



N° d'ordre NNT : 2021LYSEC48

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de l'École Centrale de Lyon (ECL)
au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS)

École Doctorale N° 162
Mécanique, Énergétique, Génie Civil et Acoustique (MEGA)

Spécialité de doctorat : Génie Mécanique

Soutenue publiquement le 14/12/2021, par :
Fadlallah ABOUHADID

Aspects moléculaires du frottement limite :
*couplage entre structure des additifs
et physico-chimie des surfaces*

Devant le jury composé de :

Lionel BUREAU	DR CNRS	LIPhy - Université de Grenoble	Rapporteur
Pierre-Emmanuel MAZERAN	MCF, HDR	UTC – Laboratoire Roberval	Rapporteur
Christian GAUTHIER	PU	Institut Charles Sadron	Président du jury
Juliette CAYER-BARRIOZ	DR CNRS	LTDS - ECL	Directrice de thèse
Denis MAZUYER	PU	ECL – LTDS	Co-directeur de thèse
Nazario MORGADO	IR - CNRS	LTDS – ECL	Co-encadrant de thèse
Etienne MACRON	IR	IREIS	Invité



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Energie



Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) à l'École Centrale de Lyon dans le cadre du projet IMOTEP. Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire de m'y avoir chaleureusement accueilli et je remercie également l'ADEME pour le financement de ce projet.

J'exprime mes sincères remerciements à Christian Gauthier pour avoir présidé le jury et pour être venu de si loin, à Lionel Bureau et Pierre-Emmanuel Mazeran pour avoir accepté de rapporter ce travail et pour la qualité de leurs remarques et commentaires, et à Etienne Macron pour avoir participé à la soutenance et l'intérêt porté pour ce travail.

Je souhaite remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, Juliette, Denis et Nazario : j'ai eu le privilège de réaliser ce travail sous votre direction, une direction enrichissante scientifiquement et humainement. Ces années de thèse sous votre aile m'ont permis de m'améliorer et de me mieux comprendre.

Juliette, notre guide inspirante, tu as dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de dynamisme, tu m'as fait profiter de tes remarquables compétences expérimentales et de ta passion pour la recherche. Grâce à toi, ces années de thèse ont été riches de rencontres et d'échanges avec des personnes brillantes et inspirantes. Ton enthousiasme tonifiant m'a guidé pour dépasser les difficultés. Tu as toujours répondu présente pour échanger et discuter science, politique, philosophie ou culture, je suis ravi d'avoir pu travailler à tes côtés.

Denis, notre chef d'orchestre, ton recul sans faille et tes connaissances profondes m'ont servi pour affuter ce travail. Ta rigueur et ton sens critique m'ont grandement inspiré. En plus de la science, nous partageons une passion envers la musique, et ça fait toujours plaisir de rencontrer des "Floyders" dans son chemin. Malgré ton emploi du temps bien rempli, tu as su être là pour échanger lorsque j'en avais plus besoin et me faire confiance le reste du temps. Je tiens à t'exprimer ma profonde gratitude.

Nazario, notre support humain et technique, ton ingéniosité et ta capacité inventive ont été indispensables pour bien réussir ce travail. Ton humilité et ta curiosité m'ont toujours impressionné. Toujours à l'écoute, toujours impliqué dans nos soucis techniques, toujours de bonne humeur, toujours disponible pour partager et à donner, tu as su me conforter et me rassurer aux moments de doutes et de déceptions. Grâce à tes qualités pédagogiques j'étais formé à ce dispositif si délicat avec une grande efficacité. Ces moments sociaux et sportifs resteront gravé dans ma mémoire à jamais. Ta générosité débordante et ton grand cœur ont permis d'avoir un cadre de travail saint et agréable. Je suis fier d'avoir traversé ce chemin à tes côtés et espère être à la hauteur de tes attentes.

Que serait une thèse sans une ambiance chaleureuse ? Sans un bureau bien animé ? Sans des moments conviviaux ? Sans des discussions profondes ? Je tiens à remercier les camarades de bureau et de l'équipe : Cédric, Yann, Johann, Maeva, Emmanuel et Julien. Merci pour votre soutien et merci pour tous ces moments précieux ! Merci également aux nouveaux soldats qui viennent de rejoindre le navire, Kaiser et Maxime, je vous souhaite un belle croisière.

Je souhaite remercier également les membres du laboratoire avec qui j'ai pu échanger ou discuter, aux corps technique et administratif et aux corps des chercheurs : Serge, Hélène, Dominique, Isabelle, Jules, Frédéric, Didier, Bruno, Manuel, Gaëtan, Gaylord et Maria-Isabel. Merci pour l'aide, les bricolages, les dépannages, les procédures administratives, les mesures expérimentales et les formations d'enseignement. Je tiens tout particulièrement à remercier Stéphane Valette et Elise Contraires de m'avoir accueilli autant que stagiaire et ainsi m'ouvrir la porte vers la passion de la recherche académique : ce stage avec vous m'a mis sur les bonnes rails et j'en serai pour toujours reconnaissant. Je suis également très reconnaissant envers toutes les personnes qui ont contribué à bâtir mon parcours, mes enseignants de collège et lycée et ceux profs de l'ENSAM de Meknès : merci pour les conseils et la discipline dont vous m'avez transmis.

Je n'oublierai pas mes ami.e.s et es colocataires. Je vous remercie pour votre soutien, d'avoir toujours cru en moi, d'être toujours là malgré mes absences momentanées : vous avez su me supporter et me soutenir. Merci pour tous les moments conviviaux et pour les échappatoires (importants pour revenir plus vif pour la thèse !), vous étiez pour moi les piliers sociaux. Encore un grand merci !

Enfin, j'aimerais remercier chaleureusement ma famille d'avoir fait de moi la personne que je suis. Merci de m'avoir soutenu jusqu'au bout. C'était difficile de vivre ces années loin de vous, et avec ce contexte sanitaire qui n'aide pas pour se retrouver, vous avez su rester patients et disponibles, et aux moments les plus difficiles vos convois remplis de produits délicieux m'ont énormément fait plaisir. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance et gratitude, je me considère chanceux d'avoir reçu cette éducation remplie de tant d'amour et de valeurs.

Encore merci à tou.te.s !

Table des matières

	Page
Liste de symboles et d'abréviations	vii
Introduction	xi
1 Lubrification Limite : État de l'art	1
1.1 Introduction sur Les Régimes de Lubrification	2
1.1.1 Généralités	2
1.1.2 Régime hydrodynamique	3
1.1.3 Régime mixte	4
1.1.4 Régime limite	4
1.2 Couplage Surface/Additifs	4
1.2.1 Les additifs en lubrification	4
1.2.2 Les surfaces en lubrification	10
1.2.3 Affinité Surface/Additifs	11
1.3 Bilan	18
2 Matériaux et Techniques Expérimentales	19
2.1 Les Solutions Lubrifiantes Élémentaires	20
2.1.1 Nature chimique des huiles de base	20
2.1.2 Nature chimique et structure moléculaire des solutions de mo- dificateur de frottement	21
2.1.3 Nature chimique et structure moléculaire des solutions de mo- dificateur de viscosité	24
2.2 Surfaces Métalliques et Carbonées	31
2.2.1 Préparation des surfaces	31
2.2.2 Caractérisation des surfaces	34
2.2.3 Propriétés mécaniques des surfaces	39
2.3 ATLAS : Le Tribomètre Moléculaire de l'ECL	42
2.3.1 Principe	42
2.3.2 Caractéristiques et mesures	43
2.3.3 Grandeurs physiques mesurées	47
2.3.4 Déformation élastique des solides et calcul de l'épaisseur de l'interface	48
2.3.5 Protocole Expérimental	50
3 Form., Carac. Méc. et Rhéo. des Couches Limites	53
3.1 Démarche Expérimentale	54
3.2 Hydrodyn. Interfaciale : Rôle de la Struc. Moléc.	54
3.2.1 Paroi hydrodynamique	54

3.2.2	Écoulement des huiles de base aux interfaces	55
3.2.3	Écoulement des modificateurs de frottement aux interfaces . .	56
3.2.4	Écoulement des modificateurs de viscosité aux interfaces . . .	57
3.3	Nanorhéologie des Couches Moléculaires Adsorbées	60
3.3.1	Évolution des propriétés mécaniques	60
3.3.2	Évolution de la force normale avec le confinement géométrique des couches limites	63
3.4	Organisation Moléculaire des Couches Limites	68
3.4.1	Mécanismes d'adsorption	68
3.4.2	Organisation moléculaire à force normale nulle $F_Z \simeq 0 \mu N$. .	69
3.4.3	Répulsion des couches adsorbées	73
3.4.4	Propriétés élastiques des couches adsorbées	75
3.5	Effet de la Chimie de Surface	84
3.5.1	Présentation des résultats sur les surfaces en Carbone	84
3.5.2	Organisation moléculaire des additifs sur les surfaces en Carbone	86
3.5.3	Effets de la chimie des surfaces sur l'organisation moléculaire	94
3.6	Conclusions	98
4	Réponse en Frottement des MF	99
4.1	Démarche Expérimentale	100
4.2	Stabilisation des couches auto-assemblées en glissement	101
4.3	Effet de la charge normale	104
4.3.1	Réponse tribologique des interfaces de l'huile de base GrIII+ .	105
4.3.2	Couches d'EO	106
4.3.3	Couche de TA	110
4.3.4	Modélisation mol. de l'effet de la charge sur le frottement . .	113
4.4	Effet de la vitesse de glissement pour les couches de TA	117
4.4.1	Frottement en régime stationnaire des couches de TA	117
4.4.2	Frottement en régime transitoire des couches de TA	121
4.4.3	Bilan sur la réponse tribologique de la TA	130
4.5	Conclusions	131
5	Réponse en Frottement des Modificateurs de Viscosité	133
5.1	Démarche Expérimentale	134
5.2	Comportement tribologique du HSD	134
5.2.1	Réponse en régime stationnaire	134
5.2.2	Friction en régime transitoire	142
5.2.3	Bilan sur la réponse tribologique du HSD	150
5.3	Comportement tribologique du PMA	151
5.3.1	Réponse tribologique en régime stationnaire	151
5.3.2	Réponse tribologique en régime transitoire	161
5.3.3	Bilan sur la réponse tribologique du PMA	165
5.4	Modélisation moléculaire de la rép. trib. des MV	166
5.5	Conclusions	173

Table des matières	v
Conclusions générales	175
Bibliographie	179

Liste de symboles et d'abréviations

- A : Constante de Hamaker ;
- A_{app} : Aire apparente de contact ;
- A_r : Aire réelle de contact ;
- A_X : Composante dissipative de l'impédance mécanique dans la direction tangentielle ;
- A_Z : Composante dissipative de l'impédance mécanique dans la direction normale ;
- a_C : Rayon de contact ;
- a_Z^{-1} : Raideur normale effective de l'interface lors de l'essai d'atterrissage ;
- AFM* : Microscope à force atomique ;
- ATLAS* : Tribomètre moléculaire dérivée d'un appareil à force de surface développée au LTDS ;
- AU* : Additif anti-usure ;
- C_K : Capacité sphère/plan ;
- c^* : Concentration critique de la solution, séparant le régime dilué et le régime semi-dilué, $= \frac{1}{[\eta]}$;
- $\Delta A_{ire}/R$: Énergie dissipée lors de la déformation des couches ;
- ΔF_X : Hauteur du pic de frottement, $= F_{pic} - F_{X,\ell}$;
- ΔL : Déformation de la couche auto-assemblée entre $F_Z \simeq 1 \mu N$ et $F_Z \simeq 1 mN$, $= L - L_C$;
- ΔZ : Variation de l'épaisseur de l'interface lors de l'essai d'arrêts ;
- δ : Épaisseur d'interpénétration entre les deux couches auto-assemblées ;
- $\mathbf{D}$: Dispersité d'un polymère, $= M_w/M_n$;
- D^* : Distance absolue entre la sphère et le plan ;
- D : Distance séparant la sphère et le plan, en prenant en compte leur déformation ;
- D_0 : Distance d'accommodation, pour l'essai de variations de vitesse ;
- D_1 : Distance d'accommodation, pour l'essai de redémarrages ;
- d : Distance séparant les plaques des capteurs ;
- d_{DMT} : Déformation des surfaces suivant la théorie de DMT ;
- d_{Hertz} : Déformation des surfaces suivant la théorie de Hertz ;
- DLC* : *Diamond-Like Carbon* ;
- ε : Permittivité relative ;

- η : Viscosité dynamique du liquide lubrifiant ;
 $[\eta]$: Viscosité intrinsèque de la solution ;
 E : Module de Young ;
 E^* : Module de Young réduit de contact ;
 E_S : Énergie libre pour une surface Σ ;
 EO : Solution du MFO de type “*ester de glycérol*”, à 1%(m/m) dans l’huile de base GrIII+, fournie par *TOTAL* ;
 EP : Additif extrême pression ;
 Φ : Fraction volumique du polymère dans la solution ;
 ϕ : diamètre projetée d’une molécule ;
 F_{adh} : Valeur minimale de la force adhésive ;
 F_b : Palier de la force de friction pendant l’essai d’arrêt ;
 F_{pic} : Pic de frottement ;
 F_{vdW} : Force attractive de van der Waals ;
 F_X : Effort tangentiel mesuré ;
 $F_{X,\ell}$: Valeur de la force de friction en régime de glissement établi ;
 F_Z : Effort normal mesuré ;
 $\dot{\gamma}$: Taux de cisaillement ;
 γ : Tension de la surface Σ , $= \frac{E_S}{\Sigma}$;
 γ_{ij}^d : Composante dispersive de la tension superficielle de l’interface entre les phases i et j ;
 γ_{ij}^{nd} : Composante non-dispersive de la tension superficielle de l’interface entre les phases i et j ;
 G : Module élastique en cisaillement ;
 G_0^* : Module élastique de cisaillement réduit ;
 G_1 : Module élastique en cisaillement, calculé en tenant en compte de l’élasticité des solides ;
 GMO : Mono-oléate de glycérol ;
 $GrIII$: Huile de base Groupe III ;
 $GrIII+$: Huile de base Groupe III+ ;
 H : Nombre de Hersey, $= \frac{viscosité \times vitesse\ de\ glissement}{rugosité \times charge}$;
 h : Épaisseur de film lubrifiant ;
 HSD : Solution du *poly(styrène-diène hydrogéné)*, le polymère MV en étoile, à $c_{HSD} = 1.49 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ dans l’huile de base GrIII, fournie par *TOTAL* ;
 K_X : Composante conservative de l’impédance mécanique dans la direction tangentielle ;

- K_Z : Composante conservative de l'impédance mécanique dans la direction normale ;
 K_{F_X} : Raideur du capteur de la force tangentielle ;
 K_{F_Z} : Raideur du capteur de la force normale ;
 k_B : Constante de Boltzmann ;
 Λ : Fraction des molécules maintenant un pontage au sein d'une jonction ;
 λ_1 : Temps court de relaxation ;
 λ_2 : Temps long de relaxation ;
 L : Épaisseur de la première répulsion ;
 L_0 : Longueur d'une molécule ;
 L_C : Épaisseur de la couche confinée ;
 L_H : Épaisseur de la couche immobile, appelée également longueur hydrodynamique ;
 L_X : Demie de la distance de séparation, D , quand la raideur tangentielle vaut $K_X \simeq 2.5 \times 10^3 \text{ N/m}$;
 L_Z : Demie de la distance de séparation, D , quand la raideur normale vaut $K_Z \simeq 5 \times 10^3 \text{ N/m}$;
 μ : Coefficient de frottement ;
 M_n : Masse molaire moyenne en nombre ;
 M_w : Masse molaire moyenne en masse ;
 MF : Modificateur de frottement ;
 MFO : Modificateur de frottement organique ;
 MV : Modificateur de viscosité ;
 ν : Coefficient de Poisson ;
 N_A : Nombre d'Avogadro ;
 θ : Angle de contact entre la goutte et la surface à l'équilibre ;
 ω_X : Pulsation de l'oscillation dans la direction X ;
 ω_Z : Pulsation de l'oscillation dans la direction Z ;
 P_Z : Pression normale de contact ;
 p : Pression de contact ;
 PMA : Solution du *poly(alkyl-méthacrylate)*, le polymère MV en peigne, à $c_{PMA} = 7.38 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ dans l'huile de base GrIII+ , fournie par *TOTAL* ;
 R_G : Rayon de giration de la pelote de polymère ;
 R_H : Rayon hydrodynamique de la pelote de polymère ;
 $R_{sphère}$: Rayon de la sphère ;
 RMS : *Root Mean Square* ;
 Σ : Surface libre dont l'énergie libre est E_S ;

-
- σ_i : Contrainte de cisaillement interfaciale ;
 $\sigma_{\text{cisaillement}}$: Contrainte de cisaillement ;
 s : Distance moyenne séparant deux macromolécules adsorbées sur une surface ;
 τ_0 : Temps de rupture d'un lien au sein d'une jonction par agitation thermique, sans effort de cisaillement ;
 τ_1 : Temps d'activation de lien d'une jonction ;
 τ_a : Temps de relaxation ;
 τ_n : Temps de nucléation ;
 T : Température ;
 t : Temps ;
 t_a : Temps d'arrêt ;
 t_b : Durée de vie moyenne de liens au sein d'une jonction ;
 TA : Solution du MFO dérivée d'une amine grasse, "*Tallow triglycerides*", à 1%(m/m) dans l'huile de base GrIII+, fournie par *TOTAL* ;
 U_0 : Barrière énergétique pour rompre un lien ;
 u_e : Vitesse d'entraînement ;
 V_X : Vitesse de déplacement de la sphère suivant la direction X par rapport au plan ;
 V_Z : Vitesse d'approche normale de la sphère au plan ;
 VI : Indice de viscosité (*Viscosity Index*) ;
 W_{ss} : Travail de cohésion des solides ;
 X : Axe tangentiel et direction de glissement ;
 X^* : Distance seuil de mise en glissement ;
 XPS : Spectroscopie de Photo-électrons X ;
 Y : Axe tangentiel ;
 Z : Axe normal et direction d'approche normale de la sphère au plan ;
 Z_0 : Zéro électrique ;

Introduction

Avec 31% des émissions totales de CO_2 *équivalent* en 2018¹, le transport routier constitue le secteur le plus émetteur de gaz à effet de serre en France. La transition écologique est conditionnée par la réduction de ces émissions, poussant les industriels et les états à investir dans la recherche et l'innovation pour atteindre cet objectif. Les fabricants automobiles sont donc appelés à fournir aux consommateurs des moteurs thermiques ou hybrides de plus en plus performants tout en minimisant l'impact écologique de leurs véhicules. De nombreux projets de recherche nationaux, européens et intercontinentaux, ont été élaborés ces trois dernières décennies afin de répondre à ce cahier de charges technique, économique et écologique. La dissipation par frottement constitue le tiers des pertes totales d'énergie injectée, issue de la combustion du carburant. Environ la moitié de ces pertes est directement due aux frottements en moteur interne et à la transmission d'efforts. Dans ce contexte, la réduction du frottement au sein des moteurs conduira à diminuer la consommation en carburant et, par extension, abaissera les émissions des gaz à effet de serre.

Au sein d'un consortium constitué du LTDS², du LaHC³, de l'*Equipex Manutech-USD* et de nombreux industriels, *HEF*, *TOTAL* et *PSA*, le programme scientifique, technologique et industriel ambitieux, IMOTEP⁴, a pour fin d'apporter des innovations majeures pour les moteurs propres et de mieux comprendre les mécanismes de frottement en menant des recherches couplées sur le triptyque revêtements/texturation des surfaces/formulation des lubrifiants. Ce programme a reçu en décembre 2016 l'aval de l'appel à projets "Véhicules du Futur" porté par l'ADEME⁵ dans le cadre du "Programme Investissements d'Avenir".

Dans ce partenariat public/privé, le LTDS est en charge de comprendre les mécanismes tribologiques associés en particulier à la formation, au maintien de l'épaisseur d'un film lubrifiant avec des fluides de faible viscosité et à sa capacité à circonscrire la dissipation par frottement à des valeurs les plus faibles possibles sur l'ensemble des régimes de lubrification : régimes limite, mixte et EHD/HD⁶ et ce, en intégrant les effets topographique et chimique des surfaces.

1. Citepa. Rapport Secten, édition 2020.

2. Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, CNRS UMR 5513, *École Centrale de Lyon/ENISE/ENTPE*.

3. Laboratoire Hubert Curien, CNRS UMR 5516, *Université Jean Monnet/Institut d'Optique Graduate School*.

4. Innovation MOTEur Propre

5. Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

6. ElastoHydroDynamique/HydroDynamique

Ce travail s'inscrit dans les trois thèses conduites au LTDS en parallèle dans le cadre du projet IMOTEP sur les trois régimes de lubrification : EHD/HD, mixte et limite. L'objectif de cette thèse sur le régime limite est plus particulièrement d'amener une meilleure compréhension des interactions additifs/surfaces en confinement et sur leurs conséquences en termes de formation de film limite et de frottement. L'impact de la morphologie et de la chimie des surfaces ainsi que celui de la rhéologie et des constituants des lubrifiants sont ainsi analysés.

Afin de mener à bien ce travail, une méthodologie expérimentale à l'échelle moléculaire est mise en œuvre, en s'appuyant sur la caractérisation des couches auto-assemblées adsorbées sur les surfaces et l'identification des mécanismes de friction, à l'échelle moléculaire, pour des cinématiques de contact contrôlées, tout en mettant l'accent sur le rôle de la chimie de surface. Ainsi, deux types d'additifs d'usage courant sont analysés en solution élémentaire : les modificateurs de frottement et les polymères modificateurs de viscosité et, pour deux chimies de surfaces différentes : des surfaces métalliques et carbonées, de rugosité nanométrique similaire. Le tribomètre *ATLAS* développé au LTDS, couplant les capacités d'un appareil à force de surfaces, d'un rhéomètre et d'un tribomètre moléculaire, a été utilisé. La formation de films limites et leur caractérisation mécanique est analysée, couplée à la réponse en frottement en régime stationnaire et transitoire. Les mécanismes de frottement interfacial sont discutés. La figure 1 résume les approches expérimentale et analytique mises en place.

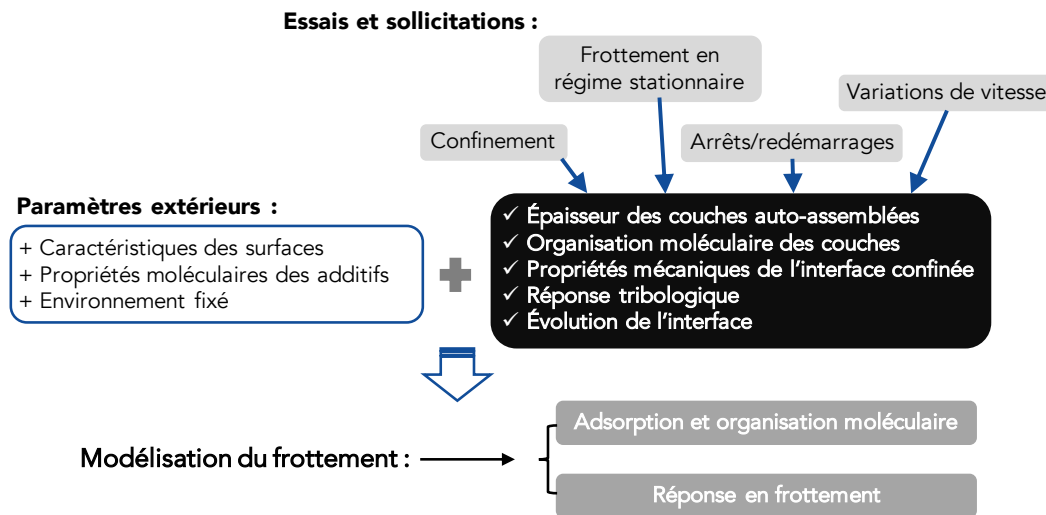


FIGURE 1 – *Approches expérimentale et analytique mises en place pour ce travail de thèse.*

Après une brève présentation du contexte socioéconomique de ce sujet scientifique et de son importance dans l'enjeu écologique actuel dans cette introduction, le **Chapitre 1** présente les principaux éléments de l'action de lubrification, les constituants d'un lubrifiant et le rôle de l'affinité surface/additif sur l'efficacité de lubrification. Ensuite, le **Chapitre 2** expose les solutions élémentaires étudiées ainsi que leurs propriétés rhéologiques. Les surfaces utilisées et leurs caractérisations morphologique et physico-chimique ainsi que le dispositif expérimental *ATLAS* et son principe de fonctionnement sont également présentés dans ce chapitre. Le **Chapitre 3** est consacré à la description des couches auto-assemblées sous confinement et leur caractérisation mécanique en proposant des organisations moléculaires possibles. L'effet de la chimie de surface sur ces organisation est également détaillé dans ce chapitre. Enfin, les **Chapitres 4 et 5** présentent les réponses tribologiques, respectivement pour les couches de modificateurs de frottement et de polymères modificateurs de viscosité et ce, pour les deux natures de surface. Ces essais sont menés en régimes stationnaire et transitoire de glissement, sous des pressions normales allant jusqu'à 50 *MPa* et pour des vitesses de glissement comprises entre 1 et 160 Å/s. Une modélisation moléculaire analytique des effets de la charge et de la vitesse est proposée à la fin de ces chapitres.

Lubrification Limite : État de l'art

Sommaire

1.1	Introduction sur Les Régimes de Lubrification	2
1.1.1	Généralités	2
1.1.2	Régime hydrodynamique	3
1.1.3	Régime mixte	4
1.1.4	Régime limite	4
1.2	Couplage Surface/Additifs	4
1.2.1	Les additifs en lubrification	4
1.2.2	Les surfaces en lubrification	10
1.2.3	Affinité Surface/Additifs	11
1.3	Bilan	18

Dans ce chapitre, les mécanismes de lubrification ainsi que les différents régimes de lubrification sont présentés brièvement. Après une description de la composition chimique et fonctionnelle d'un lubrifiant et des additifs le composant, le rôle des surfaces et celui de l'affinité additifs/surface sont abordés sur le frottement en régime limite.

1.1 Introduction sur Les Régimes de Lubrification

1.1.1 Généralités

La lubrification consiste à séparer deux corps en mouvement relatif afin de réduire le frottement et l'usure entre ces corps, en intercalant un film de "lubrifiant". Ce procédé dépend de la charge appliquée, de la vitesse relative entre les pièces, de la géométrie des contacts, de l'état des surfaces, topographique et physico-chimique, et des propriétés du lubrifiant. Le film lubrifiant doit donc être conçu de manière à supporter la charge appliquée tout en dissipant le minimum d'énergie. Ce lubrifiant peut être solide, liquide, gazeux ou colloïdal.

Pour un film lubrifiant liquide, R. Stribeck a donné en 1902 une représentation de la dépendance de la lubrification aux paramètres cités précédemment : charge appliquée, vitesse de glissement, propriétés du lubrifiant, état de surface, etc. [1]. La figure 1.1 est une courbe, dite de "Stribeck", qui montre typiquement cette dépendance : le coefficient de frottement, μ , défini comme le ratio de l'effort de frottement sur la charge appliquée, est tracé en fonction de $H = \frac{\text{viscosité} \times \text{vitesse de glissement}}{\text{rugosité} \times \text{charge}}$, appelé le nombre de Hersey. Ce nombre, H , peut être réécrit pour prendre en compte l'épaisseur de film lubrifiant, afin de représenter le coefficient de frottement visqueux. La représentation de Stribeck permet de distinguer les différents régimes de lubrification.

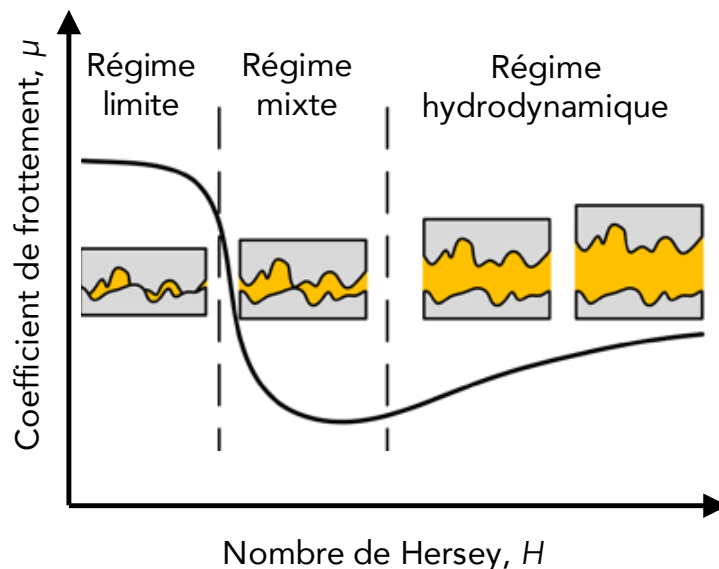


FIGURE 1.1 – Allure de la courbe de Stribeck avec schématisation de la nature de contact pour les différents régimes de lubrification. Cette figure est basée sur la schématisation de la courbe de Stribeck par [2].

La courbe sur la figure 1.1 se divise en trois zones distinctes qui représentent les trois régimes de lubrification principaux : le régime hydrodynamique, le régime mixte et le régime limite. Ces régimes sont détaillés dans les sous-sections suivantes.

1.1.2 Régime hydrodynamique

Le régime hydrodynamique est caractérisé par un film lubrifiant continu d'une épaisseur suffisamment importante pour séparer complètement les deux surfaces et éviter les contacts entre leurs aspérités. Le film lubrifiant supporte la charge normale via des effets de portance hydrodynamique. Ce régime est observé pour des grands nombres de Hersey : grandes vitesses, faibles charges et/ou surfaces lisses. Le niveau de frottement ainsi que l'usure sont faibles et sont déterminés par les propriétés intrinsèques du liquide lubrifiant : le frottement est donc d'origine visqueuse [3]. Le lubrifiant s'écoule suivant l'équation de Reynolds, qui s'écrit sous la forme dérivée de l'équation de Navier-Stokes [4, 5] :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h^3}{12\eta} \times \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{h^3}{12\eta} \times \frac{\partial p}{\partial y} \right) - U_e \frac{\partial h}{\partial x} - h \frac{\partial U_e}{\partial x} - \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = 0 \quad (1.1)$$

avec p , h , t , u_e et η sont respectivement la pression de contact, l'épaisseur de film lubrifiant, le temps, la vitesse d'entraînement du lubrifiant et sa viscosité dynamique. L'équation (1.1) permet de relier la géométrie du contact et sa cinématique au champ de pression dans le film lubrifiant. Elle découle de l'équation de Navier-Stokes, pour le cas d'une pression constante dans l'épaisseur du film. Les hypothèses de validité de cette équation sont :

- le milieu est continu ;
- l'écoulement est laminaire ;
- les forces d'inertie ainsi que les forces massiques extérieures sont négligeables devant les forces visqueuses ;
- il y a adhérence aux parois ;
- le fluide est newtonien de densité constante.

La contrainte de cisaillement au sein du film lubrifiant est : $\sigma_{\text{cisaillement}} = \eta \dot{\gamma}$, où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement dans le lubrifiant.

Dans ce régime de lubrification, il est également possible de distinguer le régime élastohydrodynamique qui diffère de l'hydrodynamique par des pressions de contacts élevées, induisant une déformation élastique non négligeable des surfaces. L'augmentation de la viscosité avec la pression de contact doit être prise en compte : c'est l'effet piézo-visqueux [3].

1.1.3 Régime mixte

Pour ce régime de lubrification, les conditions nécessaires pour former un film lubrifiant continu séparant complètement les deux surfaces antagonistes, ne sont plus réunies. Un contact partiel s'établit au niveau des aspérités et la charge normale est alors supportée simultanément par les aspérités en contact et le film lubrifiant.

1.1.4 Régime limite

Le régime limite de lubrification apparaît aux faibles vitesses, faibles viscosités, grandes pressions de contact et/ou surfaces rugueuses, i.e. faibles nombres de Hersey. L'épaisseur de film lubrifiant est inférieure à la rugosité des surfaces, le contact entre les aspérités des deux surfaces est dominant et la charge normale est supportée uniquement par ces aspérités en contact. Ceci conduit à la formation des micro-contacts, appelés jonctions pour le restant de ce manuscrit. Ces dernières sont schématisées sur la figure 1.2.

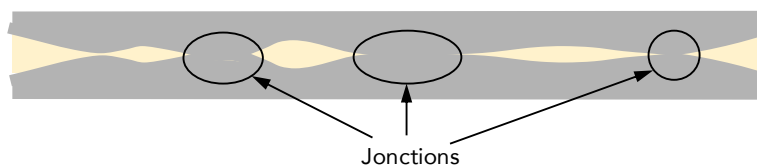


FIGURE 1.2 – Schématisation des micro-contacts, appelés également jonctions.

Le film lubrifiant dans ce régime ne sert qu'à refroidir le contact et à y apporter des additifs, qui, en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leur affinité avec les surfaces, modifient la réponse tribologique. La force de friction est alors régie principalement par le couplage entre les propriétés topographiques et physico-chimiques des surfaces et celles des additifs adsorbés.

1.2 Couplage Surface/Additifs

1.2.1 Les additifs en lubrification

*Dans cette sous-section, les composantes des huiles lubrifiantes, i.e. huiles de base et les différents types d'additifs, sont présentées. Les contributions des modificateurs de frottement (*MF*) et des polymères modificateurs de viscosité (*MV*) sur la force de frottement en régime limite de lubrification sont particulièrement mises en avant.*

Les lubrifiants liquides non-aqueux utilisés dans l'industrie, en particulier l'industrie automobile, se composent majoritairement d'une huile de base et d'un ensemble d'additifs : modificateurs de frottement, modificateurs de viscosité, dispersants, détergents, anti-mousses, anti-usures, anti-oxydants, etc. Ces additifs représentent de

1 à 30 % en masse du lubrifiant en fonction des applications. Les composantes du lubrifiant se distinguent par leurs chimies qui leur confèrent différents rôles lors du processus de lubrification du contact.

1.2.1.1 Chimies et rôles des huiles de base

Les huiles de base sont d'origine minérale, synthétique ou un mélange des deux. Les propriétés des huiles de base dépendent de leur nature chimique et du procédé par lequel elles sont obtenues.

Les huiles de base minérales sont obtenues à partir de la fraction pétrolière dont la température d'ébullition est supérieure à 340°C subissant des opérations de distillation sous vide, d'extraction par solvant des aromatiques et de déparaffinage. Le produit de ces opérations peut également être hydrocraqué ou hydrotraité, afin d'améliorer certaines propriétés. La sévérité des procédés conduit à des constituants moléculaires des huiles de bases plus ou moins différents. Ce sont des molécules hydrocarbonées qui contiennent de 20 à 70 (ou plus) atomes de carbone et peuvent être subdivisées selon leurs types : *paraffiniques* pour les molécules à longues chaînes hydrocarbonées branchées (isoparaffines) ; *naphthéniques* pour les molécules à cycles saturés de cinq à six branches ; *aromatiques* pour les molécules à cycles aromatiques (insaturées) [6]. Une huile de base minérale est donc un mélange de ces trois types de molécules et la distribution de ces types dans le mélange change des propriétés physico-chimiques de l'huile, comme la relation viscosité/température, le pouvoir solvant, la résistance à l'oxydation ou encore le point d'écoulement [3].

Les huiles de base synthétiques sont le fruit de réactions contrôlées telles que l'alkylation, la polymérisation et l'estérification. Il en résulte des produits qui contiennent principalement des hydrocarbures de synthèse, *comme des polyalphaoléphines (PAO)*, des esters organiques, *comme les diesters ou les esters polyols*, ou d'autres produits organiques, *comme les huiles siliconées ou encore les esters phosphoriques*. Ces huiles sont employées dans les situations où les bases minérales ne suffisent pas en termes de performances : les huiles synthétiques peuvent être conçues pour obtenir des propriétés améliorées spécifiques telles que la stabilité thermique, la résistance au feu, faible volatilité, etc.

Les huiles de base, minérales ou synthétiques, donnent au lubrifiant sa propriété de la résistance à l'écoulement : sa viscosité. Dans des conditions de chargement qui conduisent au régime limite de lubrification, ce sont les surfaces et donc les additifs adsorbés qui gouvernent les processus de frottement. La chimie des additifs les plus utilisés dans l'industrie automobile ainsi que leur rôle sont détaillés dans le paragraphe suivant.

1.2.1.2 Chimies et rôles des additifs

Les additifs sont utilisés, d'une part, pour contrôler l'intégrité du lubrifiant lors de son fonctionnement, i.e. limiter la déposition de suies, limiter la corrosion et l'oxydation de l'huile, etc., et d'autre part, pour améliorer la performance tribologique du lubrifiant, i.e. limiter la dissipation par frottement, limiter l'usure des surfaces, apporter un pouvoir de portance supplémentaire pour limiter le contact entre les aspérités, etc. Ils peuvent donc intervenir soit au sein de l'huile, soit au niveau des surfaces, via des phénomènes physico-chimiques, i.e. adsorption sur les surfaces, comme c'est le cas des détergents, des modificateurs de frottement ou des anti-usures.

Les principaux types d'additifs actuels dans les huiles moteur automobile sont : les modificateurs de frottement, les modificateurs de viscosité, les dispersants, les détergents, les anti-oxydants, les anti-corrosions, les anti-mousses et les anti-usures. À noter qu'un même additif peut jouer plusieurs rôles simultanément, comme c'est le cas des polymères modificateurs de viscosité dispersants par exemple.

1.2.1.2.1 Dispersants, détergents et anti-mousses

Les dispersants agissent à basse température et permettent de maintenir en suspension dans le lubrifiant les suies et les autres précurseurs de boues et de dépôts dérivés de l'oxydation du carburant ou de l'huile de base.

Leur structure est généralement composée d'une chaîne hydrocarbonée (de plus de 50 atomes de carbone) basée sur un polybutène et soluble dans l'huile de base, et d'un groupe polaire dérivé d'un polyamine ou d'un polyol. Les formes les plus utilisées de cet additif sont les succinimides, les esters succiniques ou bien les polymères modificateurs de viscosité (décrits dans les paragraphes suivants) possédant une fonction dispersante supplémentaire.

Les agents détergents ont pour rôle de modifier les interactions entre particules et de faciliter le détachement de ces particules, comme les boues et les dépôts, des parois. Ils permettent également de neutraliser les acides formés dans le lubrifiant en fonctionnement. En réagissant avec ces particules, ils neutralisent leur polarité. D'une part, ils limitent la détérioration irréversible des surfaces, i.e. en empêchant la formation de dépôt (températures élevées et surfaces réactives), et d'autre part, ils permettent de nettoyer les surfaces facilement lors des opérations de maintenance. En termes de structure moléculaire, ces additifs se constituent de chaînes hydrocarbonées à laquelle se rajoute une tête polaire, de fonction basique. Les détergents les plus utilisés sont à base de calcium ou de magnésium avec un groupe alkyl de 18 à 20 atomes de carbone.

La formation des bulles d'air, ou de mousse, lors des applications tribologiques réelles est inévitable. L'utilisation des agents détergents favorisent le moussage de l'huile en modifiant la tension de surface du liquide lubrifiant. Ceci peut conduire à une oxydation prématurée de l'huile lubrifiante. Il est ainsi nécessaire d'utiliser des

additifs anti-mousses. Ces additifs sont peu solubles dans l'huile de base, et donc présents en très faibles quantités dans l'huile formulée, de l'ordre de 3 à 150 *ppm*. Les plus utilisés sont les silicones et les polyacrylates, tels que le PDMS (pour *polydiméthylsiloxane*) ou les PAMA (pour *polyalkylméthacrylates*).

1.2.1.2.2 Anti-oxydants et anti-corrosions

Afin de garder l'intégrité du lubrifiant formulé et de préserver ses propriétés physico-chimiques, il est nécessaire d'éviter son oxydation. L'oxydation de l'huile provoque l'augmentation de la viscosité et la formation de boues et de vernis [6]. L'action de l'agent anti-oxydant consiste à bloquer les réactions radicalaires et de décomposer les produits générés par la réaction d'oxydation. Dans la littérature, les anti-oxydants de type dithiophosphates de zinc (ZnDTP) sont les plus utilisés dans les formulations destinées aux lubrifiants automobiles.

Les additifs anti-corrosion ont pour fonction de bloquer l'attaque chimique des surfaces, i.e. la corrosion, en protégeant les surfaces par des inhibiteurs oxygénés (acides gras naturel, acides alkyl ou alkényl succiniques, acides carboxyliques aromatiques mono- ou di-, etc.) et des inhibiteurs azotés (des amines et diamines à chaînes grasses, des imidazoles, etc.). Ces inhibiteurs atténuent la corrosion via un phénomène de passivation en créant une couche protectrice des surfaces. Cet additif est présent dans l'huile formulée à des taux inférieurs à 1 % [3].

1.2.1.2.3 Anti-usure et extrême pression

Ces deux additifs agissent également en créant un film protecteur sur les surfaces afin de limiter le contact entre les aspérités.

Les anti-usures (*AU*) sont surtout utilisés pour des applications de charge modérée et de grandes vitesses pour diminuer les vitesses d'usure et augmenter la durée de vie des surfaces.

L'additif extrême pression (*EP*) est utilisé quand les charges et les températures sont importantes et les vitesses sont faibles afin d'éviter des usures brutales.

Les plus utilisés de ces additifs sont les composés organiques polaires, les composés phosphorés, les dialkyles/diaryles de dithiophosphates métalliques, composés soufrés et les borates [ib.].

1.2.1.2.4 Modificateurs de frottement

La dissipation par frottement solide résulte de la mise en contact des aspérités et la création des jonctions. Ce frottement augmente autant que les liens créés au sein des micro-contacts sont forts et nombreux. Une façon efficace de réduire le frottement consiste à transposer le plan de cisaillement vers une

région où les liens sont moins forts. Ceci peut s'effectuer en créant une couche auto-assemblée de tensio-actifs, dits modificateurs de frottement, sur les surfaces [7].

Les modificateurs de frottement (*MF*) se subdivisent en trois types principaux : les modificateurs de frottement organiques, les composés métallo-organiques et des matériaux insolubles dans l'huile de base [8]. Les modificateurs de frottement organiques (*MFO*) sont des molécules avec une chaîne hydrocarbonée d'au moins 10 atomes de carbone et une tête polaire contenant une fonction chimique attirée vers les surfaces par des forces d'adsorption (de l'ordre de 13 kcal/mol dans le cas des surfaces métalliques). Cette fonction est généralement de type acide carboxylique, amides, amines, esters ou leurs dérivées [ib.]. Des polymères organiques peuvent également remplir la fonction d'un MF. L'efficacité des liaisons surface/molécule est dictée par la tête polaire et la réponse tribologique est influencée par la chaîne hydrocarbonée [9]. Par conséquent, les *MFO* s'adsorbent plus ou moins perpendiculairement aux surfaces [10].

La différence entre les modificateurs de frottement et les additifs *AU* et *EP* se situe dans les propriétés mécaniques des couches formées. Les couches protectrices des AU/EP sont des dépôts quasi-plastiques et la contrainte de cisaillement générée lors de leur mise en contact est importante. Un coefficient de frottement élevé est donc mesuré pour les films AU/EP. Les modificateurs de frottement s'organisent généralement sous forme de couches ordonnées, ou îlots compacts, avec une faible adhésion entre les chaînes alkyles et la tête polaire ancrée sur la surface. La contrainte de cisaillement est alors considérablement plus faible [7].

Les *MFO* les plus commercialisés pour des applications de lubrification sont les acides gras, les ester glycérol oléate, les amines gras et les acides phosphoriques.

1.2.1.2.5 Modificateurs de viscosité

La viscosité des huiles de base se réduit lors d'une augmentation de la température. L'augmentation de la température implique donc une perte de la portance des huiles de base. L'introduction des modificateurs de viscosité permet de pallier ce problème.

Les modificateurs de viscosité (*MV*) sont des polymères, avec des masses molaires supérieures à $10\,000 \text{ g/mol}$, qui permettent -entre autres- la modification de la relation viscosité-température des solutions auxquels ils sont ajoutés. Tous les modificateurs de viscosité augmentent la viscosité du lubrifiant en comparaison de celle de l'huile de base à la même température, mais cette modification peut varier selon la composition chimique du polymère modificateur de viscosité et de son architecture. Dans le cas général, il existe deux types de *MV* : les épaississants (*thickener* en anglais) et les améliorants de l'indice de viscosité [11]. L'indice de viscosité (*VI*)

est une quantification de l'évolution de la viscosité en fonction de la température pour un lubrifiant liquide. Cet indice est d'autant plus important (*bon VI*) que les changements de viscosité sont faibles pour une plage de températures donnée. Un *mauvais VI* correspond au cas inverse, i.e. des grands changements de viscosité pour la même plage de températures. L'indice de viscosité est donné par la formule [12] :

$$VI = \begin{cases} 100 \times \frac{L-U}{L-C}, & \text{si } VI \leq 100 \\ 100 + \left(\exp\left(\frac{\log(C)-\log(U)}{\log(Y)}\right) - 1 \right) / 0.00715, & \text{si } VI > 100 \end{cases} \quad (1.2)$$

avec U et Y respectivement les viscosités cinématiques de l'huile à 40°C et 100°C. L et C sont les viscosités cinématiques des huiles de référence à 40°C avec respectivement $VI = 0$ et $VI = 100$.

L'améliorant de l'indice de viscosité a un impact important sur la viscosité aux hautes températures et n'agit pas fortement aux faibles températures, augmentant ainsi l'indice de viscosité. L'épaississant, quant à lui, augmente la viscosité de l'huile et pas forcément son *VI*.

Différents mécanismes sont à l'origine de la modification de viscosité. Ces mécanismes dépendent de la chimie du modificateur de viscosité, de celle de l'huile de base et de la synergie avec les autres additifs.

Le mécanisme le plus communément cité est l'accroissement de taille des pelotes de polymères avec la température. En effet, l'augmentation du volume occupé par les molécules de *MV* avec la température implique une augmentation de la viscosité [13]. Ce phénomène s'explique par une augmentation de la solubilité avec la température. À basses températures, les pelotes de polymère se rétractent et impactent très faiblement la viscosité de l'huile lubrifiante. Ceci signifie une augmentation de l'indice de viscosité : le mécanisme décrit est donc présent pour le cas des *MV* agissant comme des améliorants de l'indice de viscosité.

L'association et l'enchevêtrement entre les différentes macromolécules en réponse à l'augmentation de la température peut également être observée, en particulier pour des systèmes en régime semi-dilué. L'augmentation de la viscosité dépend dans ce cas très fortement de la concentration. Il est souvent associé à des épaississants et non pas à des améliorants de l'indice de viscosité.

Il existe d'autres mécanismes, dits secondaires ou indirects, comme l'interaction des polymères avec les solvants, qui peuvent modifier l'écoulement des molécules de l'huile de base et le champ de contraintes dans le lubrifiant et donc changer la viscosité de l'huile : ils se résument par des actions collectives entre les macromolécules et/ou avec les molécules de l'huile de base [14].

Les *MV* les plus utilisés dans les applications de lubrification automobile sont les copolymères *oléfiniques*, les copolymères *alkyl-méthacrylate*, les copolymères *styrène-diène*, les polymères *isobutène*, etc. Ils peuvent être polymérisés sous différentes formes : linéaires, en peigne ou encore en étoile.

1.2.2 Les surfaces en lubrification

Cette sous-section souligne l'importance des surfaces dans la réponse tribologique des contacts lubrifiés en régime limite de lubrification.

1.2.2.1 Caractéristiques d'une surface

La surface d'un solide délimite son volume et définit la région d'interaction avec le milieu extérieur. Elle est définie par sa composition chimique, sa microstructure et son procédé de fabrication. Ceci conduit à des caractéristiques uniques pour chaque surface.

Une caractéristique importante de l'état de la surface est sa morphologie. La topographie d'une surface est une conséquence des procédés de fabrication. Il est également important de considérer l'échelle de contact pour décrire la topographie de la surface, comme l'a montré [4]. Plusieurs outils permettent de profiler les surfaces, à différentes échelles : de la microscopie à force atomique aux profilomètres de contact.

La physico-chimie des surfaces est également une propriété très importante de la surface. La création des surfaces implique une rupture des liaisons atomiques au niveau des surfaces. Ceci se traduit par une composante énergétique sur les surfaces et se manifeste par une réactivité qui diffère d'une surface à l'autre, en fonction de sa composition chimique. Les essais de mouillage permettent de quantifier cette propriété [15]. Il existe aussi d'autres moyens de caractériser la chimie de surface, comme les méthodes de spectroscopie ou de diffraction des rayons X.

Enfin, les propriétés mécaniques des surfaces, en termes d'élasticité, permettent de modéliser la mécanique du contact et de calculer éventuellement les déformations élastiques des surfaces.

1.2.2.2 Les surfaces les plus utilisées dans les contacts lubrifiés pour l'industrie automobile

Dans l'industrie automobile, le bloc moteur est généralement fabriqué à partir d'alliages d'acier, en fonte spéciale ou alliages d'aluminium. Le procédé utilisé est souvent le moulage en coquille, avec des traitements de finition pour les surfaces les plus sollicitées. Ces traitements de surface permettent d'atteindre les objectifs requis en termes de faible frottement et d'usure, surtout en régime limite de lubrification, i.e. conditions sévères de hautes charges et faibles vitesses.

Ces dernières années, le développement de dépôts *DLC* (pour *Diamond-Like Carbon* en anglais) sur les composantes du moteur automobile s'est accéléré. Ce type de dépôt est connu pour sa faible énergie de surface ($\leq 50 \text{ mJ/m}^2$) [16, 17]. Des travaux ont montré la bonne performance des surfaces DLC pour les différents régimes de lubrification [4, 18, 19].

Les interactions entre ces surfaces, métalliques et non-métalliques, avec les additifs de lubrification gouvernent la réponse tribologique des contacts lubrifiés en régime limite.

1.2.3 Affinité Surface/Additifs

De nombreux travaux ont analysé l'effet de la surface, en termes de topographie et de physico-chimie, sur la réponse tribologique des additifs. Dans le cadre de cette thèse, les surfaces concernées sont relativement lisses. Cette sous-section se focalisera donc sur le rôle des interactions additifs/surface pour deux types de physico-chimie : les surfaces métalliques et les surfaces non-métalliques. Un rappel des résultats récents obtenus au LTDS sur cette thématique conclura ce chapitre.

1.2.3.1 Surfaces métalliques

Au début du XX^e siècle, il a été observé que certains lubrifiants possèdent une qualité supérieure en conditions limites de lubrification et ce, indépendamment de leur viscosité. Ce sont généralement des lubrifiants d'origine organique, notamment l'huile de ricin riche en longues molécules organiques oxygénées, qui ont des propriétés tensioactives, i.e. avec une tête polaire (des fonctions [*Ester*] ou [*Acide*]) et une longue queue hydrocarbonée [20, 21]. L'efficacité de ces molécules oxygénées a été confirmée, pour différentes masses molaires [22].

Pour expliquer cet effet, Hardy a proposé une théorie de lubrification limite, où une monocouche complète adsorbée perpendiculairement aux surfaces les sépare lors du glissement. Ce film auto-assemblé, formé par des molécules polaires, transpose le plan de glissement : l'effort de friction est ainsi réduit et les surfaces sont protégées. La figure 1.3 présente une schématisation de ce modèle.

À la même époque, Deeley propose une interprétation alternative : un film épais, composé essentiellement d'ions organo-ferreux, est responsable de la bonne lubrification [21]. Cette interprétation basée sur l'existence de multicouches trouve son écho plus tard, avec Allen et Drauglis [10]. Cependant, les travaux de Gregory confirment la théorie des monocouches à partir de l'analyse du frottement entre des surfaces de cadmium propres confinant un film d'huile de base purement paraffinique [23]. L'ajout d'une faible quantité d'acide laurique, 1 %(*m/m*) de dodécanoïque à 12 atomes de Carbone, réduit drastiquement le frottement entre ces surfaces : le coefficient de frottement en régime stationnaire passe d'environ 0.6 avec l'huile de base seule à $\simeq 0.06$ en présence d'acide laurique. La diminution de

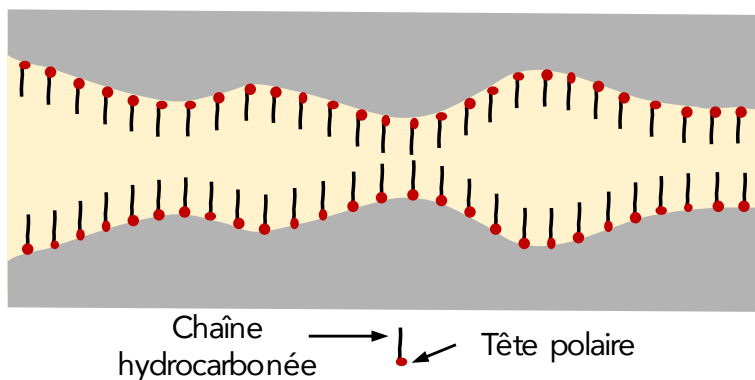


FIGURE 1.3 – Schématisation du modèle de monocouches complètes adsorbées sur les surfaces solides proposé par Hardy [21]. Le cas présenté correspond à des monocouches uniformément réparties sur les surfaces.

la quantité de l'acide laurique réduit cet effet. Gregory et al. ont également estimé l'épaisseur du film lubrifiant entre les deux surfaces, à une ou deux monocouches.

Bowden et Tabor ont également étudié la réduction de la friction en fonction du nombre de monocouches d'acides gras déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett et du nombre de passages sur la piste. Ils ont montré que cette réduction et sa persistance, i.e. la tenue mécanique des couches avec le nombre des passages successifs, est meilleur pour des systèmes à multicouches [ib.]. Ainsi, même si une monocouche formée par des molécules polaires est suffisante pour réduire le frottement, cette monocouche risque de se détériorer avec les passages successifs. La concentration est un paramètre important : la réduction de frottement pour des MFO augmente linéairement entre 100 et 1000 *ppm* et atteint un palier à environ 2000 *ppm* [9]. Bowden et Tabor ont montré que la performance de la lubrification limite dépend également de la structure moléculaire : l'acide nonaoïque, avec 9 atomes de carbone, est l'additif le plus court offrant une réduction de frottement [21]. Ce résultat s'explique par la longueur minimale de chaîne hydrocarbonée qui reste perpendiculaire à la surface résistant ainsi aux forces adhésives de van der Waals. Le même argument permet d'expliquer pourquoi les molécules branchées présentent une performance moindre : la présence de chaînes latérales réduit la densité des couches auto-assemblées [5, 24].

La chimie de surface joue également un rôle majeur. Bowden et Tabor [23] ont mesuré le coefficient de frottement de l'huile paraffinique avec et sans acide dodécanoïque sur différentes surfaces métalliques. Pour des métaux peu réactifs, i.e. nickel, chrome, platine ou argent, la réduction du coefficient de frottement est faible voire négligeable. Sur des métaux plus réactifs, i.e. cuivre, cadmium, zinc ou magnésium, une réduction d'un ordre de grandeur a été observée. Ce résultat a été interprété par une réaction entre l'additif et la surface. Plus récemment, Ratoi et al. se sont in-

téressés à la mesure d'épaisseur de films lubrifiants minces en fonction de la charge et de la vitesse de roulement [25, 26] par interférométrie optique. Pour le cas de l'huile de base (hexadécane), l'épaisseur de film lubrifiant augmente avec la vitesse de roulement, comme prédit par la théorie de lubrification élastohydrodynamique et ce, à partir d'épaisseur de l'ordre de 1 nm. Avec l'ajout d'acide carboxylique, une déviation apparaît aux basses vitesses et se traduit par des épaisseurs supérieures, confirmant ainsi la formation de film nanométrique sur les surfaces d'acier (cf. figure 1.4). Quand ces surfaces sont remplacées par un acier inoxydable, aucune déviation n'a été observée, ce qui suggère que le film formé sur les surfaces d'acier résulte d'une interaction des oxydes avec les additifs.

