Surface and Coatings Technology*, 76, 559-563.
- 94) Podgornik, B., & Vizintin, J. (2005). Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications. *Surface and Coatings Technology*, 200(5), 1982-1989.
- 95) Hamrock, B. J., & Dowson, D. (1977). Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts: Part III—fully flooded results. *Journal of Lubrication Technology*, 99(2), 264-275.
- 96) Habak, M. (2006). *Etude de l'influence de la microstructure et des paramètres de coupe sur le comportement en tournage dur de l'acier à roulement 100Cr6* (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech).

## Références bibliographiques

- 97) Gao, X., Wu, L., Li, J., & Gao, W. (2010). Study of Wear Self-Repair of Steel 100Cr6 Rubbed With Lubricants Modified With Schiff Base Copper Complex. *Journal of tribology*, 132(3).
- 98) Minfray, C. (2004). *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc* (Doctoral dissertation).
- 99) Stephens, L. S., Liu, Y., & Meletis, E. I. (2000). Finite element analysis of the initial yielding behavior of a hard coating/substrate system with functionally graded interface under indentation and friction. *Journal of tribology*, 122(2), 381-387.
- 100) Caciú, C. A. (2006). *Analyse et optimisation des surfaces des chemises de moteurs thermiques* (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- 101) Johnson, K. L., & Johnson, K. L. (1987). *Contact mechanics*. Cambridge university press.
- 102) Martin, J. M., Grossiord, C., Varlot, K., Vacher, B., & Igarashi, J. (2000). Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach. *Tribology Letters*, 8(4), 193-201.
- 103) Vickerman, J. C. (Ed.). (2009). *Surface analysis: the principal techniques* (Vol. 2). Chichester: Wiley.
- 104) Le Mogne, T., Martin, J. M., & Grossiord, C. (1999). Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester. *Tribology Series*, 36, 413-421.
- 105) Ayl, J. (1997). Lubrifiants. Constitution. *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique*, (BM5341), BM5341-1.
- 106) Philippon, D. (2007). *Lubrification par la phase gazeuse: tribochimie des additifs phosphorés et boratés* (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lyon).
- 107) Müller, A., Jostes, R., Jaegermann, W., & Bhattacharyya, R. (1980). Spectroscopic investigation on the molecular and electronic structure of  $(\text{Mo}_3\text{S}_{13})^{2-}$  a discrete binary transition metal sulfur cluster. *Inorganica Chimica Acta*, 41, 259-263.
- 108) Equey, S., Roos, S., Mueller, U., Hauert, R., Spencer, N. D., & Crockett, R. (2008). Tribofilm formation from ZnDTP on diamond-like carbon. *Wear*, 264(3), 316-321.
- 109) Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., & Muilenberg, G. E. (1979). Perkin-Elmer Corporation. *Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota*, 76-77.
- 110) Briggs, D., & Seah, M. P. (1993). John Willey & Sons.
- 111) Heuberger, R., Rossi, A., & Spencer, N. D. (2007). XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition. *Tribology Letters*, 25(3), 185-196.
- 112) Gresch, R., Müller-Warmuth, W., & Dutz, H. (1979). X-ray photoelectron spectroscopy of sodium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(1), 127-136.
- 113) Portier, R. A., Vermaut, P., & Jouffrey, B. (2008). Diffraction électronique: illumination parallèle. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M4127).
- 114) Barr, T. L. (1978). An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(16), 1801-1810.
- 115) Lara-Romero, J., Chiñas-Castillo, F., Alonso-Núñez, G., & Gochi-Ponce, Y. (2008). Friction and wear performance of tetraalkylammonium thiomolybdates in aqueous solutions. *Tribology Transactions*, 51(4), 526-532.

## Références bibliographiques

- 116) Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Chiñas-Castillo, F., Barceinas-Sánchez, J. D. O., & Jiménez-Sandoval, S. MoS<sub>2</sub> tribofilms formed by in-contact decomposition of tetraammonium thiomolybdate as water-soluble lubricant additive on aluminum and iron surfaces.
- 117) Chinas-Castillo, F., Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Barceinas-Sánchez, J. D. D. O., & Jiménez-Sandoval, S. (2008). MoS<sub>2</sub> films formed by in-contact decomposition of water-soluble tetraalkylammonium thiomolybdates. *Tribology Letters*, 29(2), 155-161.
- 118) Liu, K. K., Zhang, W., Lee, Y. H., Lin, Y. C., Chang, M. T., Su, C. Y., ... & Li, L. J. (2012). Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating substrates. *Nano letters*, 12(3), 1538-1544.
- 119) Torrisi A., Licciardello A., Ancarani V., Massimiliano C. et Puglisi O. (1996) Ion versus neutral irradiation of thin films of amorphous SiO<sub>2</sub>: an in situ X-ray photoelectron spectroscopy study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Reseach B* 116, 342-346.
- 120) Müller, A.; Diemann, E.; Jostes, R.; Bögge, H. (1981). Transition Metal Thio Anions: Properties and Significance for Complex Chemistry and Bioinorganic Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **20** (11): 934.
- 121) Prasad, T. P., Diemann, E., Müller, A. (1973). Thermal decomposition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **35** (6) : 1895.
- 122) Shirley, D.A. (1972) High-resolution X-ray photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review*, B5, 4709.
- 123) Scofield, J.H. (1976) Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy*, 8, 129.