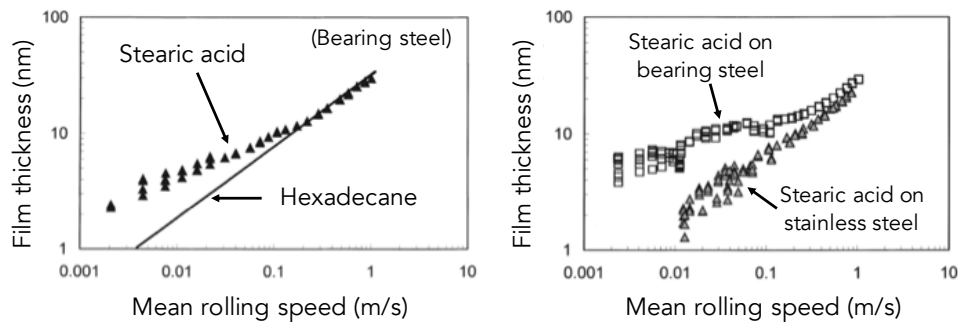


FIGURE 1.4 – Mesures d'épaisseur de film en fonction de la vitesse de glissement en échelle log-log obtenues par Ratoi et al. [25]. À gauche, les mesures correspondent au cas de l'hexadécane (en trait continu) et la solution de 0.1 % (m/m) de l'acide stéarique dans l'hexadécane (triangles pleins), pour le cas d'un acier à roulement. À droite est présentée la comparaison des mesures d'épaisseur de film, pour la même solution, pour les cas de l'acier à roulement et de l'acier inoxydable, respectivement en carrés vidés et en triangles grisés.

La figure 1.5 est une représentation des deux mécanismes d'adsorption possibles : la chimisorption et la physisorption.

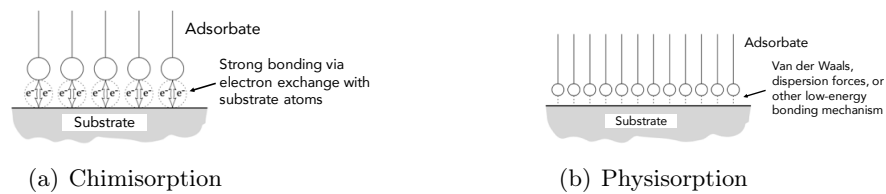


FIGURE 1.5 – Schémas des mécanismes de chimisorption (a) et de physisorption (b). Ces schémas ont été issus de [5].

Les polymères sont également des additifs connus pour interagir favorablement avec les surfaces métalliques. La configuration plus complexe des macromolécules conduit en général à des organisations moléculaires de type crêpe, champignon, brosse ou encore auto-similaire ou à gradient, au voisinage des surfaces. Ceci confère alors aux couches adsorbées des propriétés de dispersion et/ou de réduction de frottement. Ces sujets ont fait l'objet de toutes les attentions dès le début des années 1980. Quelques exemples peuvent être trouvés dans [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

1.2.3.2 Surfaces non-métalliques

Hutchinson et Rideal (1947) ont étudié le frottement sec et lubrifié pour des céramiques de type $NaNO_3$, KNO_3 et NH_4Cl . Ils ont observé une réduction du coefficient de frottement avec l'introduction des tensioactifs à longues chaînes hydrocarbonées [23].

Le frottement du carbone est également connu pour son faible niveau. Bragg a expliqué le faible niveau de frottement du graphite par sa structure lamellaire [ib.], favorisant le glissement inter-lamellaire [37]. Savage a expliqué le faible niveau de frottement du graphite par les films moléculaires d'eau adsorbés sur ces surfaces [38]. Pour le carbone non-graphitique, Burns a trouvé que le frottement est légèrement plus haut et il diminue de 20 % en présence du lubrifiant [39]. Cet intérêt pour le carbone a incité les chercheurs pendant environ un siècle à développer des surfaces mimant le carbone dans sa chimie et sa dureté, donnant naissance aux revêtements *Diamond-Like-Carbon* (*DLC*). Ce type de dépôt est efficace pour protéger les surfaces en contacts lubrifiés, avec des faibles niveaux de frottement mesurés, une très faible usure tout en limitant l'adhésion entre les surfaces [40, 41, 42]. La compréhension des mécanismes qui gouvernent le frottement sur les surfaces *DLC* en présence d'huile formulée (avec des additifs) reste cependant incomplète.

L'interaction des huiles et leurs additifs avec des surfaces à base de carbone et des surfaces *DLC* a été étudiée dans la littérature [19, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Kano et al. ont mesuré des faibles coefficients de frottement pour des contacts de type *DLC* ta-C (pour *tetrahydral amorphous Carbon* en anglais) déshydraté, lubrifié par une huile synthétique (PAO) en présence d'un modificateur de frottement organique, le mono-oléate de glycérol (*GMO*) [19]. La formation des composés à fonction OH sur les surfaces, suite à la réaction tribochimique des *GMO* avec les atomes de carbone sur la surface *DLC*, conduit à un faible niveau de frottement en raison des faibles énergies d'interaction entre les groupes OH [50]. Simič s'est intéressé aux interactions entre les surfaces *DLC* et les acides gras [49]. Il a pu confirmé la formation de films auto-assemblés d'acide hexadécanoïque (acide gras saturé, appelé également acide palmitique) sur les surfaces *DLC*. Le taux de couverture de ces surfaces, mesuré à l'aide d'un *AFM*, est similaire à celui des aciers à température ambiante et pour des faibles concentrations. Le niveau de frottement mesuré à l'aide d'un tribomètre CETR UMT (CETR, CA, USA) de type sphère sur disque montre un niveau de frottement plus faible pour le cas du *DLC*, dans le cas de l'hexadécane

ou en présence de l'acide palmitique, en comparaison à celui mesuré sur les surfaces d'acier. Cependant, l'efficacité de l'ajout de l'acide palmitique est moindre pour le cas des surfaces *DLC*. Ces résultats sont présentés sur la figure 1.6.

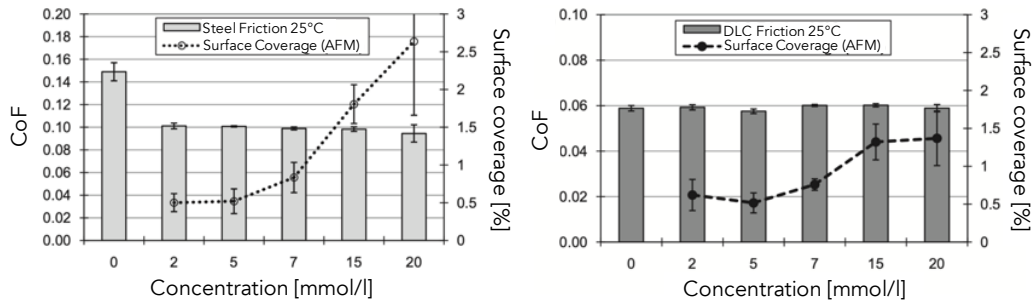


FIGURE 1.6 – Mesures du coefficient de frottement des solutions d'acide palmitique à différentes concentrations, sur les surfaces en acier (à gauche) et surfaces en *DLC* (à droite) [49]. La concentration nulle correspond au frottement de l'hexadécane pur.

Kuwahara et al. ont comparé le comportement d'acides gras saturés et insaturés sur des surfaces *DLC* de type ta-C [43] : ils ont mesuré un niveau de frottement considérablement plus faible en présence d'insaturation dans la chaîne hydrocarbonée de l'additif modificateur de frottement. Basés sur une étude de simulation par dynamique moléculaire réactive, ces auteurs affirment que les niveaux faibles de frottement, pour les deux types d'acides gras, sont dus à une scission au niveau des liaisons C-C des chaînes hydrocarbonées en réponse aux cisaillements forts. Ces cisaillements conduisent à une cascade de réactions tribochimiques qui engendrent la formation de composés aromatiques qui réagissent avec les surfaces *DLC*, conduisant à des faibles interactions adhésives entre les surfaces. Ces composés aromatiques sont évidemment plus présents dans le cas des acides gras insaturés [ib.]. En présence de *GMO*, le contact lubrifié *DLC/DLC* présente un comportement en frottement plus stable au cours du temps [48].

Des études de dynamique moléculaire ont proposé un processus de passivation des surfaces *DLC* pour expliquer leur comportement, en particulier en régimes limite et mixte de lubrification : ainsi, en raison des conditions sévères subies pour ces régimes, une décomposition moléculaire des molécules d'huiles de base ou d'additifs modificateurs de frottement organiques, s'amorcerait formant un tribo-film compact et résistant à l'usure, limitant également l'adhésion entre les surfaces [43, 44, 45, 47].

À notre connaissance, peu ou pas de travaux ont été focalisés sur les interactions polymères/surfaces *DLC* en frottement.

1.2.3.3 Forces de surface et frottement à l'ECL

Depuis le début des années 1990, quelques chercheurs au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes à l'École Centrale de Lyon s'intéressent aux mécanismes d'interactions entre les molécules et les surfaces, métalliques et non-métalliques, et à leurs conséquences sur la réduction du frottement, à partir de l'analyse de couches moléculaires auto-assemblées en confinement et sous cisaillement, pour des régimes stationnaires et transitoires de lubrification limite et en film mince.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'inscrit dans la suite logique des travaux de thèse de Étienne Georges [6], Pascale Malosse [3] et Alexia Crespo [52].

Ainsi, Georges a analysé les forces de surface et leur évolution pour des solutions élémentaires de polymères linéaires, modificateurs de viscosité, et de dispersants en contact avec des surfaces métalliques et carbonées. Une estimation des rayons hydrodynamiques des pelotes de polymères en solution a été réalisée à partir de mesures rhéologiques volumiques. Au voisinage des surfaces, ces molécules s'organisent et s'adsorbent, formant une couche dite "hydrodynamique", immobile, ne participant pas à l'écoulement. Pour les surfaces carbonées, le PMA, *polyalkylméthacrylate*, ici linéaire et sans fonction dispersante, forme des couches minces nanométriques, alors que couplé à une fonction dispersante, le PMA forme des couches épaisses de quelques dizaines de *nm*, régulières, avec un comportement macroscopique élastique de la couche adsorbée sous écrasement. Pour des surfaces métalliques, Georges montre que l'adsorption est moindre, avec des épaisseurs hydrodynamiques plus minces et une diminution des interactions de pontage entre chaînes polymères et surfaces.

Malosse a ensuite étudié de façon couplée, les mécanismes de formation de film et de frottement, en lubrification limite et EHD pour des solutions élémentaires et formulées et des surfaces métalliques. Pour une solution de PMA avec une fonction dispersante, PMA_d, les couches, formées sur les surfaces métalliques, sont d'épaisseur nanométrique et présentent un gradient de concentration de monomères, du volume vers la surface. Cette organisation conduit à deux régimes de frottement, aux faibles pressions de contact ($< 15 \text{ MPa}$) et aux pressions de contact plus élevées. Suite au frottement, les couches de PMA_d sont modifiées par l'induction d'un mécanisme de pontage entre les chaînes et les surfaces antagonistes.

Pour des molécules de type modificateurs de frottement [*amine*] et [*phosphite*], les films s'organisent sous forme de monocouches plus ou moins complètes. Ces différentes organisations donnent lieu à des comportements mécaniques en cisaillement variés, avec une anisotropie supérieure pour le cas de l'*amine*, qui se traduit par un niveau de frottement très faible, mais qui disparaît rapidement avec les cycles de frottement. Le mélange des deux MF donne lieu à un comportement plus proche à celui de l'*amine*.

La réponse tribologique de ces films limites est la conséquence des interactions

entre l'ancre de MF (tête polaire) et les surfaces métalliques ainsi que de l'organisation moléculaire de la couche. L'ajout de polymère modificateur de viscosité stabilise les couches auto-assemblées.

Plus récemment, Crespo a examiné la réponse tribologique des couches auto-assemblées d'acides gras modèles sur des surfaces métalliques en régime limite de lubrification. Elle s'est intéressée en particulier à l'effet couplé de la structure moléculaire de ces additifs modèles, dans une solution de dodécane, sur l'organisation moléculaire des couches auto-assemblées et sur le frottement interfacial de ces couches. En régime stationnaire, le frottement de l'acide stéarique, ne possédant pas d'insaturation, suit un comportement de type Amontons-Coulomb. L'acide oléique, possédant une insaturation en conformation *cis*, i. e. une structure coudée de la molécule, présente un frottement très élevé en raison de la configuration désordonnée de ces couches. Les taux de couverture estimés de ces deux couches sont cependant identiques, $\simeq 0.8$. L'acide elaïdique, possédant une insaturation *trans*, qui se traduit par une molécule rigide et droite, a un comportement en frottement qui se rapproche plus du modèle de “cobblestone” (ou pavés) décrit dans [53]. L'insaturation en configuration *trans* conduit à des couches plus denses et une force de friction qui diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Le niveau de frottement mesuré pour ces trois additifs augmente avec la valeur de module élastique en cisaillement des couches. En revanche, la dynamique, i.e. la dépendance frottement-vitesse, dépend des structures moléculaires. En régime transitoire, des pics réversibles sont observés à chaque changement de vitesse et lors de redémarrage (passage de vitesse nulle à vitesse non nulle). L'analyse de ces pics met en évidence des phénomènes de vieillissement structural et de rajeunissement sous glissement.

Un modèle de frottement interfacial à l'échelle moléculaire est alors proposé, à partir d'une approche théorique combinant les modèles “*State & Rate*” établi par Rice et Ruina [54] ainsi que celui proposé Chernyak et Leonov [55]. La force de friction résulte de la formation et la dynamique de jonctions, dont l'existence dépend à la fois de la rugosité des surfaces et des monocouches adsorbées. Au sein de ces jonctions, les extrémités des chaînes hydrocarbonées créent des liens dans une zone d'interaction. Les différents comportements de frottement sont alors liés aux différentes cinétiques de création et de rupture des liens, qui varient avec l'organisation de la monocouche et de la structure moléculaire de l'additif. De plus, ces résultats soulignent l'influence de la rugosité de surface, pourtant faible (environ 0.5 nm RMS pour ce cas), dans la compréhension de la réponse tribologique impactée par le couplage des échelles, mésoscopique et moléculaire.

Ces travaux ont confirmé l'adsorption d'additifs, modificateurs de frottement et polymères modificateurs de viscosité, sur les surfaces métalliques et carbonées. Ils ont aussi mis en lumière l'importance du couplage entre la physico-chimie des surfaces et l'organisation moléculaire des couches adsorbées dans la compréhension de la réponse tribologique en régime limite de lubrification, en phase transitoire et stationnaire de frottement.

1.3 Bilan

Les différents régimes de lubrification ainsi que la composition chimique élémentaire d'un lubrifiant ont été présentés. Le rôle des surfaces a été souligné en lubrification limite. En effet, cet état de l'art montre que les affinités entre les surfaces et les additifs conduisent à la formation éventuelle de couche limite, capable de réduire le frottement. Le développement actuel de nouvelles surfaces, non métalliques, dans l'automobile s'inscrit dans une démarche globale de réduction des énergies dissipées. Cependant, ce développement doit s'accompagner d'une analyse plus poussée des interactions avec les additifs existants.

Ce travail de thèse s'attache donc à répondre à deux questions :

- Quelles sont les modifications d'organisation moléculaire et de propriétés mécaniques des couches limites formées sur les surfaces carbonées ?
- Comment contrôler et réduire le frottement en tenant compte de ces nouvelles surfaces ?

Afin de répondre à ces questions, une stratégie expérimentale a été définie. Elle s'appuie sur la caractérisation des surfaces, métalliques et carbonées, de rugosité nanométrique similaire, et sur la mesure des forces de surface résultant de l'interaction entre l'additif réel (non modèle) et la surface métallique ou carbonée. Les couches limites formées sont ainsi analysées d'un point de vue physique, mécanique et tribologique.

Matériaux et Techniques Expérimentales

Sommaire

2.1 Les Solutions Lubrifiantes Élémentaires	20
2.1.1 Nature chimique des huiles de base	20
2.1.2 Nature chimique et structure moléculaire des solutions de mo- dificateur de frottement	21
2.1.3 Nature chimique et structure moléculaire des solutions de mo- dificateur de viscosité	24
2.2 Surfaces Métalliques et Carbonées	31
2.2.1 Préparation des surfaces	31
2.2.2 Caractérisation des surfaces	34
2.2.3 Propriétés mécaniques des surfaces	39
2.3 ATLAS : Le Tribomètre Moléculaire de l'ECL	42
2.3.1 Principe	42
2.3.2 Caractéristiques et mesures	43
2.3.3 Grandeurs physiques mesurées	47
2.3.4 Déformation élastique des solides et calcul de l'épaisseur de l'interface	48
2.3.5 Protocole Expérimental	50

Dans ce chapitre sont détaillés les solutions lubrifiantes élémentaires étudiées et les additifs utilisés pour ces solutions. Deux modificateurs de frottement avec des chimies d'ancre différentes et deux modificateurs de viscosité avec des structures moléculaires distinctes sont présentés. L'organisation moléculaire de ces additifs en solution est discutée à partir du comportement rhéologique des mélanges. Ensuite, les surfaces métalliques et carbonées, développées dans le cadre de ce travail de thèse, sont présentées, de leur méthode de préparation à leur caractérisation physicochimique et morphologique. Enfin, le dispositif expérimental principal, le tribomètre moléculaire *ATLAS* dérivé d'un appareil à force de surface est présenté brièvement, en détaillant les protocoles expérimentaux et les méthodologies d'exploitation des données mesurées.

2.1 Les Solutions Lubrifiantes Élémentaires

2.1.1 Nature chimique des huiles de base

Deux huiles de base commerciales, fournies par *TOTAL*, ont été utilisées pour ce travail de thèse : l'huile de base Groupe III (appelée *GrIII*) et l'huile de base Groupe III+ (appelée *GrIII+*).

Ces huiles de base se caractérisent par une faible viscosité, un haut indice de viscosité et une excellente stabilité chimique (résistance à l'oxydation) [56, 57]. Malgré leur coût élevé, elles restent compétitives pour des applications où une haute performance lubrifiante à faible viscosité est recherchée.

L'huile de base *GrIII* est d'origine minérale : le pétrole brut a été fractionné et sévèrement hydrocraqué, pour donner une huile majoritairement paraffinique ramifiée (iso-paraffine ou n-paraffine) : les composantes aromatiques et naph-téniques sont transformées durant le traitement de cette huile. Le taux des composantes saturées (comportant seulement des liaisons hydrocarbures simples, non-cycliques) dépasse donc 90% en masse et le taux de soufre est inférieur à 0.03% [58]. La sévérité du procédé donne ainsi une huile de base de bonne qualité, avec un indice de viscosité $IV_{GrIII} \simeq 122$ et une densité à 15°C égale à $\rho_{GrIII} \simeq 0.837 \text{ g/cm}^3$ [59]. La viscosité dynamique de cette huile à 24°C et un taux de cisaillement de $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ est de $\eta_{GrIII} \simeq 31 \pm 1 \text{ mPa.s}$, mesurée à l'aide d'un rhéomètre rotatif TA Instrument AR 2000 présenté dans la sous-section 2.1.3.2.

La deuxième huile de base, la *GrIII+*, est également d'origine minérale. Elle est qualifiée de non-conventionnelle (hors classement API) car elle est obtenue en transformant le gaz naturel en phase liquide (GTL : Gas To Liquid) via la synthèse de Fischer-Tropsch, qui transforme le monoxide de Carbone (*CO*) et l'hydrogène du gaz naturel en hydrocarbures. Le liquide obtenu subit ensuite les mêmes transformations présentées pour le cas de *GrIII*. Il en résulte une huile de base propre, majoritairement iso-paraffinique, avec un taux de saturation supérieur à 99% en masse. La densité à 15°C est $\rho_{GrIII+} \simeq 0.826 \text{ g/cm}^3$ et la viscosité dynamique à 24°C et $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ vaut $\eta_{GrIII+} = 28 \pm 1 \text{ mPa.s}$, mesurée à l'aide du même rhéomètre rotatif (cf. sous-section 2.1.3.2). L'indice de viscosité est supérieur à celui de l'huile *GrIII*, $IV_{GrIII+} \simeq 134$. Le pouvoir solvant de cette huile est inférieur à celui de la *GrIII*.

Ces deux huiles de base, similaires dans leurs compositions, constitueront les solvants des additifs testés dans cette thèse.

2.1.2 Nature chimique et structure moléculaire des solutions de modificateur de frottement

2.1.2.1 Nature chimique des modificateurs de frottement

Les modificateurs de frottement organiques (*MFO*) se composent généralement d'une chaîne hydrocarbonée de 10 carbones minimum reliés à un groupe polaire. Ce dernier détermine l'efficacité de la liaison molécule/surface tandis que la conformation et la structure de la chaîne hydrocarbonée influencent les réponses tribologiques des couches limites formées par cet additif [9].

Dans cette thèse, deux types de modificateurs de frottement organiques ont été choisis, avec des groupes polaires différents et des architectures moléculaires distinctes, afin d'étudier l'effet des interactions entre les surfaces et le groupe polaire sur l'organisation moléculaire et sur la réponse en frottement en régime limite.

2.1.2.1.1 Présentation de l'Ester Organique (EO)

Le premier modificateur de frottement est un composé de type ester de glycérol, principalement oléate (cf. figure des schémas moléculaires 2.1). Il est observé en solution sous forme de mono-, di- et tri-oléate, avec des portions majoritaires en mono- et di-oléate [59].

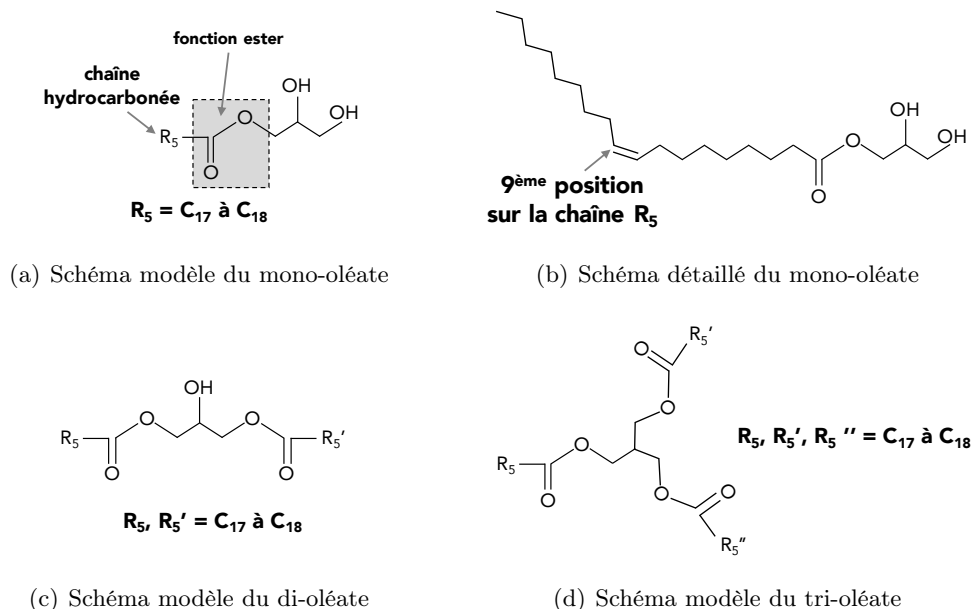


FIGURE 2.1 – Schémas moléculaires modèles du modificateur de frottement de type ester de glycérol sous sa forme mono- (a), di- (c) et tri- (d). Ces schémas sont accompagnés d'un schéma moléculaire éclaté du mono-oléate pour le cas où $R_5 = C_{17}$ afin de montrer la position de l'insaturation (b).

Les chaînes radicales R_5 sont globalement des chaînes C_{17} à C_{18} avec une insaturation au 9^{ème} carbone de la chaîne carbonée R_5 (cf. figure du schéma moléculaire 2.1(b)).

Ce composé a été dilué dans l'huile de base GrIII+ à une concentration massique $c_{EO} = 1\%(m/m)$. La solution de ce composé est appelée *Ester Organique* ou *EO* pour le restant du manuscrit.

2.1.2.1.2 Présentation de la *Triamine* (TA)

Le deuxième modificateur de frottement organique choisi est un dérivé d'une amine grasse. Il est principalement en forme tri-branchée à $\simeq 80\%$ (*N-aminopropyl-N-tallowalkyl trimethylenediamine* [59, 60] et le reste est un résidu de di-amine (*N-Tallowalkyl-1,3-propanediamine*[ib.]). Les chaînes alkyles utilisées sont obtenues de Tallow triglycerides, qui sont une combinaison de chaînes saturées et insaturées de C_{16} à C_{18} (cf. figure des schémas moléculaires 2.2).

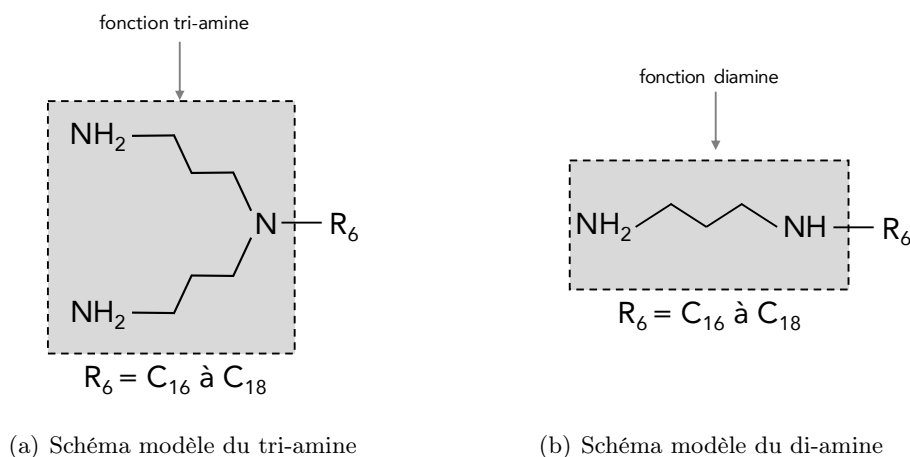


FIGURE 2.2 – Schémas moléculaires modèles du modificateur de frottement de type amine grasse sous sa forme tri- (a) et di- (b).

Cet additif a été dilué dans l'huile GrIII+ à une concentration massique $c_{TA} = 1\%(m/m)$. La solution obtenue avec ce composé est désignée par *Triamine* ou *TA* dans la suite. Cette solution a été filtrée à l'aide d'un filtre *nucleopore* à 200 nm avant de l'utiliser sur le dispositif *ATLAS* afin d'éliminer les agrégats formés pouvant perturber les mesures de force et d'épaisseur.

2.1.2.2 Structure moléculaire des solutions de modificateurs de frottement

Leur faible concentration ($c = 1\%(m/m)$) n'impacte pas la viscosité des solutions comme le confirment les mesures rhéologiques : elle est identique à celle de l'huile de base *GrIII+*. Ce résultat n'est pas surprenant, au regard de la taille

des modificateurs de frottement.

L'*EO* a une longueur $L_{0,EO}$ estimée entre 25 Å et 28 Å (par des simulations numériques sur *Avogadro*®). La surface projetée que la molécule occupe sur la surface sur laquelle elle sera adsorbée est évaluée entre 50 Å² et 80 Å² [61, 62, 63]. En supposant des surfaces projetées circulaires, les diamètres obtenus sont entre 8 Å et 10 Å.

La *TA* a une longueur $L_{0,TA}$ entre 25 Å et 27 Å [60] et une surface occupée par molécule comprise entre 38 Å² et 55 Å² [64, 65]. En supposant de nouveau une surface projetée circulaire pour la *TA*, le diamètre est compris entre 6 Å et 8 Å.

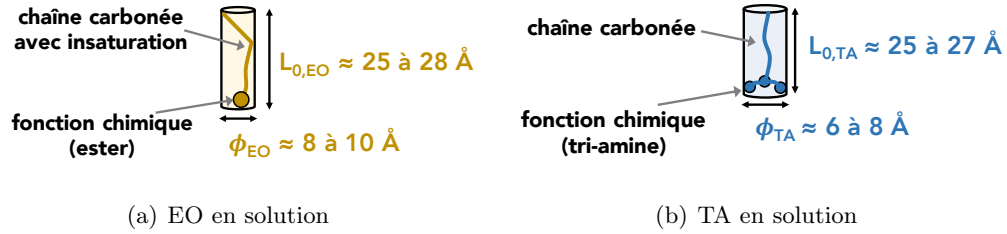


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des modificateurs de frottement en solution. (a) du mono-oléate pour l'*EO* et (b) de la tri-amine pour la *TA*.

Les modificateurs de frottement en solution sont donc modélisés par les représentations moléculaires simplifiées sur la figure 2.3 : seules les formes majoritaires (mono-oléate pour l'*EO* et tri-amine pour la *TA*) sont présentées.

Les valeurs caractéristiques des modificateurs de frottement et leurs solutions sont résumées dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Résumé des données caractéristiques des modificateurs de frottement choisis : la viscosité dynamique de la solution η mesurée avec un rhéomètre rotatif, la longueur de la molécule L_0 , l'aire occupée par molécule [Aire/mol.] et enfin, ϕ , le diamètre associé à cette molécule.
(mol. = molécule)

Modificateur de frottement	η (mPa.s)	L_0 (Å)	[Aire/mol.] (Å ²)	ϕ (Å)
EO	28 ± 1 à $T = 24.2^\circ\text{C}$	$\in [25, 28]$	$\in [50, 80]$	$\in [8, 10]$
TA	28 ± 1 à $T = 23.8^\circ\text{C}$	$\in [25, 27]$	$\in [38, 58]$	$\in [6, 8]$

2.1.3 Nature chimique et structure moléculaire des solutions de modificateur de viscosité

2.1.3.1 Nature chimique des modificateurs de viscosité

Pour cette thèse, deux modificateurs de viscosité fournis par TOTAL, agissant comme des améliorants de l'indice de viscosité, avec deux chimies distinctes et deux architectures différentes ont été choisis.

2.1.3.1.1 Présentation du *Polyalkylméthacrylate* (PMA)

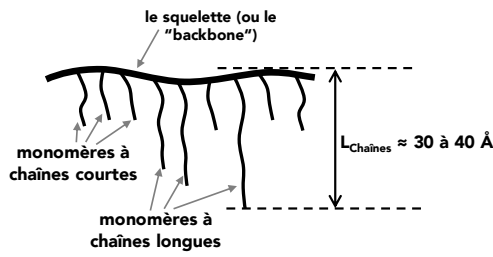
Le premier polymère modificateur de viscosité est un *poly(alkyl-méthacrylate)*, un copolymère linéaire à chaînes pendantes, en peigne (cf. figure 2.4(a)), constitué de deux blocs : un bloc à chaînes courtes et un bloc à chaînes longues (cf. figure de la composition du monomère 2.4(b)). Les chaînes courtes sont des chaînes C_1 , C_{12} et C_{18} à 63% de la masse totale des chaînes. Les chaînes longues sont des chaînes de polybutadiène hydrogéné avec une masse molaire autour de 5000 g/mol par chaîne. Le squelette (ou le “backbone”) de ce polymère a des fonctions [ester] sur chaque monomère [66]. La longueur moyenne des chaînes (courtes et longues) est environ C_{30} . La masse molaire du polymère est $M_{w,PMA} = 617\,200$ g/mol et la dispersité vaut $D_{PMA} = \frac{M_{w,PMA}}{M_{n,PMA}} \simeq 5.24$ [59], avec $M_{w,PMA}$ et $M_{n,PMA}$ respectivement les masses molaires moyennes en masse et en nombre.

Ce polymère a été dilué dans l'huile de base *GrIII+* à une concentration $c_{PMA} = 7.38 \times 10^{-3}$ g/cm³ par TOTAL et cette solution sera désignée par *PMA* pour le restant du manuscrit.

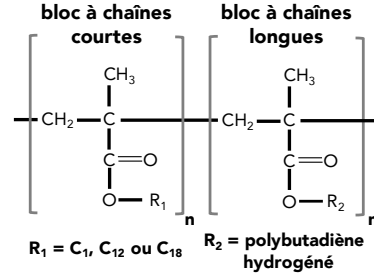
2.1.3.1.2 Présentation du *Polystyrène-diène hydrogéné* (HSD)

Le deuxième modificateur de viscosité est un copolymère *poly(styrène-diène hydrogéné)*, avec une structure sous forme d'étoile de 5 à 6 branches (cf. figure du schéma moléculaire 2.4(c)). Le motif *diène* est constitué de l'isoprène et du butadiène hydrogénés respectivement à 64% et 14% de la masse totale du polymère. Ce motif se développe radialement pour constituer les branches liées au motif *styrène*. Ce dernier forme le cœur (cf. figure de la composition du monomère 2.4(d)). Les chaînes du butadiène sont placées proches du cœur pour améliorer les performances de ce modificateur de viscosité à basses températures [59, 67]. La masse molaire du polymère est environ $M_{w,HSD} = 689\,600$ g/mol, avec une bonne dispersité $D_{HSD} \simeq 1.05$.

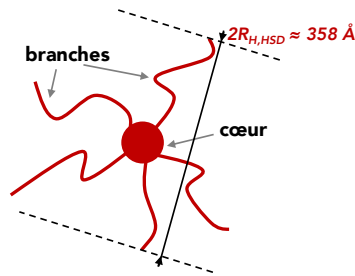
Ce polymère est connu par sa faible solubilité dans les huiles de base [14, 59, 68], ce qui justifie le choix d'utiliser l'huile de base *GrIII* pour le cas de ce polymère comme solvant à une concentration $c_{HSD} = 1.49 \times 10^{-3}$ g/cm³, préparé et fourni également par TOTAL. Cette solution sera désignée par *HSD* pour le restant du manuscrit.



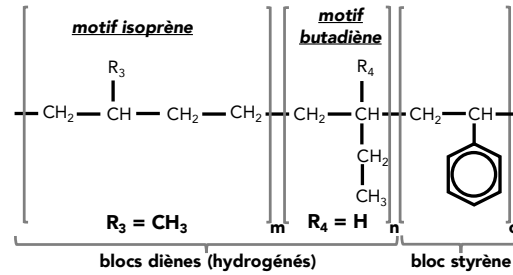
(a) PMA, Structure moléculaire



(b) PMA, Composition des monomères



(c) HSD, Structure moléculaire



(d) HSD, Composition des monomères

FIGURE 2.4 – Structures moléculaires des modificateurs de viscosité en solution dans des conditions idéales (a) et (c), respectivement pour le PMA et le HSD. Schématisation des compositions chimiques des monomères de ces additifs : (b) pour le PMA et (d) pour le HSD.

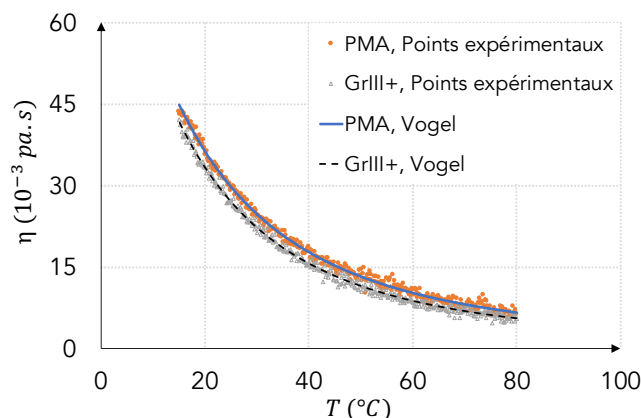
2.1.3.2 Comportement rhéologique des solutions de modificateurs de viscosité avec la température

Un rhéomètre cône-plan (*TA-Instrument AR2000*) a été utilisé afin de mesurer la viscosité dynamique η , à pression ambiante, à des températures comprises entre 15°C et 80°C, de toutes les solutions présentées précédemment : les huiles de base *GrIII* et *GrIII+*, le PMA, le HSD, l'EO et la TA. Le taux de cisaillement a été fixé à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. D'une part, ce taux permet de mesurer avec un minimum d'incertitude le couple visqueux et donc les faibles viscosités considérées. D'autre part, ce taux est représentatif de ceux utilisés avec le tribomètre *ATLAS* (de 10^{-2} à 10 s^{-1}). La viscosité mesurée et son évolution avec T , la température, sont décrites par la loi empirique, dite de Vogel, qui a la forme suivante :

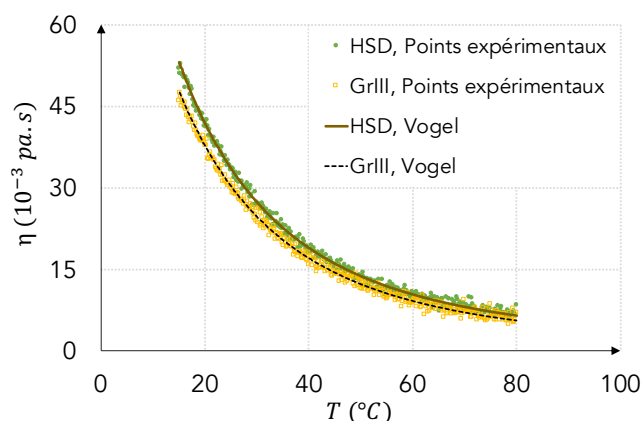
$$\eta(T) = Ae^{\frac{B}{T+C}} \quad (2.1)$$

où A , B et C sont des constantes.

La figure 2.5 présente la viscosité dynamique mesurée en fonction de la température et celle ajustée par la loi de Vogel pour chaque solution de modificateur de viscosité en comparaison avec celle de l'huile de base utilisée comme solvant. Cette figure confirme que l'ajout d'une faible quantité du polymère, *PMA* ou *HSD*, modifie la courbe viscosité-température comparée à celle obtenue pour les huiles de base respectives.



(a) Cas du PMA et GrIII+



(b) Cas du HSD et GrIII

FIGURE 2.5 – Évolution de la viscosité en fonction de la température pour les solutions de polymère et leurs solvants respectifs : l'ajout de polymère, même en faible quantité, induit une augmentation de la viscosité. Les courbes en trait continu et en pointillé représentent les évolutions prédites par la loi de Vogel.

2.1.3.3 Organisation moléculaire des modificateurs de viscosité en solutions

La structure, la forme et le volume occupé par les polymères modificateurs de viscosité en solution, sont influencés par plusieurs paramètres : température, affinité

solvant-polymère, concentration, etc. Cette variation de taille et de forme avec la température est l'un des mécanismes qui pilotent la modification de viscosité en général.

La viscosité des solutions de polymère, η , peut-être exprimée en fonction de la viscosité du solvant η_0 (ici les huiles de base) et de la fraction volumique du polymère Φ dans la solution avec des lois théoriques, comme celle de *Einstein* ou de *Batchelor* en régime dilué où la concentration c est inférieure à la concentration critique $c^* = \frac{1}{[\eta]}$ [69], avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque et définie comme suit :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) \quad (2.2)$$

Ces modèles considèrent que les particules sont sphériques.

Les valeurs de la viscosité intrinsèque utilisées sont celles fournies par *TOTAL*. Ces valeurs varient avec la température et valent 6.5 et 52 cm^3/g respectivement pour le *PMA* et le *HSD* à $T = 20^\circ\text{C}$.

Quand la fraction volumique est faible $\Phi \leq 2\%$, les particules sont suffisamment séparées les unes des autres. Chaque particule est considérée dans un volume infini. Le champ de contraintes de cisaillement est alors modifié en négligeant les interactions hydrodynamiques entre les particules : la viscosité de la solution du polymère η peut être décrite par la loi de Einstein [70, 71] qui est exprimée comme suit :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \times \Phi) \quad (2.3)$$

avec Φ la fraction volumique.

À des fractions volumiques plus élevées, $2\% < \Phi \leq 10\%$, l'hypothèse du volume infini n'est plus valide. Les interactions hydrodynamiques entre les particules ne sont plus négligeables, l'expression de Batchelor est donc plus adaptée pour décrire la viscosité de la solution du polymère et s'écrit sous la forme [71, 72] :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \times \Phi + 7.6 \times \Phi^2) \quad (2.4)$$

La fraction volumique Φ peut être calculée en fonction de la concentration du polymère dans la solution, de la masse d'une chaîne macromoléculaire et de son volume [69] :

$$\Phi = c \times v \times \frac{N_A}{M_w} \quad (2.5)$$

où $v = \frac{4}{3}\pi R_H^3$ est le volume occupée par une chaîne macromoléculaire, considérée de forme sphérique et de rayon R_H appelé rayon hydrodynamique. N_A est le nombre d'Avogadro.

Si les hypothèses de la loi d'Einstein sont respectées, le rayon moyen de la pelote du polymère, en se basant sur les équations (2.3) et (2.5), s'exprime ainsi :

$$R_{H,Einstein} = \sqrt[3]{\frac{3}{10\pi} \times \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{M_w}{c \times N_A}} \quad (2.6)$$

Si les hypothèses de la loi de Batchelor sont satisfaites, en utilisant les équations (2.4) et (2.5), le rayon hydrodynamique devient :

$$\begin{aligned} R_{H,Batchelor} &= \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times \frac{\Phi_{Batchelor} \times M_w}{c \times N_A}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{3 \times \sqrt{30.4\eta/\eta_0 - 24.15} - 7.5}{60.8\pi} \times \frac{M_w}{c \times N_A}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

À température ambiante, $T = 24^\circ\text{C}$, les deux solutions de polymère, *PMA* et *HSD*, sont en régime dilué car :

- $c_{PMA} \simeq 7.38 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 < c^*_{PMA} \simeq 1.53 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$;
- et $c_{HSD} \simeq 1.49 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 < c^*_{HSD} \simeq 1.91 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$.

Les fractions volumiques des ces deux polymères en solutions sont légèrement au-dessus de la limite d'utilisation de la loi de Einstein (3.6% et 4.4% respectivement pour le PMA et le HSD à $T = 24^\circ\text{C}$). Cependant, la différence entre $R_{H,Einstein}$ et $R_{H,Batchelor}$ calculés respectivement par les équations (2.6) et (2.7) est très faible. Les hypothèses de la loi de Einstein sont donc considérées valides.

De plus, l'équation (2.6) peut être simplifiée pour ne plus dépendre de la concentration c en utilisant la définition de la viscosité intrinsèque (cf. équation (2.2)) :

$$R_{H,Einstein} \simeq \sqrt[3]{\frac{3}{10\pi} \times [\eta] \times \frac{M_w}{N_A}} \quad (2.8)$$

En supposant que les macromolécules en solution s'organisent sous forme de pelotes sphériques, les rayons de ces pelotes, $R_{H,PMA}$ et $R_{H,HSD}$, peuvent être calculés en utilisant l'équation (2.8) (cf. figure 2.6). Les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ utilisées sont celles fournies par *TOTAL*.

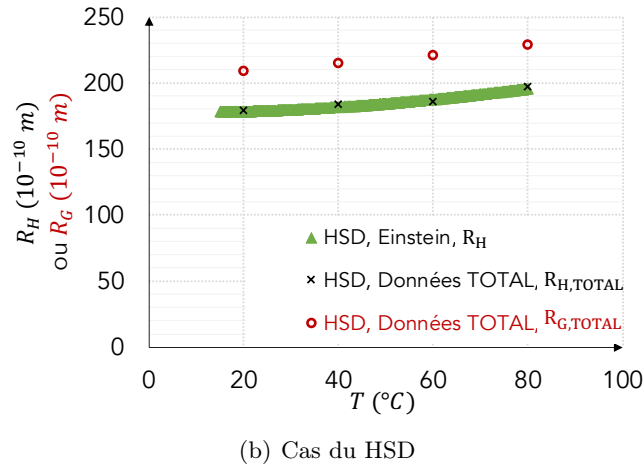
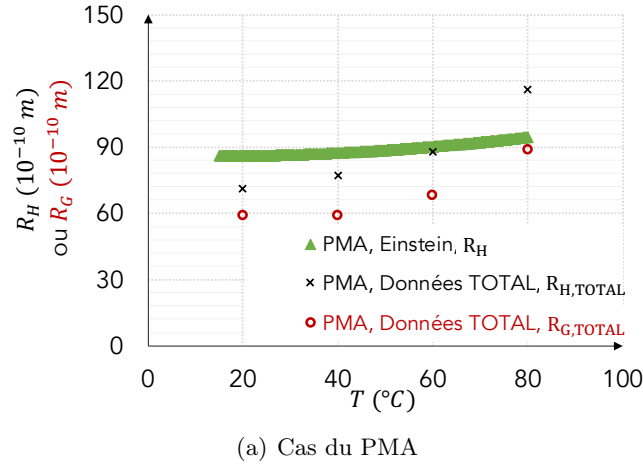


FIGURE 2.6 – Les rayons hydrodynamiques et les rayons de giration en fonction de la température, fournis par *TOTAL* ou calculés en utilisant l'équation (2.8), pour le cas du PMA (a) et du HSD (b).

Ces rayons sont comparés à ceux fournis par *TOTAL*, notés $R_{H,TOTAL}$. Ces derniers sont également présentés sur les figures 2.6(a) et 2.6(b).

Le ratio R_H/R_G , où R_G est le rayon de giration fourni par *TOTAL*, donne la qualité du solvant pour une solution polymère [73]. Les rayons de giration des deux polymères modificateurs de viscosité sont présentés sur la figure 2.6.

Pour la solution PMA, la différence observée entre les rayons hydrodynamiques peut être attribuée à une surestimation du pouvoir solvant par les calculs théoriques. Ce polymère ne se déploie pas complètement dans l'huile de base *GrIII+* à des faibles températures [59]. La comparaison entre le rayon de giration et les rayons hydrodynamiques suggère un éventuel piégeage des molécules de l'huile de base à l'intérieur des pelotes de polymère. Le ratio R_H/R_G , d'environ 1.2 à $T = 24^\circ\text{C}$

pour le cas de ce polymère, permet de qualifier l'huile de base dans le cadre des θ -solvants. Les macromolécules de PMA prennent donc la forme de pelotes sphériques de rayon $R_{H,PMA}$ non déployées en solution, comme illustré dans le schéma 2.7(a). La valeur du rayon utilisée dans la suite est $R_{H,PMA} \simeq 86 \text{ \AA}$, donnée par l'équation (2.8) à $T = 24^\circ\text{C}$.

Pour la solution HSD, les valeurs de $R_{H,HSD}$ proposées par *TOTAL* sont en très bon accord avec les valeurs issues de la loi de Einstein. Les rayons de giration, supérieurs aux rayons hydrodynamiques, confirment le faible effet des solvants sur ce polymère prédit par la littérature et les échanges avec *TOTAL* [59, 68]. Le ratio R_H/R_G vaut environ 0.86 pour la solution polymère HSD, la plaçant dans le cas des mauvais solvants. Contrairement au PMA, les molécules de l'huile de base GrIII ne sont vraisemblablement pas piégées à l'intérieur des pelotes HSD, étant donné la faible interaction solvant-polymère et l'architecture en étoile. Le rayon de la pelote du HSD en solution est modélisé comme proposé sur le schéma représentatif de la figure 2.7(b)) avec un rayon hydrodynamique de $R_{H,HSD} \simeq 179 \times 10^{-10} \text{ m}$, valeur calculée par l'équation (2.8) à $T = 26^\circ\text{C}$, température d'utilisation de cette solution sur le dispositif *ATLAS*, cohérent avec la structure en étoile de ce polymère.

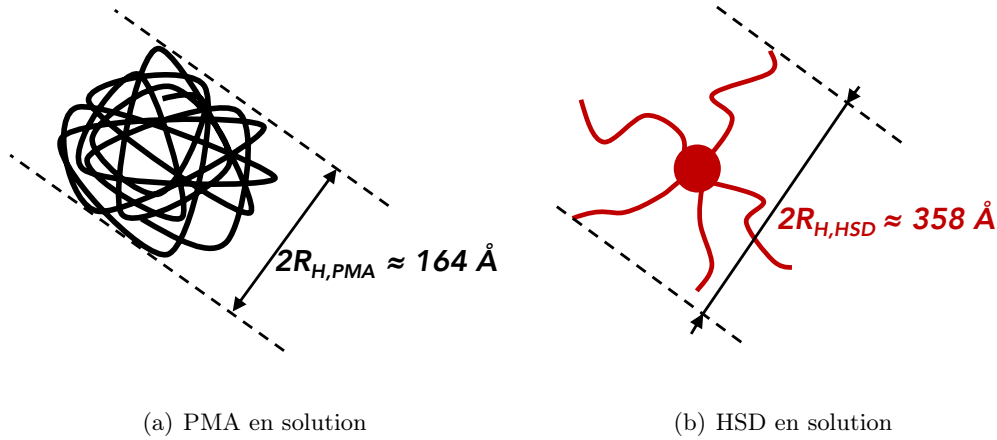


FIGURE 2.7 – *Formes des modificateurs de viscosités en solution à température ambiante : le PMA (a) est sous forme de pelotes rétractées et le HSD (b) est en forme étoile.*

Les propriétés caractéristiques des modificateurs de viscosité en solution sont résumées dans le tableau 2.2.

TABLE 2.2 – Résumé des propriétés caractéristiques des solutions de modificateurs de viscosité choisis : la viscosité dynamique de la solution η (mesurée avec un rhéomètre rotatif), la viscosité de l'huile de base GrIII+ et GrIII pour le PMA et le HSD respectivement η_0 (mesurée également avec un rhéomètre rotatif), le diamètre de la pelote du polymère $2R_H$ (calculé à 25°C et à 26°C pour le PMA et le HSD respectivement) ainsi que la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à 20°C.

Modificateur de viscosité	η (<i>mPa.s</i>)	η_0 (<i>mPa.s</i>)	$2R_H$ (Å)	$[\eta]$ (<i>cm</i> ³ / <i>g</i>)
PMA	29 ± 1 à $T = 25^\circ\text{C}$	27 ± 1 à $T = 25^\circ\text{C}$	$\simeq 172$	6.5 à $T = 20^\circ\text{C}$
HSD	32 ± 1 à $T = 26^\circ\text{C}$	29 ± 1 à $T = 26^\circ\text{C}$	$\simeq 358$	52 à $T = 20^\circ\text{C}$

2.2 Surfaces Métalliques et Carbonées

Les contacts considérés dans ce travail de thèse sont en configuration sphère-plan. Dans cette section, la préparation des surfaces, sphère et plan, sera présentée ainsi que leurs caractérisations physicochimique et topographique.

2.2.1 Préparation des surfaces

Les mécanismes tribologiques analysés avec ces surfaces sont très sensibles aux effets topographiques et à la présence d'impuretés, en particulier à l'échelle nanométrique. Pour ces raisons, un soin méticuleux est apporté et une procédure rigoureuse est définie afin de produire des surfaces répétables et contrôlées.

Les plans, fournis et polis par *Sil'tronix*, sont des Wafer de Silicium mono-cristallin, de forme circulaire avec un diamètre de 1/2 pouce et une épaisseur de 1 *mm*. Ils ont une orientation cristalline (111) en surface. La première étape de préparation consiste à nettoyer les faces polies en utilisant un *Spin Coater* : des jets d'alcool isopropylique puis d'eau distillée sont appliqués sur le plan entraîné en rotation à 8000 *tr/min*, afin d'expulser à grande vitesse les liquides sans laisser de résidus post nettoyage. En parallèle, la surface du plan est balayée à l'aide d'un coton-tige non pelucheux. La protection des surfaces nettoyées se fait en déposant un film mince de polymère liquide *First Contact®*, qui se solidifie sous UV sous air ambiant, pour assurer un stockage dans les meilleures conditions. Ce film de polymère s'enlève assez facilement sans laisser de traces sur les surfaces, comme l'a confirmé une analyse *XPS* [52].

Les sphères sont préparées en portant en fusion des tiges en verre borosilicate (à température de fusion $< 1000^\circ\text{C}$) de 3 *mm* de diamètre nettoyées au préalable à l'alcool isopropylique. Grâce à un effet capillaire, une goutte sphérique se forme au fur et à mesure et croît jusqu'à atteindre un diamètre d'environ $\simeq 4.5$ *mm*, mesuré à l'aide d'un pied à coulisse. Ces sphères sont ensuite collées sur une vis sans tête

(percée sur sa longueur) à l'aide d'un film mince d'une colle cyanoacrylate. Les surfaces utilisées sont illustrées sur la figure 2.8.

2.2.1.1 Surfaces Cobalt

Les surfaces sont ensuite montées dans un bâti de dépôt sous vide pour être recouvertes d'une couche mince de Cobalt : le procédé de dépôt est la pulvérisation cathodique magnétron sous argon à une pression d'environ 3.4×10^{-3} mbar, avec une faible puissance, ce qui induit une très faible vitesse de déposition dont l'intérêt est de conserver l'état de surface initial. Ici, une épaisseur de Cobalt de 5 nm est choisie.

L'analyse chimique par spectroscopie de photo-électrons X (*XPS*) a montré qu'au contact de l'air, une couche d'oxyde de Cobalt (CoO , Co_2O_3 ou Co_3O_4) se forme, avec une épaisseur estimée de quelques Å, indépendamment de l'épaisseur de dépôt [74].

Ce dépôt métallique de Cobalt présente un triple intérêt : le premier est de mimer chimiquement des surfaces métalliques qui constituent les moteurs thermiques automobiles ; le deuxième est d'apporter une conductivité électrique au plan et à la sphère permettant ainsi de mesurer la distance de séparation sphère-plan via une mesure de la capacité entre la sphère et le plan (cf. section 2.3.2.1) ; et le troisième est de symétriser le contact (même chimie de surface sur le plan et la sphère).

2.2.1.2 Surfaces Carbone

Pour préparer les surfaces revêtues de Carbone, les étapes précédentes sont suivies et une couche d'environ 3 nm de carbone amorphe est superposée à celle de cobalt, en utilisant une cible de carbone pyrolytique. Compte-tenu de la neutralité chimique du Carbone en général, aucune couche d'oxyde n'est supposée se former [6]. Des analyses précédentes [ib.] ont montré :

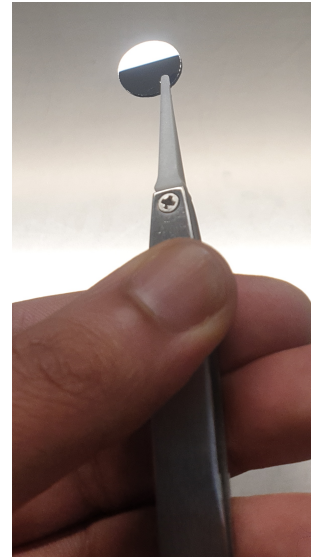
- l'existence de liaisons C-C ;
- l'existence de traces d'argon, liées au processus de pulvérisation ;
- la détection des liaisons Co (Co_{2p} , Co_{2p} et Co Auger), liées soit à l'hétérogénéité de la couche de Carbone formée sur la couche de Cobalt, soit à la faible épaisseur de la couche de Carbone.

De plus, la topographie de surface est a priori maintenue constante grâce à ce procédé de dépôt de couche mince.

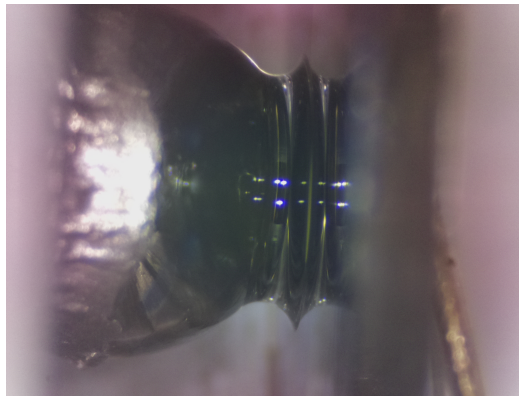
L'intérêt d'utiliser les surfaces Carbone dans cette thèse est de mimer la chimie de surface des dépôts *DLC* (*Diamond Like Carbon*) utilisés de plus en plus, souvent dans des applications tribologiques réelles, comme dans le cas des moteurs thermiques de ce projet par exemple.



(a) Photo de la sphère collée sur la vis



(b) Photo du plan



(c) Photo de la sphère et le plan montés dans le tribomètre, une goutte de lubrifiant les sépare

FIGURE 2.8 – Photographies des surfaces fabriquées et utilisées dans ce travail de thèse, sphère (a) et plan (b), après préparation complète (dépôt d'une couche de Cobalt). Une photographie de ces surfaces montées dans le tribomètre (c), avec une goutte du lubrifiant déposée, conformément à la procédure détaillée dans la suite.

2.2.2 Caractérisation des surfaces

Cette section présente l'analyse physicochimique et topographique des surfaces. Après chaque série d'essais, l'état de surface est déterminé. Le rayon de la sphère, $R_{sphère}$, est également mesuré en fin d'essais, au moyen d'un pied à coulisse dans un premier temps et puis en utilisant un interféromètre optique Brüker, sur une zone de $63 \times 47 \mu m^2$ en sommet de la sphère. Cette double analyse permet de s'assurer de la sphéricité de la sphère. $R_{sphère}$ est compris entre 2 et 2.5 mm selon les essais.

2.2.2.1 Caractérisation physicochimique : mesures des tensions des surfaces

2.2.2.1.1 Rappels théoriques

Les phases condensées gardent leurs formes grâce à l'énergie de cohésion liant les particules [75]. La résultante de ces forces de cohésion est non-nulle (cf. schéma de la figure 2.9) et ce surplus énergétique est appelé énergie libre de surface E_S pour une surface Σ . Pour avoir un paramètre représentatif des surfaces indépendamment de leur taille, l'énergie E_S est divisée par l'aire Σ pour donner la tension de surface γ dont l'unité est J/m^2 et exprimée souvent en mN/m .

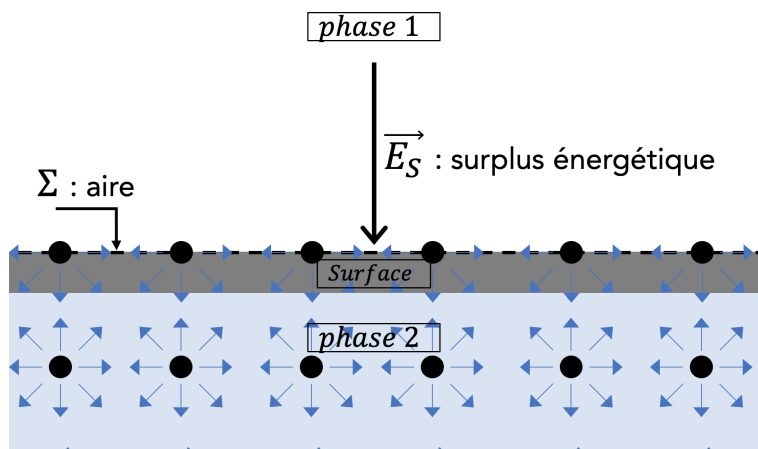


FIGURE 2.9 – Schéma explicatif du principe de l'énergie de cohésion des phases condensées et de création de l'énergie libre de la surface E_S .

Cette définition est utilisée pour décrire les énergies de création d'interface entre différentes phases. Ainsi, γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} représentent les tensions superficielles des interfaces Solide/Vapeur(ou Air), Solide/Liquide et Liquide/Vapeur respectivement. Pour le cas d'une goutte posée sur une surface supposée chimiquement homogène et parfaitement lisse, l'équation de Young Dupré [76] lie les différentes tensions interfaciales, comme indiqué dans le schéma 2.10.

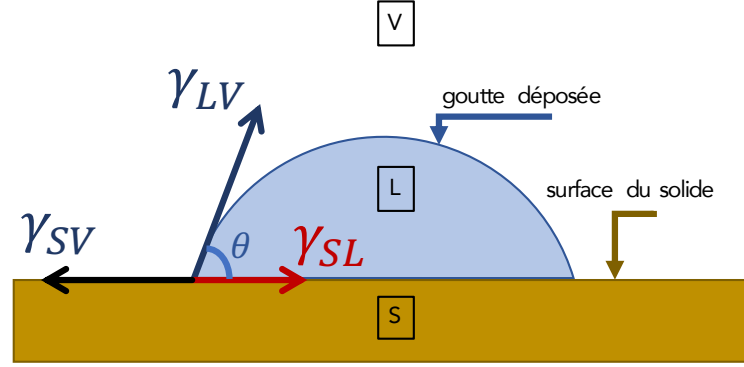


FIGURE 2.10 – Schématisation d'une goutte liquide déposée sur une surface solide afin d'illustrer les différentes tensions superficielles qui pilotent les mécanismes du mouillage. Ces tensions sont liées par l'équation de Young (cf. équation (2.9)).

S , L et V représentent les phases Solide, Liquide et Vapeur, respectivement.

En faisant un simple bilan énergétique sur la ligne triple, où les trois phases se rencontrent, l'équation de Young est obtenue :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \times \cos\theta = 0 \quad (2.9)$$

où θ est l'angle entre la goutte et la surface à l'équilibre.

γ_{LV} est mesurée directement en utilisant un tensiomètre par différentes méthodes : plaque de *Wilhelmy*, anneau de *Noüy*, etc. Cependant, la détermination de γ_{SL} et γ_{SV} nécessitent l'utilisation de méthodes indirectes. Parmi ces méthodes, la méthode de *Fowkes* [15], est largement utilisée et sera expliquée dans ce qui suit.

Premièrement, il est possible d'exprimer γ_{SL} en fonction des différents types d'interactions moléculaires qui contribuent aux énergies interfaciales [6] :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^{nd} \gamma_{LV}^{nd}} \quad (2.10)$$

où γ_{ij}^d est appelée la composante dispersive (forces de *London*, dipôle induit de *Debye*, dipôle-dipôle de *Keesom*) et γ_{ij}^{nd} est la composante non-dispersive (contribution acido-basique au sens de *Lewis*) de la tension superficielle de l'interface entre les phases i et j .

Ensuite, en injectant l'équation (2.9) dans l'équation (2.10) le résultat suivant est obtenu :

$$\cos\theta + 1 = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^{nd}}}{\gamma_{LV}} \quad (2.11)$$

La méthode de *Fowkes* consiste à mesurer l'angle de contact de différents liquides sur la surface du solide dont γ_{SV} est recherchée. En connaissant les composantes dispersives et non-dispersives des liquides utilisés et si un de ces liquides a une

composante non-dispersive nulle, le tracé de $\cos\theta+1 = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}}\right)$, comme le montre la figure 2.11, permet de déduire les composantes de la tension superficielle du solide.

2.2.2.1.2 Mesures de mouillage

Dans cette thèse, les liquides choisis sont l'eau distillée, le diiodométhane et le n-dodécane. Ce dernier a une composante non-dispersive nulle. L'ensemble des composantes des tensions des liquides [6, 15, 77] est rappelé au tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Composantes dispersives et non-dispersives des tensions superficielles des liquides utilisés pour la caractérisation physicochimique des surfaces à température ambiante 24°C, respectivement γ_{LV}^d et γ_{LV}^{nd} [6, 15, 77], ainsi que les angles de contact obtenus pour chaque liquide sur les surfaces Cobalt et sur les surfaces Carbone, respectivement θ_{Co} et θ_{CoC} .

Liquides	$[\gamma_{LV}]$ (mN/m)	$[\gamma_{LV}^d]$ (mN/m)	$[\gamma_{LV}^{nd}]$ (mN/m)	$[\theta_{Co}]$	$[\theta_{CoC}]$
Eau	72.1	19.9	52.2	$64^\circ \pm 3$	$72^\circ \pm 4$
Diiodométhane	50.8	48.5	2.3	$53^\circ \pm 1$	$45^\circ \pm 4$
n-dodécane	25.4	25.4	0	$9^\circ \pm 3$	$\simeq 0^\circ$

Sur la figure 2.11, les segments (1) et (3) représentent respectivement la quantité $2\sqrt{\gamma_{SV}^{nd} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^{nd}}}{\gamma_{LV}}}$ pour l'eau et le diiodométhane sur les surfaces Carbone. Les segments (2), (4) et (5) égalent à $2\sqrt{\gamma_{SV}^d \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}}}$ pour l'eau, le diiodométhane et le n-dodécane sur les surfaces Carbone, respectivement.

Pour déterminer γ_{SV} il faut suivre les étapes suivantes :

1. Le premier point à tracer pour chaque surface est le point correspondant au n-dodécane. L'angle de contact de ce point est noté θ_0 . Sur la figure 2.11 est donc présenté le point $A_1(\cos\theta_0 + 1, \frac{1}{\sqrt{\gamma_{LV,n-dodecane}}})$;
2. Le coefficient directeur de la droite qui passe par l'origine du graphe $A_0(0,0)$ et le point A_1 , noté α_0 , donne la composante dispersive de la surface : $\alpha_0 = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} = (\cos\theta_0 + 1)\sqrt{\gamma_{LV,n-dodecane}}$, et ainsi :

$$\gamma_{SV}^d = \frac{(\cos\theta_0 + 1)^2 \gamma_{LV,n-dodecane}}{4}$$

3. Ensuite, les points données par les autres liquides $B_i(\cos\theta_i + 1, \frac{\sqrt{\gamma_{LV,i}^d}}{\gamma_{LV,i}})$ pour la même surface donnent la composante non-dispersive avec la formule :

$$\gamma_{SV,i}^{nd} = \left[(\cos\theta_i + 1) - \alpha_0 \frac{\sqrt{\gamma_{LV,i}^d}}{\gamma_{LV,i}} \right] \times \frac{(\gamma_{LV,i})^2}{4\gamma_{LV,i}^{nd}}$$

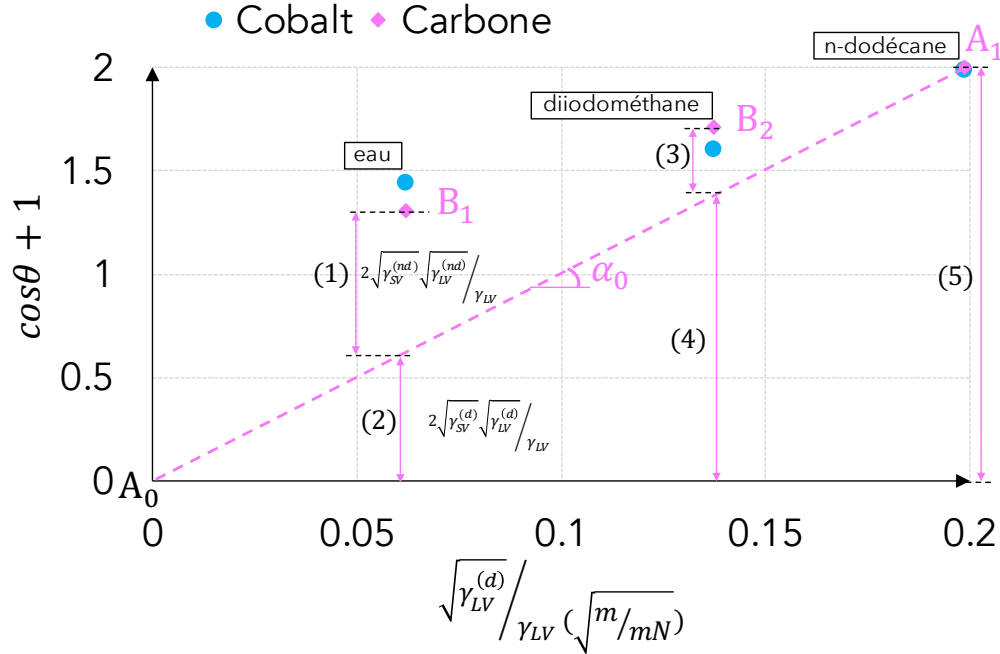


FIGURE 2.11 – Résultats d’essais à la goutte réalisés avec les différents liquides sur les surfaces Cobalt et Carbone. Les segments tracés permettent par la méthode de Fowkes de caractériser γ_{SV} sur les surfaces Carbone à titre d’exemple. Pour le cas des surfaces Cobalt, les mesures sont faites sur des surfaces fraîchement préparées.

L’erreur moyenne sur les mesures de $\cos\theta + 1$, estimée d’environ

$\Delta(\cos\theta + 1) \simeq 0.04$ n’est pas représentée pour des soucis de visibilité des points.

4. Sur chaque surface, la valeur de la tension superficielle non-dispersive γ_{SV}^{nd} est la moyenne de cette composante suivant les différents liquides i ;
5. La tension superficielle γ_{SV} est la somme des deux contributions, dispersives γ_{SV}^d et non dispersives γ_{SV}^{nd} .

L’ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau 2.4.

Pour les surfaces Carbone, la valeur obtenue est environ $\gamma_{SV,Carbone} \simeq 47 \text{ mN/m}$. Cette valeur est très proche de celle trouvée par E. Georges [6] (environ 50 mN/m) sur le même type de surface et en utilisant la même méthode de caractérisation.

Pour les surfaces Cobalt, la valeur obtenue est environ $\gamma_{SV,Cobalt} \simeq 41 \text{ mN/m}$. Cette valeur vient confirmer la formation rapide de la couche d’oxyde sur la couche de Cobalt. Il est important aussi de mentionner que cette valeur dépend de l’âge de la surface pour le cas du Cobalt : les valeurs présentées ici sont celles obtenues sur des surfaces fraîchement préparées, représentatives des surfaces utilisées pour les essais tribologiques. Pour des surfaces plus “anciennes”, cette valeur baisse systématiquement avec le temps (de plus de 10 mN/m quelques mois après la préparation des surfaces). Cette tendance n’a pas été observée pour les surfaces Carbone.

TABLE 2.4 – Composantes dispersives et non-dispersives des énergies de surface du Cobalt et du Carbone. La tension γ_{SV} est la somme de la composante dispersive γ_{SV}^d et la moyenne de la composante non-dispersive γ_{SV}^{nd} mesurée sur l'eau et sur le diiodométhane. Pour le cas des surfaces Cobalt, les résultats présentés sont ceux mesurés sur des surfaces fraîchement préparées.

Surfaces	$[\gamma_{SV}]$ (mN/m)	$[\gamma_{SV}^d]$ (mN/m)	$[\gamma_{SV}^{nd}]$ pour l'eau (mN/m)	$[\gamma_{SV}^{nd}]$ pour le diiodométhane (mN/m)
Cobalt	$\simeq 41.2$	$\simeq 25.1$	$\simeq 17.1$	$\simeq 15.1$
Carbone	$\simeq 46.6$	$\simeq 25.4$	$\simeq 11.9$	$\simeq 30.6$

2.2.2.2 Caractérisation topographique

Une mesure topographique systématique après chaque essai est effectuée à l'aide d'un profilomètre interférométrique Brüker Contour GT (profilomètre optique). Cet outil interférométrique est compatible avec les dépôts utilisés, qui sont totalement réfléchissants dans la gamme des longueurs d'ondes utilisées (gamme du visible). Le principe consiste à émettre d'une source lumineuse, un faisceau en direction de la surface, qui se comporte comme un miroir. Un second faisceau est émis par la même source, se réfléchit sur une lame dont la position est connue et se dirige ensuite vers la surface de l'échantillon : celui-ci sert de référence pour les mesures. Quand les deux faisceaux se recombinent, ils créent des franges d'interférence constructives dont l'intensité varie avec la topographie de la surface. Le mode choisi pour faire ces mesures est appelé PSI (*Phase Shifting Interferometry*), où le faisceau lumineux utilisé est monochromatique (vert @ 532 nm) : ce mode est adapté aux surfaces de faible rugosité [78]. La résolution verticale pour ce mode est $\Delta Z_{PSI} \leq 0.1 \text{ nm}$ et la résolution latérale est environ $\Delta X_{PSI} = \Delta Y_{PSI} \simeq 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ pour des fenêtres de taille $63 \times 47 \text{ }\mu\text{m}^2$ et une gamme de mesure verticale $< 100 \text{ nm}$ [ib.].

Sur des fenêtres de $63 \times 47 \text{ }\mu\text{m}^2$, une rugosité RMS (*Root Mean Square : hauteur moyenne quadratique de la surface*) entre 0.3 et 0.8 nm est mesurée sur toutes les surfaces : avant dépôt, après dépôts métalliques ou carbone et sur les plans comme sur les sphères. La figure 2.12 est un extrait de ces mesures topographiques.

Une caractérisation complémentaire à l'aide d'un microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy : AFM*) de type Park NX10 a été effectuée sur les plans en mode "tapping" (ou le mode *vibrant*) à une fréquence 300 kHz et avec une pointe Brüker à rayon de courbure inférieur à 10 nm. Cet appareillage se caractérise par une résolution spatiale de l'ordre de l'angström.

Sur des fenêtres de petite taille ($5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ et $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$), la rugosité RMS des plans relevée est comprise entre 0.4 et 0.8 nm, ce qui confirme d'une part la valeur de la

rugosité aux différentes échelles considérées et d'autre part, la non-dépendance de la rugosité à la nature chimique de dépôts réalisés. Un exemple de cette mesure AFM est présentée sur la figure 2.13 pour le cas d'un plan des surfaces Cobalt sur une zone de $5 \times 5 \mu m^2$.

2.2.3 Propriétés mécaniques des surfaces

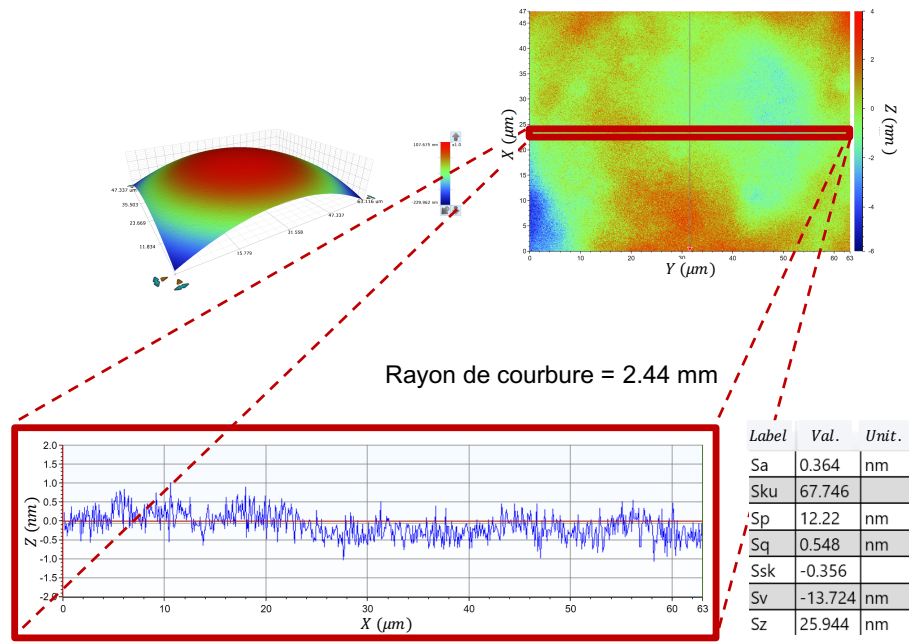
Les propriétés mécaniques des solides sont indispensables pour déterminer la déformation des solides lors des essais.

Le module de Young du plan de Silicium (111) utilisé, noté E_{plan} , est 187 GPa d'après le fournisseur. Le coefficient de Poisson, noté ν_{plan} , selon la même source est 0.25. Les valeurs retrouvées dans la littérature pour le module élastique de cisaillement G_{plan} sont entre 51 GPa et 67 GPa [79, 80]. Les valeurs de G_{plan} varient en raison de l'anisotropie du Silicium mono-cristallin. La valeur utilisée dans cette étude est la moyenne de cet intervalle, soit $G_{plan} \simeq 58 \text{ GPa}$.

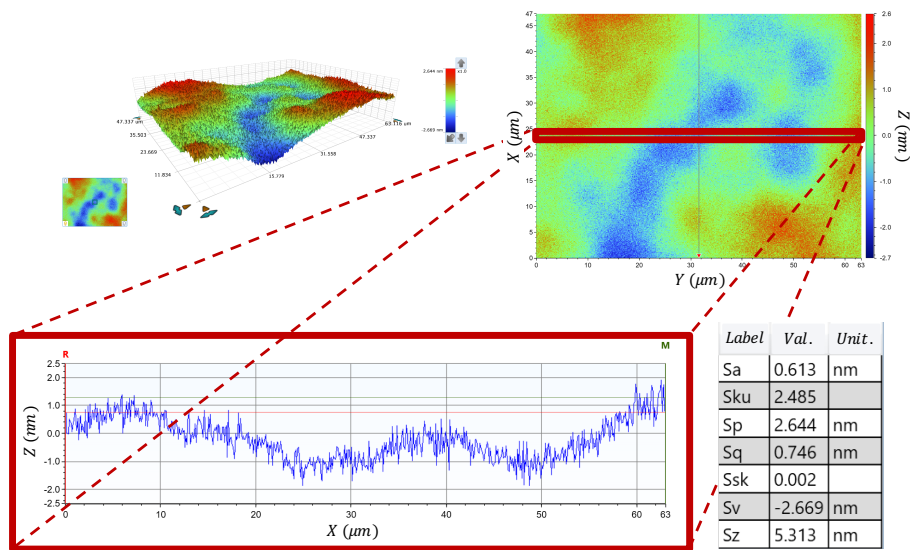
Pour le cas de la sphère, le module de Young $E_{sphère}$ et le coefficient de Poisson $\nu_{sphère}$ de la silice utilisée sont 70 GPa et 0.17 respectivement. En plus, ce matériau est isotrope, le module élastique de cisaillement $G_{sphère}$ peut donc être exprimé en fonction de $E_{sphère}$ et $\nu_{sphère}$ comme suit :

$$G_{sphère} = \frac{E_{sphère}}{2(1 + \nu_{sphère})}$$

ainsi : $G_{sphère} \simeq 30 \text{ GPa}$.

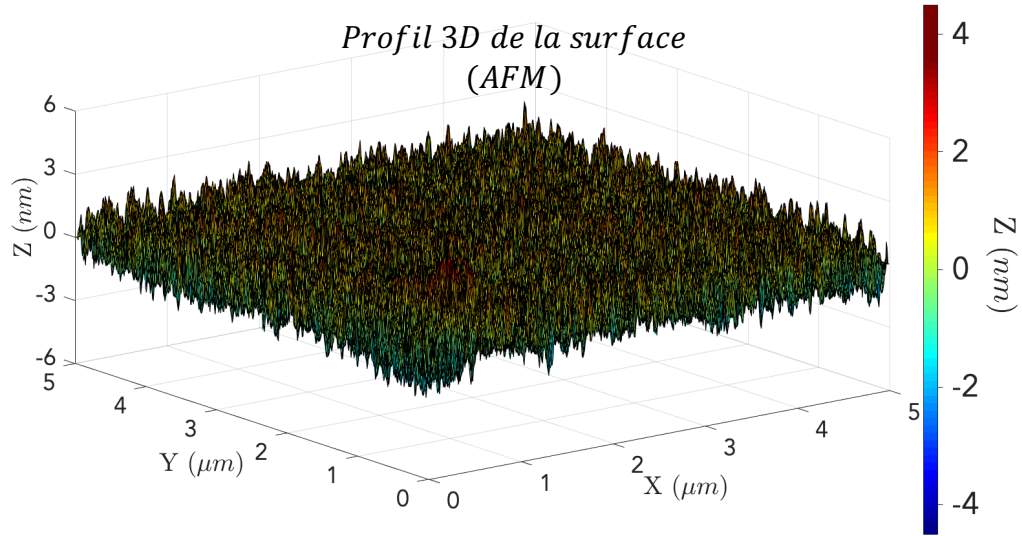


(a) Mesures optiques sur le sommet de la sphère

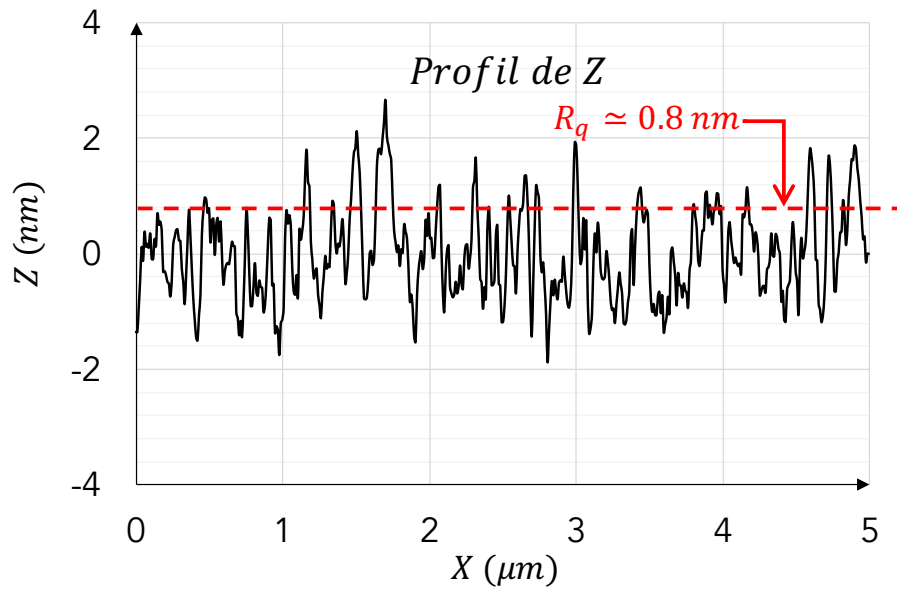


(b) Mesures optiques du plan

FIGURE 2.12 – Mesures optiques de la topographie des surfaces Cobalt, sphère (a) et plan (b), à l'aide de l'interféromètre Brüker, sur une zone de $63 \times 47 \mu\text{m}^2$ en mode PSI. Une représentation 3D en haut à gauche. En haut à droite est présentée une cartographie des hauteurs (Z) en fonction de la position spatiale (X et Y). Un redressement a été effectué sur les mesures de la sphère. En bas à gauche est tracé un profil Z en fonction de X sur une droite issue de la cartographie. Enfin, le tableau (en bas à droite) résume les différents paramètres statistiques déduits de ces mesures, dont S_q est la rugosité RMS calculée pour toute la surface dans chaque cas, sphère ou plan.



(a) Mesures AFM de la surface de Plan (3D)



(b) Profil de Z (2D)

FIGURE 2.13 – Mesures AFM effectuées sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ du plan (a) pour le cas des surfaces Cobalt. La figure (b) présente un profil 2D de Z issu de la même mesure avec la rugosité RMS, notée R_q sur la figure, calculée pour ce profil de Z.

2.3 ATLAS : Le Tribomètre Moléculaire de l'ECL

Cette section présente brièvement le tribomètre ATLAS, dérivé d'un appareil à force de surface (Surface Force Apparatus ou SFA). Le détail complet du fonctionnement de cette machine peut être trouvé sur [52, 74]. Une attention particulière est ici donnée au protocole de l'exploitation des mesures. La figure 2.14 présente le schéma du principe du tribomètre ATLAS.

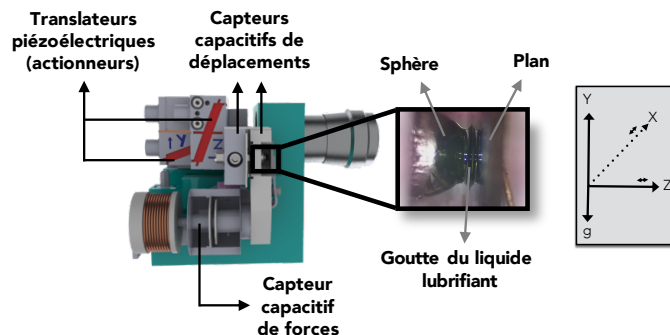


FIGURE 2.14 – Schéma de ATLAS, le tribomètre moléculaire utilisé pour ce travail de thèse [52, 74].

2.3.1 Principe

Ce tribomètre, développé au LTDS [81], permet l'analyse simultanée de la mécanique interfaciale (dont la réponse tribologique) et la rhéologie du fluide confiné et/ou des couches adsorbées en surface en mesurant les forces d'interaction, dans les directions normale et tangentielle, lors de mouvements quasi-statiques et dynamiques contrôlés.

Une goutte du liquide à étudier est placée entre une sphère et un plan. Trois actionneurs piézoélectriques, asservis en position, assurent le déplacement de la sphère dans les trois directions, normale Z et tangentielles X et Y , par rapport au plan. Ces derniers fonctionnent dans une gamme de $20\ \mu m$ sous une tension maximale appliquée à chaque piézoélectrique de $400\ V$. Les positions des piézoélectriques sont asservies par un intégrateur correcteur à haute tension. Trois capteurs capacitifs permettent la mesure des déplacements dans les trois directions. Les forces normales et tangentielles, respectivement F_Z et F_X , sont également mesurées par des capteurs capacitifs. Les raideurs élevées de ces capteurs, $27\ 500\ N/m$ et $40\ 000\ N/m$ pour F_Z et F_X respectivement, associées à une très haute résolution des déplacements, inférieure à $0.1\ \text{\AA}$, donnent lieu à une résolution en force inférieure à $200\ nN$.

Cet instrument peut fonctionner sous deux modes, dans les deux directions, normale Z et tangentielle X : quasi-statique (déplacement linéaire) à des vitesses comprises entre $0.3 \text{ \AA/s}$ et $1 \text{ }\mu\text{m/s}$ et/ou des déplacements dynamiques (oscillations à fréquences et amplitudes contrôlées).

Les mesures électriques et mécaniques peuvent se faire en déplacement ou force imposés. Les forces de surface et de frottement proviennent des déplacements quasi-statiques tandis que l'impédance mécanique de l'interface, qui peut être interprétée comme une métrique de la rhéologie de l'interface (viscosité et raideur élastique), est issue des sollicitations dynamiques.

Le pilotage du dispositif et l'acquisition des données se font à l'aide du logiciel *PilotX*, développé en C++ avec la bibliothèque Qt. La fréquence d'acquisition est d'environ 1 Hz et les données provenant de dix-sept voies sont enregistrées simultanément.

Les essais s'effectuent à température ambiante dans une enceinte fermée [74].

2.3.2 Caractéristiques et mesures

L'ensemble des capteurs utilisés s'appuie sur des mesures capacitives, qui permettent :

- une mesure absolue de la distance de séparation et du zéro électrique en direction normale Z ;
- une mesure des distances relatives, dans les deux directions, normale Z et tangentielle X ;
- une mesure des forces, dans les deux directions, normale F_Z et tangentielle F_X .

Le principe et les schémas électriques de ces capteurs capacitifs sont décrits en détail dans [52, 74, 81].

2.3.2.1 Mesure de la distance de séparation absolue et du zéro électrique

Afin d'identifier la distance absolue séparant les surfaces, une faible tension est appliquée entre la sphère et le plan, rendus conducteurs grâce aux dépôts métalliques. La mesure de la capacité sphère/plan, notée C_K , en mode dynamique et en particulier, de sa dérivée permet d'identifier le zéro absolu de séparation (cf. schéma de la figure 2.15). La distance de séparation absolue est notée D^* .

Pour des distances D^* suffisamment importantes, la dérivée de la capacité entre la sphère de rayon $R_{sphère}$ et le plan s'écrit [81] :

$$\frac{dC_K}{dD^*} = -\frac{2\pi\epsilon R_{sphère}}{D^*} \quad (2.12)$$

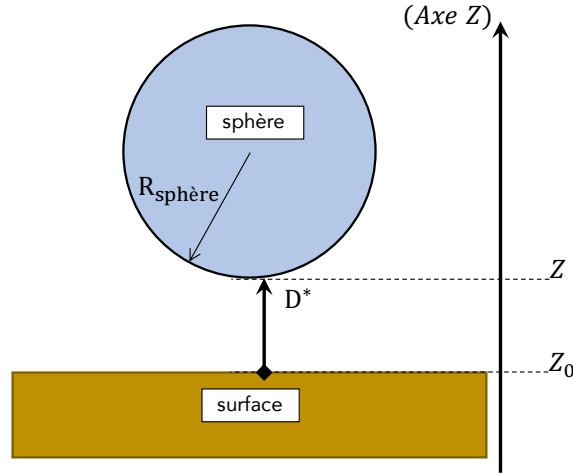


FIGURE 2.15 – Schématisation de la distance de séparation entre la sphère et le plan, D^* , et du zéro électrique, Z_0 .

D^* est remplacée dans l'équation (2.12) par $Z - Z_0$, où Z_0 représente le zéro électrique de Z , le déplacement vertical. L'équation (2.12) devient :

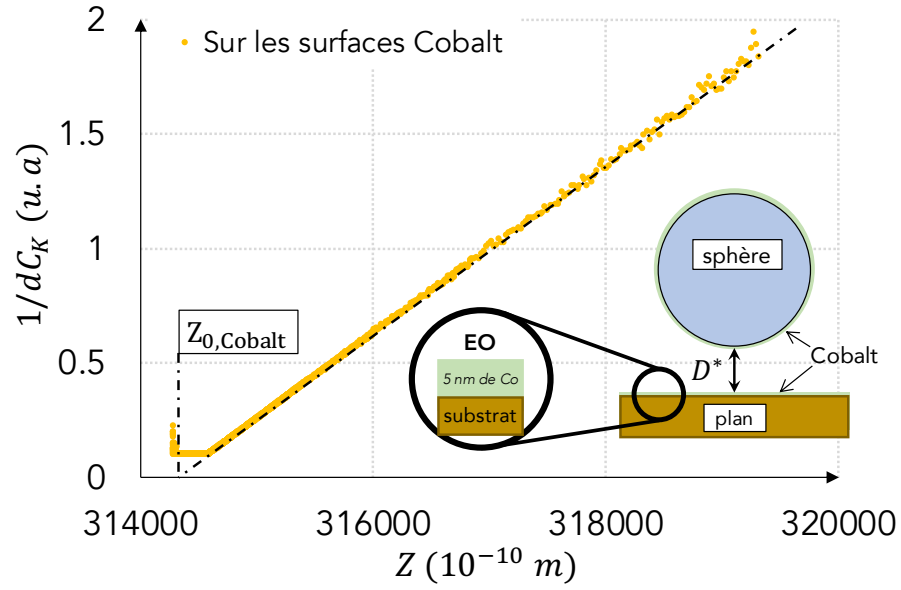
$$\frac{dC_K}{dZ} = -\frac{2\pi\varepsilon R_{\text{sphère}}}{Z - Z_0} \quad (2.13)$$

où ε est la permittivité relative du milieu séparant les deux surfaces. L'inverse de cette dérivée est utilisé ensuite pour extrapoler aux faibles distances, la loi linéaire à grandes distances afin de déduire le zéro électrique Z_0 , comme montré sur la figure 2.16.

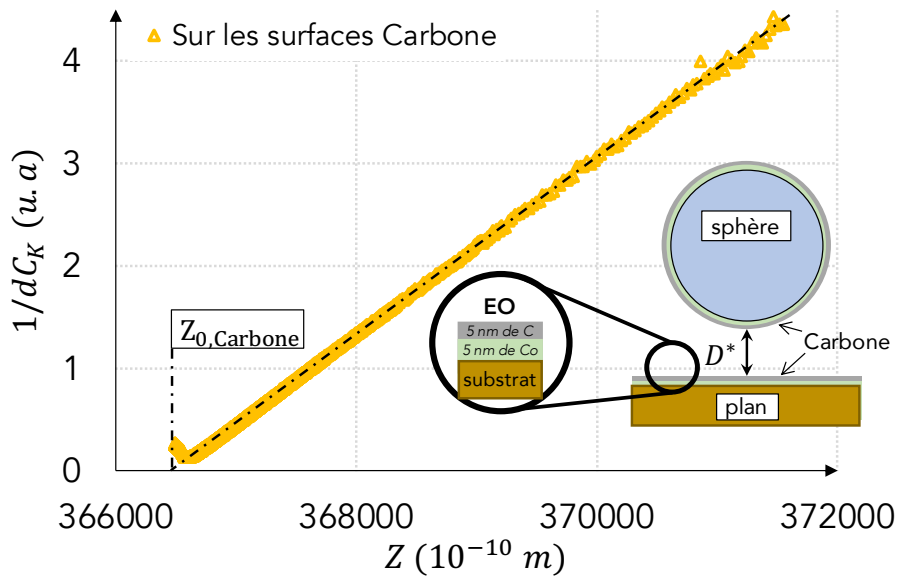
Ainsi, D^* est déduit de la relation : $D^* = Z - Z_0$.

La résolution du dispositif expérimental permet de mesurer des variations de capacité significative lorsque la distance de séparation est inférieure à 5000 Å. Le Z_0 est donc déterminé pour des points entre $D^* = 500$ Å et $D^* = 5000$ Å, pour tous les essais, en prenant les mesures de la phase de l'approche de la sphère du plan.

La figure 2.16, présentant l'inverse de dC_K en fonction de Z , montre que pour le cas des deux surfaces séparées avec une goutte d'EO, une variation de capacité entre la sphère et le plan est détectée grâce aux dépôts métalliques (conducteurs) utilisés. Pour les surfaces Carbone, cette variation de capacité est faible comparée à celle mesurée sur les surfaces Cobalt.



(a) Surfaces Cobalt



(b) Surfaces Carbone

FIGURE 2.16 – Évolution de l'inverse de la capacité $1/dC_K$ en fonction du rapprochement vertical entre la sphère et le plan, afin de déterminer le zéro électrique, Z_0 , sur les surfaces Cobalt (a) et sur les surfaces Carbone (a) pour le cas de l'EO. L'unité de l'inverse de la variation de la capacité est exprimée en (u.a), unité arbitraire.

2.3.2.2 Capteurs de déplacement pour une mesure relative de la distance de séparation

Ces capteurs sont constitués de deux plaques parallèles séparées d'environ $30 \mu m$, reliées à un circuit LC oscillant à une fréquence ν_0 , pour les deux directions, normale Z et tangentielle X (un capteur pour chaque direction). Une des deux plaques est liée mécaniquement au plan tandis que la seconde est liée à la sphère. Quand la distance de séparation entre la sphère et le plan change, la capacité C entre les deux plaques change, induisant un changement dans la fréquence de résonance du circuit LC, ν_0 . Cette dernière est liée à la capacité par $\nu_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$. Ainsi, à partir de la mesure de la fréquence ν_0 et de la connaissance de l'inductance L , la capacité C et la distance entre les deux plaques, d , est déterminée, avec $d = \epsilon S/C$, où ϵ et S sont la permittivité du milieu et la surface exposée des plaques du capteur respectivement. Cette distance est une mesure relative de la position de la sphère par rapport au plan suivant les deux directions, Z ou X.

Les capteurs Z et X ont une gamme de fonctionnement d'environ $\pm 30 \mu m$. La chaîne d'acquisition électronique de *ATLAS* permet de mesurer la fréquence d'oscillation des capteurs capacitifs avec une résolution fréquentielle d'environ $\Delta\nu_0 = \Delta\nu_Z = \Delta\nu_X \simeq 1 \text{ Hz}$. La résolution spatiale de ces capteurs est donc d'environ $\Delta Z \simeq 0.4 \text{ \AA}$ et $\Delta X \simeq 1 \text{ \AA}$ pendant le fonctionnement en mode quasi-statique pour les capteurs normal et tangentiel respectivement. En mode dynamique, l'utilisation de la détection synchrone permet de donner une meilleure résolution fréquentielle. La résolution spatiale dans ce mode est environ $\Delta dZ = 0.05 \text{ \AA}$ et $\Delta dX = 0.1 \text{ \AA}$ pour les deux directions Z et X, respectivement.

2.3.2.3 Capteurs de force

Les deux capteurs de force F_Z et F_X , normale et tangentielle respectivement, se constituent de deux lames élastiques, d'un système aimant-bobine et d'un capteur de déplacement capacitif [74]. Les lames élastiques permettent de corrélérer les déplacements des plaques du capteur à une valeur de force. Le système aimant-bobine permet d'adapter la raideur du capteur en fonction de l'ordre de grandeur à mesurer. Pour cette thèse, elles sont fixées à $K_{F_Z} = 27\,500 \text{ N/m}$ pour le capteur de la force normale et $K_{F_X} = 40\,000 \text{ N/m}$ pour le capteur de la force tangentielle ; ceci permet d'éviter les instabilités dans les courbes force-déplacement. Ces capteurs ont été calibrés en utilisant une balance de précision METTLER-TOLEDO (d'une précision d'environ 100 nN) avec un dispositif adapté.

Les capteurs F_Z et F_X sont capables de mesurer des forces maximales jusqu'à 5.5 mN pour la force normale et 20 mN pour la force tangentielle. Les résolutions sont $\Delta F_Z \simeq 80 \text{ nN}$ et $\Delta F_X \simeq 200 \text{ nN}$, pour une résolution fréquentielle de $\Delta\nu_{F_Z} = \Delta\nu_{F_X} = 1 \text{ Hz}$ pendant le fonctionnement quasi-statique. Pour le mode dynamique, les résolutions sont égales à $\Delta dF_Z \simeq 4 \text{ nN}$ et $\Delta dF_X \simeq 36 \text{ nN}$ pour la direction normale et tangentielle respectivement.

2.3.3 Grandeurs physiques mesurées

2.3.3.1 Mode quasi-statique

Les capteurs de déplacement et de force présentés ci-dessus donnent les mesures des grandeurs physiques suivantes :

- La position relative normale de la sphère, notée Z , qui représente l'espacement entre les plaques du capteur Z ;
- La position relative tangentielle de la sphère, notée X , qui représente l'espacement entre les plaques du capteur X ;
- La force normale entre la sphère et le plan, notée F_Z , qui provient du capteur F_Z ;
- La force tangentielle entre la sphère et le plan, notée F_X , qui provient du capteur F_X .

2.3.3.2 Mode dynamique

Dans ce mode, ω_Z et ω_X sont les pulsations d'oscillation dans les directions normale et tangentielle respectivement. Les signaux de force et de déplacement mesurés sont décomposés suivant les fréquences de travail en composantes en phase et en quadrature de phase, notées (1) et (2) respectivement ; pour les forces et les déplacements, ses composantes s'écrivent dans le plan complexe sous la forme :

- $dZ(j\omega_Z) = dZ_{(1)} + jdZ_{(2)}$;
- $dF_Z(j\omega_Z) = dF_{Z(1)} + jdF_{Z(2)}$;
- $dX(j\omega_X) = dX_{(1)} + jdX_{(2)}$;
- $dF_X(j\omega_X) = dF_{X(1)} + jdF_{X(2)}$.

où j est défini avec : $j^2 = -1$.

2.3.3.3 Mode superposé

C'est le mode utilisé pour tous les essais de cette thèse. Les pulsations ω_Z et ω_X et les amplitudes d'oscillation sont choisies de façon à ne pas induire de perturbation dans la réponse de l'interface, comme les résonances de la machine ou des glissements induits par l'oscillation dynamique ; les valeurs de fréquence choisies sont $f_Z = 38 \text{ Hz}$ et $f_X = 70 \text{ Hz}$, avec $\omega_Z = 2\pi f_Z$ et $\omega_X = 2\pi f_X$. Les amplitudes sont de 0.35 Å pour la direction normale Z et 0.15 Å pour la direction tangentielle X .

La superposition des oscillations dynamiques aux déplacements quasi-statiques permet de déduire l'impédance mécanique du système, qui s'écrit sous la forme :

- $\frac{dF_Z}{dZ}^*(j\omega_Z) = K_Z + j\omega_Z A_Z$;
- et $\frac{dF_X}{dX}^*(j\omega_X) = K_X + j\omega_X A_X$.

où $\frac{dF_Z}{dZ}^*$ et $\frac{dF_X}{dX}^*$ représentent les impédances mécaniques où la contribution du dispositif expérimental sur la réponse du système en contact a été déduite suivant la procédure de l'étalonnage dynamique décrite dans [74].

La composante conservative, ou la raideur de l'interface (K_Z et K_X), est la partie réelle de cette impédance. Elle correspond au comportement élastique de l'interface confinée.

La composante dissipative, ou l'amortissement associé (A_Z et A_X), représente la partie imaginaire de l'impédance mécanique de l'interface (divisée par la pulsation d'oscillation). Elle peut être associée à l'écoulement du film lubrifiant confiné et donne accès à la viscosité et aux conditions limites de l'écoulement.

L'évolution de ces deux composantes, K et A , en fonction de la distance de séparation entre la sphère et le plan, traduit l'évolution des propriétés mécaniques du film lubrifiant confiné et met en évidence le passage d'un comportement "fluide" à un comportement "quasi-solide".

2.3.4 Déformation élastique des solides et calcul de l'épaisseur de l'interface

Le capteur Z donne la position relative de la sphère par rapport au plan Z. À l'aide de la mesure électrique, le zéro électrique Z_0 est déduit, pour donner la distance de séparation sphère plan, $D^* = Z - Z_0$.

Pour les surfaces Cobalt, l'épaisseur de la couche d'oxyde est retranchée, $D^* = Z - Z_0 - 6 \text{ \AA}$ (3 \AA d'oxyde sur chaque surface), puisqu'elle constitue un milieu diélectrique intégré dans la mesure de capacité sphère/plan.

Au cours de l'essai, la distance de séparation continue de diminuer pendant la phase d'approche (cf. Chapitre 3) et la force normale F_Z évolue : il est nécessaire de prendre en considération les déformations des solides induites par F_Z , calculées en prenant en compte le caractère adhésif ou non-adhésif du contact.

Comme évoqué dans [52, 81, 82], plusieurs modèles ont décrit cette déformation : le modèle de contact *Hertzien* est utilisé pour le cas des contacts non-adhésifs et la théorie de *Johnson - Kendall - Roberts (JKR)* ou encore celle de *Derjaguin - Muller - Toporov (DMT)* sont utilisées pour le cas des contacts adhésifs.

Pour un contact Hertzien, la déformation d_{Hertz} et le rayon de contact $a_{C,Hertz}$, d'un contact sphère-plan, sont liés à la force normale appliquée F_Z par l'équation :

$$d_{Hertz} = \frac{a_{C,Hertz}^2}{R_{sphère}} = \frac{1}{R_{sphère}^{1/3}} \left[\frac{3F_Z}{4E^*} \right]^{2/3} \quad (2.14)$$

avec E^* , le module de Young réduit du contact, calculé comme suit :

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_{sphère}^2}{E_{sphère}} + \frac{1 - \nu_{plan}^2}{E_{plan}} \right)^{-1} \quad (2.15)$$

La figure 2.17 présente l'évolution de la force normale, normalisée par le rayon de la sphère, en fonction de la distance de séparation entre les deux surfaces, pour le cas d'un contact adhésif en présence d'une solution d'ester organique. Cette figure présente une force attractive, $F_Z/R_{sphère} < 0$, qui continue de diminuer vers les valeurs négatives jusqu'à une valeur minimale, notée F_{adh} sur la figure, à une distance de séparation $D \simeq 62 \text{ \AA}$. L'origine physique de cette force attractive sera discutée dans le Chapitre 3.

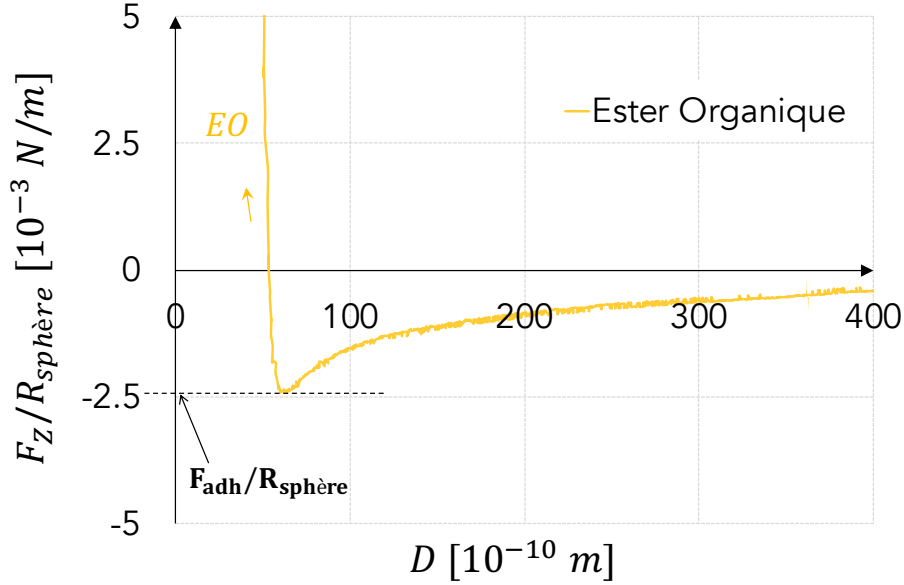


FIGURE 2.17 – Évolution de la force normale dans le cas d'un contact adhésif : la force normale F_Z normalisée par le rayon de la sphère $R_{sphère}$ en fonction de la distance de séparation D , en prenant en compte les déformations pour le cas de l'Ester Organique.

Pour des faibles valeurs du rayon de sphère $R_{sphère}$, le modèle DMT est le plus réaliste parmi les modèles traitant le cas des contacts adhésifs. Dans ce modèle, la force d'adhésion maximale mesurée F_{adh} , illustrée sur la figure 2.17, dépend du travail de cohésion des solides W_{ss} par [83] :

$$F_{adh} = -2\pi R_{sphère} W_{SS} \quad (2.16)$$

Dans le modèle DMT , la contribution adhésive intègre l'ensemble des interactions à l'intérieur et à l'extérieur de l'aire de contact. Le rayon de contact pour le cas de ce modèle s'écrit :

$$a_{C,DMT} = \left[\frac{3R_{sphère} (F_Z + |F_{adh}|)}{4E^*} \right]^{1/3} \quad (2.17)$$

Ce rayon permet enfin de calculer la déformation des surfaces dans le cadre de ce modèle par [52] :

$$d_{DMT} = \frac{a_{C,DMT}^2}{R_{sphère}} \quad (2.18)$$

Des essais d'indentation ont permis de mesurer le module élastique réduit, E^* , et de montrer le bon accord entre le modèle *DMT* et les mesures expérimentales. Ce module réduit vaut $E^* \simeq 53 \text{ GPa}$ dans le cadre de cette thèse. Ensuite, la distance de séparation sphère-plan D est corrigée comme suit :

$$D = D^* + d_{DMT} \quad (2.19)$$

Quand F_Z est nulle, $D = D^*$. Dans le cas où le contact est non-adhésif, le modèle de *DMT* est équivalent à celui de *Hertz*.

2.3.5 Protocole Expérimental

Les essais sur le dispositif ATLAS se déroulent selon les étapes suivantes :

1. Préparation des surfaces (cf. section 2.2.1) ;
2. Validation visuelle de la propreté des surfaces sous flux laminaire et avec un dispositif à lumière rasante, juste après avoir sorti les surfaces de l'enceinte de dépôt ;
3. Montage des surfaces sur le dispositif ATLAS sous flux d'argon continu afin de limiter le risque de la contamination des surfaces et de l'enceinte ;
4. Pompage de cette enceinte, une fois les surfaces montées, jusqu'à atteindre un niveau de vide avancé ($\simeq 10^{-6} \text{ mbar}$) ;
5. Vérification de la propreté des surfaces à sec par un rapprochement entre les surfaces, sous pression ambiante d'argon, jusqu'à des distances de séparation d'environ 100 nm . Si la force normale reste nulle, les surfaces sont considérées propres. Sinon, le protocole est repris à l'étape 1 ;
6. Dépôt de la goutte de liquide entre la sphère et le plan : les quelques μL formant la goutte sont maintenus par les forces de mouillage ;
7. Après la stabilisation du système (atténuation des vibrations dues au montage et au pompage, délai d'adsorption, etc.) le premier essai d'approche est effectué : la sphère se déplace dans la direction normale au plan, en mode asservi, à faible vitesse $V_Z < 1 \text{ \AA/s}$, jusqu'à atteindre une force normale répulsive modérée : $F_Z \simeq 300 \mu\text{N}$;
8. Réalisation des essais de rapprochement/éloignement, en augmentant la force normale progressivement et éventuellement la vitesse de rapprochement V_Z ;
9. Réalisation des essais de frottement : après avoir confiné les couches limites formées sur les surfaces, une série d'essais de frottement à force normale constante (environ $300, 500, 1000$ ou $3000 \mu\text{N}$) et à différentes vitesses de glissement, de $V_X \simeq 1 \text{ \AA/s}$ à $V_X \simeq 200 \text{ \AA/s}$, est effectuée afin d'étudier la réponse tribologique de ces couches limites. L'épaisseur du film confiné est mesurée pendant toute la durée de l'essai. Chaque essai de frottement se décompose en une phase d'approche et de frottement puis une phase d'éloignement de la sphère du plan ;

10. Réalisation d'essai de frottement à force normale croissante, appelé "*atterrissage*" : la vitesse de rapprochement est maintenue constante et une vitesse de glissement, au moins $10\times$ plus grande, est appliquée. L'épaisseur du film confiné est mesurée pendant toute la durée de l'essai ;
11. Démontage des surfaces ;
12. Nettoyage de l'appareil et des surfaces ;
13. Mesure du rayon de la sphère, par interférométrie optique et pied à coulisse.

Tous les essais, *rapprochements/éloignements* et *frottements*, se réalisent en mode superposé, où les déplacements, les forces ainsi que les variables dynamiques sont mesurés simultanément et dans les deux directions, normale et tangentielle.

Les essais sont réalisés en environnement contrôlé dans une enceinte fermée, sous argon et à température ambiante (mesurée entre 24 et 26°C). L'humidité est comprise entre 1 et 3%RH.

Formation, Caractérisation Mécanique et Rhéologique des Couches Limites

Sommaire

3.1 Démarche Expérimentale	54
3.2 Hydrodyn. Interfaciale : Rôle de la Struc. Moléc.	54
3.2.1 Paroi hydrodynamique	54
3.2.2 Écoulement des huiles de base aux interfaces	55
3.2.3 Écoulement des modificateurs de frottement aux interfaces	56
3.2.4 Écoulement des modificateurs de viscosité aux interfaces	57
3.3 Nanorhéologie des Couches Moléculaires Adsorbées	60
3.3.1 Évolution des propriétés mécaniques	60
3.3.2 Évolution de la force normale avec le confinement géométrique des couches limites	63
3.4 Organisation Moléculaire des Couches Limites	68
3.4.1 Mécanismes d'adsorption	68
3.4.2 Organisation moléculaire à force normale nulle $F_Z \simeq 0 \mu N$	69
3.4.3 Répulsion des couches adsorbées	73
3.4.4 Propriétés élastiques des couches adsorbées	75
3.5 Effet de la Chimie de Surface	84
3.5.1 Présentation des résultats sur les surfaces en Carbone	84
3.5.2 Organisation moléculaire des additifs sur les surfaces en Carbone	86
3.5.3 Effets de la chimie des surfaces sur l'organisation moléculaire	94
3.6 Conclusions	98

Dans ce chapitre sont d'abord présentés les résultats obtenus lors du confinement des couches adsorbées sur des surfaces revêtues d'un dépôt de Cobalt. La présence des additifs, modificateurs de frottement et de viscosité, est discutée en termes d'organisation moléculaire, en fonction de la modification chimique des surfaces, introduite par un dépôt de Carbone sur ces surfaces.

3.1 Démarche Expérimentale

La formation des couches adsorbées à partir des solutions présentées au Chapitre 2 est étudiée à l'aide du tribomètre moléculaire ATLAS. Cette analyse s'effectue via une série de rapprochements/retraits à des vitesses très faibles, $V_Z < 1 \text{ Å/s}$, en superposant des oscillations dynamiques dans les deux directions (X et Z), au déplacement quasi-statique dans la direction normale à la surface (Z), pour atteindre un degré de confinement (déterminé selon un critère défini à partir de la force normale), qui varie en fonction des essais.

Ces rapprochements/retraits donnent accès à des caractéristiques des couches adsorbées comme l'épaisseur, l'impédance mécanique, etc., en fonction de la force normale. Ces caractéristiques sont utilisées dans la suite afin de comprendre et de discuter l'organisation des molécules au voisinage des surfaces.

3.2 Hydrodynamique Interfaciale : Rôle de la Structure Moléculaire

3.2.1 Paroi hydrodynamique

Pour de grandes distances de séparation entre la sphère et le plan, les lubrifiants, huiles de base et solutions, se comportent comme un fluide Newtonien sous un taux de cisaillement de l'ordre de $\dot{\gamma} \simeq 10 \text{ s}^{-1}$. L'écoulement hydrodynamique de ces fluides peut alors être décrit par la loi de Stokes, définie théoriquement pour le cas du non-glissement sur les parois solides par l'équation :

$$A_Z = \frac{6 \times \pi \times \eta \times R^2}{D} \quad (3.1)$$

où A_Z , η , R et D sont respectivement l'amortissement dans la direction normale de l'interface, la viscosité dynamique du fluide, le rayon de la sphère et la distance de séparation entre la sphère et le plan.

Cette loi peut être corrigée pour prendre en compte l'épaisseur des couches immobiles formées à proximité des surfaces (ou éventuellement le glissement sur les parois) :

$$A_Z = \frac{6 \times \pi \times \eta \times R^2}{D - 2L_H} \quad (3.2)$$

où $L_H > 0$, représente ici une valeur moyenne de l'épaisseur de la couche immobile, pour une sonde d'environ $\sqrt{\frac{2}{3}RD} \simeq 4 \text{ μm}$ [81].

Pour de faibles distances de séparation, les déformations des surfaces ne sont plus négligeables et la réponse de l'interface en amortissement normal devient plus complexe. Dans ces conditions, la formulation de loi de Stokes (équation (3.2)) n'est plus valide.