## Références bibliographiques





## Résumé

La zone Segment-Piston-Chemise (SPC) d'un moteur thermique est une source importante de dissipation d'énergie liée au frottement sévère. Il est important d'optimiser les lubrifiants agissant dans cette zone car ils ont un impact essentiel sur la durée de vie des pièces mécaniques et la réduction de la consommation énergétique des véhicules. Le dépôt de revêtements sur certaines pièces soumises à des frottements sévères est également une alternative intéressante, en particulier les revêtements carbonés de type DLC et diamant nanocristallin (NCD). La formulation des nouveaux lubrifiants moteurs doit tenir compte de la présence éventuelle de ces nouveaux matériaux. Dans ce travail de doctorat, l'action tribochimique de nouveaux additifs à base de molybdène, couplés à un additif anti-usure de type ZnDTP et à d'autres additifs de type modificateur de frottement, a été étudiée. Ces derniers sont depuis longtemps connus pour leur grande capacité à réduire le frottement grâce à la formation du composé lamellaire di-sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), notamment les additifs MoDTC dimer. Cependant la quantité importante de soufre qu'ils contiennent reste problématique du fait de son impact néfaste sur l'environnement. L'effet synergique d'un additif au molybdène purement organique, appelé Mo-organique, en combinaison avec un additif ZnDTP et d'une triamine grasse, a été découvert. Ce nouveau mélange ternaire permet de réduire jusqu'à 20% la contenance en soufre d'une formulation lubrifiante globale tout en améliorant les performances tribologiques par rapport à celles du MoDTC classique. De ce fait, une réduction du coefficient de frottement atteignant 50% a été observée. Une caractérisation physico-chimique multi-échelles des tribofilms binaires et ternaires dérivés du Mo-organique a été réalisée en utilisant une approche multi-techniques (XPS, ToF-SIMS, FIB/HRTEM). Un mécanisme réactionnel hypothétique conduisant à la formation du  $\text{MoS}_2$ , passant par un composé intermédiaire de type « thiomolybdate » a été proposé.

**Mots clés :** Frottement, Usure, Film tribochimique, Molybdène organique, Dithiophosphate de zinc, Film de transfert, Analyse de surface, XPS, SIMS, FIB/TEM.

## Abstract

The friction in the Piston-ring area is a significant cause of the energy waste. It is important to optimize the lubricants acting in this zone because they have an essential impact on the service life of the mechanical parts and the reduction of the energy consumption of vehicles. The coating on relevant part is also an interesting alternative, such as the carbon coating of the DLC type or a nano-crystalline diamond (NCD) coating. If such coating materials are used, the composition of new lubricants has to be adapted correspondingly. This doctoral work studies the tribo-chemical action of new additives with molybdenum, coupled with an anti-wear additive of the ZnDTP type as well as with some other friction-modifying additives. Some of these additives, especially the MoDTC dimer, are known to reduce the friction through formation of the lamellar di-sulfur composite of molybdenum ( $\text{MoS}_2$ ). However, due to high sulfur content these additives produce significant adverse environmental effects. A synergy effect has been proven of a purely organic molybdenum additive, called Mo-organic, combined with a ZnDTP additive and from a fatty triamine. This new ternary mixture allows reducing up to 20% the sulfur content in the lubricant's global formula and improves the tribological properties in comparison with the classical MoDTC. Consequently, the observed reduction of friction coefficient reached 50%. Using the multi-technic approach (XPS, ToF-SIMS, FIB/HRTEM) we realized a multi-scale physico-chemical characterization of the binary and ternary tribo-layers that derived from the Mo-organic. A reactional mechanism that leads to the  $\text{MoS}_2$  formation has been proposed; it goes through the intermediate composite of the « thiomolybdate » type.

**Keywords :** Friction, Wear, Tribochemical film, organic molybdenum, Zinc dithiophosphate, Transfer film, Surface analysis, XPS, SIMS, FIB/TEM.