3.2.2 Écoulement des huiles de base aux interfaces

L'inverse de la fonction d'amortissement A_Z évolue de manière affine avec la distance de séparation entre la sphère et le plan lorsque celle-ci est grande devant la taille des molécules, comme illustré sur la figure 3.1. Elle suit alors l'équation (3.2) au cours du chargement et du déchargement.

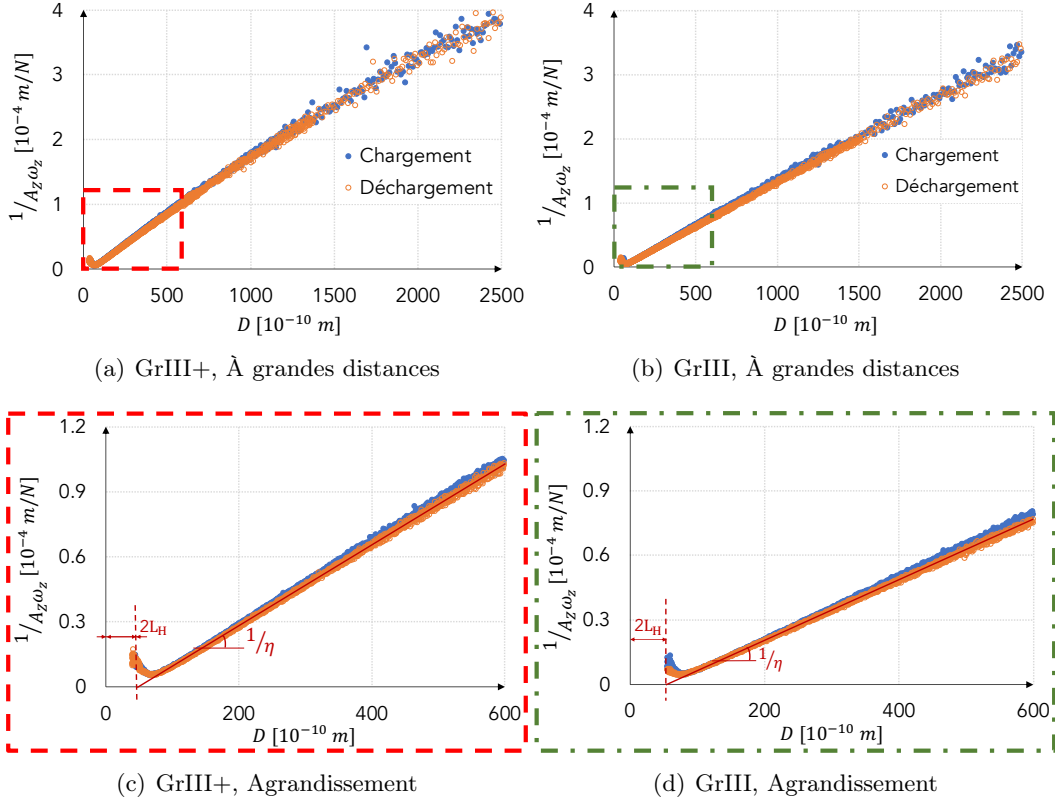


FIGURE 3.1 – Inverse de l'amortissement en fonction de la distance de séparation sphère-plan pour l'huile de base Groupe III+ à $T = 24^\circ\text{C}$ (a) et (c) et, pour l'huile de base Groupe III à $T = 25.5^\circ\text{C}$, (b) et (d), 24h après le dépôt de la goutte, sur les surfaces Cobalt.

La pente des courbes expérimentales est constante et correspond à des viscosités, $\eta_{SFA,GrIII+} = 29 \pm 1 \text{ mPa.s}$ et $\eta_{SFA,GrIII} = 30 \pm 1 \text{ mPa.s}$, cohérentes avec celles mesurées à l'aide d'un rhéomètre rotatif aux mêmes températures, respectivement $\eta_{GrIII+} = 28 \pm 1 \text{ mPa.s}$ et $\eta_{GrIII} = 30 \pm 1 \text{ mPa.s}$. L'intersection de l'ajustement des points expérimentaux à l'équation (3.2) avec l'axe des abscisses à grandes distances détermine la longueur hydrodynamique $2L_H$. Les longueurs hydrodynamiques sont pour le cas des huiles de base $L_{H,GrIII+} = 21 \pm 2 \text{ \AA}$ et $L_{H,GrIII} = 28 \pm 3 \text{ \AA}$.

L'écoulement des huiles de base peut alors être modélisé par celui d'un fluide visqueux d'une viscosité dynamique η , compris entre deux couches immobiles d'une viscosité infinie η_∞ et d'une épaisseur L_H sur chaque surface (cf. schéma 3.2).

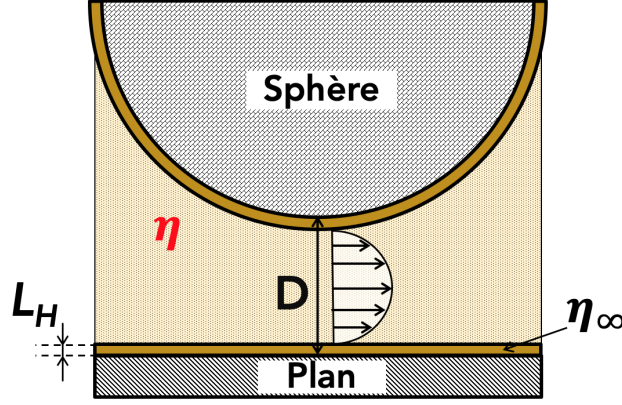


FIGURE 3.2 – Modélisation de l'écoulement du lubrifiant confiné comme un fluide visqueux d'une viscosité dynamique η compris entre deux couches immobiles d'une viscosité infinie η_∞ et d'épaisseur L_H sur chaque surface.

3.2.3 Écoulement des modificateurs de frottement aux interfaces

La figure 3.3 présente l'inverse de l'amortissement, $1/A_Z\omega_Z$, en fonction de la distance de séparation D , pour les solutions de modificateurs de frottement, EO et TA.

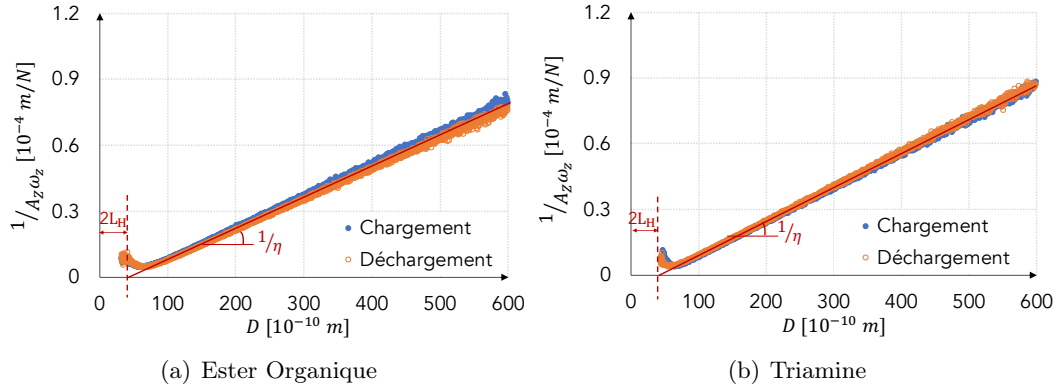


FIGURE 3.3 – Inverse de l'amortissement en fonction de la distance de séparation sphère-plan pour la solution de l'Ester Organique à $T = 24.2^\circ\text{C}$ (a), et pour la solution de la Triamine à $T = 23.8^\circ\text{C}$ (b), 48h après le dépôt de la goutte, sur les surfaces Cobalt.

En présence des modificateurs de frottement faiblement concentrés dans l'huile de base GrIII+ ($c_{EO} = c_{TA} = 1\%(m/m)$), la viscosité dynamique de la solution,

η , reste proche de celle mesurée pour l'huile de base, aux mêmes températures. En revanche, du fait de l'adsorption des modificateurs de frottement sur les surfaces, la longueur hydrodynamique, L_H , diffère de celle obtenue avec l'huile de base GrIII+ seule et varie avec la nature chimique et la taille de ces additifs.

Pour le cas de l'ester organique : $\eta_{SFA,EO} \simeq \eta_{Rheo,EO} = 28 \text{ mPa.s} \pm 1$ et $L_{H,EO} = 17 \pm 3 \text{ \AA}$ à $T = 24.2^\circ\text{C}$, tandis que pour le cas de la triamine $\eta_{SFA,TA} \simeq \eta_{Rheo,TA} = 28 \text{ mPa.s} \pm 1$ et $L_{H,TA} = 15 \pm 2 \text{ \AA}$ (cf. tableau 2.1 et figures 3.3). Les épaisseurs hydrodynamiques sont reportées dans le tableau 3.1.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les tailles respectives de ces additifs, L_0 , présentées dans le tableau 2.1.

3.2.4 Écoulement des modificateurs de viscosité aux interfaces

3.2.4.1 PMA : organisation monocouche

Les essais effectués sur la solution de PMA, le modificateur de viscosité branché, ont montré que le comportement rhéologique de l'interface est similaire de celui observé pour le cas des modificateurs de frottement et les huiles de base (cf. modèle schématique représenté à la figure 3.2). La valeur de l'épaisseur de la couche immobile pour la solution du PMA est $L_{H,PMA} = 91 \pm 8 \text{ \AA}$.

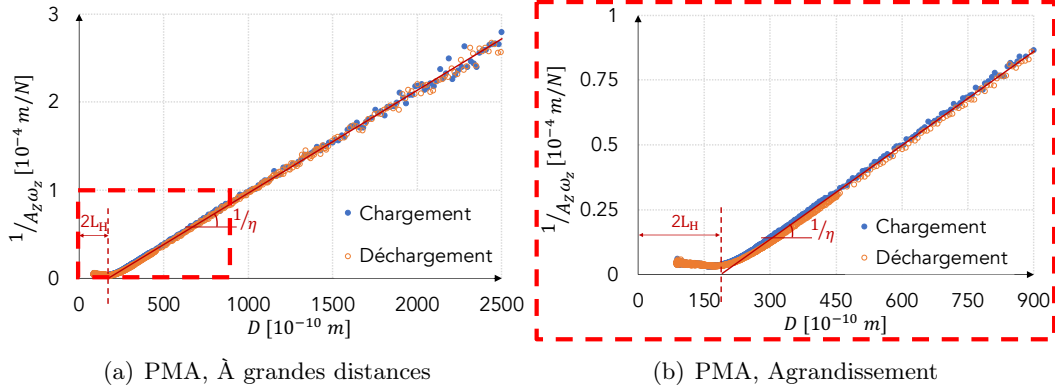


FIGURE 3.4 – Inverse de l'amortissement en fonction de la distance de séparation sphère-plan pour la solution du PMA à $T = 25^\circ\text{C}$, 24h après le dépôt de la goutte, sur les surfaces Cobalt.

La pente de la courbe $1/A_Z \omega_Z(D)$ est constante et les viscosités déduites sont cohérentes avec celles mesurées avec un rhéomètre rotatif pour la solution du PMA aux mêmes températures : $\eta_{SFA,PMA} \simeq \eta_{Rheo,PMA} = 29 \text{ mPa.s} \pm 1$ à $T = 25^\circ\text{C}$ (cf. tableau 2.2 et figure 3.4).

L'écoulement de la solution PMA suit le même modèle présenté dans la figure 3.2. Cette longueur hydrodynamique est très proche du rayon hydrodynamique de la pelote de PMA (cf. tableau 2.2).

3.2.4.2 HSD : organisation multicouche

Pour le cas de la solution HSD, la description selon le modèle présenté sur la figure 3.2 semble insuffisante : l'inverse de l'amortissement s'incurve et diverge de la loi théorique (qui correspond à la viscosité η mesurée à l'aide du rhéomètre) à des distances très grandes, d'environ 600 Å (cf. figure 3.5(b)). Cette analyse fournit une longueur hydrodynamique, L_H , très importante : $L_{H,HSD} = 115 \text{ Å} \pm 15$.

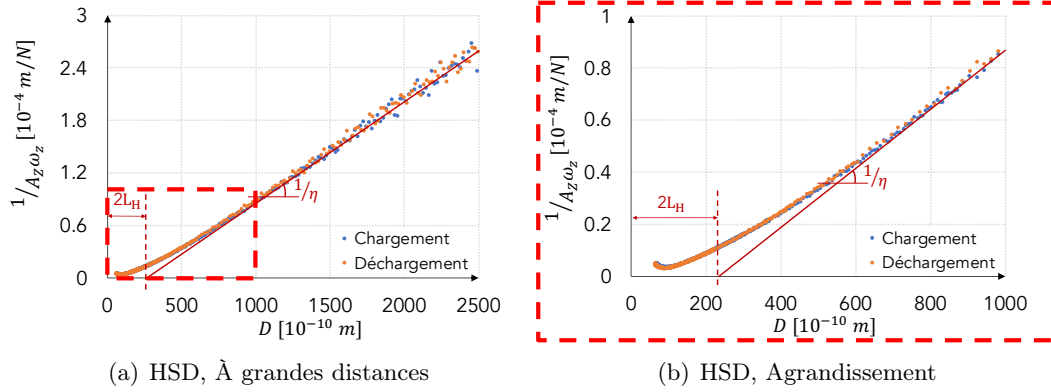


FIGURE 3.5 – Inverse de l'amortissement en fonction de la distance de séparation sphère-plan pour la solution de HSD à $T = 26^\circ\text{C}$, 24h après le dépôt de la goutte, sur les surfaces Cobalt.

Une modélisation avec un système multicouches est proposée (cf. schéma 3.6) pour décrire la déviation progressive de la pente de la courbe $1/A_Z\omega_Z(D)$ (cf. figures 3.5). Cette analyse, développée par A. Tonck [81] et reprise par J. Cayer-Barrioz [34], associe cette divergence à une augmentation progressive de la viscosité, résultant d'un gradient de concentration des monomères HSD, de la surface vers le volume de lubrifiant. Celui-ci est ici modélisé simplement par des couches d'épaisseur h_0 et de viscosité η_i , finie et supérieure à la viscosité de la solution η , superposée à une couche immobile de viscosité infinie (η_∞) et d'épaisseur $L_{H,1}$ sur chaque surface (cf. figure 3.6).

Deux analyses sont possibles a priori :

3.2.4.2.1 Analyse 1, cas où $L_{H,1} \neq 0$:

Une couche immobile η_∞ (de viscosité infinie) et ne participant pas à l'écoulement est prise en compte. L'intersection de l'ajustement théorique de la courbe $1/A_Z\omega_Z(D)$ à des distances intermédiaires (cf. figure 3.7(a)) donne l'épaisseur de cette couche immobile : $L_{H,1} = 60 \pm 7 \text{ Å}$. De la même pente, une viscosité apparente est déduite et vaut $\eta_{HSD,1} = 41 \pm 1 \text{ mPa.s}$.

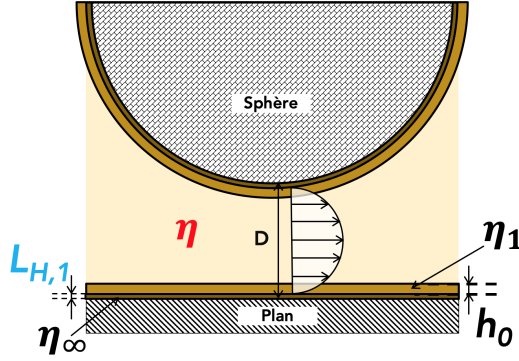


FIGURE 3.6 – Modélisation de l'écoulement du lubrifiant confiné comme un fluide newtonien d'une viscosité dynamique η compris entre deux couches visqueuses d'une viscosité η_i , d'une épaisseur h_0 , superposée sur une couche immobile η_∞ infiniment visqueuse et d'une épaisseur $L_{H,1}$ sur chaque surface.

L'épaisseur h_0 de la couche $\eta_{HSD,1}$ (cf. schéma 3.6) peut être calculée en déterminant l'intersection entre les deux lois linéaires (de Stokes) présentes dans la figure 3.7(a), ce qui donne :

$$h_0 = \frac{L_H - \alpha L_{H,1}}{1 - \alpha} - L_{H,1} \quad (3.3)$$

avec $\alpha = \frac{\eta}{\eta_i}$, $\eta = \eta_{HSD,SFA} \simeq \eta_{HSD,Rheo} = 31 \pm 1 \text{ mPa.s}$, $\eta_i = \eta_{HSD,1} = 41 \pm 1 \text{ mPa.s}$, $L_{H,1} = 60 \pm 7 \text{ \AA}$ et $L_{H,HSD} = 115 \pm 11 \text{ \AA}$. L'épaisseur de la couche de viscosité $\eta_{HSD,1}$ est donc : $h_{0,1} = 226 \pm 10 \text{ \AA}$.

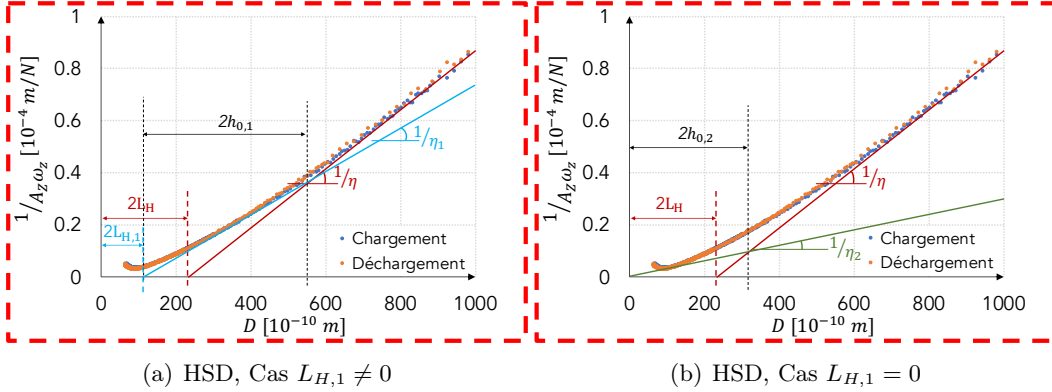


FIGURE 3.7 – Inverse de l'amortissement en fonction de la distance de séparation sphère-plan pour la solution du HSD à $T = 26^\circ\text{C}$, 24h après le dépôt de la goutte, sur les surfaces Cobalt.

3.2.4.2.2 Analyse 2, cas où $L_{H,1} = 0$:

En l'absence de couche immobile, une couche visqueuse, d'une viscosité dynamique $\eta_{HSD,2} = 106 \pm 3 \text{ mPa.s}$, formée au voisinage de la surface est considérée

(cf. figure 3.7(b)).

L'épaisseur de cette couche $h_{0,2}$ se calcule en utilisant l'équation (3.3) et en remplaçant η_i par $\eta_{HSD,2}$, ce qui donne : $h_{0,2} = 163 \pm 4$ Å. Le rayon hydrodynamique d'une macromolécule de HSD est environ 179 Å, proche de $h_{0,2}$.

Ces deux hypothèses, $L_{H,1} \neq 0$ et $L_{H,1} = 0$, sont discutées dans la suite de ce chapitre.

Le tableau 3.1 résume les épaisseurs hydrodynamiques des différentes solutions.

TABLE 3.1 – *Épaisseurs caractéristiques pour les huiles de base (GrIII+ et GrIII), les solutions des modificateurs de frottement (Ester organique EO et Triamine TA) 48h après le dépôt de la goutte, et pour les modificateurs de viscosité (PMA et HSD) 24h après le dépôt de la goutte, sur les surfaces Cobalt.*

Couche limite	[Longueurs hydrodynamiques] (Å)	$[L_Z]$ (Å)	$[L_X]$ (Å)
GrIII+	$L_H = 21 \pm 2$	75 ± 5	35 ± 1
GrIII	$L_H = 28 \pm 3$	75 ± 3	45 ± 10
EO	$L_H = 17 \pm 3$	70 ± 25	25 ± 5
TA	$L_H = 15 \pm 2$	65 ± 15	35 ± 3
PMA	$L_H = 91 \pm 8$	145 ± 15	85 ± 5
HSD (Å grandes distances)	$L_H = 115 \pm 11$	140 ± 10	60 ± 8
HSD (Cas $L_{H,1} \neq 0$)	$L_{H,1} = 60 \pm 7$		
	$h_{0,1} = 226 \pm 10$		
HSD (Cas $L_{H,1} = 0$)	$h_{0,2} = 163 \pm 4$		

Cette analyse de l'hydrodynamique interfaciale confirme l'existence d'une couche limite nanométrique sur les surfaces Cobalt et dont l'épaisseur dépend des molécules (nature chimique, taille moléculaire, organisation). Afin de modéliser l'organisation moléculaire de ces couches formées, il convient d'appréhender le comportement mécanique de ces couches et leur évolution lors du confinement.

3.3 Nanorhéologie des Couches Moléculaires Adsorbées

3.3.1 Évolution des propriétés mécaniques

C'est l'évolution des composantes dynamiques de l'impédance mécanique, conservatrices et dissipatives, respectivement K et A , dans les deux directions Z et X, en fonction de la distance de séparation entre la sphère et le plan, D , qui caractérise les propriétés mécaniques de l'interface confinée. Ceci se traduit par le passage d'un comportement de liquide Newtonien aux grandes distances de séparation, avec des faibles valeurs de ces composantes mécaniques, à un comportement "quasi-solide" aux distances de séparation réduites, proches de la taille des mo-

lécules, où la raideur et l'amortissement commencent à augmenter significativement.

La figure 3.8 présente la variation des composantes dissipatives et conservatrices dans les deux directions (normale Z et tangentielle X) en réponse à une sollicitation dynamique à une fréquence de 38 Hz (respectivement 70 Hz) et une amplitude égale à 10^{-10} m (respectivement 3×10^{-11} m) dans la direction normale Z (respectivement tangentielle X). Dans les deux directions et pour toutes les interfaces considérées, les courbes expérimentales montrent une bonne réversibilité entre les phases d'approche et de retrait.

Les composantes dans la direction normale, conservatrices et dissipatives, augmentent faiblement, jusqu'à une épaisseur caractéristique notée $2L_Z$ telle que $K_Z(2L_Z) \simeq 5 \times 10^3$ N/m. Sur cet intervalle ($D \geq 2L_Z$), le ratio $\frac{K_Z}{\omega_Z A_Z}$ est inférieur à 10^{-1} pour tous les produits testés, ce qui signifie que ces solutions ont un comportement globalement visqueux à grandes distances. Ceci est cohérent avec les interprétations énoncées dans la section 3.2.

Pour des distances inférieures à $2L_Z$, la valeur de la raideur K_Z commence à augmenter brutalement. Les valeurs de L_Z pour toutes les solutions étudiées sont résumées dans le tableau 3.1 : ces valeurs dépendent des couches formées sur les surfaces et surtout de la taille des molécules qui constituent ces couches. Simultanément, le passage du comportement viscoélastique au comportement élastique s'amorce quand la valeur du ratio $\frac{K_Z}{\omega_Z A_Z}$ augmente considérablement et devient concret à partir de $\frac{K_Z}{\omega_Z A_Z} \geq 1$.

Pour des distances de séparation très petites devant $2L_Z$, la raideur élastique K_Z devient très importante et proche de celle mesurée pour un contact sec ($K_Z > 5 \times 10^5$ N/m) : à ces distances de séparation, les interactions solide/solide et les déformations élastiques des solides sont importantes et influencent l'impédance mécanique mesurée. L'interprétation des valeurs de la raideur et de l'amortissement dans la direction normale devient difficile.

Dans la direction tangentielle et à grandes distances de séparation, la raideur K_X et l'amortissement $\omega_X A_X$ restent faibles et de l'ordre de grandeur de la résolution de la mesure (K_X et $\omega_X A_X < 10^3$ N/m).

Quand $D = 2L_X$, la longueur caractéristique définie par $K_X(2L_X) \simeq 2.5 \times 10^3$ N/m, la raideur tangentielle K_X augmente rapidement et le ratio $\frac{K_X}{\omega_X A_X}$ devient supérieur à 1, ce qui signifie que la contribution élastique des couches formées sur les surfaces dans la direction tangentielle devient progressivement dominante à ce stade du confinement. Ces raideurs K_X restent très inférieures à la raideur de contact sec estimée à 2.8×10^5 N/m. L'ensemble des valeurs de L_X sont rassemblées dans le tableau 3.1.

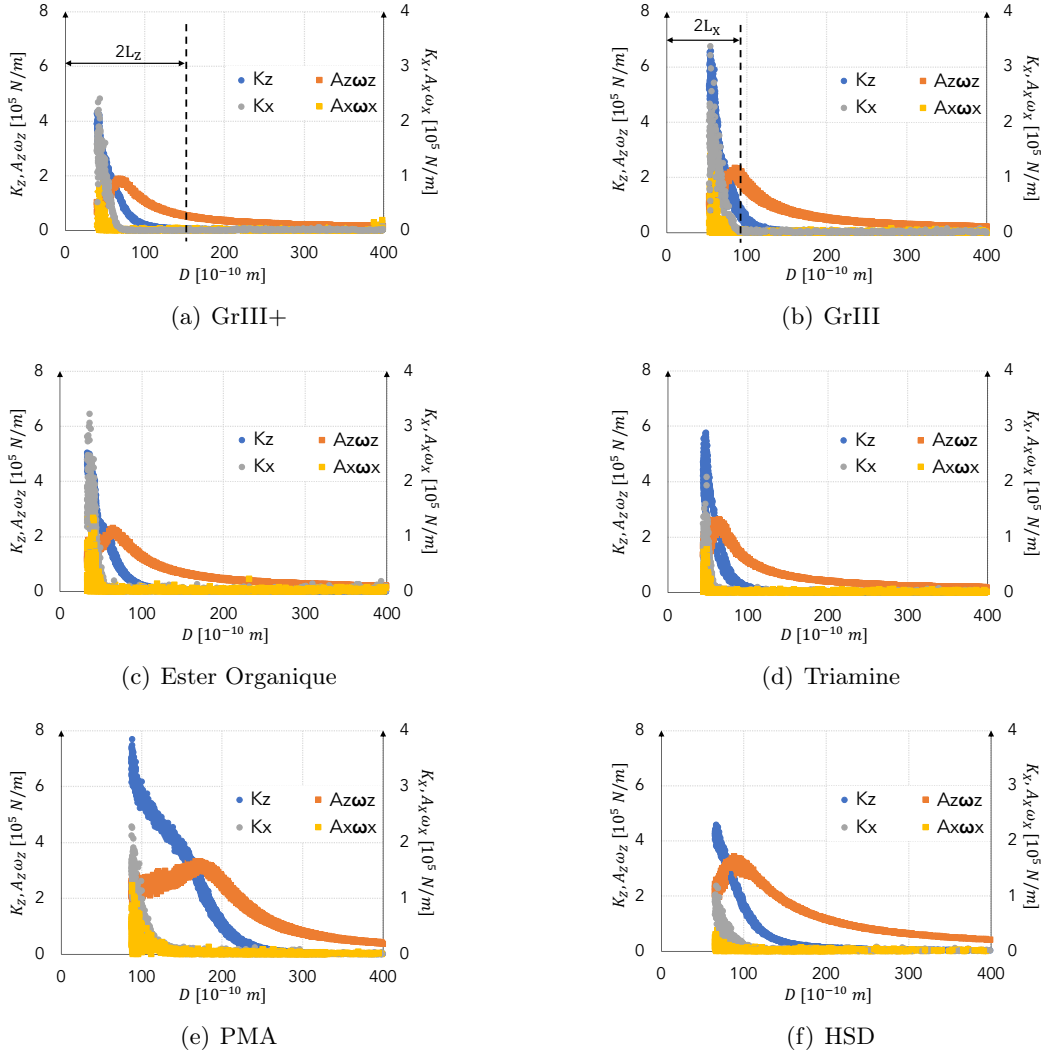


FIGURE 3.8 – Parties réelles et imaginaires (raideurs et amortissement) de l'impédance mécanique complexe de l'interface dans les deux directions (X et Z) en fonction de la distance de séparation sphère-plan D pour les solutions de l'huile de base GrIII+ (a), l'huile de base GrIII (b), l'Ester Organique (c), la Triamine (d), le PMA (e) et le HSD (f), 24h après le dépôt de la goutte (48h pour les modificateurs de frottement), sur les surfaces Cobalt. Les raideurs élastiques dans les deux directions, K_Z et K_X , sont présentées par un cercle bleu pour la direction normale et gris pour la direction tangentielle. Les amortissements dans les deux directions, $\omega_Z A_Z$ et $\omega_X A_X$, sont représentés respectivement par un carré orange et jaune.

3.3.2 Évolution de la force normale avec le confinement géométrique des couches limites

3.3.2.1 Les interactions de van der Waals

Comme il a été montré dans [6, 52, 81], une force normale attractive peut être détectée lors de l'approche des deux surfaces à courtes distances de séparation, $D < 200 \text{ \AA}$ (cf. figure 3.9).

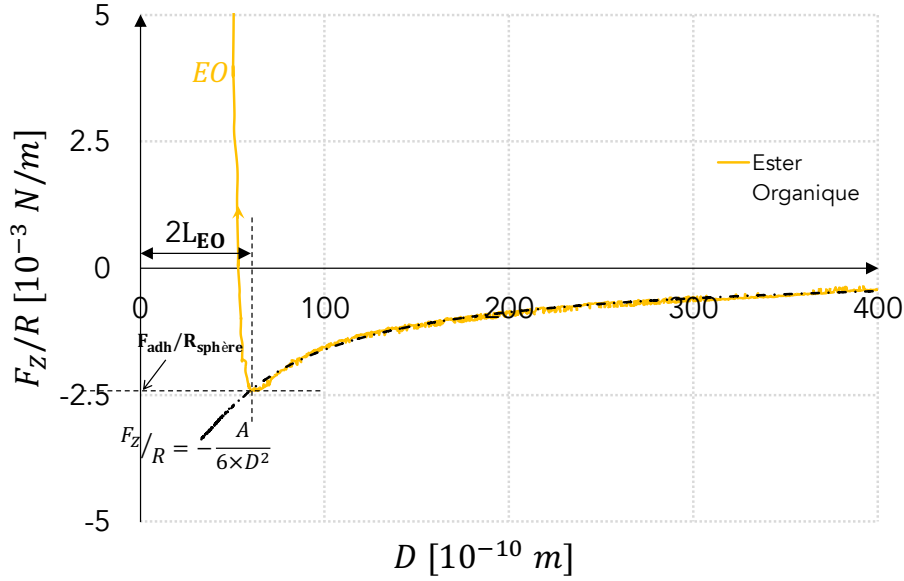


FIGURE 3.9 – Force normale F_Z en fonction de la distance de séparation D pour le cas de l'Ester Organique sur les surfaces Cobalt et ajustement théorique pour les forces de van der Waals avec $A_{Co/EO/Co} \simeq 51 \times 10^{-20} \text{ J}$.

Cette force attractive correspond aux interactions de van der Waals données par :

$$\frac{F_{vdW}}{R} = -\frac{A}{6D^2} \quad (3.4)$$

où A , R et D représentent respectivement la constante de Hamaker, le rayon de la sphère et la distance de séparation. La constante de Hamaker dépend de la nature des surfaces mises en jeu, de la température et du milieu interfacial pour des faibles distances de séparation [29]. Dans cette thèse, l'effet de la température n'est pas discuté.

Sur les surfaces Cobalt, cette force attractive n'est mesurable lors de l'approche que pour le cas de l'ester organique, le modificateur de frottement majoritairement mono- et di-oléate (cf. figure 3.9). Sa valeur minimale reste relativement constante : $F_{adh,EO} \simeq -4 \mu\text{N}$ à une distance $2L_{EO} = 62 \pm 10 \text{ \AA}$.

D'après Israelachvili [29], la constante de Hamaker peut s'écrire en fonction des constantes de Hamaker des milieux "surfaces Cobalt" et "couches adsorbées de l'ester organique", (1) et (2) respectivement, comme suit :

$$A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \simeq [\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}]^2 \quad (3.5)$$

où A_{iji} et A_{ii} correspondent respectivement à la constante de Hamaker du milieu (i) interagissant à travers le milieu (j) et à travers le vide.

Avec $A_{11} \simeq 30 \times 10^{-20} J$ pour les surfaces Cobalt [6] et $A_{22} \simeq 5 \times 10^{-20} J$ pour du dodécane [52], un ordre de grandeur de la constante de Hamaker A_{121} peut être obtenu en utilisant l'équation (3.5) :

$$A_{121} \simeq 11 \times 10^{-20} J$$

Cette constante peut aussi être déterminée en ajustant la courbe expérimentale du profil de la force normale en fonction de la distance de séparation en utilisant l'équation (3.4). La figure 3.9 montre la force d'adhésion mesurée et ajustée avec la force de van der Waals théorique pour le cas des couches limites de l'Ester Organique. La valeur ajustée est environ : $A_{Co/EO/Co} \simeq 51 \times 10^{-20} J$ avec une variation de $\pm 10 \times 10^{-20} J$ constatée entre plusieurs rapprochements pour cette solution (*Co/EO/Co* signifie que *deux surfaces en Cobalt interagissent à travers une interface en EO*). La différence entre les constantes de Hamaker obtenues selon ces deux méthodes peut être due à la formation d'une couche limite qui augmente l'énergie d'interaction entre la sphère et le plan en créant des forces adhésives supplémentaires. Cependant, ces deux valeurs restent du même ordre de grandeur.

Pour le cas de l'huile de base GrIII+, des forces attractives sont détectées au retrait et augmentent au fur et à mesure des confinements effectués sur la même interface. Elles résultent d'autres phénomènes comme l'interpénétration entre les couches adsorbées sur la sphère et le plan par exemple.

3.3.2.2 Épaisseur de la première répulsion $2L$

L'épaisseur de la première répulsion $2L$ est la distance de séparation D à laquelle la force normale commence à être répulsive lors du chargement. Cette force répulsive peut être associée aux répulsions stériques (interactions entre les bouts de chaîne des couches adsorbées sur les surfaces) ainsi qu'à la déformation élastique de l'interface (qui comprend la déformation élastique des solides et la déformation des couches limites).

Elle correspond à la première interaction répulsive détectable entre les couches limites formées sur les surfaces :

La figure 3.10 montre l'évolution de la force normale en fonction de la distance de séparation pour le cas de la TA.

Pour les couches limites ayant une force adhésive détectable en phase d'approche, cette épaisseur, $2L$, correspond au moment où la force normale change de

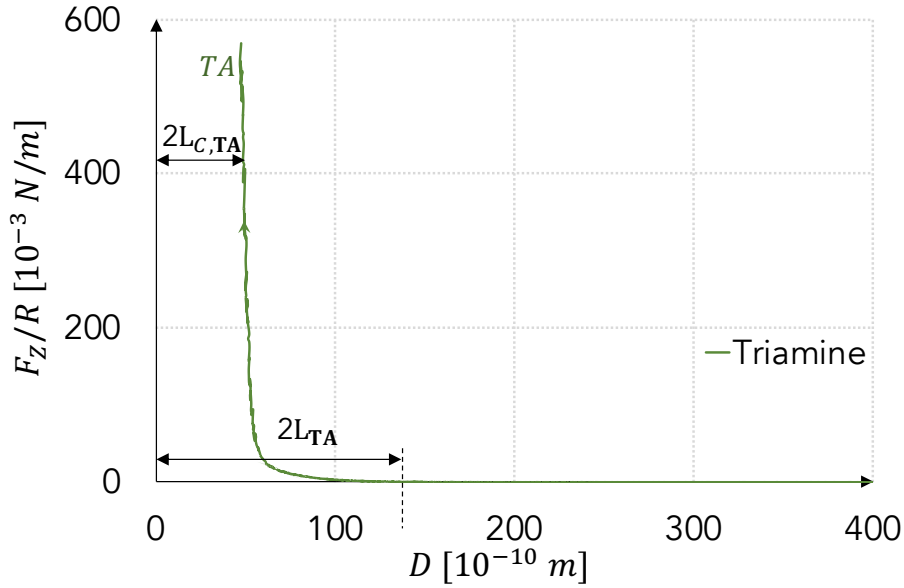


FIGURE 3.10 – Force normale F_Z en fonction de la distance de séparation D pour la couche limite de la Triamine sur les surfaces Cobalt : Exemple de la détermination de l'épaisseur de la première répulsion où $F_Z(2L) = 1 \mu N$ (pour le cas des rapprochements sans adhésion) ainsi que l'épaisseur des couches limites à $F_Z(2L_C) = 1 mN$.

comportement, c'est-à-dire quand cette force attractive atteint sa valeur minimale, notée $F_{adh}(2L)$ (cf. figure 3.9). Pour les autres cas, l'épaisseur de la première répulsion est déterminée au moment où la force normale atteint $F_Z(2L) = 1 \mu N$ pendant la phase de rapprochement, comme montré sur la figure 3.10 pour le cas de la TA.

Le tableau 3.2 résume les valeurs de la première répulsion $2L$ mesurées pour les couches limites étudiées ainsi que d'autres épaisseurs caractéristiques.

3.3.2.3 Épaisseur des couches confinées

La figure 3.11 présente l'ensemble des profils d'évolution de F_Z/R en fonction de la distance de séparation D mesurés lors d'une séquence de rapprochement/éloignement, pour toutes les interfaces analysées, sur les surfaces Cobalt.

Suite à la première répulsion, la force normale F_Z continue d'augmenter alors que la distance de séparation reste presque constante, jusqu'à atteindre le mur "élastique" d'épaisseur $2L_C$. Les solides ainsi que l'interface se déforment élastiquement. L'épaisseur du mur élastique, $2L_C$, est définie comme la distance de séparation sphère/plan, D , quand $F_Z(2L_C) = 1 mN$ lors du rapprochement. Ces épaisseurs sont résumées dans le tableau 3.2.

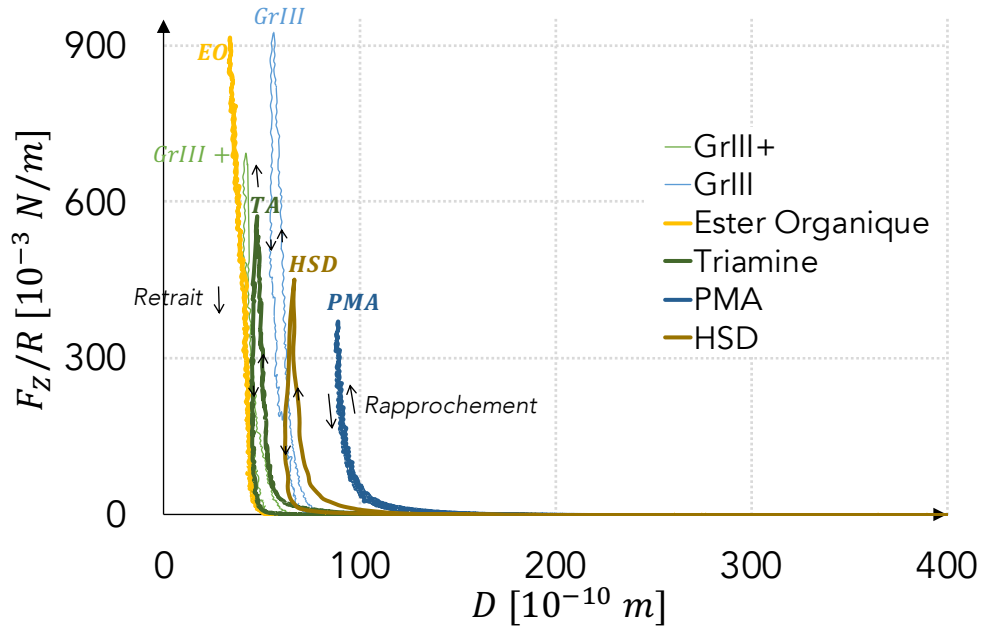


FIGURE 3.11 – Profils de la force normale F_Z en fonction de la distance de séparation D pour les interfaces analysées 24h après le dépôt de la goutte (48h pour les modificateurs de frottement), sur les surfaces Cobalt.

TABLE 3.2 – Épaisseurs caractéristiques, mesurées sur les surfaces Cobalt, pour les huiles de base (GrIII+ et GrIII), les solutions des modificateurs de frottement (Ester Organique EO et Triamine TA), et pour les modificateurs de viscosité (PMA et HSD) en confinement.

(*) : déterminée en présence d'adhésion (cf. figure 3.9).

Couche limite	Longueurs moléculaires caractéristiques [L_0 ou $2R_H$] (Å)	Épaisseurs hydrodynamiques [L_H ou $h_{0,i}$] (Å)	Épaisseurs de première répulsion [L] (Å)	Épaisseurs de confinement [L_C] (Å)
GrIII+	Non-définie	$L_H = 21 \pm 2$	$L \in [33, 38]$	$L_C \in [19, 25]$
GrIII	Non-définie	$L_H = 28 \pm 3$	$L \in [38, 55]$	$L_C \in [22, 37]$
EO	$L_0 \in [25, 28]$	$L_H = 17 \pm 3$	$L \in [26, 36]^{(*)}$	$L_C \in [15, 21]$
TA	$L_0 \in [25, 27]$	$L_H = 15 \pm 2$	$L \in [67, 70]$	$L_C \in [24, 30]$
PMA	$2R_H \in [142, 196]$	$L_H = 91 \pm 8$	$L \in [82, 112]$	$L_C \in [45, 51]$
HSD	$2R_H \simeq 358$	$L_{H,1} + h_{0,1} = 286 \pm 17$ et $h_{0,2} = 163 \pm 4$	$L \in [72, 100]$	$L_C \simeq 34$

3.3.2.4 Hystérèse de la force normale

Pour les couches limites de l'Ester Organique (EO) et celles du PMA, la force normale au retrait se superpose avec celle au rapprochement, suggérant un comportement de type élastique, tandis que pour le cas de la solution du HSD et de la Triamine (TA), une hystérèse de la force normale est détectée entre la phase de chargement et de déchargement (cf. figure 3.11). Ce type de comportement anélastique, pour le HSD et la TA, témoigne d'un phénomène mécanique dissipatif due à une contribution visqueuse et/ou plastique.

Une quantification de l'hystérèse a été réalisée : un calcul de la différence des aires sous les courbes $F_Z(D)$ expérimentales entre l'approche et le retrait, qui correspond à une estimation de l'énergie dissipée en déformant l'interface dans la direction normale. Cette aire ainsi que la différence de l'épaisseur de l'interface quand $F_Z = 100 \mu N$ entre la phase d'approche et la phase de retrait sont tracées sur le même histogramme (cf. histogramme 3.12). Ces deux paramètres sont une signature de cette hystérèse et présentent la même corrélation vis-à-vis des interfaces analysées. L'origine physique de cette hystérèse est discutée dans la section suivante.

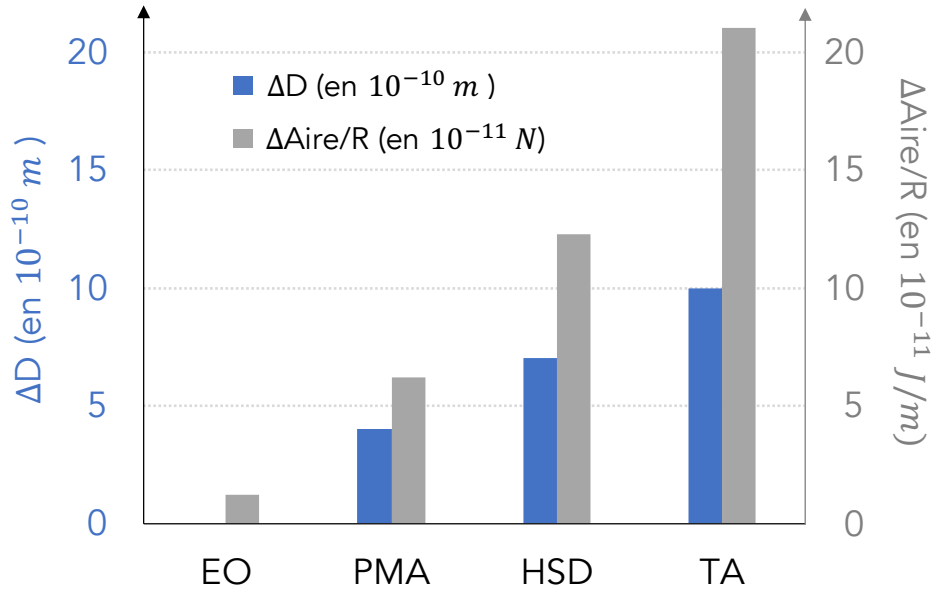


FIGURE 3.12 – Tentative de quantification de l'hystérèse de la force normale entre la phase d'approche et la phase de retrait sur les surfaces Cobalt : en bleu (■) pour la différence de l'épaisseur de l'interface $[\Delta D]$ entre la phase de l'approche D_1 et la phase de retrait D_2 ($\Delta D = D_1 - D_2$) quand $F_Z = 100 \mu N$ et en gris (■) pour la différence des aires sous les courbes expérimentales $[\Delta Aire/R]$ de $F_Z(D)$ entre les phases d'approches $\int_{Approche} F_Z dD$ et de retrait $\int_{Retrait} F_Z dD$ divisée par le rayon de la sphère respectivement pour chaque cas

$$\Delta Aire/R = \frac{1}{R} (\int_{Approche} F_Z dD - \int_{Retrait} F_Z dD).$$

3.4 Organisation Moléculaire des Couches Limites

L'ensemble des résultats présentés précédemment sont exploités pour appréhender et discuter l'organisation moléculaire des différents additifs au sein des couches adsorbées formées sur les surfaces métalliques.

Les organisations moléculaires proposées dans cette section et le reste de ce chapitre, surtout pour le cas des couches adsorbées de polymères modificateurs de viscosité, sont basées uniquement sur une analyse mécanique, en utilisant les mesures d'épaisseur et de force accessibles via le dispositif expérimental (*ATLAS*). Les vérifications de l'équilibre thermodynamique des configurations proposées n'ont pas été effectuées dans le cadre de cette thèse.

3.4.1 Mécanismes d'adsorption

En l'absence d'agents et de paramètres extérieurs accélérateurs de phénomènes d'adsorption (température, agitateur, préparations chimiques spécifiques des surfaces, etc.), l'interaction entre les additifs et les surfaces se fait de façon spontanée. Deux mécanismes d'adsorption peuvent donc intervenir : la chimisorption et la physisorption.

Les forces responsables de la chimisorption sont des forces de valence, identiques à celles responsables de la formation des composés chimiques. Ce mécanisme nécessite alors une réaction chimique entre les additifs et les surfaces. En particulier, la partie la plus polaire de ces molécules (ancres pour les modificateurs de frottement) et les oxydes présents en extrême surface (oxydes de cobalt pour le cas des surfaces en Cobalt de cette thèse [6, 52]) peuvent former des liaisons via ce mécanisme. Le niveau énergétique des liens formés par chimisorption est élevé : entre 1 et 10 eV ($1 \text{ eV} \simeq 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Ce type de mécanismes a été rapporté dans la littérature comme une éventuelle explication des interactions surfaces/additifs [49, 84, 85].

Les forces responsables de la physisorption sont les forces intermoléculaires plus faibles, ne nécessitant pas des changements importants au niveau des orbitales électroniques des composés chimiques des surfaces et des additifs. Les interactions additifs/surfaces se font sans formation de liens chimiques particuliers, mais plutôt via des forces attractives, de façon spontanée à chaque fois que le potentiel chimique le permet. Cependant, ces liens sont moins énergétiques que des liaisons chimiques (entre 10 et 100 meV).

Compte-tenu de la faible réactivité chimique supposée pour les additifs considérés, les interactions additifs/surfaces résultent d'un phénomène de physisorption : les fonctions actives des additifs, viennent se fixer sur les surfaces et plus particulièrement sur les oxydes de Cobalt, chargés négativement.

3.4.2 Organisation moléculaire à force normale nulle $F_Z \simeq 0 \mu N$

Les résultats précédents montrent qu'un modèle de fluide newtonien avec une viscosité dynamique η séparant les surfaces sur lesquelles sont adsorbées des couches moléculaires quasi-solides (viscosité infinie η_∞), est adapté pour décrire l'écoulement interfacial dû aux sollicitations dynamiques à grandes distances (cf. schéma 3.2).

La comparaison de la taille moléculaire caractéristique des additifs testés aux épaisseurs hydrodynamiques, permet d'estimer le nombre de monocouches formant ces couches immobiles, l'orientation des molécules au voisinage des surfaces (en connaissant les fonctions chimiques constituant ces additifs et celles des surfaces) ainsi que la répartition des molécules sur les surfaces. Le rapport L_H/L_0 (ou $L_H/2R_H$) donne une première indication de l'orientation des couches formées spontanément sur les surfaces sans contraintes mécaniques (la force normale étant nulle). Pour le cas des couches adsorbées couvrant la totalité de la surface, si ce rapport est proche de 1, les molécules sont perpendiculaires à la surface d'adsorption ; s'il est inférieur à 1, les molécules présentent une inclinaison. En pratique, l'hypothèse d'une monocouche idéale d'additifs couvrant entièrement les surfaces est difficilement atteignable.

Dans le cas des modificateurs de frottement, ce ratio vaut 0.6 pour la Triamine et l'Ester Organique, tandis que pour les modificateurs de viscosité, ce ratio ($L_H/2R_H$) est plus faible et vaut 0.5 et 0.3, respectivement pour le PMA et le HSD.

La nature polaire des fonctions [ester] et [amine], qui constituent les ancres des modificateurs de frottement, permet de faire l'hypothèse que les modificateurs de frottement, EO et TA, sont attirés vers les surfaces métalliques de cobalt : la couche d'oxyde formant l'extrême surface, certes sub-nanométrique [52], crée un potentiel chimique causé principalement par les liaisons Oxygène, qui renforcent l'affinité entre la surface et les Modificateurs de Frottement Organiques [49, 86].

De plus, d'après la littérature, ces molécules s'orientent perpendiculairement aux surfaces [60, 87, 88, 89, 90, 91, 92].

Cependant, comparativement aux résultats précédents [3, 52], ce ratio (L_H/L_0) reste faible. Ceci peut être attribué à la complexité des fonctions chimiques formant l'ancre et les chaînes alkyles ainsi que la présence éventuelle d'insaturation. Le ratio (L_H/L_C) permet quant à lui d'avoir un ordre de grandeur du taux de couverture des additifs sur les surfaces [93]. Ce taux vaut 0.6 et 0.9, respectivement pour la TA et l'EO. Cette valeur est cohérente pour la TA, compte-tenu de la forme et la taille de l'ancre (cf. tableau 2.1). En revanche, pour l'EO, ce taux de couverture paraît élevé, connaissant la forme de cet additif (cf. schéma de la molécule sur la figure 2.3(a)). À partir de l'analyse des ratios L_H/L_0 et L_H/L_C , une représentation schématique préliminaire de l'organisation moléculaire des modificateurs de frottement sur les

surfaces Cobalt, à grandes distances, est illustrée à la figure 3.13. Les molécules de solvant ne sont pas représentées par souci de clarté.

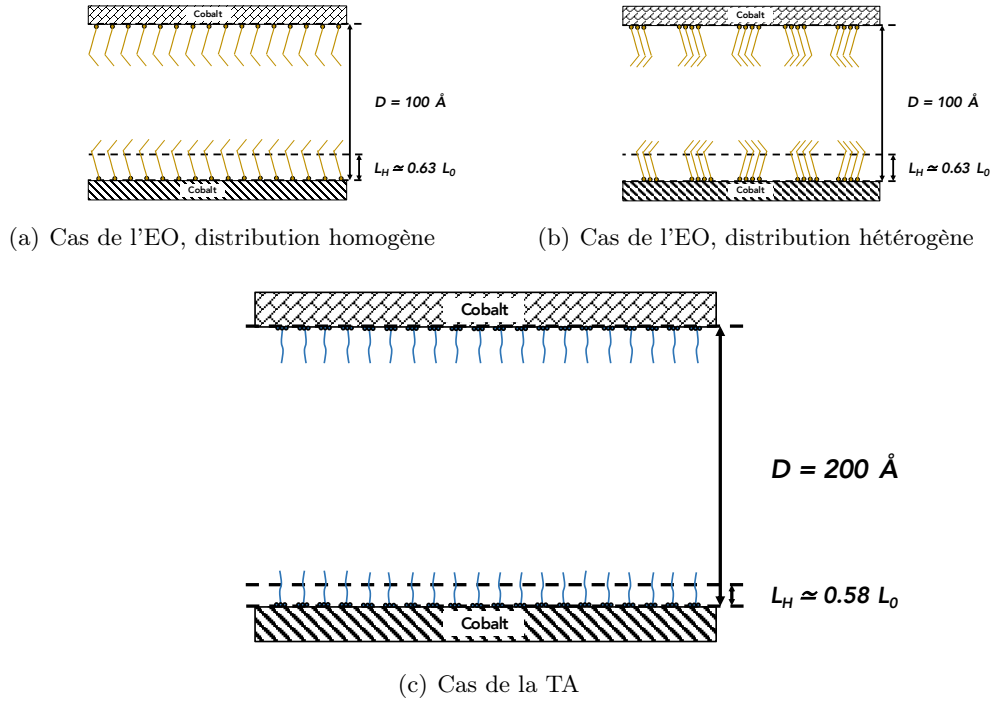


FIGURE 3.13 – Schémas représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées à grandes distances pour le cas des modificateurs de frottement sur les surfaces Cobalt. La distribution de l'EO dépend de l'homogénéité des surfaces : une couche uniforme se forme pour des surfaces chimiquement homogènes (a), les molécules s'organisent sous forme d'amas denses (b). Ces deux possibilités sont valides pour toutes les solutions étudiées, mais afin de simplifier les analyses, les surfaces sont supposées parfaitement homogènes. Une couche uniforme avec un taux de couverture qui vaut $L_H/L_C \simeq 0.6$ pour le cas de la TA est présentée sur le schéma (c). Les molécules de l'huile de base ainsi que les molécules des additifs dispersées dans l'huile de base ne sont pas représentées.

Les modificateurs de viscosité adoptent deux comportements distincts : un comportement similaire à celui des MF décrit précédemment pour le PMA et un comportement à multicouches ou à gradient pour le HSD.

Le ratio $L_H/2R_H$ pour le cas du PMA vaut 0.5. À température ambiante, le PMA en solution se présente sous la forme de pelote sphérique avec un rayon $R_H \simeq 86 \text{ \AA}$ [59]. Cependant, à proximité des surfaces, ces pelotes ont la possibilité de s'adsorber sur les surfaces, sans déploiement et à faible taux de couverture de surface (puisque $L_H \simeq R_H$), pour laisser le squelette polaire, constitué de la fonction [ester], s'adsorber sur les surfaces, en adoptant plusieurs points d'accroche par pelote (cf. schéma sur la figure 3.14(a)). La deuxième possibilité pour le PMA suppose toujours une bonne affinité du squelette avec la surface, mais les macromolécules du polymère sont complètement déployées et les chaînes latérales, formées principalement d'alkyles (Butyl à 63%) apolaires (cf. schémas 2.4(b) et 2.4(a)), restent suspendues dans la solution (cf. schéma sur la figure 3.14(b)). Cette possibilité ne semble pas être cohérente si la longueur hydrodynamique, L_H , est comparée avec la longueur de ces chaînes (environ $30 \text{ \AA}$ pour des chaînes C_{18} , comme illustré dans le schéma de la figure 2.4(a)).

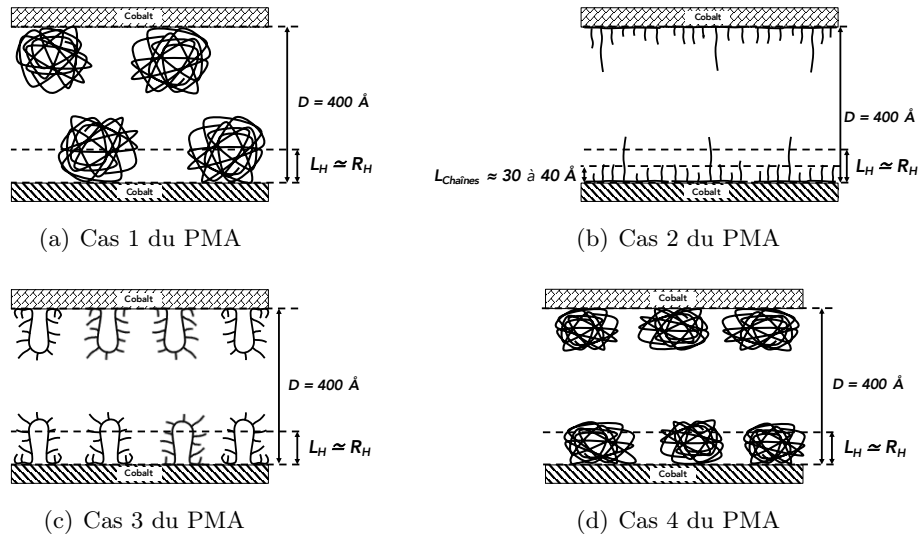


FIGURE 3.14 – Schémas représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées à grandes distances pour le cas de modificateur de viscosité PMA sur les surfaces Cobalt. Les pelotes du PMA se fixent soit simplement sur les surfaces via le squelette sans se déployer (a), soit en se déployant sur la surface complètement (b) ou partiellement (c), soit en forme de "pancake" (d). L'épaisseur de la couche immobile pour le PMA est de l'ordre de grandeur du rayon de la pelote R_H . Les molécules de l'huile de base ainsi que les molécules du PMA dispersées dans l'huile de base ne sont pas représentées, par souci de simplification.

Les deux interprétations précédentes peuvent être combinées pour donner une troisième hypothèse d'organisation, où les macromolécules du polymère sont entièrement déployées et partiellement adsorbées sur les surfaces (cf. schéma sur la figure 3.14(c)). Dans ce cas, il est supposé que le PMA évolue dans un bon solvant, ce qui contredit les résultats présentés dans le Chapitre 2. La quatrième interprétation proposée tient compte de la faible solubilité du polymère dans l'huile de base et de la bonne affinité du squelette avec la surface : les pelotes se déforment pour s'adsorber sur les surfaces Cobalt via leur squelette, où plusieurs ancres de la même pelote PMA peuvent établir des liens avec la surface pour assurer un haut taux de couverture de la surface formant ainsi des “pancakes”, comme illustré dans le schéma 3.14(d).

En raison de la signature hydrodynamique “multicouche” du polymère HSD (cf. section 3.2.4.2), le rapport $L_H/2R_H$ est moins représentatif. Il est donc remplacé par le ratio $h_{0,2}/2R_H$. De nombreux travaux concernant l'adsorption des polymères en étoile sur les surfaces expliquent la formation de couches limites par l'affinité importante entre la surface et le cœur de ces polymères [94, 95, 96]. Deux modèles rhéologiques ont été proposés (cf. section 3.2.4.2).

Le premier modèle rhéologique proposé décrit une couche immobile d'une épaisseur $L_{H,1} \simeq 60 \text{ \AA}$ sur laquelle une deuxième couche d'une épaisseur d'environ $h_{0,1} \simeq 226 \text{ \AA}$ et d'une viscosité supérieure à celle du volume de la solution se forme, avec $h_{0,1} + L_{H,1} \simeq 1.6R_H$, soit 80% de la taille d'une pelote HSD. Ceci est schématiquement illustré en figure 3.15(a) : le cœur s'adsorbe sur les surfaces avec les chaînes du polymère vers le solvant [95].

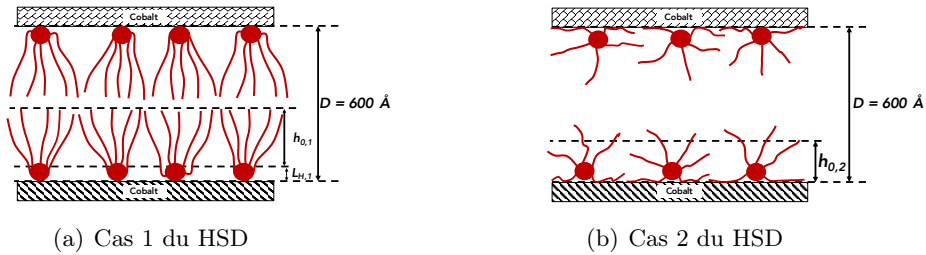


FIGURE 3.15 – Schémas représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées à grandes distances pour le cas de modificateur de viscosité HSD sur les surfaces Cobalt. Les pelotes du HSD s'adsorbent soit seulement via leur cœur polaire (a) avec $L_{H,1} \neq 0$, soit via le cœur et les chaînes pour former une couche visqueuse d'une épaisseur $h_{0,2}$ directement sur les surfaces (b). Les molécules de l'huile de base ainsi que les molécules du HSD dispersées dans l'huile de base ne sont pas représentées, par souci de simplification.

Le deuxième modèle rhéologique considère l'absence de couche immobile et la présence d'une couche de polymère extrêmement visqueuse ($\eta_2 > 0.1 \text{ Pa.s}$) ayant une épaisseur $h_{0,2} \simeq 163 \text{ \AA} \simeq R_H$ pour expliquer la déviation de la courbe expérimentale de $1/A_Z \omega_Z(D)$ du modèle de Stokes [81]. Ceci pourrait être schématiquement illustré comme à la figure 3.15(b) avec un cœur polaire et des chaînes faiblement adsorbées aux surfaces.

3.4.3 Répulsion des couches adsorbées

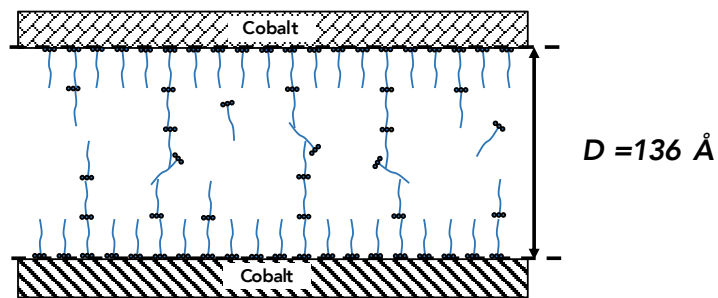
Le ratio de l'épaisseur de la première répulsion sur la taille moléculaire caractéristique (L/L_0 ou $L/2R_H$) permet de confirmer et de compléter les hypothèses précédemment établies concernant la disposition des couches moléculaires adsorbées sur les surfaces.

Pour les modificateurs de frottements, ce ratio vaut 2.6 et 1.1 respectivement pour la Triamine et l'Ester Organique.

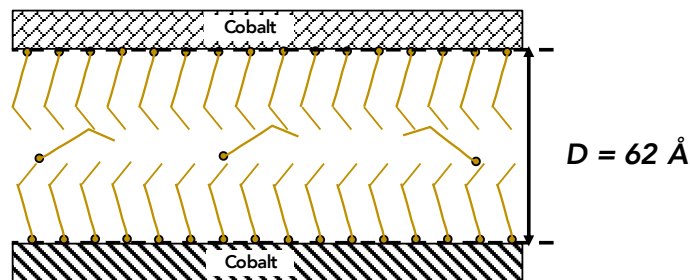
La grande valeur de L pour la Triamine n'est pas incohérente avec l'hypothèse énoncée précédemment (cf. schémas 3.13(c) et 3.16(a)) : étant donné la complexité de la chimie de la molécule et sa géométrie, un nombre important de molécules de TA peut rester piégée dans l'interface quand la distance de séparation des surfaces diminue : il en résulte une interface séparant les deux surfaces assez épaisse qui fait cinq fois la longueur de la molécule environ ($D = 2L \simeq 5L_0$). Cependant, cette organisation ne représente pas la forme finale des couches limites confinées : ce n'est qu'une phase transitoire entre les couches formées spontanément et les couches complètement confinées ($D = 2L_C$) puisque la raideur élastique latérale K_X reste nulle quand $D = 2L$ et $L_X < L$. La valeur du ratio L/L_0 pour l'Ester Organique confirme aussi le scénario proposé précédemment : une monocouche incomplète est formée sur chaque surface avec probablement quelques molécules d'EO (ou d'huile de base) piégées entre les deux couches limites, comme schématisé sur la figure 3.16(b), en raison de la forme de l'ancre et de la courbure de la chaîne alkyle (cf. schéma 2.1(b)).

Pour les modificateurs de viscosité, $L/2R_H \simeq 0.6$ pour le PMA et $L/2R_H \simeq 0.2$ pour le HSD.

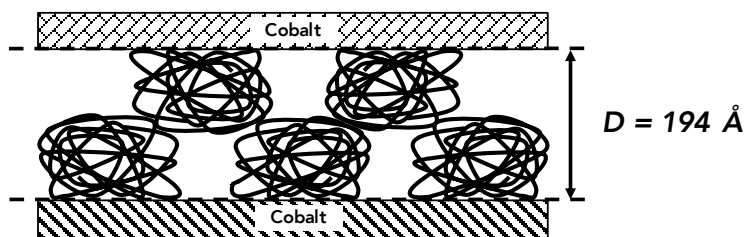
Sur la figure 3.14, seule l'organisation en forme de "pancake", à haut taux de couverture de surface (cas 3.14(d)), semble être cohérente avec le ratio $L/2R_H$, L et L_H étant proches pour le PMA. Le schéma 3.16(c) présente la proposition de l'organisation moléculaire de la couche limite PMA à la première répulsion. Pour le deuxième modificateur de viscosité, HSD, l'hypothèse d'une couche de surface très visqueuse formée par des polymères en étoile en l'absence de couche immobile semble être la plus cohérente (cf. schéma 3.16(d)). $h_{0,2}$ reste malgré tout grand devant L . L'organisation moléculaire la plus cohérente avec les mesures d'épaisseurs des additifs adsorbés sur les surfaces Cobalt quand $D = 2L$ est schématisée, à l'échelle, à la figure 3.16.



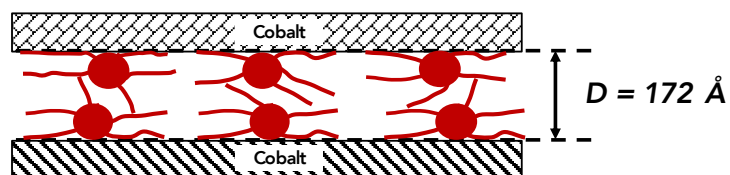
(a) Cas de la TA



(b) Cas de l'EEO



(c) Cas du PMA



(d) Cas du HSD

FIGURE 3.16 – Schémas représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées lors de la première répulsion ($D = 2L$) sur les surfaces Cobalt pour le cas de la TA (a), de l'EEO (b), du PMA (c) et du HSD (d). Les molécules de l'huile de base ainsi que les molécules des additifs présentes dans l'huile de base ne sont pas représentées, par souci de clarté.

3.4.4 Propriétés élastiques des couches adsorbées

Après avoir atteint l'épaisseur de la première répulsion $D = 2L$, les couches adsorbées sur les surfaces Cobalt (sphère et plan) entrent en contact et commencent à réagir au confinement en se déformant : la force normale F_Z continue d'augmenter et la distance de séparation D , qui tient compte des déformations de solides, diminue simultanément, plus ou moins selon les couches limites. La valeur de la distance de séparation D quand $F_Z = 1 \text{ mN}$ pendant la phase d'approche est choisie comme épaisseur caractéristique et appelée épaisseur de confinement $2L_C$ (avec $F_Z(2L_C) = 1 \text{ mN}$).

Il est intéressant de suivre le processus de déformation des couches adsorbées durant la phase de chargement : ainsi, la différence entre l'épaisseur de la première répulsion et l'épaisseur de confinement, $\Delta L = L - L_C$, est choisie comme quantification de cette déformation. Les valeurs de cet écrasement ainsi que les différents ratios caractéristiques sont résumés dans le tableau 3.3.

TABLE 3.3 – *Ratios caractéristiques des épaisseurs et déformation ΔL des couches adsorbées sur les surfaces Cobalt. Le taux de couverture de surface (L_H/L_C) pour les modificateurs de viscosité est non pertinent et ne sera pas utilisé pour cette analyse.*

(*) : pour le cas du HSD, le ratio $L_H/2R_H$ représente la valeur $h_{0,2}/2R_H$.

Couche limite	L_H/L_0 ou $L_H/2R_H$	L/L_0 ou $L/2R_H$	L_C/L_0 ou $L_C/2R_H$	L_H/L_C	ΔL (Å)
EO	0.63	1.15	0.67	0.94	13 ± 8
TA	0.58	2.61	1.04	0.56	41 ± 5
PMA	0.54	0.57	0.28	//	49 ± 18
HSD	0.32 (*)	0.24	0.10	//	52 ± 24

La figure 3.17 représente en échelle lin-log la phase de confinement des couches limites (phase d'approche). Sur cette figure, il est possible de voir les différences entre les profils de $F_Z/R(D)$.

Selon Pierre-Gilles de Gennes[6, 27], l'allure de ce profil est reliée à la densité des couches adsorbées en compression, en considérant que l'origine de ces forces répulsives est principalement stériques. Dans son modèle, de Gennes considère le milieu formé par des couches de polymère (à partir d'une solution polymère), adsorbées sur des surfaces, poreuses et élastiques. À travers ce milieu, les molécules du solvant s'écoulent dans le cas d'un bon solvant. L'interaction monomère-solvant est donc thermodynamiquement préférable à un contact monomère-monomère. L'écoulement du solvant génère un frottement induisant ainsi des mécanismes dissipatifs visqueux suite à la déformation, ou l'écrasement, de la couche des macromolécules adsorbées. Par conséquent, aux premières répulsions, la couche comprimée crée des

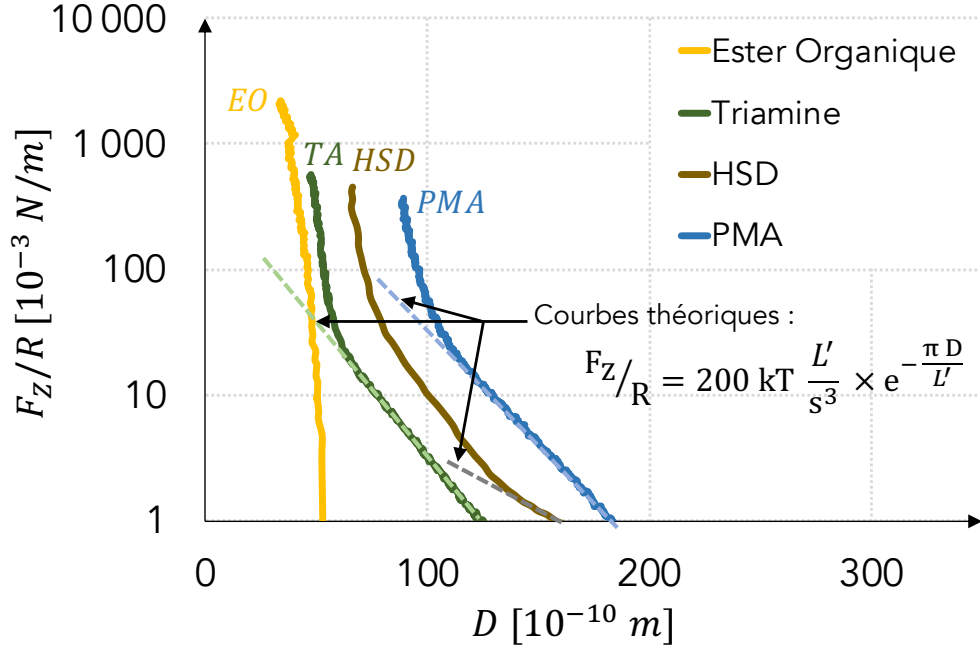


FIGURE 3.17 – Représentation lin-log des profils de la force normale lors de la phase de chargement, normalisée sur le rayon de la sphère (F_Z/R), en fonction de la distance de séparation D , pour les couches limites analysées sur les surfaces Cobalt, 24h après le dépôt de la goutte (48h pour les modificateurs de frottement). Les courbes théoriques, pour le PMA, le HSD et la TA, correspondent au modèle de P.- G. de Gennes (cf. équation (3.6)) [6, 27]

forces stériques qui suivent une loi de type :

$$F_Z/R = 200 k_B T \times \frac{L'}{s^3} \times e^{-\frac{\pi D}{L'}} \quad (3.6)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Le paramètre L' correspond à l'épaisseur de la couche formée aux premières répulsions.

s est définie comme étant la distance moyenne séparant deux macromolécules adsorbées sur une surface [6].

Ce modèle permet donc d'estimer la densité des couches adsorbées formées par les additifs à partir des mesures de la force normale et de l'épaisseur de l'interface, quand celles-ci suivent cette loi, en considérant que les couches adsorbées sur les surfaces sont poreuses, incomplètes, de façon à permettre aux molécules de l'huile de base de s'échapper du contact progressivement avec le confinement.

Cette mise en correspondance avec un modèle de type brosse, permet de comparer les profils de F_Z/R quantitativement, où l'ajustement théorique des courbes expérimentales de PMA, HSD et TA sur la figure 3.17 en particulier, donne l'espacement moyen entre les ancres des molécules de ces additifs, s , ainsi que l'épaisseur L' , à

comparer avec L présentée précédemment.

Les valeurs de s , L' et L sont regroupées dans le tableau 3.4.

Pour la TA, l'espacement entre les ancrs est environ 21 Å. L'épaisseur L' est également très proche de L . Compte tenu de la taille de cet additif, $L_0 \simeq 26$ Å (cf. tableau 2.1), il est possible de supposer que des molécules d'huile de base ou de TA, piégées entre les couches de TA auto-assemblées sur les surfaces métalliques, sont responsables de cette répulsion à grande distance.

Pour le PMA, $s \simeq 13$ Å, qui est très inférieur à $2R_H$, la taille d'une pelote de ce polymère. Ceci confirme l'hypothèse de la haute densité des couches auto-assemblées de PMA, dont les ancrs sont supposés de fonction chimique [ester]. L' est proche de L .

Pour le HSD, le modèle prédit un espacement moyen s d'environ 53 Å. Cet espacement est inférieure à la taille d'une pelote HSD, ce qui ne contredit pas la conformation des étoiles "éclatées" proposée pour ces couches. L et L' sont très proches.

Pour ces trois couches limites, le modèle est en accord avec les conformations moléculaires proposées.

Pour l'EO, l'ajustement théorique de ce modèle est impossible, au vu de la pente très élevée sur la figure 3.17, de l'adhésion mesurée à l'approche ainsi que l'épaisseur de première répulsion très faible.

TABLE 3.4 – Valeurs de s , l'espacement moyen entre les ancrs des additifs adsorbés sur les surfaces Cobalt, ainsi que L' , l'épaisseur des couches formées, issus de l'ajustement théorique du modèle de P. - G. de Gennes (cf. équation (3.6)) aux courbes sur la figure 3.17, pour les couches adsorbées de TA, PMA et HSD. À titre comparatif, l'épaisseur L , mesurée par les critères détaillés dans les sous-sections précédentes, figure aussi dans ce tableau. Le détail du calcul, i.e. les coefficients d'ajustement, a et b , d'une loi exponentielle, $y(x) = a \times e^{-b \times x}$, sont données également dans le tableau.

Couche limite	s en [Å]	L' en [Å]	L en [Å]	a en [N/m]	b en [$\times 10^8$ m $^{-1}$]
TA	21	63	68 ± 2	0.598	5
PMA	13	79	97 ± 15	3.245	4
HSD	53	105	86 ± 14	0.059	3

En combinant ΔL , l'écrasement des couches limites, et le profil de $F_Z/R(D)$, accompagnés du calcul de l'hystérèse (cf. histogramme sur la figure 3.12), il est possible de distinguer les comportements mécaniques des couches limites.

3.4.4.1 Couches limites avec un confinement à hystérèse

Les courbes force-déplacement pour les couches HSD et TA lors des cycles chargement/déchargement (cf. figure 3.11) sont hystérétiques : cette dissipation d'énergie est attribuée à un comportement plutôt viscoélastique pour la TA et viscoplastique pour le HSD. Ces deux qualificatifs du type de dissipation, viscoélasticité ou viscoplasticité, sont qualitatifs car, comme mentionné précédemment, cette analyse est basée uniquement sur des mesures de force et de déplacement.

Deux périodes sont distinguées lors du confinement de la TA (cf. figure 3.17). Une première pente faible, indiquant une phase de grandes déformations et traduisant un état hétérogène de la couche limite, où l'espacement entre les molécules de TA est non négligeable d'après le modèle de P. - G. de Gennes (cf. tableau 3.4). Une deuxième pente plus élevée, aux faibles distances de séparation et qui représente un état de couche limite dense. La déformation ΔL pour ce modificateur de frottement vaut $\Delta L = 41 \pm 5 \text{ \AA}$, qui peut être qualifiée de très importante comparée à la taille de la molécule $L_0 = 26 \pm 1 \text{ \AA}$.

L'hypothèse du faible taux de couverture de surface ($L_H/L_C \simeq 0.6$) pour le cas de la TA peut donner une explication de la valeur de ΔL : pour des couches à faible densité, l'interpénétration devient plus probable. Cependant, il est difficile de donner une estimation de la valeur de cette épaisseur d'interpénétration δ , au vu de l'épaisseur initiale de la couche adsorbée (L) et des multiples configurations possibles des molécules de cet additif durant la phase de confinement. De plus, comme $L_C \simeq L_0$, les couches confinées sont constituées d'une monocouche, incomplète, sur chaque surface, dont les molécules sont perpendiculaires à la surface. Cette interprétation de l'organisation moléculaire des couches limites de TA est schématisée sur la figure 3.18(a).

Le profil de $K_X(D)$ montre un décalage, d'environ $7 \text{ \AA}$, entre la phase d'approche et de retrait : $2L_X$ devient plus faible pendant la phase de retrait (cf. figure 3.18(b)).

La dissipation lors du confinement est non négligeable pour cet additif, comme le témoigne l'histogramme 3.12. L'origine de cette dissipation est l'état initial (quand F_Z est nulle) désorganisé des couches formées par cet additif.

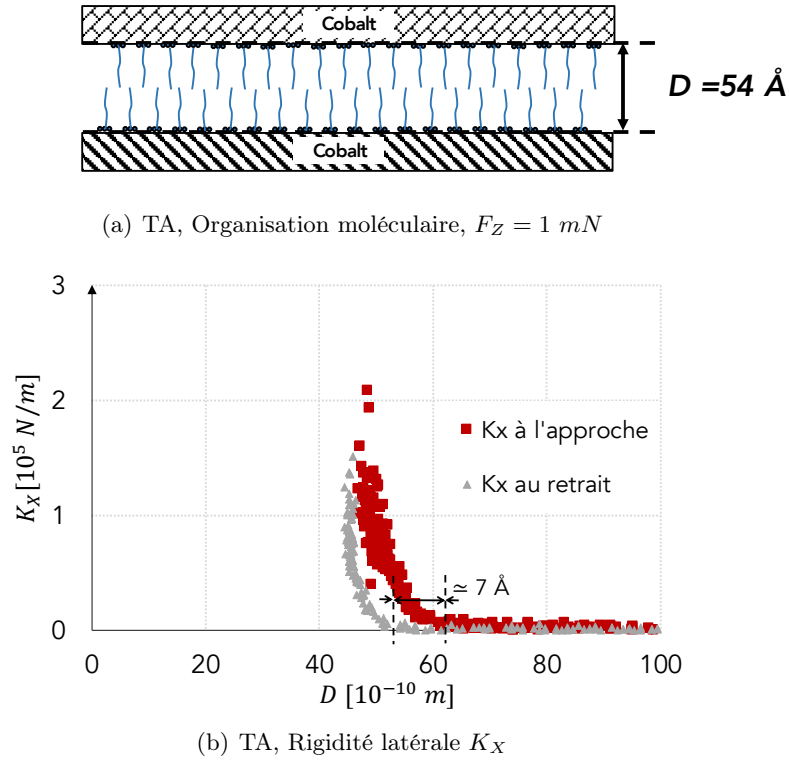


FIGURE 3.18 – Schéma représentatif (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées aux hautes charges ($F_Z = 1 \text{ mN}$ et $D = 2L_C$) pour le cas de la TA sur les surfaces Cobalt (a). La courbe de la rigidité latérale en fonction de la distance de séparation $K_X(D)$ (b) montre un décalage en $2L_X$ d'environ 7 Å . Les molécules de l'huile de base ne sont pas représentées.

Dans le cas de HSD, le profil de $F_Z/R(D)$ (cf. figure 3.17) présente une montée progressive où la pente est d'abord faible, continue d'augmenter pour rejoindre la même pente que la TA aux faibles distances de séparation. Cette évolution de la force normale laisse supposer une première phase de déformation des chaînes pendantes aux environs de $D = 2L$. L'écrasement de cette couche adsorbée est $\Delta L = 52 \pm 24 \text{ Å}$.

Le HSD a montré une grande dissipation énergétique (cf. histogramme 3.12). L'hystérèse observée peut s'expliquer par le mécanisme suivant : l'écrasement important des molécules de ce polymère élargit la surface d'interaction entre la pelote HSD et la surface Cobalt, augmentant ainsi le nombre de liens entre chaque macromolécule et la surface (cf. schéma 3.19). Le processus de retour à la position d'équilibre, pendant la phase de retrait de la sphère du contact, peut prendre un temps important, ce qui engendre une grande hystérèse.

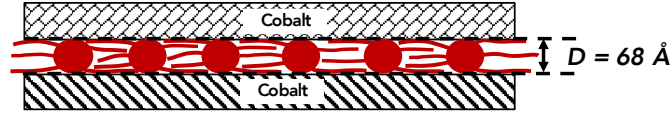


FIGURE 3.19 – Schéma représentatif (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées aux hautes charges ($F_Z = 1 \text{ mN}$ et $D = 2L_C$) pour le cas du HSD sur les surfaces Cobalt. Les molécules de l'huile de base ne sont pas représentées.

Il est important aussi de mentionner que les couches formées par des polymères ont une grande aptitude à se déformer, en raison de la faible rigidité de ses dernières et du volume libre important quand F_Z est nulle. En réponse au confinement, des forces répulsives apparaissent à des distances importantes suite au contact au niveau des chaînes pendantes et le volume libre se réduit progressivement permettant aux pelotes de subir des grandes déformations. Ceci se traduit par un grand écrasement ΔL , comme il est observé pour le cas du HSD. $2L_X$ est la même entre la phase d'approche et de retrait.

3.4.4.2 Couches limites à confinement non-hystérétique

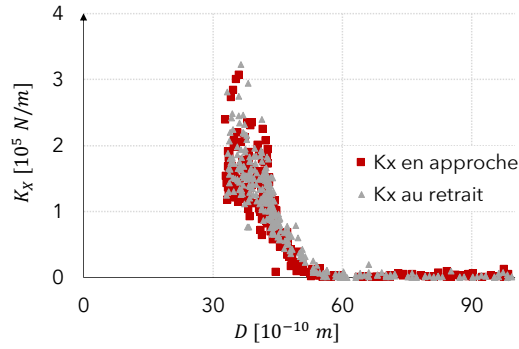
L'absence d'hystérèse dans les cycles de chargement/déchargement observée pour les molécules d'EO et de PMA (cf. figure 3.11) montre que les couches adsorbées sur les surfaces Cobalt sont élastiques.

Pour l'EO, une pente raide et constante sur la figure 3.17 indique une répulsion forte due aux couches adsorbées denses, avec un écrasement faible, $\Delta L = 13 \pm 8 \text{ Å}$.

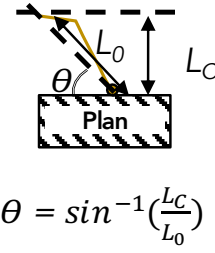
Les monocouches formées sur chacune des deux surfaces entrent en contact quand $D = 2L$, après la phase d'adhésion. Ainsi, la déformation de cette couche limite peut s'expliquer par une interpénétration, estimée par $\delta = 2L_0 - 2L_C = 17 \pm 9 \text{ Å}$ (à partir des données du tableau 3.2). Cette interpénétration est représentée schématiquement sur la figure 3.20(a). Une deuxième hypothèse pour expliquer cette déformation se base sur un changement de l'angle entre la surface et l'ancre, $\theta_1 = \sin^{-1}(\frac{L_C}{L_0})$, en supposant que cet additif s'adsorbe perpendiculairement sur la surface à l'état initial (cf. schémas sur les figures 3.20(b) et 3.20(d)). Au vu du haut taux de couverture des couches adsorbées d'EO, $L_H/L_C \simeq 0.9$, la première hypothèse (l'interpénétration) est moins probable. Le profil de la rigidité latérale en fonction de la distance de séparation, $K_X(D)$, est réversible et $2L_X$ est la même entre la phase d'approche et la phase de retrait (cf. figure 3.20(c)). Une très faible hystérèse est mesurée pour le cas des couches d'EO (cf. histogramme 3.12) témoignant de l'absence de phénomènes dissipatives.



(a) Cas de l'interpénétration entre les mono- (b) Cas de l'inclinaison des molécules pour l'EO
couches pour l'EO



(c) La rigidité latérale K_X de l'interface pour le cas de l'EO



(d) L'inclinaison des molécules de l'EO

FIGURE 3.20 – Schémas représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées aux hautes charges ($F_Z = 1 \text{ mN}$ et $D = 2L_C$) de l'EO sur les surfaces Cobalt pour le cas où il y a interpénétration (a) et pour le cas où il y a inclinaison des molécules (b) sous l'action de la pression normale (30 MPa environ). La courbe de la rigidité latérale en fonction de la distance de séparation $K_X(D)$ identique au chargement et au déchargement (c) montre qu'en tout cas l'interpénétration entre les deux monocouches est négligeable. La schématisation de l'inclinaison des molécules formant les monocouches (d) donne un angle d'inclinaison $\theta_1 = \sin^{-1}(\frac{L_C}{L_0}) \simeq 42^\circ$. Les molécules de l'huile de base ne sont pas représentées.

Pour le PMA, la pente de $F_Z/R(D)$ en $D = 2L$ est relativement faible et reste constante jusqu'à une épaisseur d'environ $D \simeq 106 \text{ Å}$ pour augmenter progressivement jusqu'à la fin de la phase d'approche (cf. figure 3.17). La couche limite de PMA s'écrase de $\Delta L = 49 \pm 18 \text{ Å}$.

Les couches formées à partir du PMA présentent une faible hystérèse entre l'approche et le retrait de la sphère (cf. histogramme 3.12), ce qui signifie que les pelotes adsorbées reprennent leurs formes au cours de la phase de déchargement. Les répulsions stériques apparaissant dès les grandes distances de séparation sont à l'origine de la valeur de ΔL assez importante. Le modèle de P. - G. de Gennes a confirmé l'adoption de plusieurs ancres par macromolécule de PMA. Aucune différence n'a été détectée au niveau du paramètre $2L_X$ entre la phase de retrait et $K_X(D)$ est réversible. Ceci suggère que l'interpénétration des couches est peu probable pour le PMA.

À partir de cette analyse, l'organisation moléculaire schématisée sur la figure 3.21 est proposée pour décrire les couches de PMA adsorbées sur les surfaces Cobalt dans leur état confiné.

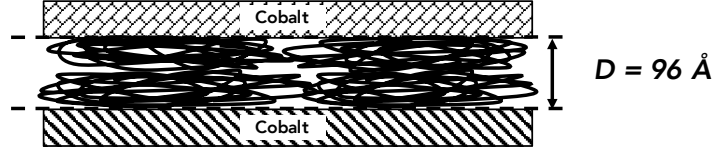


FIGURE 3.21 – Schéma représentatif (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches adsorbées aux hautes charges ($F_Z = 1 \text{ mN}$ et $D = 2L_C$) pour le cas du PMA sur les surfaces Cobalt. Les molécules de l'huile de base ne sont pas représentées.

3.4.4.3 Module élastique en cisaillement des couches limites adsorbées confinées

L'épaisseur de confinement donne une estimation de l'épaisseur des couches limites en confinement qui seront ensuite soumises à des contraintes de cisaillement durant les essais de frottement (cf. Chapitres 4 et 5). Il est possible donc de se baser sur cette épaisseur, $2L_C$, pour déduire le module élastique en cisaillement, G , en utilisant la formule suivante [52, 87], qui assimile la couche adsorbée à un milieu isotrope et homogène :

$$G = \frac{K_X \times D}{S} \quad (3.7)$$

où K_X , D et S sont respectivement la raideur tangentielle, l'épaisseur de l'interface et la surface de contact, déterminées quand $F_Z = 1 \text{ mN}$. Ici $D = 2L_C$ et $S = \pi a_C^2$, où a_C est le rayon de contact déterminé avec le modèle de Derjaguin - Muller - Toporov (DMT) ou celui de Hertz [82, 97] (cf. Chapitre 2) pour $F_Z = 1 \text{ mN}$. Les valeurs des modules élastiques en cisaillement sont rassemblées dans le tableau 3.5. Ce calcul de G est valide si deux conditions sont respectées :

- (i) Les oscillations utilisées pour faire les mesures dynamiques n'induisent pas de glissement au contact des couches limites formées : l'amplitude et la fréquence sont choisies pour respecter cette hypothèse.
- (ii) Les substrats sont suffisamment rigides par rapport aux couches limites.

Cependant, il existe d'autres modèles qui tiennent compte de l'élasticité des substrats pour calculer le module élastique en cisaillement.

Gacoin et al. [98] ont proposé un modèle qui permet de remonter au module de cisaillement des couches minces, tout en tenant en compte de l'élasticité des solides. Ce module, G_1 , se calcule comme suit :

$$G_1 = \frac{8 G_0^* D K_X}{\pi a_C (8 G_0^* a_C - K_X)} \quad (3.8)$$

où $G_0^* = (\frac{2-\nu_{sphère}}{G_{sphère}} + \frac{2-\nu_{plan}}{G_{plan}})^{-1}$ est le module réduit en cisaillement du contact sec sphère/plan [98, 99]. Pour les substrats utilisés, ce module vaut $G_0^* \simeq 11 \text{ GPa}$.

La condition du non-glissement induit, évoquée précédemment, est nécessaire afin d'utiliser l'équation (3.8).

Le tableau 3.5 résume les valeurs de G_1 calculées pour une force normale de $F_Z = 1 \text{ mN}$.

Il est clair que $G < G_1$ pour le cas de toutes les couches formées sur les surfaces avec un rapport G_1/G de l'ordre de 2 quelles que soient les molécules considérées. L'hypothèse de la faible souplesse des couches adsorbées devant celle des substrats n'est pas valide, compte-tenu des valeurs de raideurs tangentielles mesurées et donc le couplage entre les couches limites et les substrats, doit être considéré. Ce constat est similaire à celui effectué en direction normale. Ceci a été également confirmé par des mesures de module élastique sur d'autres couches limites [52] avec le même dispositif, pour lesquelles la valeur de G correspondait à G_1 , montrant l'indépendance de ces valeurs vis-à-vis de la rigidité des substrats seulement pour des très faibles valeurs de G (de l'ordre de 1 MPa).

TABLE 3.5 – *Propriétés élastiques en cisaillement pour les huiles de base (GrIII+ et GrIII), les solutions des modificateurs de frottement (Ester organique EA et Triamine TA), et pour les modificateurs de viscosité (PMA et HSD) sur les surfaces Cobalt.*

<i>Couche limite</i>	Raideurs élastiques tangentielles quand $F_Z = 1 \text{ mN}$ [K_X] ($\times 10^5 \text{ N/m}$)	Module élastique en cisaillement quand $F_Z = 1 \text{ mN}$ [G] (MPa)	Module élastique en cisaillement avec le deuxième modèle [G_1] (MPa)
EO	1.3	15 ± 4	27 ± 5
TA	1.1	19 ± 3	30 ± 4
PMA	1.5	45 ± 4	96 ± 6
HSD	1.2	32 ± 2	63 ± 3

3.5 Effet de la Chimie de Surface

3.5.1 Présentation des résultats sur les surfaces en Carbone

3.5.1.1 Comportement rhéologique

À grandes distances, le comportement rhéologique global de l'EO, de la TA et du PMA est indépendant des surfaces. Seules les valeurs de l'épaisseur de la couche immobile diffèrent (cf. figure 3.22(a) et tableau 3.6).

TABLE 3.6 – *Épaisseurs caractéristiques et module élastique de cisaillement mesurés sur les surfaces Carbone. Ces épaisseurs sont déterminées pendant la phase d'approche, à l'exception des épaisseurs hydrodynamiques où la valeur représente une moyenne entre la phase d'approche et du retrait. La variation de ces épaisseurs est déterminée sur plusieurs essais successifs sur le même échantillon, chaque essai se constitue d'une phase d'approche et d'une phase de retrait. Le module G_1 est calculé en utilisant l'équation (3.8).*

<i>Couche limite</i>	Épaisseur hydrodynamique $[L_H]$ ou $[h_{0,2}]$ en (Å)	Épaisseur de la première répulsion $[L]$ en (Å)	Épaisseur du confinement $[L_C]$ en (Å)	Module élastique de cisaillement $[G_1]$ en (MPa)
EO	$L_H = 29 \pm 2$	45 ± 2	34 ± 2	51 ± 3
TA	$L_H = 20 \pm 1$	40 ± 2	26 ± 2	29 ± 2
PMA	$L_H = 113 \pm 6$	140 ± 20	55 ± 3	95 ± 5
HSD	$h_{0,2} = 169 \pm 8$	78 ± 12	34 ± 3	57 ± 4

Pour le cas du HSD, le comportement rhéologique sur les surfaces Carbone est modélisé pour prendre en compte l'effet multicouches décrit précédemment (cf. sous-section 3.2.4.2 et schéma 3.6). Afin de simplifier l'analyse de cet échantillon, seul le cas où $L_{H,1} = 0$ est considéré, puisque c'est celui le plus probable d'après les mesures effectuées sur les surfaces Cobalt. La détermination de la viscosité de la solution η ainsi que celle de la couche visqueuse η_2 se fait comme montré sur la figure 3.22(b). En utilisant l'équation (3.3) avec $\eta_0 = 35 \pm 1$ mPa.s, $\eta_2 = 138 \pm 3$ mPa.s et $L_H = 127 \pm 3$ Å (moitié de l'intersection de l'asymptote de $1/\omega_Z A_Z(D)$ à grandes distances avec l'axe des abscisses, comme il est montré sur la figure 3.22(b)), l'épaisseur de la couche visqueuse est :

$$h_{0,2} = 169 \pm 8 \text{ Å}$$

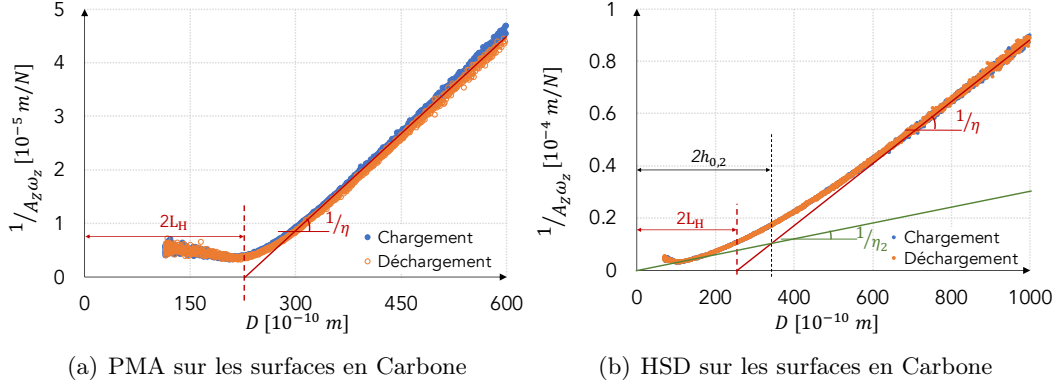


FIGURE 3.22 – Détermination des viscosités (η et η_2) et des épaisseurs hydrodynamiques (L_H et $h_{0,2}$) pour la solution du PMA (a) et la solution du HSD (b) sur les surfaces Carbone.

3.5.1.2 Évolution du profil de la force normale en fonction de la distance de séparation

3.5.1.2.1 Comportement adhésif : forces attractives entre les couches adsorbées

Des forces attractives ont été détectées pour le cas des modificateurs de frottement sur les surfaces Carbone, pendant les phases d'approche et de retrait. Ces forces ont été ensuite ajustées, lors de la phase d'approche, afin de déterminer la constante de Hamaker qui correspond à chaque interface. Les résultats montrent que pour le cas de l'EO : $A_{C/EO/C} = 70 \times 10^{-20} \pm 5 \text{ J}$ et pour le cas de la TA : $A_{C/TA/C} = 34 \times 10^{-20} \pm 15 \text{ J}$. La notation $C/X/C$ signifie l'interaction des couches en Carbone à travers une interface X . À noter que d'après la littérature [6, 29] la valeur de la constante de Hamaker pour deux surfaces en Carbone amorphe interagissant à travers une huile de base est environ :

$$A_{C/HB/C} = A_{121} = [\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}]^2 = [\sqrt{11} - \sqrt{5}]^2 \times 10^{-20} \text{ J} \simeq 1.17 \times 10^{-20} \text{ J}$$

qui est une valeur faible devant celles mesurées pour le cas des couches de modificateurs de frottement adsorbées sur les surfaces Carbone. Cela montre l'effet des extrémités des chaînes alkyles des modificateurs de frottement sur l'interaction de van der Waals entre les surfaces carbonées.

3.5.1.2.2 Comportement répulsif : confinement des couches adsorbées

L'épaisseur de la première répulsion, L , pour les modificateurs de frottement analysés, sur les surfaces Carbone, correspond à la distance où la force adhésive atteint sa valeur minimale :

$$F_Z(D = 2L) = F_{adh}$$

Les valeurs obtenues pour les deux couches sont : $L_{TA} = 40 \pm 2 \text{ \AA}$ et $L_{EO} = 45 \pm 2 \text{ \AA}$.

Pour les modificateurs de viscosité, où aucune adhésion n'a été détectée, l'épaisseur de la première répulsion L est telle que :

$$F_Z(D = 2L) = 1 \text{ } \mu N$$

Ainsi, la première répulsion pour le PMA et le HSD sont respectivement $L_{PMA} = 140 \pm 20 \text{ \AA}$ et $L_{HSD} = 78 \pm 12 \text{ \AA}$.

Les profils de la force normale en fonction de la distance de séparation, $F_Z(D)$, lors des rapprochements, restent similaires à ceux mesurés sur les surfaces Cobalt et un mur élastique est assuré. Quand $F_Z = 1 \text{ mN}$, la distance de séparation sphère-plan D est appelée épaisseur de confinement, et notée L_C :

$$F_Z(D = 2L_C) = 1 \text{ mN}$$

Les valeurs de L_C pour toutes les couches limites étudiées sur les surfaces Carbone sont regroupées dans le tableau 3.6.

3.5.2 Organisation moléculaire des additifs sur les surfaces en Carbone

La description schématique de l'organisation moléculaire des additifs sur les surfaces Carbone a été faite selon la même méthodologie que celle présentée précédemment, c'est-à-dire en utilisant les épaisseurs caractéristiques et leurs ratios : L_H/L_0 , L/L_0 , L_C/L_0 , L_H/L_C et ΔL , résumés dans le tableau 3.7, ainsi que les profils de la force normale en lin-log, présentés sur les figures 3.23 et 3.26. L'organisation moléculaire des couches limites sur les surfaces Cobalt sera utilisée aussi comme une référence pour cette section. L'impact de la modification chimique de la surface sur l'organisation moléculaire sera discuté dans la section suivante.

TABLE 3.7 – Ratios caractéristiques des épaisseurs et de l'écrasement ΔL des couches adsorbées sur les surfaces Carbone. Le taux de couverture de surface (L_H/L_C) pour les modificateurs de viscosité est non pertinent et ne sera pas utilisé pour cette analyse.

(*) : pour le cas du HSD, le ratio $L_H/2R_H$ représente la valeur $h_{0,2}/2R_H$.

Couche limite	L_H/L_0 ou $L_H/2R_H$	L/L_0 ou $L/2R_H$	L_C/L_0 ou $L_C/2R_H$	L_H/L_C	ΔL ($\text{\AA}$)
EO	1.07	1.67	1.26	0.85	11 ± 2
TA	0.77	1.54	1.00	0.77	14 ± 2
PMA	0.67	0.83	0.32	//	85 ± 23
HSD	0.47 (*)	0.22	0.10	//	44 ± 15

La figure 3.23 représente en échelle lin-log le profil de la force normale (divisée par le rayon de la sphère), F_Z/R , en fonction de la distance de séparation, D , en phase de rapprochement, pour le cas des couches limites de modificateurs de frottement, EO et TA, sur les surfaces Carbone.

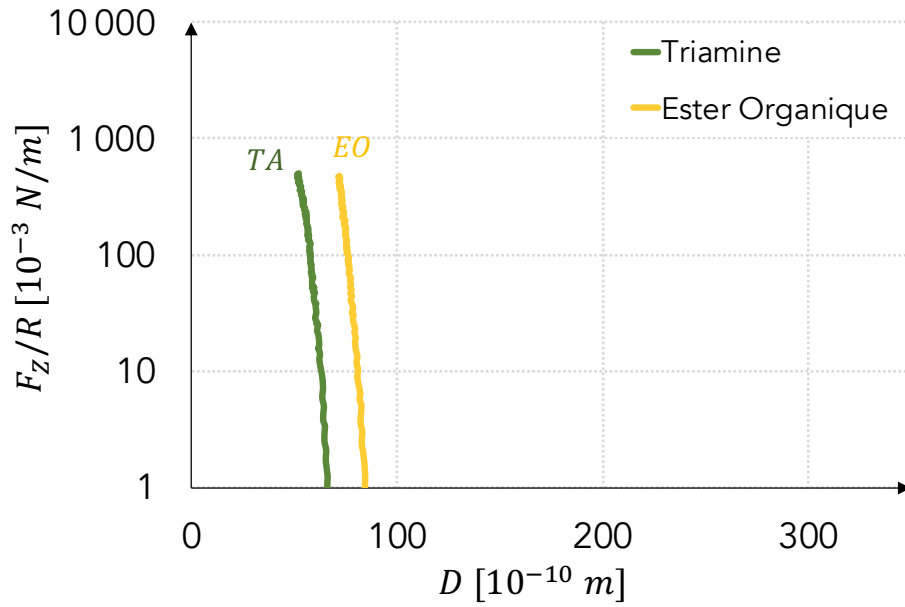


FIGURE 3.23 – Représentation lin-log des profils de la force normale lors de la phase de chargement, normalisée sur le rayon de la sphère (F_Z/R), en fonction de la distance de séparation D , pour les couches limites de MF, EO et TA, sur les surfaces Carbone.

Les molécules de l'EO adsorbées sur les surfaces Carbone forment, d'après la valeur du ratio $L_H/L_C \simeq 0.85$, des couches assez denses mais non complètes. Deux possibilités peuvent expliquer la valeur de ce ratio : (i) une couche homogène qui couvre 85% de la surface est créée (cf. schéma à la figure 3.24(a)) ou bien (ii) une couche formée par plusieurs niveaux (cf. schéma à la figure 3.24(b)) et dont l'épaisseur moyenne est environ L_0 , la taille d'une molécule de l'EO. L'adhésion mesurée en phase d'approche favorise l'organisation (i) : l'adhésion est favorisée pour les couches limites les moins épaisses.

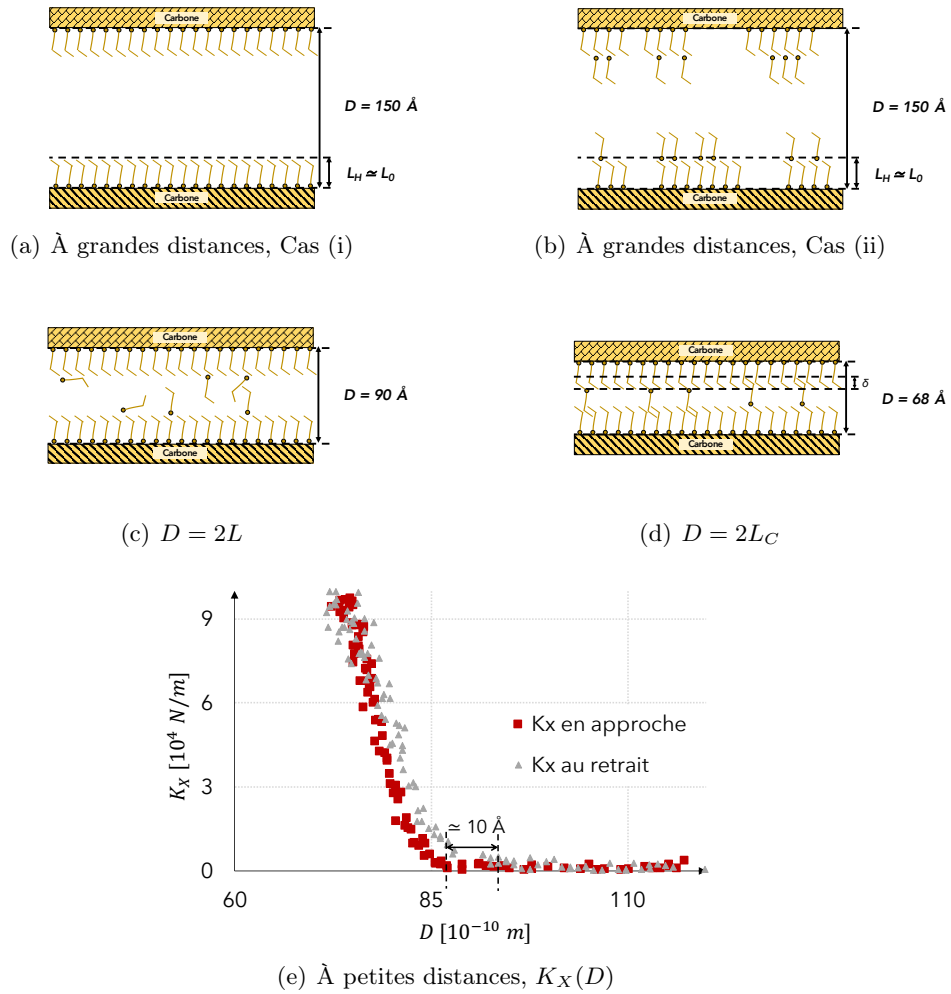


FIGURE 3.24 – Schémas moléculaires représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches limites adsorbées de l'EO, sur les surfaces Carbone, à grandes distances (schémas (a) et (b)), aux premières répulsions (schéma (c)) et quand $F_Z = 1 \text{ mN}$ (schéma (d)). La courbe expérimentale de la rigidité latérale en fonction de la distance de séparation $K_X(D)$ pour des petites distances de séparation (figure (e)) montre un décalage d'environ $10 \text{ \AA}$ entre la phase d'approche et la phase de retrait.

Quand $D = 2L$, des forces répulsives apparaissent. Lorsque cet additif s'adsorbe sur les surfaces Carbone, $2L \simeq 3L_0$, indiquant l'existence de quelques molécules de solvant ou d'EO bloquées à l'interface quand la distance de séparation diminue; ceci est cohérent avec la forme coudée de l'EO [52]. Cette interprétation est schématiquement représentée à la figure 3.24(c).

Aux chargements plus élevés, i.e. quand le mur élastique est atteint, la distance de séparation devient $D = 2L_C$ (à $F_Z = 1 \text{ mN}$), soit un ratio $L_C/L_0 \simeq 1.26$. Le profil de la force normale sur la figure 3.23 affiche une raideur élevée et constante sur toute la phase de rapprochement : la couche limite de l'EO sur les surfaces Carbone se déforme donc de façon homogène et le rapport L_C/L_0 pourrait être également due à une petite interpénétration δ des molécules bloquées à l'interface ($\delta \simeq 15 \pm 3 \text{ \AA}$), comme il est schématisé sur la figure 3.24(d). Cette hypothèse d'organisation moléculaire de la couche limite confinée est confirmée par :

- la différence du profil de l'adhésion entre l'approche et le retrait ;
- le taux de couverture de surface : $L_H/L_C < 1$.

La configuration relativement désordonnée de la couche EO sur les surfaces carbonées est également confirmée par la valeur élevée du module élastique en cisaillement, $G_1 \simeq 51 \text{ MPa}$.

L'écrasement de cette couche limite est faible, $\Delta L \simeq 11 \pm 2 \text{ \AA}$. Un décalage a été observé sur le profil de $K_X(D)$ entre la phase d'approche et la phase de retrait (cf. figure 3.24(e)), estimé de $10 \text{ \AA}$ environ.

Le comportement mécanique de la couche limite de l'EO sur les surfaces Carbone est donc principalement élastique, avec une faible dissipation d'énergie de déformation.

Les couches formées par la TA sur les surfaces Carbone, à grandes distances, donnent un taux couverture de surface d'environ $L_H/L_C \simeq 0.77$. Ces couches adsorbées sont donc incomplètes (cf. schéma à la figure 3.25(a)) avec une épaisseur moyenne $L_H \simeq 0.77 L_0$. Ce faible taux de couverture peut s'expliquer par la forme complexe et la relative grande taille de l'ancre des molécules de TA.

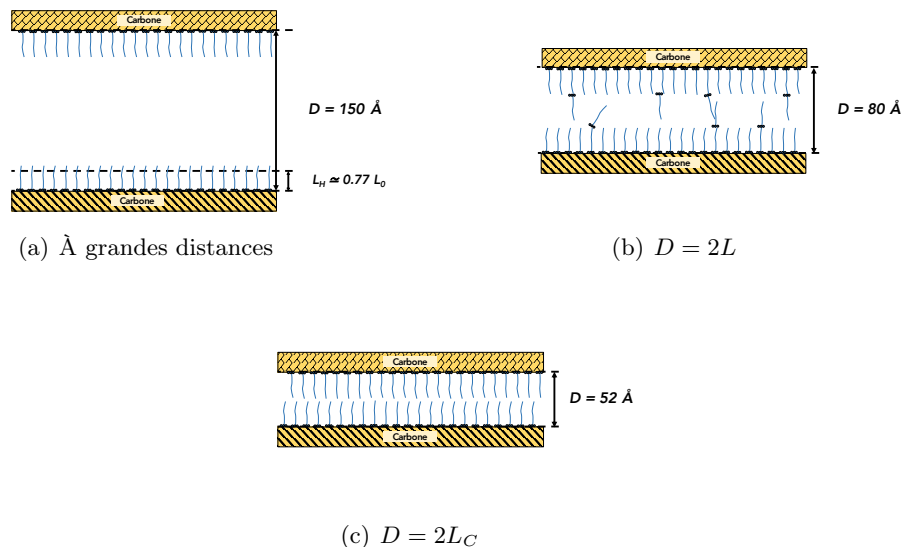


FIGURE 3.25 – Schémas moléculaires représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches limites adsorbées de TA sur les surfaces Carbone à grandes distances (schéma (a)), aux premières répulsions (schéma (b)) et quand $F_Z = 1 \text{ mN}$ (schéma (c)).

Le ratio L/L_0 vaut pour cet additif 1.53 sur les surfaces Carbone, suggérant l'existence de quelques molécules bloquées d'huile de base ou de TA à l'interface quand les forces répulsives apparaissent. Cette hypothèse d'organisation moléculaire quand $D = 2L$ est schématisée sur la figure 3.25(b).

Quand $F_Z = 1 \text{ mN}$, l'écrasement ΔL est environ $14 \pm 2 \text{ \AA}$ et la couche limite confinée est équivalente à une couche monomoléculaire sur chaque surface, en supposant que les molécules de TA s'adsorbent perpendiculairement à la surface Carbone. La faible hystérésis d'adhésion détectée laisse supposer une faible interpénétration. La distance $2L_X$ est la même à l'approche et au retrait. Le profil de la force normale (cf. figure 3.23) montre une pente raide et constante, indiquant une déformation homogène de la couche confinée.

L'organisation moléculaire de cet additif sur les surfaces Carbone quand $D = 2L_C$ est représentée schématiquement sur la figure 3.25(c).

Le comportement mécanique des couches limites de TA sur les surfaces Carbone est considéré comme étant principalement élastique, en raison de la faible dissipation (abordée dans la sous-section suivante) et avec une rigidité élevée.

La figure 3.26 représente en échelle lin-log le profil de la force normale (divisée par le rayon de la sphère), F_Z/R , en fonction de la distance de séparation, D , en phase de rapprochement, pour le cas des couches limites de polymères modificateurs de viscosité, PMA et HSD, sur les surfaces carbonées.

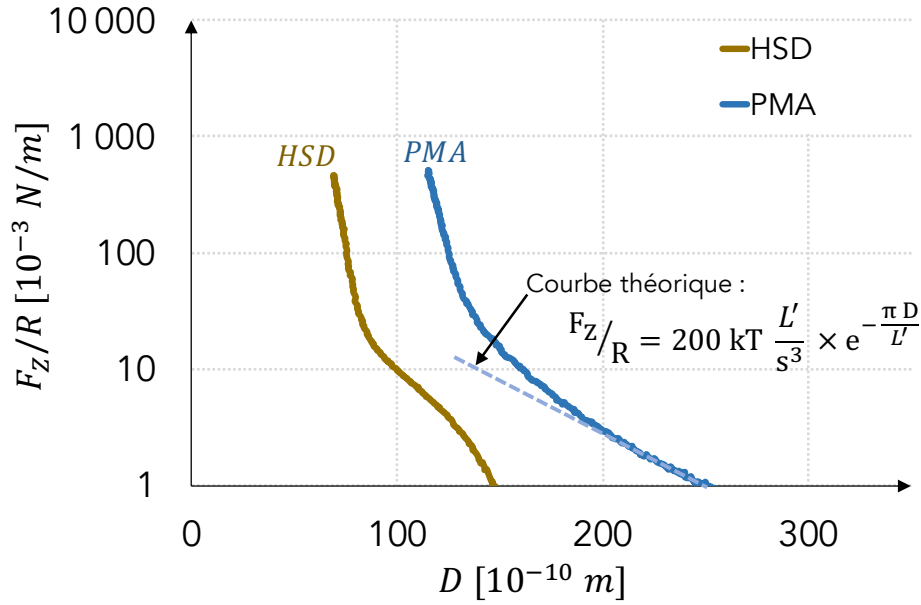


FIGURE 3.26 – Représentation lin-log des profils de la force normale lors de la phase de chargement, normalisée sur le rayon de la sphère (F_Z/R), en fonction de la distance de séparation D , pour les couches limites de MV, PMA et HSD, sur les surfaces Carbone. La courbe théorique, pour le PMA, correspond au modèle de P.-G. de Gennes [6, 27] (cf. équation (3.6)).

Les couches hydrodynamiques du PMA sur les surfaces Carbone ont une épaisseur d'environ $113 \pm 6 \text{ \AA}$, soit $2/3$ de la taille d'une pelote PMA, $2R_H$. Comme sur les surfaces Cobalt, les molécules de ce polymère prennent une configuration en "pancake" sur les surfaces Carbone, en adoptant plusieurs ancres par macromolécule sur la surface carbonée grâce à la fonction [ester] constituant son squelette. Le schéma sur la figure 3.27(a) est une représentation de cette organisation moléculaire sur les surfaces Carbone à grandes distances de séparation.

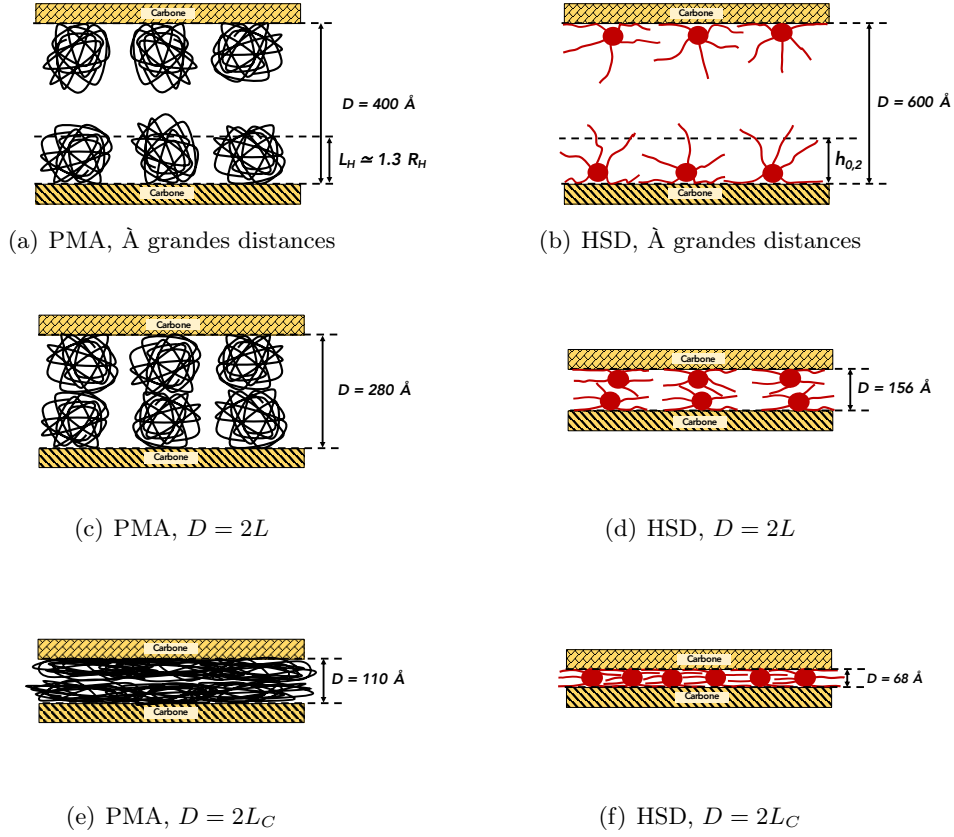


FIGURE 3.27 – Schémas moléculaires représentatifs (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches limites adsorbées du PMA et du HSD sur les surfaces Carbone, à grandes distances (a) et (b), aux premières répulsions (c) et (d) et quand $F_Z = 1 \text{ mN}$ (e) et (f), respectivement.

À des distances de séparation moins importantes, $D \leq 2L$, des forces répulsives apparaissent, probablement dues à des effets stériques produits suite à la réduction du volume libre des pelotes de polymère. Le rapport $L/2R_H$ vaut environ 0.7. Le profil de la force normale sur la figure 3.26 se caractérise par une pente faible autour de $D = 2L$ et $F_Z/R(D)$ suit une loi exponentielle :

$$F_Z/R = 0.142 \times e^{-2 \times 10^8 \times D}$$

où $F_Z/R(D)$ et D sont données en N/m et en m , respectivement. Tout calcul fait, selon le modèle de P. - G. de Gennes présenté précédemment (cf. équation (3.6)), l'espacement moyen entre les ancres des macromolécules de PMA sur les surfaces Carbone est environ 45 Å et l'épaisseur de la couche formée est environ 157 Å . L'espacement est inférieur à la taille d'une macromolécule de PMA. L'épaisseur de la couche formée est très proche de l'épaisseur de la première répulsion, $L = 140 \pm 20 \text{ Å}$. La pente de F_Z/R augmente progressivement avant de se stabiliser sur des valeurs élevées. La faible pente quand $D = 2L$ et la grande dispersion des

valeurs de L indiquent probablement la présence des chaînes pendantes dans le volume. Le schéma 3.27(c) est une représentation de l'organisation moléculaire des couches de PMA sur les surfaces Carbone aux premières répulsions.

Aux faibles distances, i.e. lorsque $D \leq 2L_C$, les couches de PMA subissent un écrasement important et se compactent (cf. figure 3.27(e)), ce que confirme la valeur de l'énergie de la dissipation, présentée dans la suite de ce chapitre. L'écrasement élevé, $\Delta L \simeq 85 \text{ \AA}$, s'explique par une faible rigidité de la couche de PMA aux premières répulsions.

Les couches limites de PMA présentent un comportement élastique dominant, avec des effets dissipatifs liés probablement à la viscoélasticité de ces couches.

Comme pour les surfaces Cobalt, le HSD s'adsorbe spontanément sur les surfaces Carbone grâce à son cœur polaire, avec une partie des chaînes pendantes qui restent attirée vers le volume et une autre partie de ces chaînes est faiblement adsorbée sur la surface, pour former une couche visqueuse de viscosité $\eta_{0,2} \simeq 138 \text{ mPa.s}$ supérieure à celle du volume. Cette couche visqueuse a une épaisseur de l'ordre de la moitié de la taille d'une pelote du HSD. Ceci est schématiquement représenté sur la figure 3.27(b).

Les premières répulsions apparaissent à une distance équivalente à 22% de la taille d'une molécule de polymère sur chaque surface, ce qui confirme l'organisation moléculaire déjà observée sur les surfaces Cobalt : des molécules en conformation "éclatée" sur les surfaces. Le schéma de la figure 3.27(d) présente l'organisation moléculaire proposée à $D = 2L$.

Quand $D = 2L_C$, cette couche limite se déforme et le mur élastique est atteint. L'écrasement de la couche HSD est élevé, $\Delta L \simeq 44 \pm 15 \text{ \AA}$. L'écrasement de la couche est hystérétique : une dissipation énergétique importante est constatée lors des cycles chargement/déchargement pour cette couche (cf. sous-section suivante). Le profil de la force normale présente deux régimes (cf. figure 3.26) : un premier régime avec une faible pente, indiquant l'existence d'une phase de couche souple, peut être due à une hétérogénéité de la couche à ce niveau de confinement. Le deuxième régime présente une pente élevée, liée à la déformation d'une couche compactée et homogène avec une raideur élevée.

Ainsi, le comportement mécanique de la couche limite HSD sur les surfaces Carbone est très similaire à celui constaté sur les surfaces Cobalt : élastique avec une forte composante dissipative, probablement viscoélastique, et avec un écrasement ΔL important.

3.5.3 Effets de la chimie des surfaces sur l'organisation moléculaire

Cette section sera réservée à la comparaison entre les résultats obtenus sur les surfaces Carbone et ceux obtenus sur les surfaces Cobalt, pour toutes les solutions étudiées.

La figure 3.28 présente les histogrammes comparant les épaisseurs caractéristiques, L , L_C , L_H , L_X et ΔL , ainsi que le module élastique de cisaillement, G_1 , mesurés sur les deux surfaces, de Cobalt et de Carbone et pour les quatre additifs.

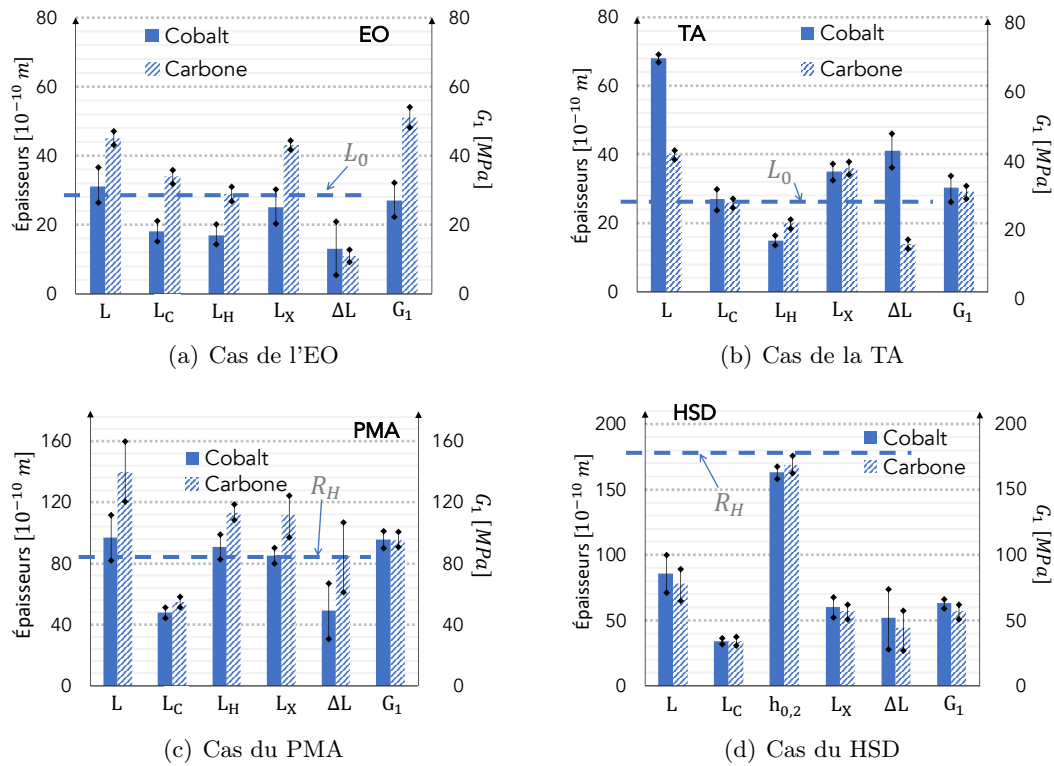


FIGURE 3.28 – Les épaisseurs caractéristiques, L , L_C , L_H , L_X et ΔL , ainsi que les modules élastiques de cisaillement, G_1 , mesurés sur les surfaces Cobalt (barres pleines) et sur les surfaces Carbone (barres hachurées) pour l'ensemble des additifs testés. Les intervalles de variation sur les différentes valeurs mesurées de ces paramètres sont représentés par les segments noirs.

À grandes distances de séparation, $D \gg 2L$, le comportement rhéologique des solutions est similaire entre les deux types de surface, seules les épaisseurs hydrodynamiques ont plus ou moins changé.

À des distances moins importantes, sur les surfaces Cobalt, les forces adhésives ne sont détectées qu'en phase d'approche et uniquement pour l'EO. Sur les surfaces

Carbone, ce comportement adhésif a été constaté pour l'EO et la TA, en phase d'approche et en phase de retrait. Ceci est lié à l'épaisseur de la première répulsion, L , des couches formées sur les surfaces : quand cette épaisseur est importante, les forces répulsives écrantent cet effet adhésif et la force normale mesurée reste positive ($F_Z \geq 0$). Quand l'épaisseur de ces couches formées est nanométrique, comme dans le cas de l'EO sur les surfaces Carbone et Cobalt et de la TA sur les surfaces Carbone, une force adhésive apparaît. La comparaison des valeurs de la première répulsion permet de valider ce constat (cf. histogramme 3.28).

La valeur de la constante de Hamaker a augmenté pour le cas de l'EO : elle passe de $A_{Co/EO/Co} \simeq 51 \times 10^{-20} \text{ J}$ sur les surfaces Cobalt à $A_{C/EO/C} \simeq 70 \times 10^{-20} \text{ J}$ sur les surfaces Carbone, tout en restant du même ordre de grandeur.

Grâce à l'affinité de la fonction [ester] avec les surfaces Carbone, l'adsorption des additifs PMA et EO est favorisée. Pour ces deux additifs, l'épaisseur de la première répulsion, L , l'épaisseur de la couche hydrodynamique, L_H , ainsi que les épaisseurs où K_X et K_Z commencent à croître, respectivement L_X et L_Z , sont plus importantes sur les surfaces Carbone.

L'épaisseur de la couche confinée, L_C , a presque doublé pour le cas de l'EO en passant des surfaces Cobalt aux surfaces Carbone. Cependant, les taux de couverture de surface pour l'EO restent proches pour les deux cas. L'écrasement ΔL demeure faible sur les deux surfaces.

Les propriétés mécaniques de ces couches limites ne sont pas modifiées par l'ajout de la couche de carbone, sauf pour l'EO (cf. histogrammes 3.28). En termes de comportement mécanique, la figure 3.29 ainsi les profils de la force normale en fonction de l'épaisseur sur les surfaces Cobalt et Carbone présentés sur les figures 3.17, 3.23 et 3.26 montrent une différence flagrante pour l'EO et la TA.

Pour l'EO, l'hystérèse a connu une augmentation sur les surfaces Carbone, indiquant une dissipation plus importante (cf. figure 3.29). En termes d'organisation moléculaire, des molécules de l'EO ou d'huile de base sont bloquées entre les deux couches limites adsorbées sur les surfaces Carbone aux premières répulsions, expliquant l'apparition de phénomènes dissipatifs lors du confinement de l'EO sur les surfaces Carbone. Par ailleurs, l'augmentation importante des épaisseurs conduit à une augmentation de $\simeq 24 \text{ MPa}$ du module de cisaillement, G_1 . Le profil de la force normale en fonction de la distance de séparation n'a pas été impacté par l'ajout de la couche de Carbone (cf. figures 3.17 et 3.23), à l'exception de l'épaisseur de l'interface D , plus importante sur les surfaces Carbone.

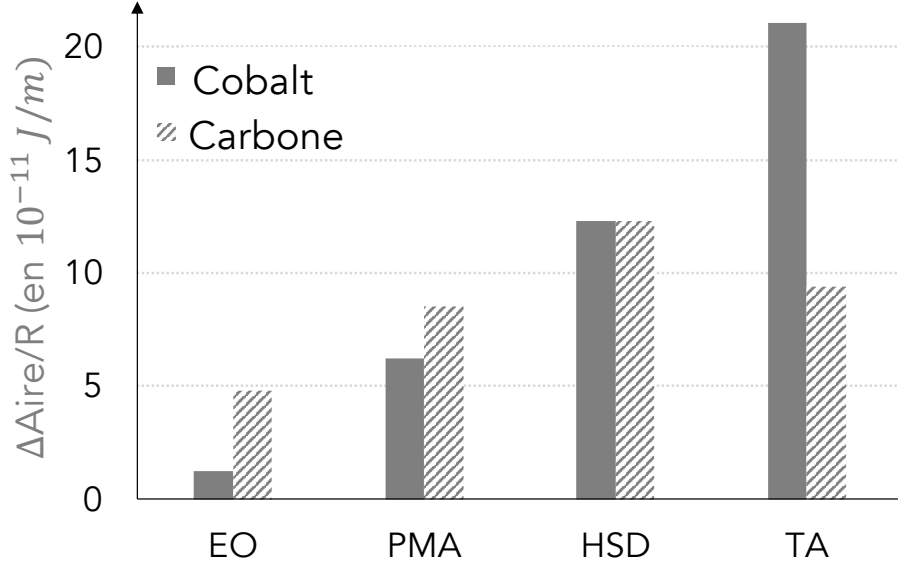


FIGURE 3.29 – La différence des aires sous les courbes expérimentales $[\Delta\text{Aire}/R]$ de $F_Z(D)$ entre les phases d'approches $\int_{\text{Approche}} F_Z dD$ et de retrait $\int_{\text{Retrait}} F_Z dD$ divisée par le rayon de la sphère respective pour chaque cas $\Delta\text{Aire}/R = \frac{1}{R}(\int_{\text{Approche}} F_Z dD - \int_{\text{Retrait}} F_Z dD)$ pour tous les additifs étudiés. Les barres pleines représentent $[\Delta\text{Aire}/R]$ obtenues sur les surfaces Cobalt et les barres hachurées représentent les mêmes valeurs obtenues sur les surfaces Carbone.

Pour le PMA, les épaisseurs caractéristiques ont également augmenté mais dans une moindre mesure. En raison de la valeur élevée de L mesurée sur les surfaces Carbone, l'écrasement ΔL augmente fortement : les chaînes sont plus étirées dans le volume en raison d'une densité plus importante des couches limites, ce qui induit des forces répulsives à des distances de séparation plus importantes [6] ($L > L_H$ sur les surfaces Carbone alors que $L \simeq L_H$ sur les surfaces Cobalt). Néanmoins, l'organisation moléculaire n'est que peu modifiée, ce qui explique le faible accroissement de l'hystérèse (cf. histogramme 3.29) et un module de cisaillement identique pour les deux surfaces. Le profil de $F_Z/R(D)$ est légèrement modifié sur les surfaces Carbone, avec une pente moins raide quand $D = 2L$ et une épaisseur d'interface plus importante (cf. figures 3.17 et 3.26).

Pour le HSD, les différences d'épaisseur sont négligeables devant la taille moléculaire $2R_H$: L diminue de 8 Å en passant des surfaces Cobalt aux surfaces Carbone et $h_{0,2}$ augmente d'environ 6 Å. L'épaisseur de la couche confinée (L_C) est la même pour les deux surfaces. L'écrasement ΔL et l'hystérèse restant très proches suggèrent que les mécanismes de déformation sont les mêmes et que le comportement mécanique de la couche limite est dissipatif, probablement viscoélastique, quelque soit la chimie de la surface. La couche de Carbone pour le cas de cet additif n'a pas impacté l'organisation moléculaire sur les surfaces. Le module élastique de

cisaillement G_1 a baissé d'environ 6 MPa sur les surfaces Carbone. Les couches formées sur les surfaces Cobalt sont moins rigides dans la direction normale aux premières répulsions ($D = 2L$) que celles formées sur les surfaces Carbone, avec un changement du profil de $F_Z/R(D)$ (cf. figures 3.17 et 3.26).

Pour la solution de TA, l'épaisseur hydrodynamique augmente peu sur les surfaces Carbone. Le taux de couverture des surface, L_H/L_C , a augmenté également sur ces surfaces. L'épaisseur de première répulsion a considérablement baissé sur les mêmes surfaces. Cependant, la taille de la couche limite confinée de cet additif, L_C , n'a pas été impactée par la chimie de la surface. Par conséquent, l'écrasement ΔL a baissé d'environ 27 Å, soit environ la taille d'une molécule de TA, L_0 . L'interpénétration lors du confinement supposée sur les surfaces Cobalt a disparu, ou n'est pas détectable sur les surfaces Carbone. L'organisation moléculaire des couches adsorbées formées par cet additif semble donc être modifiée sur les surfaces Carbone : ces couches semblent plus denses (justifié par l'augmentation en L_H/L_C et la disparition de l'interpénétration) et plus ordonnées (justifié par la diminution de L et de ΔL). La pente du profil de la force normale indépendante de D sur les surfaces Carbone (cf. figure 3.23) vient confirmer ce constat, comparé au profil de la force normale mesuré sur les surfaces Cobalt (cf. figure 3.17). L'hystérèse a baissé sur les surfaces Carbone, ce qui signifie que ces couches limites sont devenues plus élastiques (avec une rigidité plus importante) et moins dissipatives. Une très faible différence, de l'ordre de grandeur de l'erreur, a été enregistrée sur le module G_1 .

3.6 Conclusions

Bien que les énergies de surface du Carbone et du Cobalt oxydé sont proches (cf. Chapitre 2), l'organisation moléculaire des couches limites est impactée plus ou moins significativement par la modification chimique de l'extrême surface, selon la nature des additifs.

Le comportement rhéologique des solutions élémentaires à grandes distances est similaire dans les deux cas. Seule l'épaisseur des couches limites, formées sur les deux surfaces par physisorption, change en fonction des additifs.

Pour l'EO, toutes les épaisseurs caractéristiques augmentent sur les surfaces Carbone, grâce à la fonction [*ester*] qui constitue l'ancre de cet additif. Ces variations s'accompagnent d'une augmentation de la contribution dissipative lors du confinement de cette couche adsorbée.

Les épaisseurs caractéristiques mesurées pour la TA n'ont pas changé significativement sur les surfaces Carbone, à l'exception de l'épaisseur de la première répulsion qui décroît d'environ la taille d'une molécule, L_0 . Les couches limites formées sur les surfaces Carbone par cet additif semblent plus homogènes et plus rigides, avec une moindre composante dissipative.

Les comportements mécaniques des couches formées par le PMA, de nouveau grâce à la fonction [*ester*] qui constitue le squelette de ce polymère, ont légèrement changé en réponse au confinement avec une composante dissipative plus importante sur les surfaces Carbone. Les épaisseurs caractéristiques ont augmenté sur les surfaces Carbone, dans des proportions similaires à celles observées pour les couches adsorbées d'EO.

Le comportement et l'organisation moléculaire des couches limites du HSD ne sont pas influencés par la modification chimique des surfaces.

Réponse en Frottement des Modificateurs de Frottement

Sommaire

4.1	Démarche Expérimentale	100
4.2	Stabilisation des couches auto-assemblées en glissement . .	101
4.3	Effet de la charge normale	104
4.3.1	Réponse tribologique des interfaces de l'huile de base GrIII+	105
4.3.2	Couches d'EO	106
4.3.3	Couche de TA	110
4.3.4	Modélisation mol. de l'effet de la charge sur le frottement . .	113
4.4	Effet de la vitesse de glissement pour les couches de TA . .	117
4.4.1	Frottement en régime stationnaire des couches de TA	117
4.4.2	Frottement en régime transitoire des couches de TA	121
4.4.3	Bilan sur la réponse tribologique de la TA	130
4.5	Conclusions	131

La réponse en frottement limite des modificateurs de frottement adsorbés sur les surfaces métalliques et carbonées pour différentes conditions de chargement (vitesse de glissement et effort normal), est présentée et discutée en régimes transitoire et stationnaire. Ce comportement est corrélé à l'organisation moléculaire et aux mécanismes locaux de cisaillement. L'effet de la force normale est modélisé en tenant compte de la morphologie des surfaces et de l'organisation des molécules au voisinage de ces dernières.

4.1 Démarche Expérimentale

L'organisation moléculaire des couches adsorbées des modificateurs de frottement a été présentée dans le Chapitre 3 sous différents niveaux de confinement. Une série d'essais de frottement est alors menée sur le même couple de surfaces/goutte du lubrifiant : glissement à charge normale constante, à vitesse de glissement constante ou avec changements de vitesse et, arrêt puis redémarrage de glissement. Enfin, un protocole dit d' "*atterrissage*" permet d'analyser l'évolution de la force de friction avec la charge normale. Les essais à charge normale constante sont réalisés à $F_Z \simeq 500 \mu N$ et $F_Z \simeq 1 mN$ et les vitesses de glissement varient entre $1 \text{ \AA}/s$ et $160 \text{ \AA}/s$.

Lors de ces essais, la force normale, F_Z , la force tangentielle, F_X , l'épaisseur de l'interface, D , ainsi que l'impédance mécanique tangentielle complexe avec ses composantes conservative et dissipative (K_X et A_X) sont mesurées en continu.

L'analyse des résultats obtenus permet d'établir des lois de frottement et de quantifier le couplage entre les effets de la chimie des additifs et ceux de la surface. Il est à noter que les épaisseurs des interfaces présentées dans la suite (Chapitres 4 et 5) correspondent aux valeurs mesurées durant les essais de frottement et peuvent différer de celles présentées au Chapitre 3 en raison du vieillissement interfacial.

La notion de "niveau de frottement" introduite dans la suite correspond à la moyenne de la force de friction, F_X , quand cette dernière atteint un palier, $F_{X,\ell}$, comme montré sur la figure 4.1. On parle alors de frottement en régime stationnaire. Les valeurs de l'épaisseur et les composantes dynamiques utilisées pour l'analyse de la réponse tribologique des couches de *MFO* sont également des moyennes des mesures pour cet intervalle de temps et correspondent au régime établi de frottement.

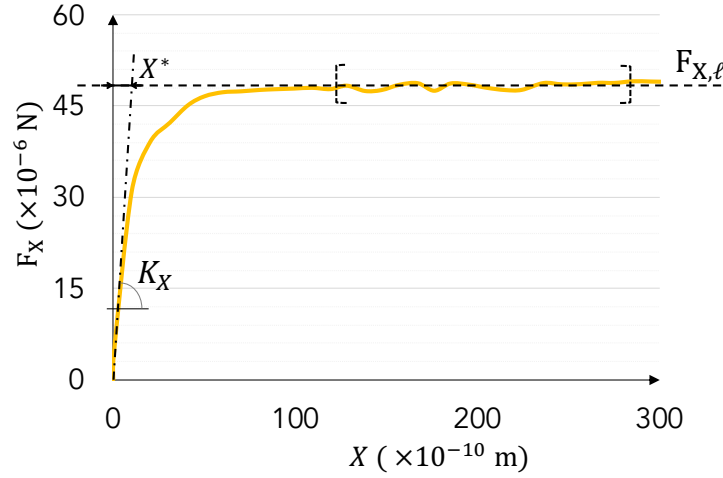


FIGURE 4.1 – Évolution de la force de frottement, F_X , en fonction de la distance de glissement, X . Ces valeurs sont mesurées lors de la première mise en glissement de la couche limite d'EO sur les surfaces Cobalt, à une charge normale $F_Z \simeq 350 \mu\text{N}$ (qui correspond à une pression de contact d'environ P_Z) et à une vitesse de glissement d'environ $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$. L'épaisseur de l'interface mesurée simultanément a une valeur moyenne d'environ $D \simeq 40 \text{ Å}$. Le niveau de frottement, noté $F_{X,\ell}$ sur la figure, correspond à la moyenne de la force de friction sur tous les points entre les deux crochets : c'est la valeur de la force de friction retenue en régime stationnaire. La pente à l'origine de cette courbe représente la rigidité tangentielle, notée K_X , ainsi que la distance seuil de glissement, notée X^* , discutées plus tard dans ce chapitre.

4.2 Stabilisation des couches auto-assemblées en glissement

Les interfaces confinées soumises à des cisaillements, sur les surfaces Cobalt ou sur les surfaces Carbone, peuvent évoluer en fonction de l'historique de ces chargements. Il est ainsi important de prendre en considération ces effets lors de la caractérisation de ces interfaces.

L'histogramme de la figure 4.2 montre les valeurs moyennes de D pendant les dix premiers et les dix derniers cycles de cisaillement (séparés d'une centaine de cycle de cisaillement), pour l'EO et la TA sur les surfaces métalliques. La vitesse de glissement et la charge normale pour les mesures considérées sont constantes. En raison d'une grande dispersion des mesures aux faibles charges normales, seules les mesures aux charges normales élevées sont considérées.

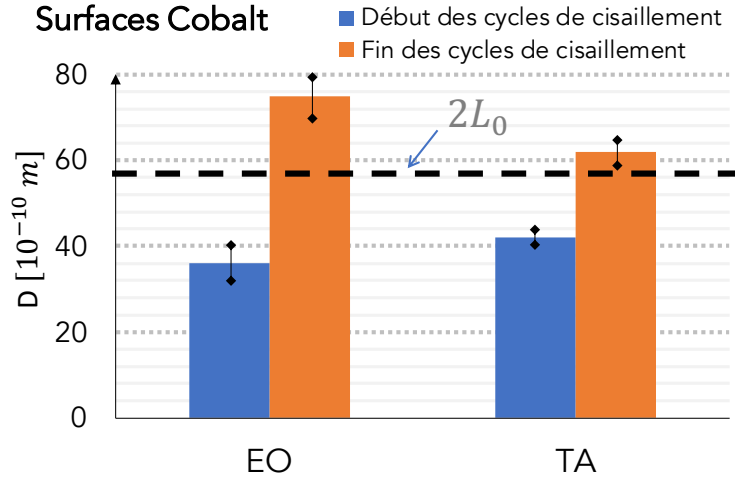


FIGURE 4.2 – Évolution de l'épaisseur de l'interface, D , avec l'historique du glissement, pour les couches d'EO et de TA formées sur les surfaces Cobalt. Les essais considérés sont ceux réalisés à charge normale élevée d'environ $F_Z \simeq 1$ mN et à vitesses de glissement constantes. Les valeurs représentées par les barres en bleu sont des valeurs moyennes des premiers cycles de glissement. Les valeurs des barres oranges sont des valeurs moyennes de l'épaisseur stabilisée à la fin des cycles de glissement.

Pour l'EO, l'épaisseur vaut environ 36 Å, valeur inférieure à $2L_0$ et cohérente avec les valeurs de $2L_C$ (épaisseur de la couche confinée présentée dans le chapitre précédent). Puis, D augmente progressivement avec les glissements successifs, à vitesse et charge normale constantes, pour se stabiliser à environ 75 Å, largement supérieure à $2L_0$, lors des derniers essais de mise en glissement, soit une augmentation d'environ 110% de l'épaisseur de l'interface. Ce comportement traduit un endommagement progressif de l'interface confinée, qui peut s'expliquer par une désorganisation de molécules dans le contact sous l'action du cisaillement. Le glissement ne correspond donc plus à un frottement interfacial monocouche/monocouche mais résulte vraisemblablement du cisaillement d'une interface constituée de molécules d'EO et de solvant, piégées entre deux monocouches d'EO. Ces phénomènes sont détaillés dans la partie suivante.

Pour les couches auto-assemblées de TA sur les surfaces Cobalt, l'épaisseur de l'interface aux premiers cycles de glissement est environ 42 Å, inférieure à $2L_0$, de nouveau à vitesse et charge normale constantes, puis elle augmente pour se stabiliser à 62 Å, légèrement supérieure à $2L_0$, pour les derniers paliers de frottement. L'augmentation de l'épaisseur pour la TA est relativement inférieure à celle constatée pour l'EO, suggérant un effet moindre du cisaillement sur l'organisation des molécules de TA dans le contact que sur celle de l'EO.

Sur surfaces carbonées, l'effet d'une succession de cycles de cisaillement, sur la déstructuration de l'interface en présence d'EO, est amplifié, comme le montre la figure 4.3. Les couches d'EO ont une épaisseur d'environ 68 Å aux premiers cycles de glissement, épaisseur qui augmente rapidement jusqu'à des valeurs stabilisées aux environs de 125 Å, plus de deux fois supérieures à $2L_0$.

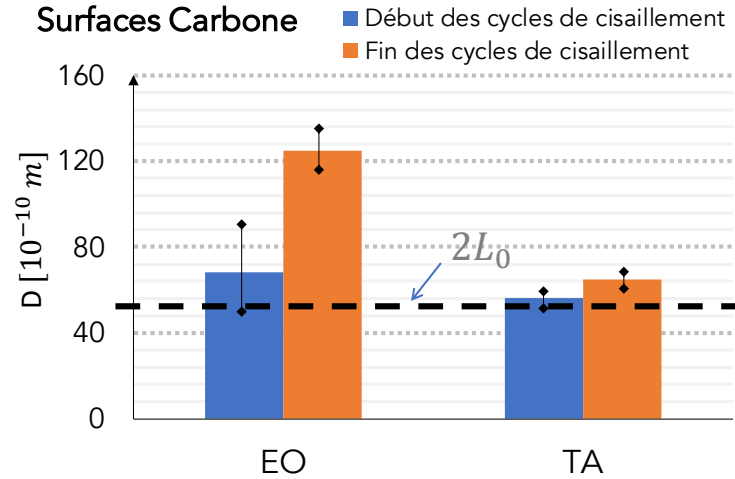


FIGURE 4.3 – Évolution de l'épaisseur de l'interface, D , avec l'histoire du glissement, pour les couches d'EO et de TA formées sur les surfaces carbonées. Les essais considérés sont ceux réalisés à charge normale élevée d'environ $F_z \simeq 1.1$ mN et à vitesses de glissement constantes.

Les valeurs représentées par les barres en bleu sont des valeurs moyennes des premiers cycles de glissement. Les valeurs des barres oranges sont des valeurs moyennes de l'épaisseur stabilisée à la fin des cycles de glissement.

Pour la TA sur les surfaces carbonées, l'interface semble stable puisque l'épaisseur évolue au cours des cycles de frottement, passant de 56 Å à 65 Å à la fin des essais, soit des valeurs proches de $2L_0$. Ceci correspond au frottement entre deux monocouches.

Au vu de l'évolution de D , pour l'EO et la TA, sur les surfaces métalliques et carbonées, il a été constaté que :

- les interfaces d'EO sur les deux types de surfaces sont sensibles à l'histoire du cisaillement : un endommagement se manifeste par une augmentation de l'épaisseur avec les cycles successifs de mise en glissement à charge normale et vitesse de glissement constantes ;

- les interfaces de TA sur les deux types de surfaces sont plus stables. De plus, sur les surfaces carbonées, l'accommodation de l'épaisseur s'effectue rapidement. Le frottement sur ces couches correspond à un frottement monocouche/monocouche.

Il est à noter également que la force de friction se stabilise plus rapidement sur les surfaces Carbone pour les deux modificateurs de frottement.

Pour la suite, en raison de l'hétérogénéité constatée des interfaces d'EO et leur forte dépendance à l'histoire du cisaillement sur les deux surfaces, seul l'essai de glissement à vitesse constante et à charge normale croissante, est utilisé pour décrire la réponse tribologique de ces interfaces.

4.3 Effet de la charge normale sur la réponse tribologique

Cette section est consacrée à l'analyse de la réponse tribologique des couches auto-assemblées des modificateurs de frottement mono-ancre et tri-ancre, l'EO et la TA, sur les surfaces métalliques et carbonées, lors d'une augmentation continue de la charge normale dans un contact glissant à vitesse constante.

L'objectif est de comprendre l'effet de la charge normale sur le cisaillement des couches d'EO et de TA auto-assemblées sur les surfaces Cobalt et Carbone, en liant les mesures de force et d'épaisseur aux organisations moléculaires les plus probables.

Dans ce contexte, des essais tribologiques où se superposent le cisaillement et l'écrasement des couches limites sont effectués sur une gamme de forces normales, F_Z , allant de $\simeq 0$ à $\simeq 3 \text{ mN}$ (i. e. $P_Z \in [0, 50 \text{ MPa}]$). La vitesse de glissement et d'écrasement sont maintenues constantes à $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ et $V_Z \simeq 0.3 \text{ Å/s}$, respectivement. Le rapport V_X/V_Z est choisi ainsi (>10) afin que les distances de glissements parcourues soient suffisantes pour considérer que le régime de glissement stationnaire est atteint (cf. figure 4.1).

Ces essais dit "d'atterrissage" sont réalisés après la série de cisaillements, qui conduit aux épaisseurs présentées sur les figures 4.2 et 4.3.

Une attention particulière est portée aux mesures de F_X , F_Z , D , et K_X lors de ces essais d'atterrissage. Les résultats obtenus pour le cas de GrIII+ sont d'abord présentés et commentés à titre de référence.

4.3.1 Réponse tribologique des interfaces de l'huile de base GrIII+

La figure 4.4 présente l'évolution de la force de friction, F_X , et de l'épaisseur de l'interface, D , en fonction de la force normale, F_Z , durant l'essai d'atterrissage pour le cas de l'huile de base GrIII+ sur les surfaces Cobalt.

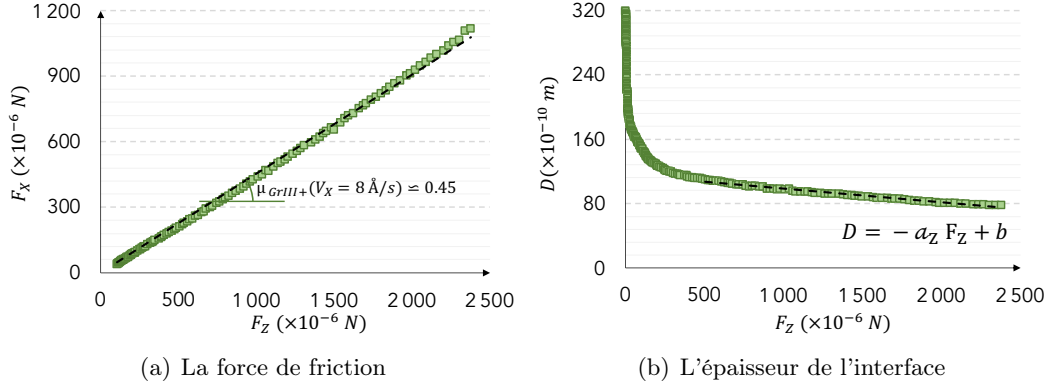


FIGURE 4.4 – Évolution de la force de friction (a) et de l'épaisseur de l'interface (b) en fonction de la force normale F_Z pendant l'essai d'atterrissage pour le cas de l'huile de base GrIII+ sur les surfaces Cobalt. Cet essai a été réalisé à une vitesse de glissement $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ et une vitesse normale $V_Z \simeq 0.3 \text{ Å/s}$. La force de friction suit la loi de Amontons-Coulomb [100] pour des forces normales supérieures à $100 \mu\text{N}$, avec un coefficient de frottement $\mu_{GrIII+} \simeq 0.45$ et sans contribution adhésive. L'épaisseur de l'interface, pour $F_Z \geq 500 \mu\text{N}$, varie également linéairement avec F_Z suivant l'équation : $D = -a_Z \times F_Z + b$, avec $a_Z \simeq 0.0171 \text{ Å}/\mu\text{N}$ et $b \simeq 116 \text{ Å}$.

Pour des forces normales $F_Z \geq 100 \mu\text{N}$, la force de friction F_X varie linéairement avec la force normale telle que :

$$F_X = \mu_{GrIII+} \times F_Z$$

où $\mu_{GrIII+} \simeq 0.45$ est le coefficient de frottement. Aucune contribution adhésive n'est détectée. Ce comportement ($F_X \propto F_Z$) est identifié dans la littérature par la loi de Amontons-Coulomb [100].

L'épaisseur de l'interface en présence de molécules de l'huile de base GrIII+ en fonction de la force normale lors de l'essai d'atterrissage est portée sur la figure 4.4(b).

Aux premières répulsions et jusqu'à une force normale de $F_Z \simeq 500 \mu\text{N}$, qui correspond à une pression normale d'environ $P_Z \simeq 25 \text{ MPa}$, l'épaisseur diminue de

façon rapide et non-linéaire. Ensuite, pour $F_Z > 500 \mu N$, D décroît linéairement avec F_Z , $D \propto F_Z$, en suivant l'équation :

$$D = -a_Z \times F_Z + b$$

où $a_Z \simeq 0.0171 \text{ Å}/\mu N$ et $b \simeq 116 \text{ Å}$.

L'inverse de a_Z peut être vu comme une raideur normale de la couche limite en termes d'unité, ainsi $a_Z^{-1} \simeq 5.8 \times 10^5 \text{ N/m}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la rigidité mesurée dans la direction normale, K_Z , via le mode dynamique : $K_Z \in [2.6 \times 10^5 \text{ N/m}, 4.5 \times 10^5 \text{ N/m}]$.

L'épaisseur mesurée lors de l'essai d'atterrissage est largement supérieure à celle obtenue en écrasement pur (sans cisaillement) pour cette interface : en écrasement seul, $D \simeq 44 \text{ Å}$ quand $F_Z \simeq 1 \text{ mN}$ (cf. tableau 3.2) alors que lors de l'essai d'atterrissage, $D \simeq 97 \text{ Å}$ à la même charge normale. Ceci suggère que le glissement superposé à l'écrasement s'effectue sur une interface hétérogène, ce qui explique au même temps la grande dissipation par frottement, mesurée pour cette interface.

4.3.2 Couches d'EO

4.3.2.1 Réponse tribologique

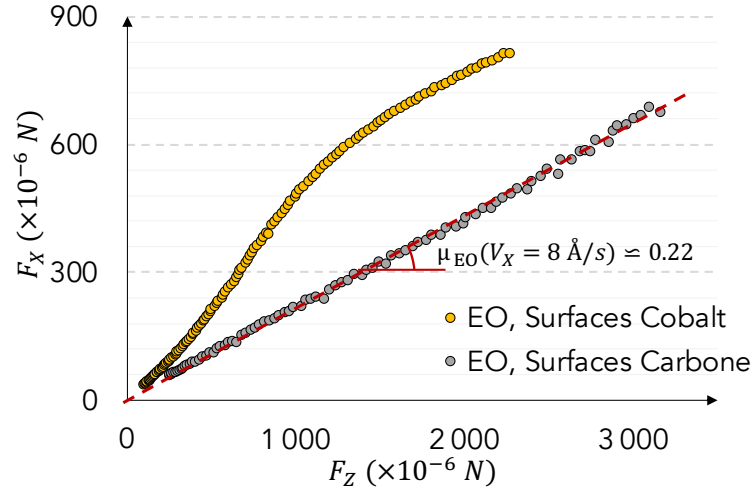
La figure 4.5 présente l'évolution de F_X et de D en fonction de F_Z pour les couches limites de l'EO sur les surfaces Cobalt et sur les surfaces Carbone lors d'un essai d'atterrissage réalisé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le cas de l'huile de base.

La force de friction, F_X , varie de façon différente avec la charge normale, F_Z , sur chaque type de surface, Cobalt et Carbone. Sur les surfaces Cobalt, F_X augmente non-linéairement avec F_Z . Ce comportement change sur les surfaces Carbone : F_X augmente quasi-linéairement avec F_Z , sans contribution adhésive, pour les forces normales supérieures à $\simeq 250 \mu N$, qui correspond à $D \simeq 83 \text{ Å}$, suivant l'équation :

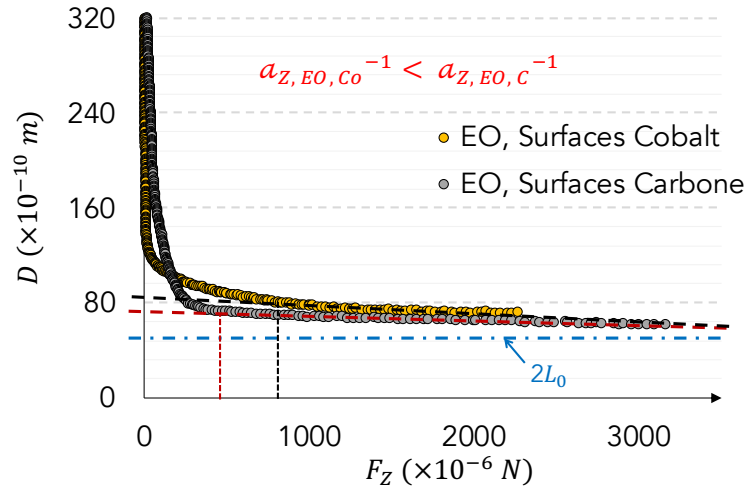
$$F_X = \mu_{EO} \times F_Z$$

où $\mu_{EO} \simeq 0.22$.

Le niveau de frottement de l'EO sur les surfaces Cobalt et Carbone est plus faible que celui mesuré pour l'huile de base GrIII+ sur les surfaces Cobalt. Le frottement des interfaces d'EO est plus faible sur les surfaces carbonées.



(a) La force de friction



(b) L'épaisseur de l'interface

FIGURE 4.5 – Évolution de la force de friction (a) et de l'épaisseur de l'interface (b) en fonction de la force normale F_Z pendant l'essai d'atterrissage sur les couches d'EO sur les surfaces de Cobalt et de Carbone. La force de friction sur les surfaces Carbone suit la loi de Amontons-Coulomb, pour des forces normales supérieures à $250 \mu\text{N}$, avec $\mu_{EO} \simeq 0.22$, sans contribution adhésive. L'épaisseur de l'interface, D , pour les deux cas et pour des charges élevées, $F_Z \geq 800 \mu\text{N}$ (ou $P_Z \geq 28 \text{ MPa}$) sur les surfaces Cobalt et $\geq 400 \mu\text{N}$ (ou $P_Z \geq 22 \text{ MPa}$) sur les surfaces Carbone, varie avec F_Z suivant l'équation : $D = -a_Z \times F_Z + b$, avec une rigidité effective supérieure pour le cas des couches limites sur les surfaces Carbone : $a_{Z,EO,Co}^{-1} \simeq 1.8 \times 10^6 \text{ N/m}$ sur les surfaces métalliques contre $a_{Z,EO,C}^{-1} \simeq 2.5 \times 10^6 \text{ N/m}$ sur les surfaces carbonées.

L'épaisseur de l'interface, D , pour les surfaces Cobalt, décroît en deux temps : un premier régime où l'épaisseur diminue rapidement et non-linéairement et ce jusqu'à $F_Z \simeq 800 \mu N$ (et $D \simeq 81 \text{ \AA}$) suivi d'un second où $D \propto F_Z$ caractérisé par une rigidité d'environ $a_{Z,EO,C}^{-1} \simeq 1.8 \times 10^6 \text{ N/m}$. L'épaisseur a décru de $10 \text{ \AA}$ lors de ce régime linéaire de $D(F_Z)$ et reste supérieure à $2L_0$.

Le profil de D change légèrement sur les surfaces Carbone, avec une épaisseur de première répulsion très importante ($> 300 \text{ \AA}$) et une diminution rapide jusqu'à $F_Z \simeq 400 \mu N$ (et $D \simeq 73 \text{ \AA}$) suivie d'une baisse lente et affine avec F_Z , où $a_{Z,EO,C}^{-1} \simeq 2.5 \times 10^6 \text{ N/m}$. La baisse de l'épaisseur est également de l'ordre de $10 \text{ \AA}$. D est légèrement inférieure à l'épaisseur mesurée sur les surfaces métalliques, tout en restant faiblement supérieure à $2L_0$.

4.3.2.2 Organisations moléculaires probables des couches auto-assemblées d'EO

Les couches adsorbées de l'EO sur les surfaces Cobalt ont des signatures en frottement et en épaisseur très différentes de celles observées pour la base GrIII+. Les répulsions à grandes distances de séparation indiquent la présence de molécules, d'EO ou de GrIII+, piégées entre les deux couches auto-assemblées. Ces molécules peuvent ensuite être partiellement expulsées suite à l'écrasement et au glissement superposés avant que l'épaisseur de l'interface ne diminue lentement avec F_Z pour $D \leq 80 \text{ \AA}$. Cette épaisseur d'interface correspond à 3 fois la longueur d'une molécule d'EO. L'épaisseur de la couche immobile lors de cet essai est de l'ordre de la taille de la molécule, $L_H \simeq L_0$. Il est donc possible de faire l'hypothèse qu'à ces chargements l'interface est formée d'une monocouche d'EO adsorbée sur chaque surface, entre lesquelles sont piégées des molécules de l'huile de base (et éventuellement quelques molécules d'EO). Ce régime de $D(F_Z)$ se poursuit jusqu'à $D \simeq 71 \text{ \AA}$ à la fin de l'essai ($F_Z \simeq 2.6 \text{ mN}$), soit une valeur un peu inférieure à $3L_0$, alors que la force de friction continue d'augmenter non linéairement avec F_Z .

L'absence d'adhésion et la réversibilité de $K_X(D)$ et $K_Z(D)$ lors de l'approche et du retrait confirment que les couches auto-assemblées ne s'interpénètrent pas et sont séparées par un "lit" moléculaire de solvant et d'additifs.

Ces observations conduisent à faire l'hypothèse d'une organisation des molécules, comme celle schématisée sur les figures 4.6(a) et 4.6(b).

Sur les surfaces Carbone, les premières répulsions apparaissent pour de très grandes distances de séparation. Néanmoins, l'épaisseur D se stabilise très rapidement pour rejoindre un régime de décroissance lent et linéaire pour $D \leq 70$ Å, inférieure à $3L_0$. Durant ce régime linéaire de D , l'épaisseur diminue d'environ 10 Å et l'épaisseur de l'interface correspond alors à : $D \simeq 2L_0 + 10$ Å. La différence entre $D(F_Z \simeq 2.5$ mN) et $2L_0$, d'environ 10 Å, peut correspondre à ϕ_{EO} , le diamètre d'une molécule d'EO. Cette faible différence peut également être due à des effets de rugosité ou simplement à une incertitude de mesure de D . L'interface de l'EO sur les surfaces carbonées à des chargements élevés peut donc se composer de deux monocouches, une adsorbée sur chaque surface, avec quelques molécules d'EO ou de GrIII+ piégées entre les deux monocouches.

La force de friction suit la loi de Amontons-Coulomb sans contribution adhésive pour des forces normales supérieures à 250 µN. L'adhésion pour ce cas est indétectable. Les profils de $K_X(D)$ et $K_Z(D)$ sont réversibles entre l'approche et le retrait. L'interpénétration entre les deux couches limites est donc très peu probable.

Sur la base de ces observations, l'organisation moléculaire possible des molécules d'EO dans un contact entre surfaces carbonées est schématisée sur les figures 4.6(c) et 4.6(d)).

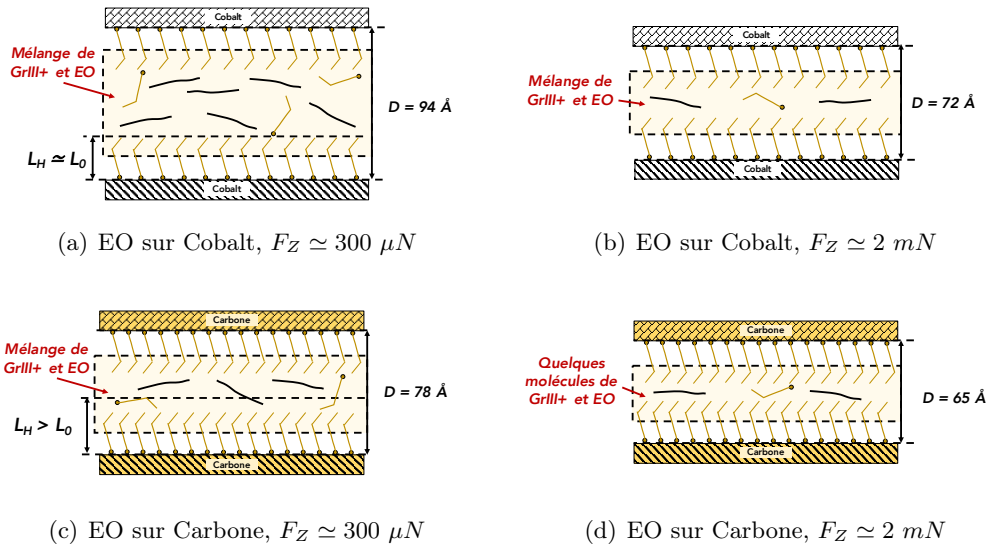


FIGURE 4.6 – Schématisations des organisation des molécules d'EO et de solvant (à l'échelle) pendant l'essai d'atterrissage aux faibles charges (régime non-linéaire de D en fonction de F_Z) regroupés à gauche, et aux hautes charges (quand $D \propto F_Z$) regroupés à droite, pour l'EO sur les surfaces Cobalt, (a) et (b), ainsi que pour l'EO sur les surfaces Carbone, (c) et (d). Les molécules de l'huile de base GrIII+, piégées entre les couches limites, sont également représentées.

Il est à noter que les épaisseurs caractéristiques déduites de cet essai sont proches de celles présentées dans le Chapitre 3. Ceci suggère que ces interfaces sont moins hétérogènes que celles formées sur les surfaces métalliques. De plus, cette faible différence d'organisation se manifeste sur la mesure de la force de friction : elle suit la loi de Amontons-Coulomb sur les surfaces carbonées alors qu'elle augmente non linéairement avec la force normale sur les surfaces métalliques.

4.3.3 Couche de TA

L'essai d'atterrissage a été uniquement réalisé sur les surfaces carbonées pour le cas de cet additif.

4.3.3.1 Réponse tribologique

Le profil de l'épaisseur de l'interface en fonction de la force normale pour les couches limites de la TA formées sur les surfaces Carbone est tracé dans la figure 4.7.

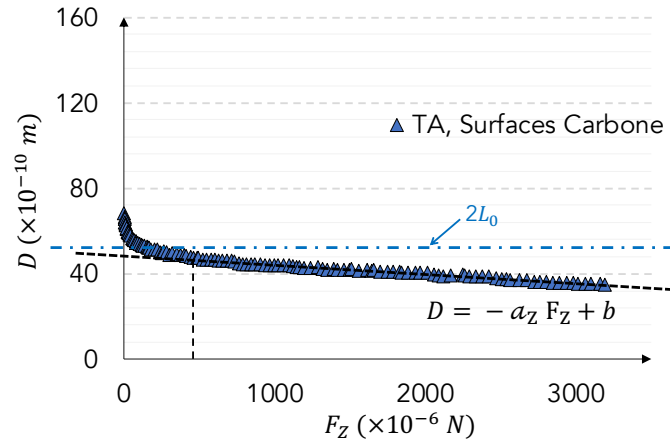


FIGURE 4.7 – Évolution de l'épaisseur de l'interface en fonction de la force normale lors de l'essai d'atterrissage pour les couches limites de la TA sur les surfaces Carbone. Pour des charges normales $F_Z \geq 450 \mu\text{N}$, i. e. $P_Z \geq 23 \text{ MPa}$, correspondant à des épaisseurs $\leq 47 \text{ \AA}$, D varie linéairement avec F_Z suivant l'équation : $D = -a_Z F_Z + b$, avec $a_Z^{-1} \simeq 2.3 \times 10^6 \text{ N/m}$.

L'épaisseur de l'interface de TA sur les surfaces Carbone diminue non-linéairement avec F_Z à faibles charges normales. Ensuite, quand $F_Z \geq 450 \mu\text{N}$, i. e. $P_Z \geq 23 \text{ MPa}$, D décroît lentement et linéairement avec F_Z . Ce régime correspond à une raideur élastique normale d'environ $a_Z^{-1} \simeq 2.3 \times 10^6 \text{ N/m}$. Les valeurs de D sont inférieures à $2L_0$, ce qui suggère une possibilité d'interpénétration entre les monocouches auto-assemblées de TA lors du glissement.

La figure 4.8 montre l'effet de la force normale appliquée sur la force de friction lors de l'essai d'atterrissage.

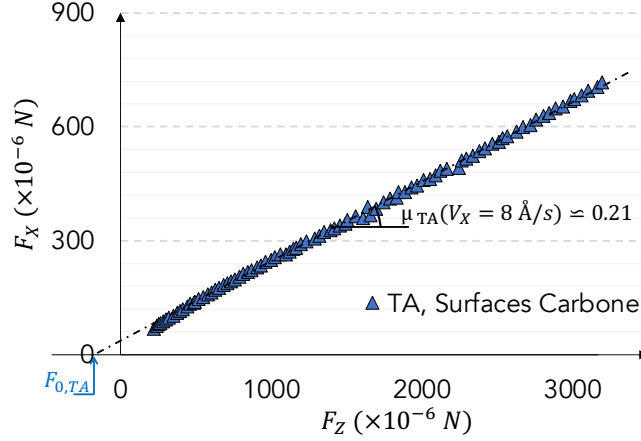


FIGURE 4.8 – Profil de la force tangentielle en fonction de la force normale lors de l'essai d'atterrissage pour les couches limites de TA sur les surfaces Carbone. Pour des forces normales $F_Z \geq 250 \mu N$, i. e. $P_Z \geq 20 MPa$, la force de friction suit la loi de Amontons-Coulomb, avec $\mu_{TA} \simeq 0.21$ et une faible contribution adhésive, $F_{0,TA} \simeq 156 \mu N$.

F_X augmente de manière affine avec F_Z pour les couches adsorbées de TA formées sur les surfaces Carbone lorsque F_Z dépasse $250 \mu N$ (i. e. $P_Z \geq 20 MPa$ et $D \leq 51 \text{ \AA}$). Ainsi, la force de friction peut s'écrire sous la forme :

$$F_X = \mu_{TA} \times (F_Z + F_{0,TA})$$

avec un coefficient de frottement qui vaut $\mu_{TA} \simeq 0.21$ et une faible contribution adhésive, égale à $F_{0,TA} \simeq 156 \mu N$.

L'effet de la force normale sur la raideur tangentielle et sur le module d'élasticité en cisaillement lors de l'essai d'atterrissage pour les couches limites de TA en présence des surfaces carbonées est présenté sur le tableau 4.1.

Ce tableau montre que la raideur tangentielle, K_X , augmente avec la charge normale. Le module élastique en cisaillement, G_1 , calculé en utilisant l'équation (3.8) en considérant des interfaces homogènes sur toute l'épaisseur D , diminue avec F_Z . Ce module se stabilise sur des valeurs moyennes d'environ $32 MPa$ pour des charges normales supérieures à $1 mN$, i. e. $P_Z \geq 30 MPa$.

La distance seuil de glissement, schématisée sur la figure 4.1 et notée X^* , représente la distance glissée à partir de laquelle le frottement atteint le régime stationnaire. Cette distance est liée au niveau de frottement et à la rigidité tangentielle,

TABLE 4.1 – Valeurs de K_X , G_1 et X^* pour les interfaces de la TA sur les surfaces Carbone à différentes valeurs de F_Z lors des essais d’atterrissage. Ces valeurs correspondent à la moyenne mobile des points à $F_Z \pm 100 \mu N$ pour chaque valeur de F_Z respective.

Propriétés :	TA sur les surfaces Carbone		
F_Z en $[mN]$	0.3 ± 0.1	0.75 ± 0.1	2.0 ± 0.1
K_X en $[\times 10^5 N/m]$	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.3	1.6 ± 0.4
G_1 en $[MPa]$	84 ± 20	40 ± 10	31 ± 10
X^* en $[\times 10^{-10} m]$	9 ± 3	19 ± 6	28 ± 12

respectivement $F_{X,\ell}$ et K_X , par l’équation (4.1) :

$$X^* = \frac{F_{X,\ell}}{K_X} \quad (4.1)$$

Les distances X^* calculées à différents niveaux de F_Z pour l’interface de TA sur les surfaces carbonées lors de l’essai d’atterrissage sont également reportées sur le tableau 4.1. Cette distance augmente légèrement avec F_Z et elle atteint une valeur moyenne d’environ 30 Å pour $P_Z \geq 30 MPa$.

4.3.3.2 L’organisation moléculaire probable des couches auto-assemblées de TA sur les surfaces carbonées

La TA sur les surfaces Carbone se distingue des couches adsorbées avec d’autres molécules par une faible épaisseur de première répulsion, inférieure à celle présentée dans le chapitre précédent, soit pour cet essai d’atterrissage : $D_{onset} \simeq 68 \text{ Å}$ comparée à $2L \simeq 80 \text{ Å}$. L’épaisseur de l’interface continue de diminuer quand F_Z augmente et atteint un régime linéaire aux environs de $D \simeq 47 \text{ Å}$, qui correspond à une épaisseur inférieure à $2L_0$ (deux fois la longueur d’une molécule de TA). L’augmentation de F_Z continue et D diminue de $\Delta D \simeq 11 \text{ Å}$. Simultanément, F_X suit la loi de Amontons-Coulomb (pour $F_Z > 250 \mu N$) avec une faible contribution adhésive, soit $F_{0,TA} \simeq 156 \mu N$. Les épaisseurs caractéristiques pour cette interface restent très proches de celles mesurées pendant l’approche normale seule, à l’exception de l’épaisseur de première répulsion. Compte-tenu de ces éléments et de l’adhésion détectée lors du retrait sur le profil de $F_Z(D)$, l’interpénétration devient très probable. L’existence d’interpénétration est également cohérente si on considère la forme de la molécule, avec une chaîne alkyle pour une ancre d’environ 10 Å. L’organisation moléculaire la plus probable des molécules de TA sur les surfaces de Carbone est présentée schématiquement sur les figures 4.9(a) et 4.9(b).

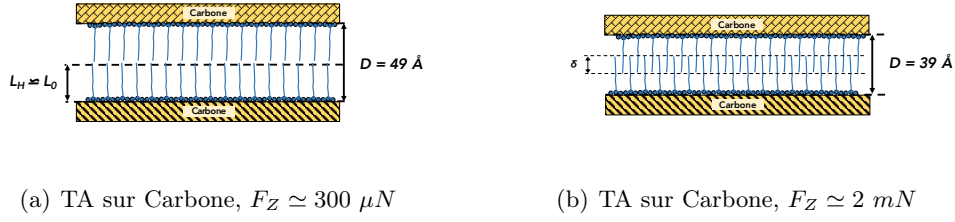


FIGURE 4.9 – Schématisation (à l'échelle) de l'organisation moléculaire des couches limites de TA adsorbées sur les surfaces Carbone pendant l'essai d'atterrissage aux faibles charges, en régime non-linéaire de D en fonction de F_Z (a), et à plus grandes charges, quand $D \propto F_Z$ (b).

4.3.4 Modélisation à l'échelle moléculaire de l'effet de la force normale sur la réponse en frottement des couches auto-assemblées des modificateurs de frottement

Dans cette sous-section, l'effet de la charge normale sur la force de friction est discuté par le biais d'un modèle publié au cours de cette thèse [101] en utilisant les mesures des essais d'atterrissage.

D'après Tabor, D. [102], la force de friction peut s'écrire sous la forme :

$$F_X = \sigma_i \times A_r \quad (4.2)$$

où σ_i est la contrainte de cisaillement interfacial. A_r est l'aire réelle de contact. La modélisation du comportement de F_X en fonction de F_Z nécessite donc la compréhension des relations entre A_r et σ_i d'une part et entre A_r et F_Z d'autre part.

Dans cette perspective, un modèle a été proposé dans [101] qui permet de tenir compte de la rugosité des surfaces et, de son influence sur les lois de frottement, pour différentes organisations moléculaires, en fonction de la charge normale appliquée. Les résultats des essais d'atterrissage présentés dans ce chapitre sont ainsi interprétés via ce modèle développé pour des couches limites modèles.

Dans tout ce qui suit, les charges normales considérées sont élevées, correspondant au régime où $D \propto F_Z$. Les surfaces sont considérées rugueuses, à l'échelle de l'additif, comme indiqué au Chapitre 2. Les modificateurs de frottement y sont adsorbés avec des taux de couverture estimés. L'aire occupée par molécule est notée a_{eff} .

La forme des surfaces engendre la formation des micro-contacts, appelés jonctions, impliquant une aire de contact réelle inférieure à l'aire apparente, $A_r < A_{app}$. Au sein de ces jonctions, présentées schématiquement sur la figure 4.10, les deux monocouches formées sur les deux surfaces peuvent s'interpénétrer sur une épaisseur notée δ par des “liens” moléculaires. La contrainte de cisaillement interfacial σ_i correspond à la contrainte liée à une jonction, ou simplement la moyenne des contraintes de cisaillement nécessaires à faire glisser chaque jonction.

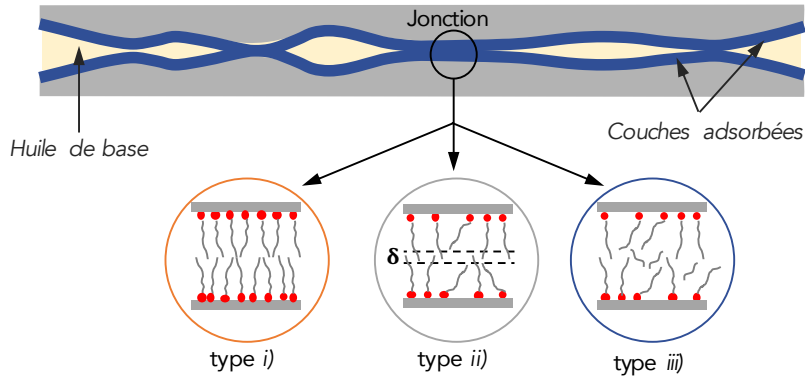


FIGURE 4.10 – Schématisation des trois types de jonction définies dans [101].

Lors du confinement complet de l'interface, un mur élastique est atteint. Ceci implique des très faibles variations de D pour des grandes variations de F_Z . Ces faibles variations de l'épaisseur d'interface proviennent donc soit des interpénétrations entre les deux couches auto-assemblées soit de la déformation des sommets des aspérités des surfaces. Pour des contacts purement élastiques, l'aire de contact est décrite dans les travaux de Greenwood et Williamson [103]. Les deux contributions, δ et la déformation des aspérités, sont liées au taux de couverture des surfaces, i.e. nombre de molécule par unité de surface, $1/a_{eff}$, et à la flexibilité des chaînes radicales des additifs adsorbés.

La contrainte de cisaillement à ces échelles spatiales dépend également des interactions dues aux interpénétrations entre les couches auto-assemblées au sein des jonctions.

L'interpénétration des couches d'épaisseur initiale L_0 , en considérant la formation d'une monocouche plus ou moins complète, est similaire au processus d'interpénétration entre polymères en brosse de chaînes latérales de taille L_0 . Ce processus est détaillé par Joanny et Johner [104, 105]. La fraction des molécules maintenant un pontage entre les deux couches limites est notée A .

Le confinement et le cisaillement simultanés des monocouches adsorbées se fait donc en formant des jonctions, avec potentiellement une interpénétration δ et trois types de jonction peuvent ainsi se former (cf. schéma de la figure 4.10) :

- i) Le premier type correspond au cas où pendant le glissement, toutes les extrémités de chaînes au sein de la jonction réalisent un pontage, $\Lambda \simeq 1$. L'interpénétration est négligeable ($\delta \rightarrow 0$). Le modèle du "Cobblestone" [102] est appliqué, ce qui résulte en une contrainte de cisaillement de jonction $\sigma_{i, 1}$ indépendante de la charge normale. Cette contribution concerne une aire $A_{r, 1}$.
- ii) Le deuxième type de jonction se caractérise par une fraction Λ strictement inférieure à 1 et l'interpénétration est non nulle ($\delta \neq 0$). Selon le modèle de lubrification de Joanny [104, 105], les molécules à l'intérieur de ces jonctions s'étirent dans la direction du glissement et se séparent suite au cisaillement jusqu'à ce que Λ atteigne un seuil critique, noté Λ_C . La force de frottement prend alors sa valeur maximale. Dans ce cas de figure, le même modèle prédit :

$$\begin{cases} \Lambda_C \propto \Omega^{1/3} \times a_{eff} \times P_Z^{1/2} \\ \delta \propto a_{eff} \times P_Z^{1/2} \\ \sigma_{i, 2} \propto \Omega^{5/6} \times a_{eff} \times P_Z^{1/2} \end{cases}$$

avec P_Z et $\sigma_{i, 2}$ sont respectivement la pression de contact et la contrainte de cisaillement appliquées à une jonction sur une aire $A_{r, 2}$. Le coefficient Ω est un paramètre adimensionnel qui représente la contribution de l'énergie adhésive entre les bouts de chaîne des molécules des couches limites.

- iii) La dernière possibilité proposée est liée au cas où les molécules de l'huile de base et/ou de l'additif restent piégées à l'interface entre les deux monocouches, induisant une désorganisation. Ce troisième type de jonction a une contrainte interfaciale $\sigma_{i, 3}$ sur une aire notée $A_{r, 3}$.

En négligeant la contribution visqueuse du film liquide, hors des jonctions, les trois types de jonction sont liés par :

$$\begin{cases} A_{r, 1} + A_{r, 2} + A_{r, 3} = A_{app} \\ A_{r, 1} + A_{r, 2} = A_r \\ F_X = \sigma_{i, 1} \times A_{r, 1} + \sigma_{i, 2} \times A_{r, 2} + \sigma_{i, 3} \times A_{r, 3} \end{cases}$$

Dans ce cadre, les résultats précédents vont être discutés, mettant en évidence les effets de l'architecture moléculaire et les effets de la rugosité.

L'interface formée par la TA sur les surfaces de Carbone est présentée sur la figure 4.9(b) dans le cas où $D \propto F_Z$. La faible diminution de D et sa valeur inférieure à $2L_0$ (cf. figure 4.7), semblent indiquer une interpénétration lors du glissement et donc des jonctions de type *ii*. En suivant cette hypothèse, $\sigma_{i, 2}$ est

proportionnelle à $P_Z^{1/2}$. L'évolution de la friction F_X avec la force normale est liée donc principalement au modèle choisi pour estimer l'aire réelle de contact en fonction de F_Z . Pour un contact hertzien, $A_{r, 2} \propto F_Z^{2/3}$ et par conséquent $F_X \propto F_Z^{5/6}$ et $\delta \propto F_Z^{1/6}$. En suivant le modèle de Greenwood-Williamson, $A_{r, 2} \propto F_Z$ et donc $F_X \propto F_Z$ avec δ qui est invariant avec F_Z . Le modèle de Archard [106] prédit $A_{r, 2} \propto F_Z^{8/9}$ en considérant le cas d'une rugosité formée par des petites sphères de même rayon couvrant la sphère. Ceci donne : $F_X \propto F_Z^{17/18}$ et $\delta \propto F_Z^{1/18}$. Ce dernier cas de figure permet d'expliquer à la fois la faible variation de D (ou de δ) avec F_Z , ainsi que la relation quasi-linéaire entre F_X et F_Z , en prenant en compte l'effet d'une faible rugosité. Ceci met en relief également l'influence de la rugosité, pourtant faible, sur les lois de frottement à l'échelle moléculaire.

Dans le cas des couches d'EO sur carbone, l'épaisseur est grande devant $2L_0$, ce qui incite à penser que des molécules de solvant restent piégées dans l'interface. Ceci résulte alors en une contribution majoritaire des jonctions de type *iii* sur la réponse en frottement.

Le comportement de l'EO sur les surfaces Cobalt est très similaire au cas de l'acide oléique détaillé dans [101]. La loi de frottement de l'acide oléique ainsi que l'évolution de l'épaisseur de l'interface ont été interprétées par une domination des jonctions de type *iii* avec des interfaces désorganisées. Cette interprétation semble valable ici compte-tenu de l'architecture moléculaire similaire entre l'EO et l'acide oléique, et la faible tenue de ces couches limites au cisaillement.

4.4 Effet de la vitesse de glissement sur la réponse tribologique pour les couches auto-assemblées de TA

L'effet de la vitesse de glissement sur la réponse tribologique des couches auto-assemblées de TA, le modificateur de frottement tri-ancre à fonction [amine], sur les surfaces métalliques et carbonées, en régimes stationnaire et transitoire, est présenté et analysé dans cette section. Ces couches ont été confinées, conformément à la procédure décrite au préalable, avant d'être soumises aux essais de cisaillement.

4.4.1 Frottement en régime stationnaire des couches de TA

Les niveaux de frottement stationnaire, $F_{X,\ell}$, des couches de TA sur les surfaces métalliques et carbonées, mesurés après la stabilisation de ces couches, sont présentés sur la figure 4.11 en fonction de la vitesse de glissement.

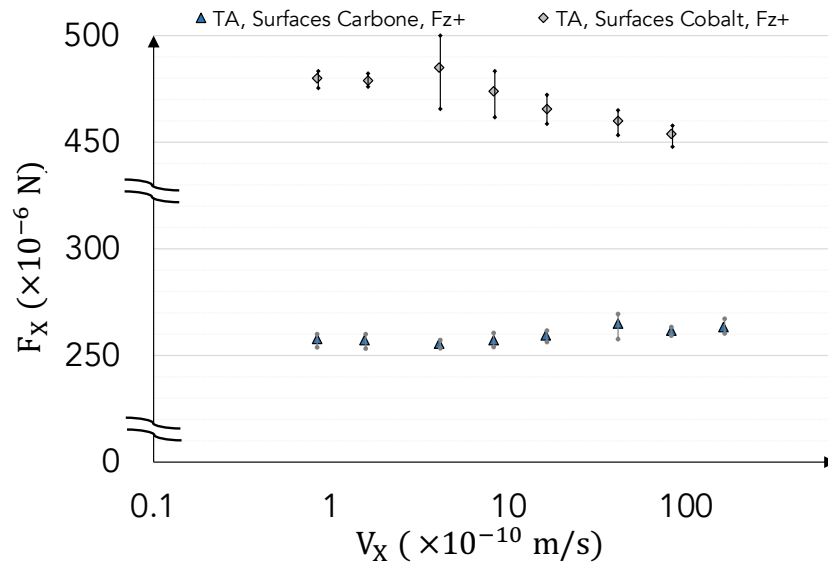


FIGURE 4.11 – Évolution de la force de friction avec la vitesse de glissement en échelle lin-log pour les couches limites de TA sur les surfaces métalliques et carbonées, à des hautes charges normales, F_Z+ , d'environ 1 mN sur les deux surfaces. Des coupures au niveau de l'axe des ordonnées ont été effectuées sur cette figure par souci de clarté.

Une très faible augmentation de la force de friction avec la vitesse de glissement est observée sur les surfaces Carbone tandis qu'une diminution nette de la force de friction est observée à partir d'environ $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ sur les surfaces Cobalt. Avec ces dernières, le niveau de frottement est en moyenne deux fois plus élevé qu'avec les surfaces carbonées.

Le coefficient de frottement mesuré sur les surfaces Carbone à charge normale constante à $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ vaut $F_X/F_Z \simeq 0.24$ à plusieurs niveaux de charge normale. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le coefficient de frottement mesuré lors de l'essai d'atterrissage de ces couches, $\mu_{TA} \simeq 0.21$.

L'épaisseur de l'interface augmente légèrement sur les surfaces Cobalt et elle reste quasiment constante sur les surfaces Carbone (cf. figure 4.12). Sur les deux surfaces, D est légèrement supérieure à $2L_0$, et donc supérieure au niveau de l'épaisseur lors de l'essai d'atterrissage sur les surfaces Carbone (cf. figure 4.7). Malgré l'incertitude de mesure sur l'épaisseur, ceci suggère un piégeage des molécules de l'huile de base entre les couches auto-assemblées de TA sur les surfaces métalliques. Cette dernière observation peut expliquer le niveau de frottement globalement plus important sur les surfaces Cobalt.

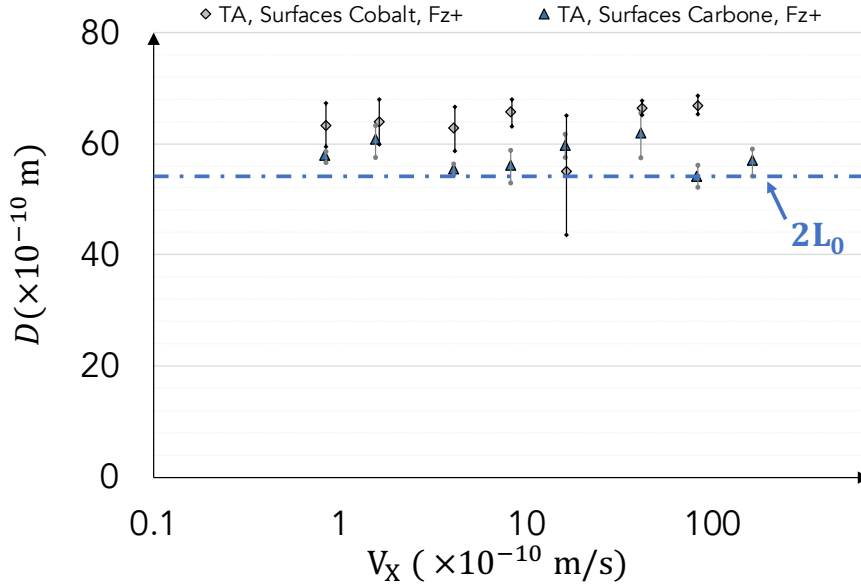


FIGURE 4.12 – Épaisseur de l'interface en fonction de la vitesse de glissement en échelle lin-log pour les couches limites de TA sur les surfaces métalliques et carbonées, pour F_Z+ , d'environ 1 mN.

Les composantes dynamiques tangentielles de l'impédance mécanique des couches de TA sur les deux types de surfaces sont présentées sur la figure 4.13 en fonction de la vitesse de glissement.

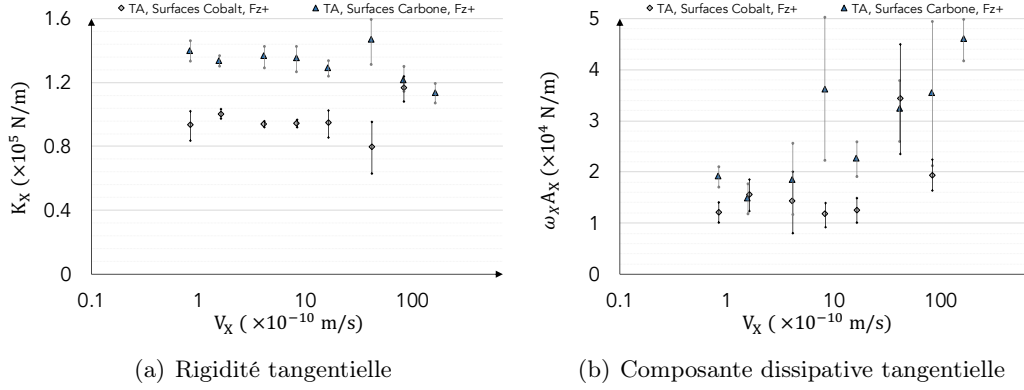


FIGURE 4.13 – Évolution de la rigidité tangentielle (a), K_X , et de la composante dissipative tangentielle (b), $\omega_X A_X$, en fonction de la vitesse de glissement pour les couches limites de TA sur les surfaces Cobalt et Carbone. Ces essais ont été effectués à charges normales F_Z+ , d'environ $F_Z \simeq 1$ mN.

Les raideurs tangentielles des interfaces sont constantes jusqu'à des grandes vitesses de glissement, $V_X \simeq 40$ Å/s, puis elles diminuent légèrement sur les surfaces Carbone. La raideur est plus élevée sur les surfaces Carbone.

La composante dissipative reste également stable jusqu'aux grandes vitesses de glissement, $V_X \simeq 40$ Å/s, puis augmente considérablement, sur les surfaces de Cobalt et de Carbone, avec un niveau quasi-équivalent entre les deux surfaces.

On retrouve cette observation sur l'évolution du module élastique en cisaillement, présenté sur la figure 4.14(a) en fonction de la vitesse de glissement et ce, pour les deux surfaces, avec un niveau supérieur sur les surfaces Carbone. À des vitesses de glissement plus importantes, i. e. $V_X \geq 40 \text{ Å/s}$, ce module passe d'environ 44 MPa à 30 MPa sur les surfaces Carbone et d'environ 27 MPa à 40 MPa sur les surfaces Cobalt. Malgré la différence en termes d'épaisseur d'interface, les valeurs de ce module restent cohérentes avec celles calculées lors de l'essai d'atterrissage pour les couches formées sur les surfaces carbonées, ainsi qu'avec les valeurs de raideur tangentielle.

La distance seuil de glissement, X^* , calculée en utilisant l'équation (4.1), est constante sur les surfaces Cobalt à faibles vitesses et elle vaut environ 50 Å , puis elle chute à des vitesses de glissement plus importantes (cf. figure 4.14(b)). Sur les surfaces Carbone, cette distance augmente très faiblement avec la vitesse de glissement, avec des valeurs de l'ordre de 20 Å , clairement inférieures à celles calculées sur les surfaces Cobalt.

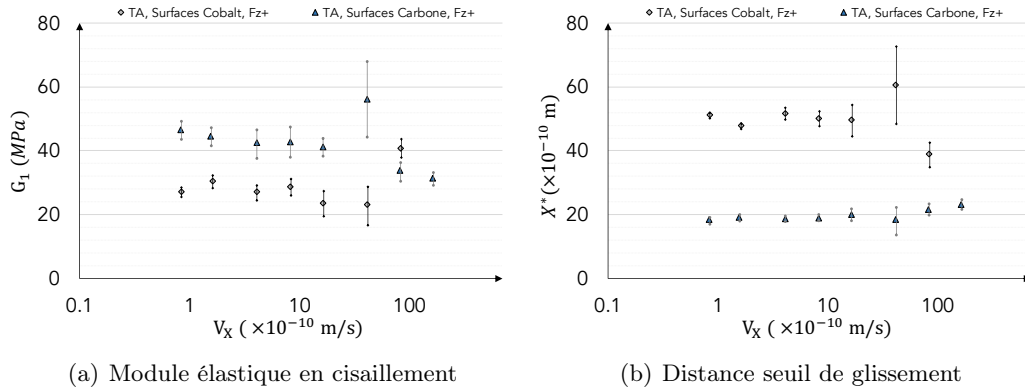


FIGURE 4.14 – *Effet de la vitesse de glissement sur le module élastique en cisaillement (a), G_1 , et sur la distance seuil de glissement (b), X^* , pour les couches limites de TA, lors des essais de glissement à charge normale constante, F_{Z+} , $\simeq 1 \text{ mN}$, sur les surfaces Cobalt et Carbone.*

Les couches auto-assemblées de TA sur les surfaces Cobalt et Carbone ont un comportement élastique jusqu'à des vitesses de glissement d'environ $V_X \simeq 40 \text{ Å/s}$, où une contribution viscoélastique apparaît, comme le montre la figure 4.15 : aux faibles vitesses de glissement, le ratio $\omega_X A_X / K_X$ reste constant à environ 0.15 puis augmente aux vitesses de glissement élevées.

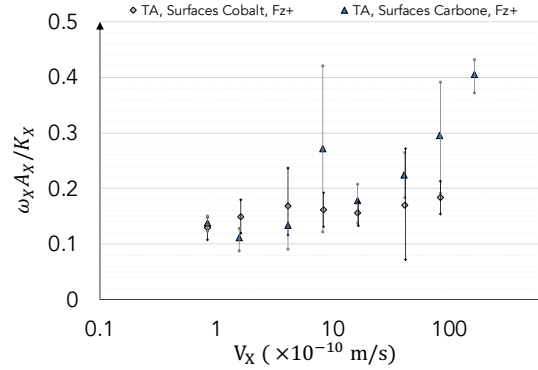


FIGURE 4.15 – Comportement viscoélastique aux différentes vitesses de glissement en échelle lin-log pour les couches limites de TA sur les surfaces métalliques et carbonées, pour $F_{Z+} \simeq 1 \text{ mN}$ sur les deux surfaces.

4.4.2 Frottement en régime transitoire des couches de TA

Cette partie est consacrée à la description et l'analyse de la réponse transitoire en frottement des couches limites de TA sur les surfaces métalliques et carbonées, lors de sollicitations dynamiques, sous l'action d'une succession d'arrêt/redémarrage ou de variations de vitesse de glissement. Ces sollicitations donnent lieu à des signatures particulières des interfaces qui traduisent l'effet de l'organisation moléculaire des modificateurs de frottement organiques.

4.4.2.1 Changement de vitesse : réponse instantanée

Il est possible d'analyser la réponse tribologique instantanée à la variation de vitesse de glissement lors d'un essai de changement de vitesse. Ces essais sont réalisés à force normale constante : environ $500 \text{ } \mu\text{N}$ (équivalent $\simeq 24 \text{ MPa}$) et 1.1 mN (équivalent à $\simeq 30 \text{ MPa}$). Après avoir atteint le régime stationnaire à $V_X \simeq 1 \text{ Å/s}$, on réalise une série d'augmentation de vitesse par palier, une fois la force de friction stabilisée à $F_{X,\ell}$, jusqu'à des vitesses de glissement d'environ $\simeq 160 \text{ Å/s}$. Ensuite, la vitesse de glissement est diminuée par palier de la même manière jusqu'à la vitesse initiale. Par la suite, le sens de glissement est inversé et les mêmes séquences de changement de vitesse sont reprises. La distance totale parcourue reste inférieure au diamètre de contact. La figure 4.16 montre l'évolution typique de la force de friction lors de ces essais de changement de vitesse.

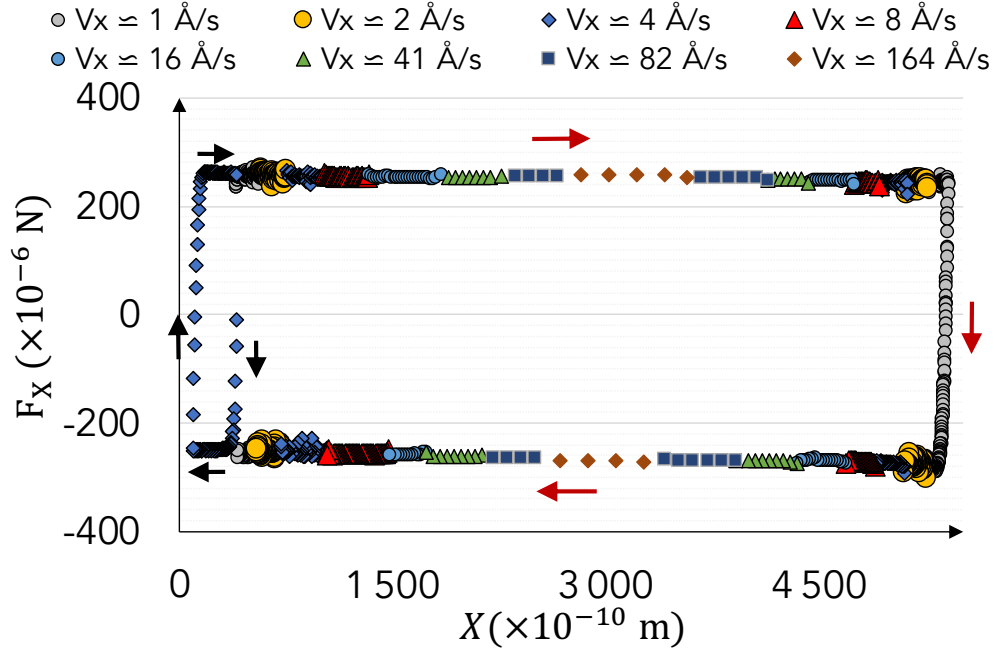


FIGURE 4.16 – Réponse en frottement des couches limites de TA sur surfaces carbonées pour $F_Z \simeq 1.1$ mN. Après une première boucle de frottement ($V_X \simeq 4$ Å/s, losanges bleus), un essai de changement de vitesse est effectué. Les flèches, noires et rouges indiquent les sens de glissement.

Des pics de frottement apparaissent lors des changements de vitesse sur les deux types de surface : la force de friction augmente d'abord instantanément lors de l'augmentation de la vitesse de glissement et se stabilise sur un niveau stationnaire. Inversement, lorsque la vitesse de glissement est diminuée, la force de friction diminue instantanément jusqu'à atteindre un pic avant d'augmenter pour rejoindre un niveau stationnaire. Quelques-unes de ces séquences de glissement pour les couches de TA sur les surfaces métalliques et carbonées sont présentées sur la figure 4.17, où les pics de frottement sont notés F_{pic} .

Ces observations sont similaires à ce qui a été rapporté dans la littérature [52, 107, 108].

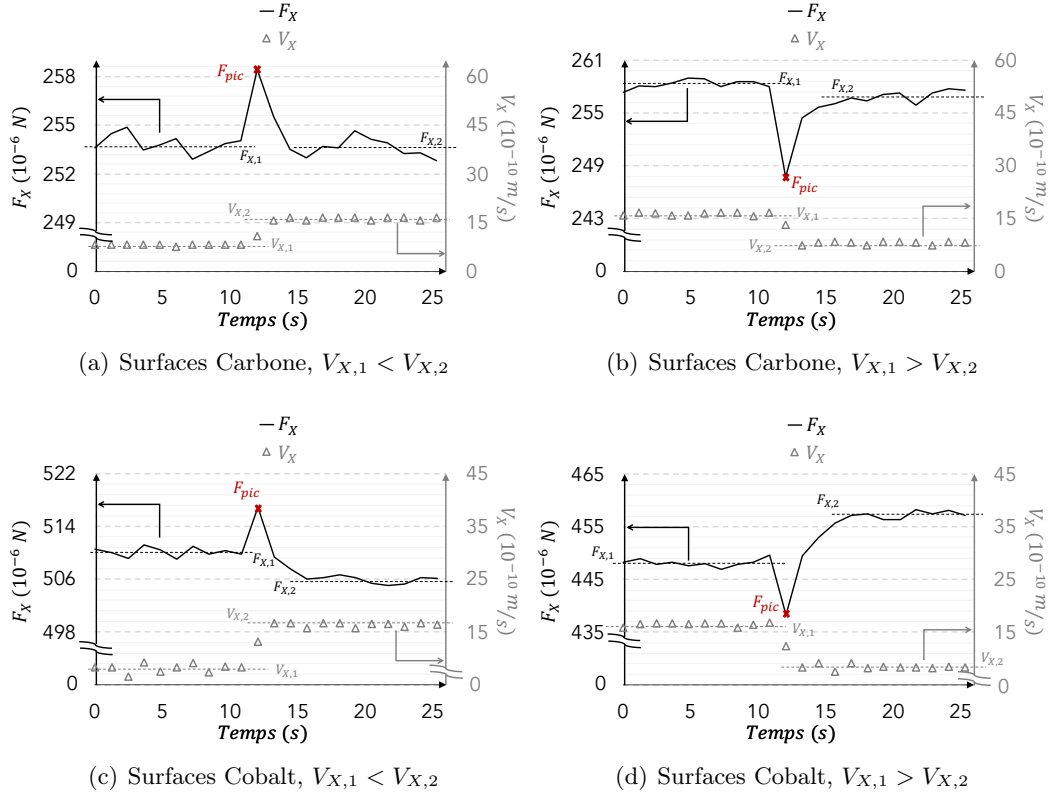


FIGURE 4.17 – Apparition de pics statiques, F_{pic} , lors des essais de changement de vitesse des couches auto-assemblées de TA sur les surfaces carbonées, (a) et (b), et sur les surfaces métalliques, (c) et (d), pour des augmentations (à gauche) et diminutions (à droite) de vitesse de glissement. Ces séquences sont issues des essais de changement de vitesse réalisés à charge normale constante d'environ 1 mN.

Ces pics de frottement n'apparaissent pas pour des séquences où la vitesse de glissement est supérieure à 40 $\text{\AA}/s$. La contribution viscoélastique relativement importante à ces vitesses peut expliquer ce comportement. Il est fortement probable que les pics de frottement ne sont pas détectables à hautes vitesses en raison de la faible fréquence d'acquisition (1 Hz).

La relaxation de la force de friction vers la valeur stationnaire est d'autant plus longue que la vitesse est grande. Par conséquent, ce phénomène transitoire n'est probablement pas gouverné par un temps mais par une distance d'accommodation, notée D_0 sur la figure 4.18. Elle correspond à la distance parcourue entre le pic et le niveau de frottement stationnaire du prochain palier.

Cette distance vaut environ 25 ± 16 Å sur les surfaces métalliques et 23 ± 12 Å sur les surfaces carbonées. L'effet de la chimie de surface sur cette distance est donc faible, contrairement à ce qui a été constaté pour d'autres distances caractéristiques, comme les distances seuil de glissement, X^* , avec des valeurs largement plus importantes sur les surfaces Cobalt.

Aucun effet particulier de la charge ni du niveau de la vitesse de glissement n'a été constaté sur cette distance pour les deux types de surfaces.

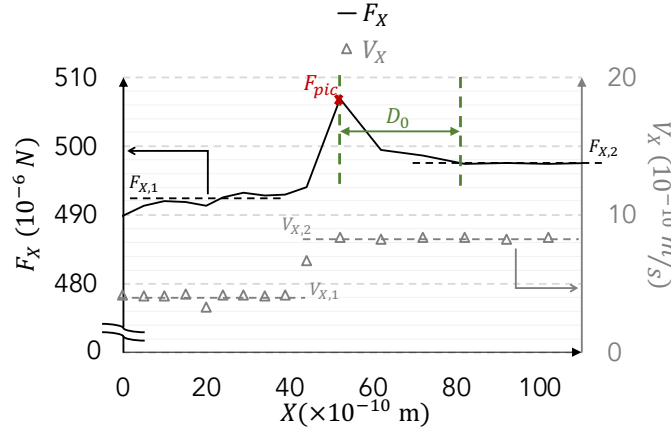


FIGURE 4.18 – Évolution de la force de friction et de la vitesse de glissement en fonction de la distance glissée, X , lors d'une augmentation de la vitesse de glissement pour le cas de TA sur les surfaces métalliques. La distance d'accommodation est notée D_0 .

4.4.2.2 Réponse aux essais d'arrêt/redémarrage

Une série d'arrêt/redémarrage a été réalisée à force normale constante sur les couches auto-assemblées de TA sur les surfaces Carbone et Cobalt. Le comportement des interfaces sous ces sollicitations est analysé dans cette sous-section. Suite à l'arrêt forcé de glissement, la force de friction relaxe et passe de sa valeur stationnaire, $F_{X,\ell}$, à une valeur asymptotique plus faible et non nulle, notée $F_b \neq 0$. Suite à la reprise du glissement, la force de friction augmente transitoirement avant de rejoindre sa valeur stationnaire. La figure 4.19 présente l'évolution de la force de friction pendant ces deux phases, d'arrêt et de redémarrage.

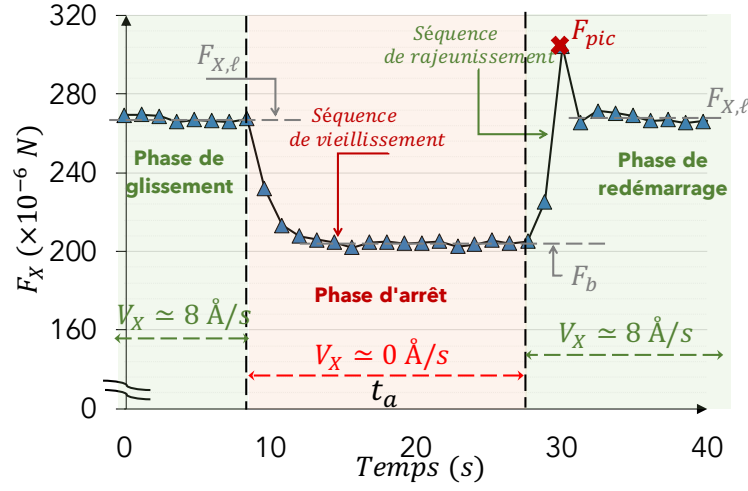
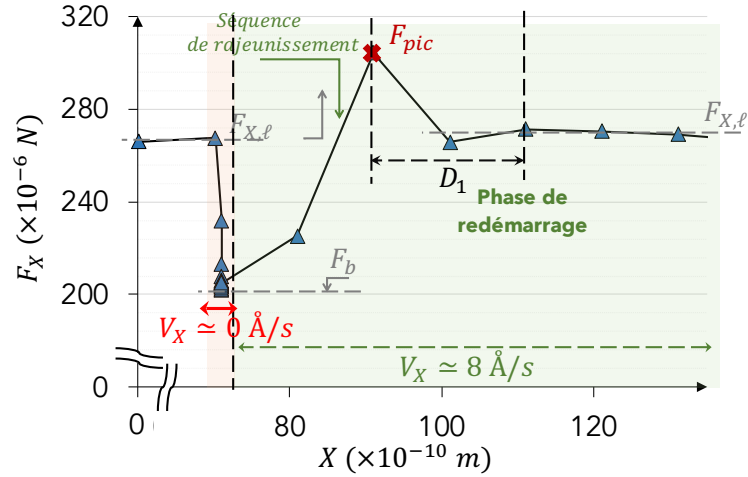
(a) Arrêt/redémarrage, $F_X(t)$ (b) Phase de redémarrage, $F_X(X)$

FIGURE 4.19 – Évolution de la force de friction pendant les phases d'arrêt et redémarrage, pour les couches limites de TA sur les surfaces carbonées et pour un temps d'arrêt d'environ $t_a \simeq 20$ s. Les conditions de chargements sont : $F_Z \simeq 1.1$ mN et $V_X \simeq 8$ Å/s. Différents paramètres sont utilisés pour caractériser ces deux phases : le niveau de frottement stationnaire, $F_{X,\ell}$, le niveau de palier de la force de friction pendant l'arrêt, F_b , le pic de frottement statique, F_{pic} , le temps d'arrêt, t_a , et la distance d'accommodation, D_1 . Les courbes de frottement sont présentées en fonction de temps (a) et en fonction de la distance glissée (b).

4.4.2.2.1 Phase d'arrêt : relaxation de l'interface

La figure 4.19(a) montre que lors de la phase d'arrêt de glissement, la force de friction chute en atteignant un palier, $F_b \neq 0$. Cette évolution de la force de friction a été observée sur les deux surfaces, Cobalt et Carbone, à deux niveaux de force normales, environ $500 \mu N$ et $1 mN$, et pour deux vitesses de glissement, 4 Å/s et 8 Å/s .

Un comportement similaire a été constaté dans la littérature par Yamada, S. et al. [109] pour des couches auto-assemblées d'acide palmitique sur des surfaces en mica et Crespo, A. [52] pour des couches auto-assemblées d'acides gras sur des surfaces métalliques. Ces auteurs ont interprété l'évolution de la force de friction lors de l'arrêt par une relaxation à l'échelle moléculaire : un vieillissement structural se produit au niveau du plan de glissement, où se manifestent les mécanismes de dissipation. Les extrémités des chaînes moléculaires au sein de cette zone retrouvent leur état d'équilibre ce qui conduit à une transition liquide-solide d'après Yamada, S. [110] et cette transition nécessite des temps d'arrêt suffisamment importants. L'hypothèse de vieillissement structural est confortée par le comportement de l'interface à la reprise du glissement, qui est présenté dans la partie suivante. Dans la suite, le comportement de l'interface à l'arrêt est supposé dû aux mécanismes du vieillissement structural à l'échelle moléculaire dans la zone d'interpénétration.

La chute de la force de friction lors des arrêts peut être modélisée par une fonction exponentielle décroissante, avec un temps caractéristique, noté τ_a , défini comme suit :

$$\frac{F_X(t)}{F_{X,\ell}} = k_1 e^{-t/\tau_a} + k_2 \quad (4.3)$$

k_1 et k_2 sont deux constantes telle que : $k_1 = 1 - \frac{F_b}{F_{X,\ell}}$ et $k_2 \simeq \frac{F_b}{F_{X,\ell}}$.

La constante temporelle τ_a , appelé également temps de relaxation, est donc un outil de quantification de la cinétique de relaxation de la force de friction lors du vieillissement de l'interface, ajustant l'équation 4.3 aux valeurs expérimentales. La figure 4.20 montre le profil des séquences de relaxation des couches auto-assemblées de TA sur les surfaces métalliques et carbonées ainsi obtenus.

Le temps de relaxation, τ_a , est déterminé pour les temps d'arrêt les plus longs sur les deux types de surface.

Ce temps caractéristique est indépendant des conditions de glissement, sur les deux surfaces. Il est plus élevé sur les surfaces Cobalt, avec $\tau_a \simeq 4 \pm 1 \text{ s}$ contre $\tau_a \simeq 2.6 \pm 0.5 \text{ s}$ sur les surfaces Carbone.

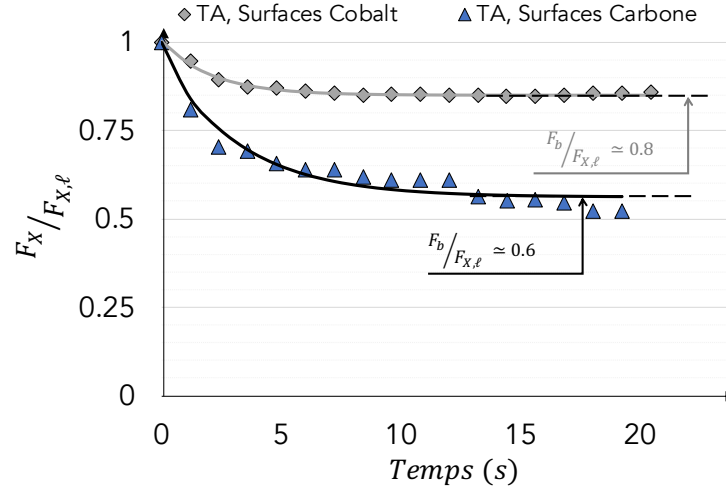


FIGURE 4.20 – Séquence de relaxation pour la TA sur chaque surface, Cobalt et Carbone, avec les ajustements théoriques.

Les valeurs du coefficient k_2 , issu des ajustements exponentielles et qui correspond au rapport $F_b/F_{X,\ell}$, semblent également plus faibles sur les surfaces Carbone, avec une valeur moyenne $k_2 \simeq 0.66 \pm 0.12$ contre $k_2 \simeq 0.82 \pm 0.06$ sur les surfaces Cobalt, sans aucune corrélation avec les conditions de glissement testées.

La figure 4.21 montre l'évolution associée de la rigidité tangentielle, K_X , et celle de l'épaisseur de l'interface, ΔZ , lors des séquences de relaxation. Les mesures de la variation d'épaisseur sont effectuées en utilisant les mesures électriques, i. e. variation de la mesure de la capacité sphère/plan discutée dans la sous-section 2.3.2.1 dans le Chapitre 2.

Aucune variation de K_X n'a été détectée lors des séquences d'arrêt, contrairement à l'épaisseur de l'interface : ΔZ a un profil similaire à celui de la relaxation de la force de friction, avec évidemment plus de bruit. Elle se stabilise sur des valeurs entre -50 pm et -90 pm , quelles que soient les conditions tribologiques.

L'évolution couplée de force et d'épaisseur picométrique soutient l'hypothèse du vieillissement structural évoquée précédemment. Celui-ci est causé par des changements des conformations des molécules au sein du film confiné lors de l'arrêt.

4.4.2.2.2 Phase de redémarrage : vieillissement et rajeunissement de l'interface

La phase de redémarrage coïncide avec une augmentation rapide de la force de friction jusqu'à une valeur maximale F_{pic} , qui correspond au pic de frottement statique (cf. figure 4.19(b)), avant une stabilisation à la valeur stationnaire de frottement, $F_{X,\ell}$: c'est la signature du passage d'un état statique à un état de

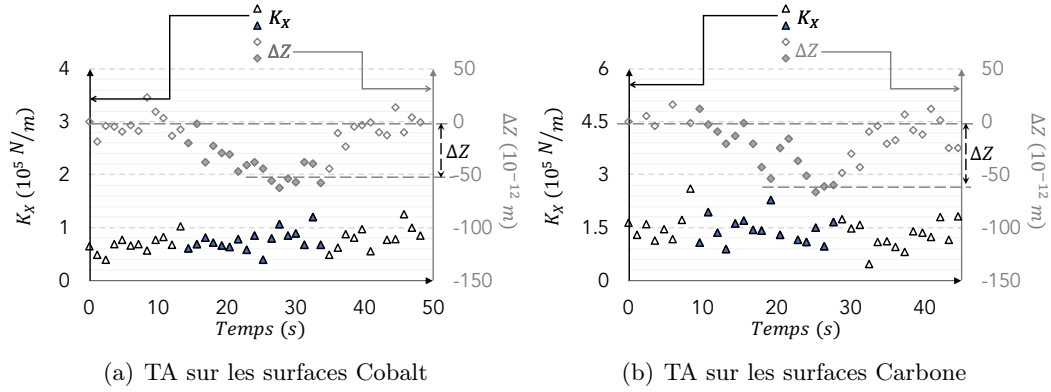


FIGURE 4.21 – Évolution de la rigidité tangentielle, K_X , et de l'épaisseur de l'interface, ΔZ , pendant l'arrêt, représenté par les symboles pleins. Les figures (a) et (b) témoignent de la baisse systématique du niveau de l'épaisseur de l'interface, d'environ 50 à 90 pm, sur les deux types de surface, pour des temps d'arrêt supérieurs à 15 s.

glissement. Ce pic de frottement permet également de confirmer le vieillissement structural lors de l'arrêt.

La quantité ΔF_X est présentée sur la figure 4.22 en fonction des temps d'arrêt t_a pour les couches limites de TA sur les deux types de surface.

ΔF_X varie suivant une loi logarithmique avec t_a , sur les surfaces métalliques et carbonées, de manière similaire à ce qui a été trouvé dans la littérature [52, 108, 109, 111, 112, 113]. De plus, un temps de nucléation, τ_n , comme défini par Yamada [110], peut être déterminé graphiquement sur les figures 4.22(a) et 4.22(b), à l'intersection de l'extrapolation de la loi logarithmique $\Delta F_X(t_a)$ avec l'axe des abscisses. Ce temps caractéristique représente le temps d'arrêt minimal, nécessaire à l'apparition d'un pic de frottement. Sur les surfaces métalliques, τ_n semble légèrement supérieur à charges normales élevées : il vaut environ $1.1 \pm 0.5 \text{ s}$ et diminue à environ $0.7 \pm 0.3 \text{ s}$ pour des forces normales plus faibles. Il est indépendant des vitesses de glissement. Ce temps de nucléation augmente légèrement sur les surfaces Carbone, avec $\tau_n \simeq 1.8 \pm 0.1 \text{ s}$, indépendamment des conditions de glissement et de chargement.

Ensuite, lors de la phase de redémarrage, l'augmentation rapide de la force de friction est suivie d'un deuxième processus de relaxation de F_X depuis sa valeur maximale, F_{pic} , jusqu'au niveau stationnaire, $F_{X,\ell}$. Cette relaxation se fait sur une distance d'accommodation, D_1 , qui correspond à la distance nécessaire au renouvellement de la population des jonctions mises en contact [114], après un temps de repos. D_1 est représentée sur la figure 4.19(b). Cette distance a été

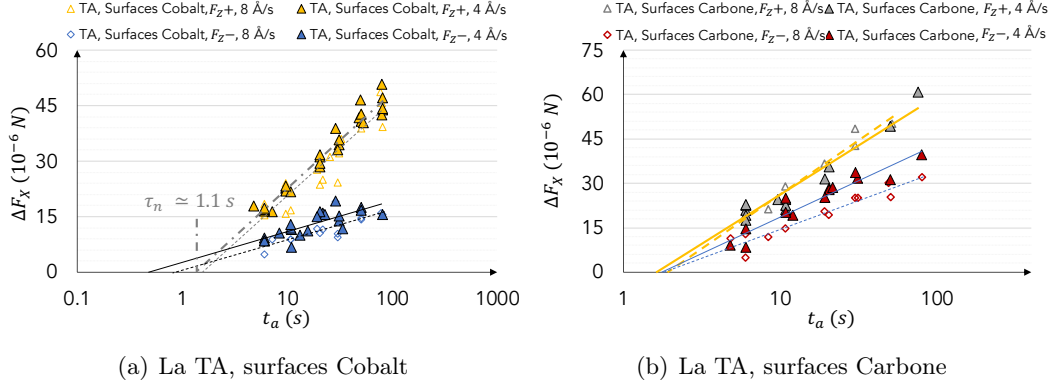


FIGURE 4.22 – Variation de $\Delta F_X = F_{pic} - F_{X,\ell}$ avec les temps d'arrêt en échelle lin-log pour les couches limites de TA sur les surfaces Cobalt (a) et Carbone (b), suivant les différentes conditions de chargement.

Les conditions de chargement sont :

F_Z- : $F_Z \simeq 500 \mu N$ sur les deux types de surface ;

F_Z+ : $F_Z \simeq 1 mN$ sur les surfaces Cobalt
et $1.1 mN$ sur les surfaces Carbone ;

Vitesses de glissement : $V_X \simeq 4 \text{ \AA/s}$ et $V_X \simeq 8 \text{ \AA/s}$.

Sur la figure (a), le temps de nucléation, noté τ_n , est schématisé pour la TA sur les surfaces Cobalt pour le cas d'une charge F_Z+ à $V_X \simeq 4 \text{ \AA/s}$ et il vaut environ $1.1 s$.

déterminée graphiquement pour des temps d'arrêt supérieurs à $20 s$, pour les couches limites de TA sur les surfaces Cobalt et Carbone.

Sur les surfaces Cobalt, D_1 vaut $43 \pm 20 \text{ \AA}$, sans effet détectable de vitesse de glissement ni de force normale. La distance d'accommodation diminue sur les surfaces Carbone, $D_1 \simeq 31 \pm 16 \text{ \AA}$, également sans aucune corrélation avec les conditions de glissement. Ces valeurs sont plus élevées que les distances d'accommodation observées lors de changement de vitesse depuis une vitesse non nulle, ce qui est assez cohérent, puisque dans ce cas, il n'y a pas de vieillissement structural, l'interface étant déjà soumise à un glissement.

L'accommodation en distance s'accompagne d'un effet de portance au niveau de l'épaisseur de l'interface : lors de la phase de redémarrage, l'épaisseur augmente de la valeur asymptotique lors de l'arrêt à sa valeur stationnaire (cf. figures 4.21(a) et 4.21(b)).

4.4.3 Bilan sur la réponse tribologique de la TA

Les couches auto-assemblées de TA sont faiblement sensibles à l'histoire de glissement, sur les surfaces métalliques et carbonées. Leur réponse tribologique se stabilise plus rapidement sur les surfaces carbonées, suggérant que les couches adsorbées restent homogènes et plus stables lors du glissement. La force de frottement est alors proportionnelle à la charge normale. Ce frottement reste quasiment indépendant de la vitesse de glissement en présence des surfaces carbonées. Sur les surfaces métalliques, le frottement diminue avec la vitesse de glissement, avec un niveau de frottement largement supérieur à celui mesuré sur les surfaces Carbone.

L'évolution de l'épaisseur avec la vitesse de glissement suggère un très faible piégeage de molécules de l'huile de base lors du glissement entre les couches limites sur les surfaces métalliques et carbonées. Cet effet de piégeage est inexistant lors de l'essai d'atterrissage sur les surfaces Carbone et un mécanisme d'interpénétration est sans doute à l'œuvre au cours du frottement. Ce mécanisme est confirmé par une mesure de force adhésive lors du retrait.

Le module élastique en cisaillement est légèrement supérieur sur les surfaces carbonées. Il est autour de 40 *MPa* contre environ 30 *MPa* sur les surfaces Cobalt. Les couches formées sur les surfaces carbonées sont également plus rigides dans la direction tangentielle. Inversement, les distances seuil de glissement diminuent sur ces surfaces : elle sont autour de 20 Å et 50 Å respectivement sur les surfaces Carbone et Cobalt.

Un pic de frottement statique apparaît lors des changements de vitesses et des séquences de redémarrage, indépendamment de la nature de surface. Les temps de relaxation mesurés, τ_a , indépendants des conditions de chargement, sont supérieurs sur les surfaces métalliques. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de couches plus désorganisées sur les surfaces métalliques, où les conformations moléculaires nécessitent un temps plus important pour atteindre un équilibre lors de l'arrêt de glissement. Le temps de nucléation, τ_n , est plus important sur les surfaces carbonées.

L'effet de la chimie de surface se manifeste plus clairement sur les distances d'accommodation, D_1 , du cisaillement après un temps d'arrêt long. Ces distances caractéristiques, qui correspondent à la distance glissée nécessaire au renouvellement de la population des jonctions mises en contact lors du glissement, sont plus importantes sur les surfaces métalliques (environ 43 Å contre 31 Å sur les surfaces carbonées) : les couches de TA sur les surfaces métalliques nécessitent alors des distances glissées plus importantes pour atteindre un régime stationnaire en raison de leur caractère moins ordonné sur ces surfaces.

4.5 Conclusions

Les résultats obtenus pour l'EO adsorbée sur les surfaces Cobalt sont totalement cohérents avec les résultats précédents [52, 101] obtenus sur des surfaces Cobalt couvertes de couches limites d'acide oléique, molécules présentant également une insaturation et une architecture coudée. Le niveau de frottement mesuré est élevé et augmente de façon non-linéaire avec la charge normale, sans doute en raison d'une interface désorganisée en lien avec l'architecture des molécules d'EO et la détérioration de ces couches suite à l'histoire de glissement.

L'introduction du carbone sur les surfaces améliore la stabilité et l'homogénéité des couches d'EO grâce à une meilleure affinité entre ces surfaces et la fonction [ester] constituant les ancres des molécules d'EO. À des charges normales suffisamment élevées, les molécules du solvant piégées entre les monocouches adsorbées sur les surfaces carbonées lors de glissement semble être partiellement évacuées. Le frottement suit alors la loi de Amontons-Coulomb, avec un niveau de frottement global inférieur à celui mesuré sur les surfaces métalliques pour cet additif.

Ces deux interfaces restent cependant hétérogènes ce qui rend très difficile l'interprétation des effets de la vitesse de glissement et de la réponse transitoire de frottement.

Pour le MFO à ancre tri-amine, la TA, les interfaces sont moins sensibles à l'histoire de glissement et présentent une meilleure tenue mécanique. La stabilisation de la réponse de ces couches est beaucoup plus rapide sur les surfaces carbonées et les épaisseurs des couches limites sont alors stables et de l'ordre de grandeur des tailles des molécules : le glissement se fait au sein d'un plan de cisaillement entre les deux monocouches. Le frottement reste quasiment indépendant de la vitesse de glissement, V_X , sur les surfaces carbonées, alors qu'il diminue avec V_X sur les surfaces métalliques. L'interpénétration des couches limites est également soulignée, en particulier lors de l'essai d'atterrissage. Cette dernière est facilitée par la distance relativement élevée entre les chaînes alkyles pendantes de deux molécules voisines, en raison de la taille et la forme des ancres des molécules de TA. L'interpénétration atteint 10 Å aux hautes pressions de contact et elle se traduit également par des temps de relaxation, τ_a , lents, de 3 à 4 s. Le frottement diminue en comparaison de l'EO, ce qui tend à confirmer la présence de plans de cisaillement localisés.

Dans le cadre de travaux précédents, l'évolution de la force de friction avec la charge normale peut s'interpréter par le couplage entre rugosité nanométrique et couches de surface qui conduit, pour le cas des couches de TA sur les surfaces carbonées, à la formation dominante des jonctions de type *ii* comme mécanisme de dissipation.

Ainsi, si les travaux précédents se focalisent sur le rôle de l'architecture moléculaire dans les mécanismes de dissipation, ce travail de thèse montre que le niveau de frottement peut être piloté par ce couplage molécules/surfaces, qui gouverne l'organisation des molécules sur les surfaces et donc la nature de ces jonctions et leur dynamique de formation/rupture, et par conséquent les cinétiques de vieillissement/rajeunissement observées.

Réponse en Frottement des Modificateurs de Viscosité

Sommaire

5.1	Démarche Expérimentale	134
5.2	Comportement tribologique du HSD	134
5.2.1	Réponse en régime stationnaire	134
5.2.2	Friction en régime transitoire	142
5.2.3	Bilan sur la réponse tribologique du HSD	150
5.3	Comportement tribologique du PMA	151
5.3.1	Réponse tribologique en régime stationnaire	151
5.3.2	Réponse tribologique en régime transitoire	161
5.3.3	Bilan sur la réponse tribologique du PMA	165
5.4	Modélisation moléculaire de la rép. trib. des MV	166
5.5	Conclusions	173

La réponse en frottement des couches des polymères modificateurs de viscosité, sous différentes conditions de chargement, est présentée et discutée en régime stationnaire ainsi qu'en régime transitoire pour les deux types de surface, métallique et carbonée. L'effet de la vitesse de glissement est modélisé en prenant en compte les mécanismes moléculaires susceptibles d'être à l'origine de la dissipation par friction entre les films limites.

5.1 Démarche Expérimentale

Une description détaillée des propriétés des couches adsorbées des polymères modificateurs de viscosité et de leurs organisations moléculaires à différents niveaux de confinement a été présentée dans le Chapitre 3. Les essais de cisaillement et de mise en glissement de ces couches limites sont réalisés après les essais de confinement, en maintenant la charge normale, F_Z , constante. Cette dernière est comprise entre $300 \mu N$ et $500 \mu N$ pour les faibles charges (F_Z-) et entre $700 \mu N$ et $1.1 mN$ pour des charges élevées (F_Z+). Différents types d'essais de cisaillement sont effectués à charge normale constante : glissement à vitesse constante, arrêt et redémarrage du glissement à vitesse tangentielle constante et glissements avec changement instantané de vitesse. Ces essais permettent de caractériser et d'analyser la réponse en frottement en régime stationnaire et en régime transitoire, à l'image de ce qui a été décrit au Chapitre 4. Des glissements à charge variable et vitesse tangentielle constante sont effectués en fin d'expérience pour éviter un endommagement possible des couches limites des modificateurs de viscosité.

Les forces normales et tangentielles, F_Z et F_X , l'épaisseur de l'interface confinée, D , ainsi que les réponses dynamiques tangentielles, K_X et A_X , sont mesurées en continu durant tous les essais de cisaillement de l'interface confinée.

5.2 Comportement tribologique du HSD

Cette section est réservée à la description de la réponse tribologique, en régime stationnaire et transitoire, des couches limites de HSD, le polymère modificateur de viscosité en étoile. Ces couches limites ont été confinées, conformément à la procédure définie précédemment, avant d'être soumises aux différents essais de cisaillement.

5.2.1 Réponse en régime stationnaire

Dans le Chapitre 4, les expériences de friction réalisées sur les couches adsorbées des modificateurs de frottement ont révélé une évolution non négligeable de l'interface avec l'historique des chargements de glissement, avec une dépendance au type de surface, Cobalt ou Carbone. Cet effet "mémoire" a été analysé et reste très faible sur les couches limites du polymère HSD : il sera donc négligé pour ces molécules.

L'effet de la charge normale en régime stationnaire puis celui de la vitesse de glissement sur la friction sont présentés. Ils sont ensuite discutés à partir des lois de frottement prenant en compte les échelles moléculaires de manière statistique afin de dégager les mécanismes génériques de cisaillement interfacial.

5.2.1.1 Effet de la charge normale

L'essai d'atterrissage, comme il a été montré dans le Chapitre 4, est l'outil de choix pour analyser l'effet de la charge normale sur la force de frottement. Dans ces expériences, le rapport de la vitesse de glissement sur la vitesse de rapprochement de la sphère au plan, V_X/V_Z , est supérieur à 10, pour assurer une réponse en régime permanent. Les valeurs F_X , F_Z , D et K_X , mesurées lors de ces essais, sont présentées afin d'établir les processus de frottement de ces couches limites.

Les efforts normaux sont compris entre 0 et 3 mN, soit des pressions de contact allant de 0 à 50 MPa. Seul l'essai d'atterrissage sur les surfaces Carbone a été réalisé pour ce MV.

5.2.1.1.1 Comportement de l'épaisseur d'interface

La figure 5.1 présente l'évolution de l'épaisseur de l'interface, D , en fonction de la charge normale, F_Z , lors de l'essai d'atterrissage pour la couche limite du HSD sur les surfaces Carbone.

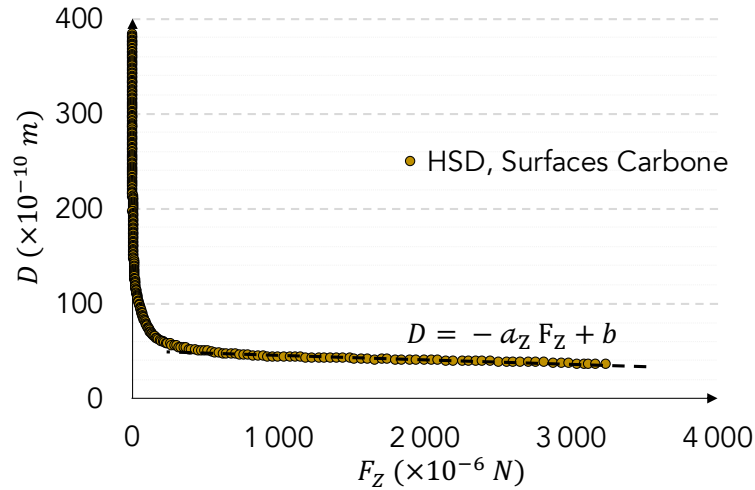


FIGURE 5.1 – Évolution de l'épaisseur de l'interface, D , lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de HSD sur les surfaces Carbone. Cet essai a été réalisé à $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ et $V_Z \simeq 0.8 \text{ Å/s}$. L'épaisseur de l'interface, D , pour des forces normales $F_Z \geq 400 \text{ μN}$, varie linéairement avec F_Z : $D = -a_Z F_Z + b$, avec $a_Z \simeq 5 \times 10^{-7} \text{ m/N}$ et $b \simeq 50 \text{ Å}$.

L'épaisseur de la couche limite HSD, formée sur les surfaces Carbone, varie similairement à ce qui a été observé précédemment : une diminution rapide de D jusqu'à $F_Z \simeq 400 \text{ μN}$ et $D \simeq 53 \text{ Å}$, suivie par une diminution lente et linéaire, pouvant s'écrire :

$$D = -a_Z \times F_Z + b$$

avec $a_Z \simeq 5 \times 10^{-7} \text{ m/N}$ et $b \simeq 50 \text{ Å}$.

Ceci conduit à une diminution d'épaisseur de la couche confinée, $2L_C$, d'environ 20 Å

(cf. Chapitre 3). Les autres caractéristiques géométriques mesurées lors de cet essai ne sont pas impactées par l'effet de glissement. Ceci confirme la bonne résistance au cisaillement de cette couche limite.

5.2.1.1.2 Évolution de la force de friction

La figure 5.2 illustre le profil de la force de friction en fonction de la force normale pendant l'essai d'atterrissage pour les couches limites HSD sur les surfaces Carbone.

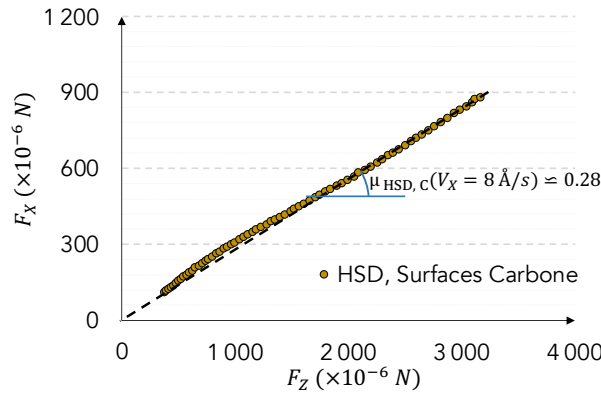


FIGURE 5.2 – Évolution de la force de friction, F_X , lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de HSD sur les surfaces Carbone. Cet essai a été réalisé à $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ et $V_Z \simeq 0.8 \text{ Å/s}$. La force de friction pour ces couches limites suit la loi de Amontons-Coulomb quand $D \propto F_Z$, avec $\mu_{\text{HSD},c} \simeq 0.28$. La contribution adhésive est nulle.

L'effort de friction suit la loi de Amontons-Coulomb, $F_X \propto F_Z$, sur le même intervalle où $D \propto F_Z$, avec une pente moyenne et donc un coefficient de frottement moyen de 0.28, sans contribution adhésive.

Le niveau de frottement reste élevé, probablement en raison des fortes interactions entre les chaînes, constituant les branches de polymères en étoile, de part et d'autre des couches limites.

5.2.1.1.3 Propriétés élastiques lors de l'essai d'atterrissage

La rigidité latérale, K_X , mesurée lors de cet essai est présentée sur la figure 5.3 en fonction de la charge normale, F_Z .

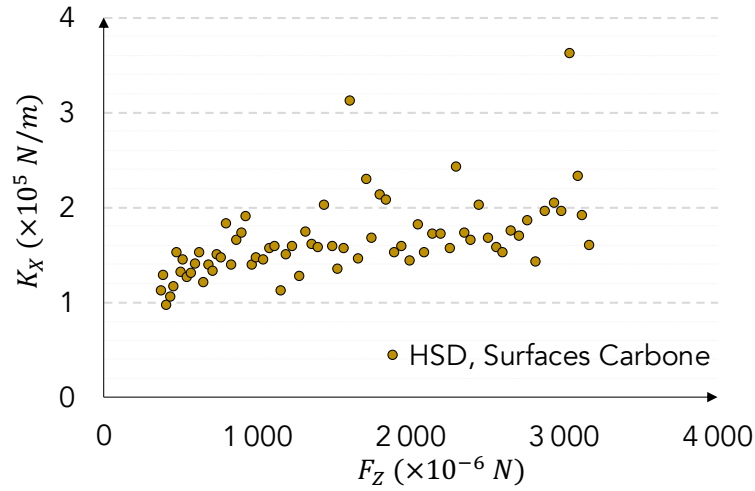


FIGURE 5.3 – Évolution de la rigidité latérale de l'interface, K_X , lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de HSD sur les surfaces Carbone et pour des forces normales supérieures à $400 \mu\text{N}$, i.e. quand $D \propto F_Z$.

Le niveau de K_X varie peu en fonction de F_Z pour ces couches limites et reste compris entre 1.1×10^5 et $2.3 \times 10^5 \text{ N/m}$, valeurs proches de ce qui a été présenté dans le Chapitre 3, en absence de glissement. L'influence de la charge normale sur la rigidité latérale reste donc faible, indiquant une relative stabilité des organisations moléculaires des couches limites.

À partir des mesures de K_X et de F_X , la distance X^* est calculée, en utilisant l'équation (4.1). Cette distance est présentée sur la figure 5.4.

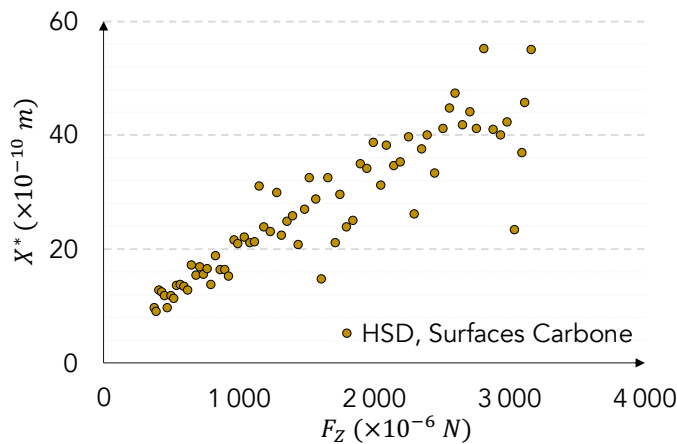


FIGURE 5.4 – La distance X^* , calculée en utilisant l'équation (4.1), en fonction de la force normale dans la gamme où $D \propto F_Z$ pour le cas de les couches limites de HSD sur les surfaces Carbone.

Cette figure montre que la distance X^* augmente linéairement avec la charge normale : elle passe d'environ $14 \text{ \AA}$ quand $F_Z \simeq 500 \text{ \mu N}$ à $46 \pm 10 \text{ \AA}$ quand $F_Z \simeq 3 \text{ mN}$. Ainsi, toutes les $100 \text{ \mu N}$, D augmente de $0.5 \text{ \AA}$ et X^* augmente de $1.3 \text{ \AA}$, traduisant l'effet du confinement sur l'interpénétration des couches limites et sur la distance seuil X^* .

L'inverse de la pente de X^* en fonction de F_Z correspond à une raideur en termes d'unité et est égale à $8 \times 10^5 \text{ N/m}$. Cette raideur est du même ordre de grandeur que la raideur normale, K_Z , et inférieure à la raideur issue de la phase linéaire de $D(F_Z)$, qui vaut environ $a_Z^{-1} \simeq 2 \times 10^6 \text{ N/m}$.

Le module de cisaillement élastique, G_1 , calculé par l'équation (3.8), est présenté sur la figure 5.5 en fonction de la force normale.

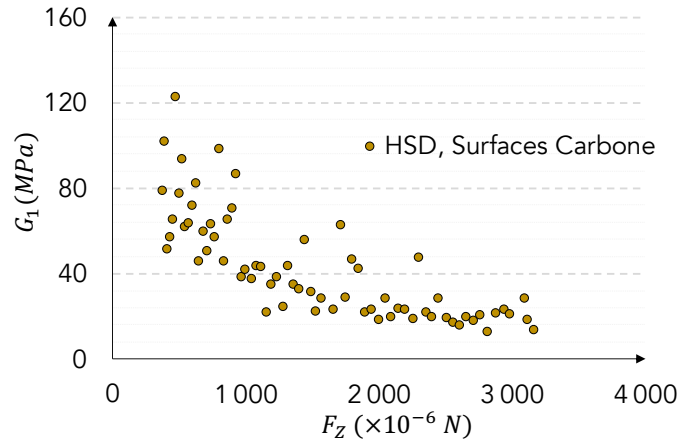


FIGURE 5.5 – Module élastique de cisaillement, G_1 , calculé avec l'équation (3.8), en fonction de la force normale quand $D \propto F_Z$ lors de l'essai d'atterrissage pour des couches limites de HSD sur les surfaces Carbone.

Le module G_1 diminue puis se stabilise à une valeur d'environ 23 MPa pour des efforts normaux $F_Z \geq 1 \text{ mN}$. Celle-ci est basse relativement pour ces couches limites en comparaison au même module obtenu lors du confinement seul de l'interface, calculé à $F_Z \simeq 1 \text{ mN}$ et vaut $57 \pm 4 \text{ MPa}$ (cf. Chapitre 3).

En considérant que le contact est réalisé au travers d'un ensemble de jonctions liées à la topographie des surfaces, à l'image du modèle présenté dans le Chapitre 4, les jonctions prépondérantes pour le cas des couches limites du HSD sur les surfaces Carbone sont de type *ii* (cf. section 4.3.4) : quand $D \propto F_Z$, le frottement suit la loi de Amontons-Coulomb et D varie faiblement. Une interpénétration est probable lors du glissement, une partie des chaînes pouvant se “ponter” à l'intérieur de ces jonctions. Cette interprétation est également cohérente avec l'augmentation de X^* .

5.2.1.2 Effet de la vitesse de glissement

Le frottement des couches limites de HSD sur les surfaces Carbone suit la loi de Amontons-Coulomb pour la gamme des charges normales étudiée. En effet, comme le montre la figure 5.6, le coefficient de frottement mesuré à charge constante sur les surfaces carbonées est identique au frottement de Coulomb, issu de la pente de la courbe $F_X = f(F_Z)$ produite par l'essai d'atterrissage, à la même vitesse de glissement. Ce résultat est supposé vrai pour les couches limites de HSD sur les surfaces Cobalt.

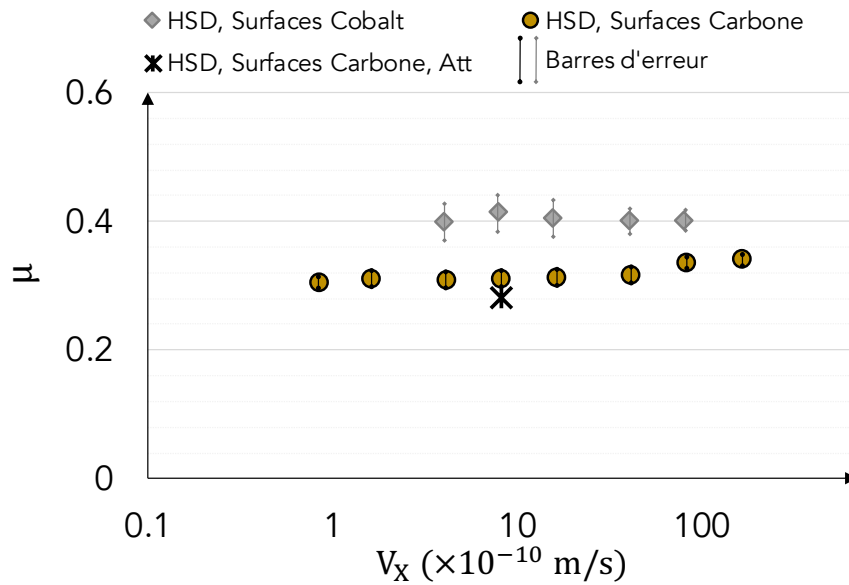


FIGURE 5.6 – Les coefficients de frottement à différentes vitesses de glissement pour les couches limites de HSD, sur les surfaces Cobalt (losanges gris) et Carbone (disques marrons). Les forces normales sont de l'ordre de $700 \mu\text{N}$ sur les surfaces Cobalt et 1 mN sur les surfaces Carbone afin de maintenir un niveau de confinement quasi-constant. La notation "Att." dans la légende renvoie au coefficient de frottement mesuré lors de l'essai d'atterrissage sur les surfaces Carbone.

Par ailleurs, pour des charges normales suffisamment importantes, le frottement ne varie pas avec la vitesse de glissement sur les surfaces Cobalt. Sur les surfaces Carbone, le coefficient de frottement augmente légèrement avec la vitesse de glissement : l'influence de la vitesse de glissement reste donc faible sur les deux types de surface, métalliques et carbonées. Enfin, le niveau de frottement est plus faible sur les surfaces Carbone.

La figure 5.7 présente la variation de D et les composantes dynamiques, K_X et $\omega_X A_X$, avec la vitesse de glissement.

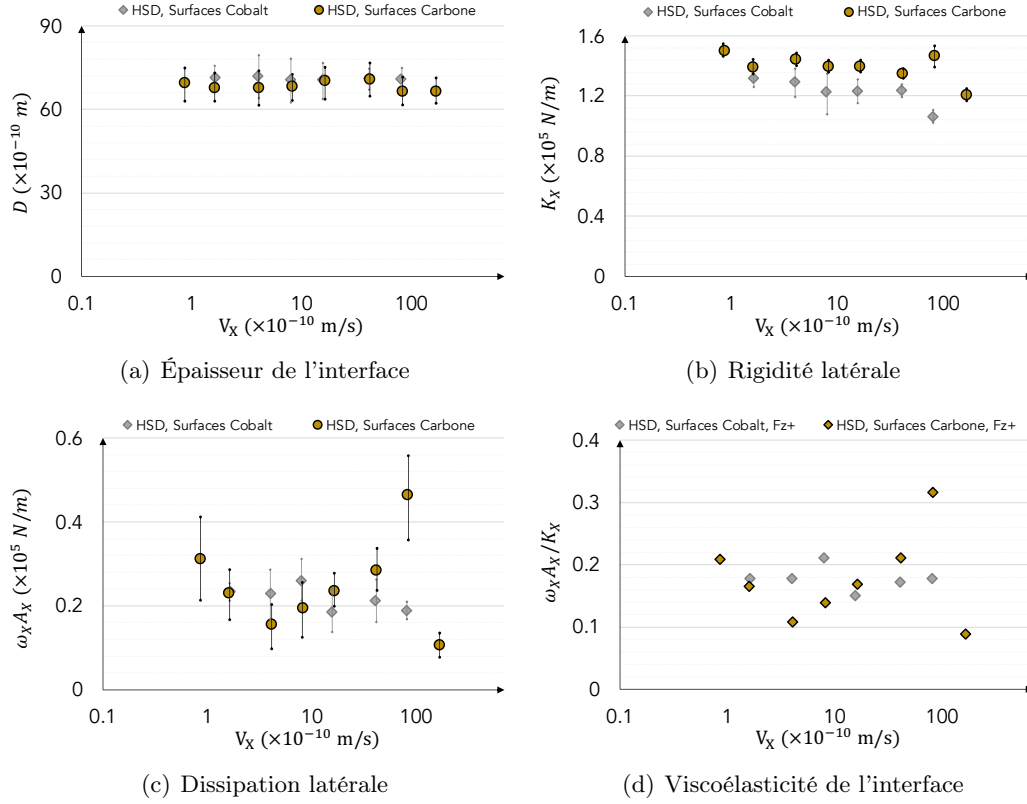


FIGURE 5.7 – Mesures de l'épaisseur de l'interface (a), D , de la raideur tangentielle (b), K_X , de l'amortissement tangentiel (c), $\omega_X A_X$, et de la viscoélasticité de l'interface (d), représentée par le ratio $\omega_X A_X / K_X$, lors des essais de frottement à différentes vitesses de glissement pour les couches limites de HSD, sur les surfaces Cobalt (losanges gris) et Carbone (disques marrons). Les forces normales sont de l'ordre de $700 \mu\text{N}$ sur les surfaces Cobalt et 1 mN sur les surfaces Carbone afin de maintenir un niveau de confinement quasi-constant.

Quelle que soit la surface utilisée, l'épaisseur de l'interface, D , ne semble pas être influencée par la vitesse de glissement comme le montre la figure 5.7(a). La valeur de cette épaisseur est supérieure à celle mesurée lors de l'essai d'atterrissage au même niveau de confinement sur les surfaces carbonées. De même, la rigidité tangentielle, K_X , reste constante pour différentes V_X . Cette rigidité est légèrement supérieure sur les surfaces Carbone (cf. figure 5.7(b)).

En termes de composante dissipative, $\omega_X A_X$, aucune corrélation avec la vitesse de glissement n'a été constatée pour les couches limites de ce polymère ni sur

les surfaces Cobalt ni sur les surfaces Carbone (cf. figure 5.7(c)). Le rapport $\omega_X A_X / K_X$, considéré proche du coefficient d'amortissement, est indépendant de la vitesse de glissement et de la chimie de surface, avec une valeur moyenne autour de 0.18, indiquant un comportement principalement élastique sur toute la gamme des vitesses de glissement considérée, comme le témoigne la figure 5.7(d).

Le module élastique de cisaillement, G_1 , ainsi que la distance X^* , calculés à partir des mesures présentées antérieurement pour ces couches limites et en utilisant les équations (3.8) et (4.1) respectivement, sont présentés sur la figure 5.8 en fonction de V_X .

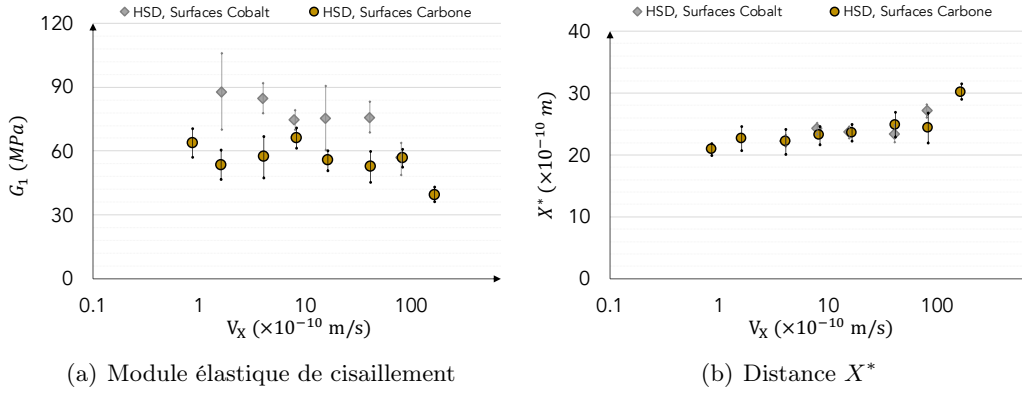


FIGURE 5.8 – Module élastique de cisaillement (a) et la distance X^* (b) lors des essais de frottement à différentes vitesses de glissement pour les couches limites de HSD, sur les surfaces Cobalt (losanges gris) et Carbone (disques marrons). Les forces normales sont de l'ordre de $700 \mu N$ sur les surfaces Cobalt et $1 mN$ sur les surfaces Carbone afin de maintenir un niveau de confinement quasi-constant.

Le module de cisaillement tend à décroître très légèrement avec la vitesse de glissement sur les surfaces Cobalt et il reste quasi-constant sur les surfaces Carbone. Les valeurs de ce module sont légèrement plus faibles sur les surfaces Carbone. Ce module est supérieur à celui mesuré lors de l'essai d'atterrissage sur les surfaces Carbone (environ $40 MPa$ pour $V_X \simeq 8 \text{ \AA/s}$).

Une légère augmentation de la distance X^* avec la vitesse de glissement est constatée sur les deux surfaces sans aucune influence de la chimie de surface. Les valeurs de X^* sont également supérieures à celles mesurées lors de l'atterrissage. Ceci confirme le phénomène déjà constaté sur l'épaisseur, sans doute dû à des organisations moléculaires différentes dans les deux expériences : dans un cas le glissement se produit sur une couche confinée, dans l'autre le glissement se produit sur une couche en cours de confinement.

5.2.2 Friction en régime transitoire

Dans cette sous-section, la réponse tribologique transitoire des couches limites de HSD est décrite, afin d'élucider le couplage de l'organisation moléculaire de ces couches limites et de la chimie de surface et ses conséquences sur la friction. Cette réponse transitoire est analysée pour des expériences de glissement à vitesses de glissement variables et charge normale constante ou encore lors des essais d'arrêt/redémarrage, appelés aussi essais de "Stop & Go".

5.2.2.1 Glissement à vitesse variable : réponse instantanée

Ces essais menés sur les couches limites du polymère HSD sont effectués selon le protocole présenté au Chapitre 4. Après le confinement des couches, la charge normale est maintenue constante, le glissement est ensuite déclenché à basse vitesse ($V_X \simeq 1 \text{ Å/s}$). La charge choisie est élevée (supérieure à 500 μN) pour que le régime stationnaire de frottement suit une loi de Coulomb. Quand la force de friction est stabilisée, la vitesse de glissement est augmentée par paliers successifs jusqu'à $V_X \simeq 160 \text{ Å/s}$ en laissant pour chacun d'entre eux le temps à la force tangentielle F_X de se stabiliser. Dans une seconde étape, la vitesse de glissement est diminuée, également par palier et jusqu'à $V_X \simeq 1 \text{ Å/s}$. Le sens de glissement est inversé et la même procédure est suivie. La distance totale glissée est inférieure à la taille du rayon de contact. Un exemple d'évolution de la force de friction lors de ces changements de vitesse de glissement est présenté sur la figure 5.9 pour les surfaces Carbone.

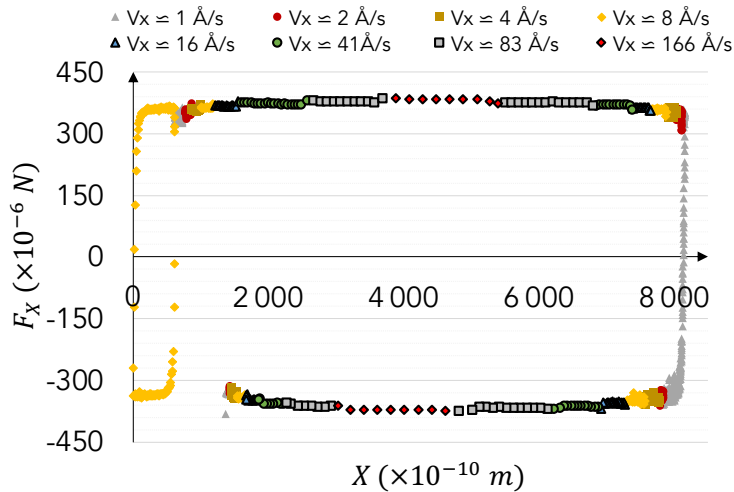


FIGURE 5.9 – Déroulement d'un essai de glissement à vitesse variable. Ici le cas de HSD sur les surfaces Carbone à une charge élevée de $F_Z \simeq 1.1 \text{ mN}$ est présenté. La force de friction augmente très légèrement avec la vitesse de glissement. Une première boucle de frottement a été réalisée à $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ avant cet essai de changement de vitesse, comme le montre la courbe en jaune sur la gauche du graphe.

À chaque changement de vitesse, l'évolution de la force de friction ainsi que celle des autres paramètres physiques mesurés, au cours de ces essais, permet de décrire la réponse instantanée transitoire de l'interface suite aux changements de vitesse (augmentation ou diminution). Des pics de frottement apparaissent, avant que F_X ne se stabilise, que ce soit sur les surfaces Carbone ou Cobalt. Un exemple est présenté sur la figure 5.10.

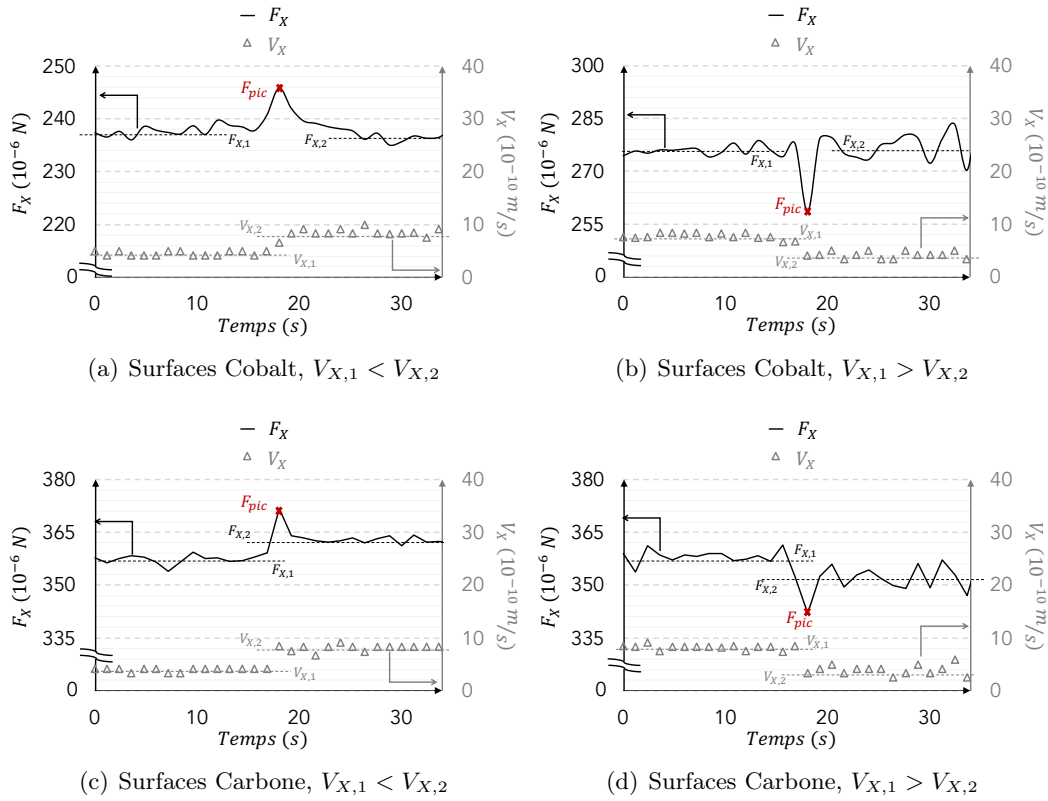


FIGURE 5.10 – Comportement de la force de friction lors du changement de vitesse (exemple du passage de $V_{X,1}$ à $V_{X,2}$) pour le cas des couches limites de HSD. En haut est présenté le cas des surfaces Cobalt, (a) et (b), avec un niveau de frottement qui reste quasiment inchangé après l'apparition du pic de frottement, noté F_{pic} sur les figures. En bas est présenté le cas des surfaces Carbone, (c) et (d), avec également l'apparition de F_{pic} , mais un niveau de frottement plus élevé lorsque la vitesse de glissement augmente (et inversement, plus faible lorsque la vitesse diminue). L'essai illustré à titre d'exemple est réalisé à $F_Z \simeq 700 \mu N$ sur les surfaces Cobalt et $F_Z \simeq 1.1 mN$ sur les surfaces Carbone.

Sur les surfaces Carbone, après le pic de frottement, le frottement se stabilise et son niveau augmente légèrement avec la vitesse de glissement (cf. figures 5.10(c) et 5.10(d)), alors que ce niveau ne change pas sur les surfaces Cobalt (cf. figures 5.10(a) et 5.10(b)). La réponse de F_X est réversible par rapport au sens de glissement ainsi que la variation de la vitesse, augmentation et diminution. Aucune évolution de la rigidité latérale K_X et de l'épaisseur de l'interface D n'est constatée lors des essais de changement de vitesse sur les deux surfaces.

De manière similaire à l'analyse effectuée sur les modificateurs de frottement dans le Chapitre 4, en considérant que les couches adsorbées sont de nature élastique lors du glissement, une distance d'accommodation, D_0 , peut être déterminée, comme montré sur la figure 4.18. Cette distance vaut 23 ± 11 Å sur les surfaces Carbone et 32 ± 10 Å sur les surfaces Cobalt. Elle est indépendante de la vitesse de glissement dans les deux cas.

5.2.2.2 Vieillissement et rajeunissement des interfaces du HSD

Le vieillissement et le rajeunissement des interfaces sont mis en évidence par des essais de “*Stop & Go*” à charge constante décrits précédemment (cf. Chapitre 4) : ces deux phénomènes sont une interprétation de l'évolution des paramètres mesurés. Ces essais sont constitués d'une phase de glissement à vitesse constante, d'une phase d'arrêt, puis une phase de redémarrage à la même vitesse de glissement initiale.

Les trois phases sont illustrées sur la figure 5.11 pour les surfaces Carbone à titre d'exemple.

5.2.2.2.1 Vieillissement de l'interface

Le vieillissement de l'interface est mis en évidence dans un premier temps durant la phase d'arrêt, présentée sur la figure 5.11(a). Lors de celle-ci, la force de friction F_X baisse progressivement pour atteindre un palier, non nul, pour des temps d'arrêt t_a suffisamment importants. Cette cinétique est attribuée à un mécanisme dit de vieillissement structural, lié aux interactions entre les extrémités des chaînes au sein de la zone d'interpénétration et à la contribution viscoélastique à la force tangentielle durant cet arrêt. Ensuite, cette interprétation du comportement de la force de friction pendant l'arrêt est confirmée lors de la phase de redémarrage, comme il sera expliqué dans la sous-section suivante.

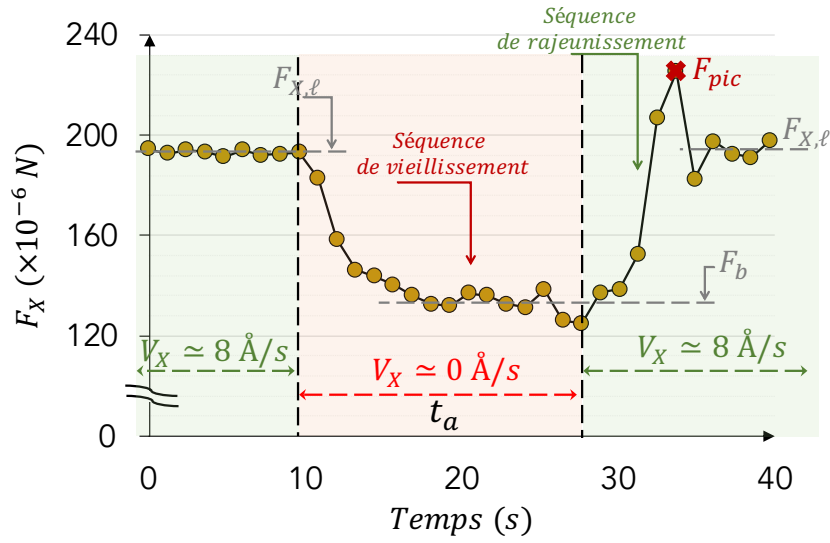
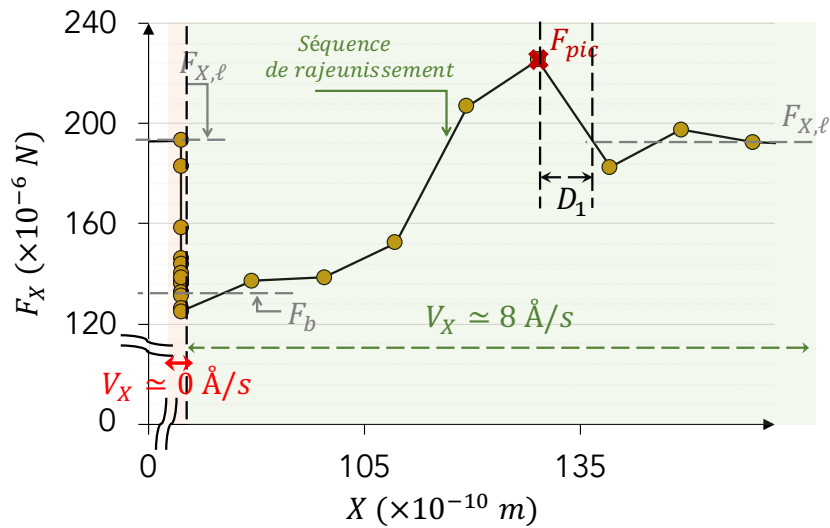
(a) Les trois séquences en fonction du temps, $F_X(t)$ (b) Zoom sur la séquence de rajeunissement en fonction de la distance glissée, $F_X(X)$

FIGURE 5.11 – Présentation de l'évolution de la force de friction pendant les phases de glissement, arrêt et redémarrage (a) en fonction de temps, pour le HSD sur les surfaces Carbone et pour un temps d'arrêt $t_a \simeq 20$ s. Les conditions de chargements sont : $F_Z \simeq 500 \mu\text{N}$, et $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ pendant le glissement. Afin de décrire les différents paramètres étudiés pendant la phase de redémarrage, la force de friction est représentée en fonction de la distance glissée exagérant ainsi le pic statique et la distance d'accommodation, respectivement F_{pic} et D_1 , (cf. figure (b)). $F_{X,\ell}$ correspond à la valeur stationnaire de la force de friction pendant la phase de glissement et F_b correspond à la valeur stabilisée, non nulle, de la force de friction, pendant la phase d'arrêt.

Pour les couches limites de HSD, sur les surfaces Cobalt et Carbone, un palier F_b est atteint pour des temps d'arrêt t_a supérieurs à $\simeq 10$ s. Un modèle de relaxation avec un seul temps de relaxation ne permet pas de décrire la décroissance de F_X pendant l'arrêt avec un minimum d'erreur, sans doute en raison de la viscoélasticité intrinsèque aux molécules de polymères (en comparaison des MF présentés dans le Chapitre 4). Pour ces couches, étant donné le profil de relaxation de la force de friction lors de la phase d'arrêt, un deuxième temps de relaxation est introduit dans le modèle afin de prendre en considération la contribution de la couche de polymère HSD confinée sur la force de friction lors de l'arrêt de glissement. Cette contribution se traduit par un effet viscoélastique couplé à la contribution élastique, considérée dominante lors du glissement.

En effet, compte tenu de l'erreur sur les mesures, l'épaisseur de l'interface ainsi que les composantes dynamiques tangentielles, raideur et amortissement, en régime permanent de frottement, sont considérées indépendantes de la vitesse de glissement. De plus, $\omega_X A_X / K_X$ considéré équivalent au coefficient d'amortissement semble également indépendant de la vitesse de glissement. Ceci implique que possiblement aucune transition visqueuse n'a lieu pour la gamme des vitesses de glissement considérée, ce qui justifie l'hypothèse du comportement de nature principalement élastique lors du glissement pour les couches de polymère. Lors de l'arrêt de glissement, le profil de la relaxation de F_X ainsi que la nature des macromolécules formant la couche suggèrent que la contribution viscoélastique est plus prononcée lors de l'arrêt de glissement. Cependant, l'épaisseur et la raideur ont les mêmes valeurs que pendant la phase préalable de glissement, ce qui questionne sur le rôle de cette viscoélasticité et souligne la difficulté de sa modélisation. Il est à noter que pour les couches de polymère, le HSD en particulier, des perturbations relativement élevées ont accompagné les mesures de friction, en raison de la désorganisation de la couche due à la complexité des molécules de polymères MV analysées. D'après ces éléments et pour le restant de ce travail de thèse, les couches auto-assemblées de polymères MV sont considérées principalement élastiques lors du glissement et avec une contribution viscoélastique lors de l'arrêt pour souci de simplification.

Le modèle de relaxation à double temps de relaxation proposé s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\frac{F_X(t)}{F_{X,\ell}} = k_1 e^{-t/\lambda_1} + k_2 e^{-t/\lambda_2} + k_3 \quad (5.1)$$

où k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes telles que : $k_1 + k_2 + k_3 = 1$ et $k_3 = \frac{F_b}{F_{X,\ell}}$ avec $F_{X,\ell}$ et F_b respectivement, le niveau de frottement pendant la phase de glissement et, le palier atteint pour des relaxations dont le temps d'arrêt est supérieur à 10 s. Ce modèle permet de distinguer les cinétiques des mécanismes de relaxation en mécanismes “rapides” et mécanismes “lents”, par les deux temps de relaxation caractéristiques, respectivement λ_1 et λ_2 . Yamada a interprété le premier temps, λ_1 , par le temps nécessaire pour un réarrangement des segments des branches des

polymères appartenant à la zone d'interpénétration, afin de passer d'un état de glissement à un état d'arrêt, les deux étant thermodynamiquement stables [115]. Le temps λ_1 , appelé également le temps court de relaxation, est donc supposé représenter les mécanismes de relaxation agissant dans la zone d'interaction entre les couches de polymère. Le réarrangement local des segments peut induire une réorganisation coopérative des segments voisins de la zone d'interpénétration [ib.] et également de toute l'interface confinée, ce qui vraisemblablement correspond à la contribution viscoélastique de la couche sur la force tangentielle à l'arrêt. Cette contribution délocalisée est représentée par la deuxième constante temporelle, λ_2 , le temps long de relaxation.

Les temps de relaxation, λ_1 et λ_2 , sont déterminés en ajustant les mesures expérimentales à l'équation (5.1). Sur les surface Cobalt, ces deux temps, λ_1 et λ_2 , valent 2.2 ± 0.8 s et 6 ± 1 s respectivement, pour des temps d'arrêt suffisamment importants ($t_a \geq 10$ s). Pour des temps d'arrêt équivalents, λ_1 reste quasiment indépendante de la chimie de surface, $\lambda_1 \simeq 2.3 \pm 1$ s, alors que λ_2 est légèrement plus faible sur les surfaces carbonées et vaut : $\lambda_2 = 4.8 \pm 0.5$ s. Ces temps de relaxation sont indépendants des temps d'arrêt pour $t_a \geq 10$ s.

La figure 5.12 présente différentes séquences de vieillissement structural des couches limites HSD sur les surfaces Cobalt et Carbone. Cette figure montre des profils similaires sur les deux surfaces.

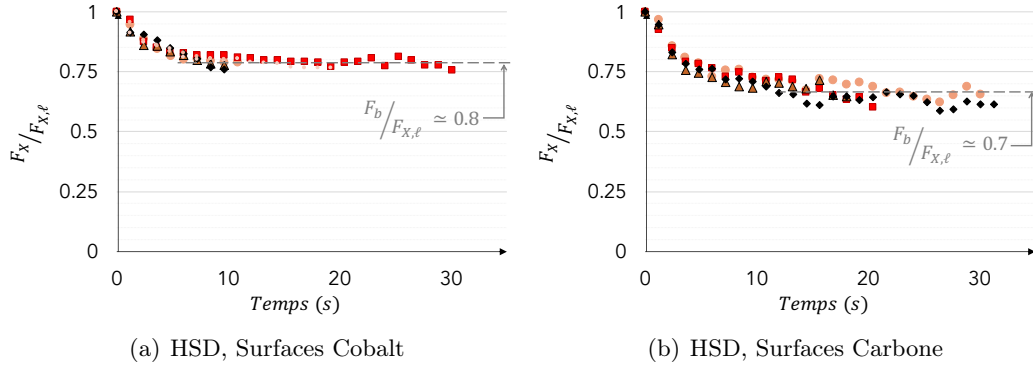


FIGURE 5.12 – Séquences de relaxation pour les couches limites du HSD sur les surfaces Cobalt et Carbone représentée par l'évolution du rapport $F_x/F_{x,\ell}$ en fonction de temps. Ce rapport décroît puis se stabilise à $k_3 = \frac{F_b}{F_{x,\ell}}$, qui vaut environ 0.8 et 0.7, respectivement sur les surfaces Cobalt et Carbone.

Le coefficient k_3 , qui représente la valeur du palier sur lequel la force de friction se stabilise en relaxation vaut environ 0.8 sur les surfaces Cobalt et 0.7 sur les surfaces Carbone, pour des temps d'arrêt supérieurs à 10 s.

5.2.2.2 Rajeunissement de l'interface

À la reprise du glissement, des pics de frottement statiques apparaissent systématiquement après la phase d'arrêt (cf. la notation F_{pic} sur la figure 5.11(b)). L'apparition des pics confirme l'interprétation de la relaxation par un vieillissement de l'interface. Ces pics de frottement sont considérablement plus importants sur les surfaces Carbone. Ce comportement, rencontré pour des interfaces multi-contacts de natures différentes, aussi bien en contact sec qu'en régime limite [52, 108, 109, 111, 112, 113], met en évidence une évolution de l'organisation moléculaire des couches adsorbées, et en particulier des jonctions formées, à la reprise de glissement. Cette évolution est interprétée par un rajeunissement de l'interface.

À partir des séquences de rajeunissement, il est possible de calculer la quantité $\Delta F_X = F_{pic} - F_{X,\ell}$ en fonction des différents temps d'arrêt, t_a . Sur la figure 5.13, ΔF_X croît suivant une loi logarithmique avec t_a pour les couches limites de HSD et sur les deux surfaces, Cobalt et Carbone. Un temps de nucléation, noté τ_n , est déduit en extrapolant ces lois logarithmiques jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses. Le temps de nucléation τ_n vaut 0.7 s pour les deux surfaces, indépendamment des conditions de chargement. L'aspect temporel ne semble pas être influencé par la chimie de surface, mais une différence est cependant constatée au niveau de ΔF_X .

Une distance d'accommodation, D_1 , peut être mesurée à partir de ces séquences de rajeunissement (cf. figure 5.11(b)), toujours en considérant que ces couches sont élastiques dans la direction tangentielle lors de la reprise de glissement. Dans le cadre de cette hypothèse, la distance d'accommodation vaut donc, pour des temps d'arrêt $t_a \geq 10$ s, 8 ± 2 Å sur les surfaces Cobalt et 11 ± 4 Å sur les surfaces Carbone, indépendamment des temps d'arrêt et des conditions de chargement.

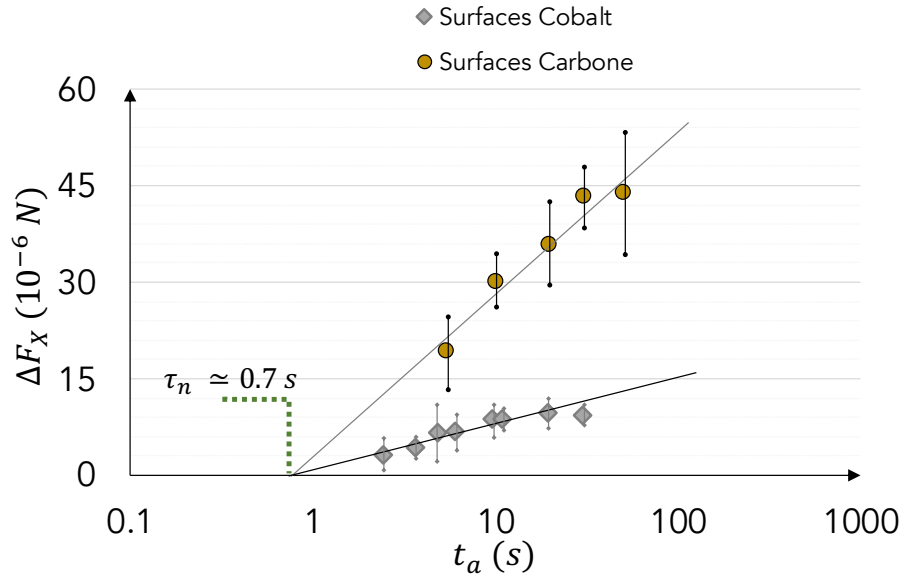


FIGURE 5.13 – Variation de $\Delta F_X = F_{pic} - F_{X,\ell}$ avec t_a suite à la reprise de glissement pour les couches limites de HSD sur les surfaces Cobalt (losanges gris) et Carbone (disques marrons). Cette figure présente l'ensemble de la soixantaine de données utilisées pour la détermination de τ_n selon les différentes conditions de chargement testées. Ce temps de nucléation est d'environ 0.7 s pour les surfaces métalliques et carbonées.

Cette distance d'accommodation est inférieure à celle mesurée lors des essais de changement de vitesse. Cette différence découle probablement du fait que lors de la reprise de glissement, la vitesse V_X augmente progressivement et non pas instantanément, comme constatée sur les mesures de vitesse, en raison de l'asservissement du dispositif *ATLAS*. Ceci conduit à une sous-estimation de D_1 . Cette interprétation se confirme par la pente non constante constatée sur les profils du rajeunissement (cf. figure 5.11(b)) ainsi que les mesures de V_X lors de la reprise de glissement. Il est de toute logique possible que l'hypothèse de l'élasticité de la couche de polymère HSD confinée lors du glissement (ou la reprise de glissement) soit très forte, ce qui peut expliquer la dépendance de cette distance au type de chargement et donc de l'essai.

5.2.3 Bilan sur la réponse tribologique des couches limites HSD formées sur les surfaces Cobalt et Carbone

Pour les couches limites de HSD, le frottement suit une loi de Amontons-Coulomb avec l'augmentation de la force normale. Le coefficient de frottement reste élevé, aux alentours de 0.28 ou 0.4 selon les surfaces considérées, respectivement Carbone et Cobalt. Ce frottement est globalement indépendant de la vitesse de glissement pour les deux surfaces.

L'effet de surface se traduit ici par une diminution de la raideur tangentielle de la couche limite HSD sur les surfaces carbonées, comparativement aux surfaces Cobalt, pour une épaisseur constante. Cette diminution de la raideur tangentielle conduit à une diminution du module élastique en cisaillement (de 75 à 58 MPa), et du niveau de frottement associé (de 0.4 à 0.28). Ce résultat confirme le rôle prépondérant de l'élasticité de la couche qui gouverne le niveau global de frottement.

En revanche, aucune ou peu d'influence de la surface n'est détectée sur la distance seuil de mise en glissement, X^* , de l'ordre de 20 Å et dépendante de la force normale considérée. Lors d'un changement de vitesse, les couches limites accommodent le glissement sur des longueurs caractéristiques, D_0 , comprises entre 20 et 30 Å. Cette distance s'affaiblit pour des essais d'arrêt/redémarrage et est de l'ordre de 10 Å. Ceci ainsi que l'indépendance des temps caractéristiques mesurés lors du vieillissement de l'interface, $\lambda_1 \simeq 2$ s et $\lambda_2 = 4.8$ à 6 s, et du rajeunissement, $\tau_n \simeq 0.7$ s, avec la nature des surfaces, confirment le couplage entre les deux contributions, élastique et viscoélastique, sur la réponse en friction. Ce couplage devient plus évident en régime transitoire de frottement et pourrait masquer l'effet de la surface en ce régime.

5.3 Comportement tribologique du PMA

La réponse tribologique des couches limites de PMA, le polymère modificateur de viscosité en peigne, sur les deux types de surface, Cobalt et Carbone, est décrite dans cette section en régime stationnaire et transitoire.

5.3.1 Réponse tribologique en régime stationnaire

Les couches limites du polymère en peigne présentent une bonne résistance aux cycles successifs de cisaillement, pendant lesquels la force de friction et l'épaisseur de l'interface restent stables, sur les surfaces métalliques et carbonées. L'effet "mémoire" sera donc négligé pour le PMA.

Cette sous-section détaille le comportement tribologique en régime stationnaire de ces couches limites, sur les surfaces Cobalt et Carbone, en analysant l'effet de la charge normale et de la vitesse de glissement sur la force de friction, l'épaisseur de l'interface confinée, les composantes dynamiques ainsi que d'autres paramètres caractéristiques déterminés à partir de ces mesures.

5.3.1.1 Effet de la charge normale

L'effet de la charge normale sur la réponse tribologique des interfaces confinées est analysé dans cette sous-section en superposant un glissement à vitesse constante à un écrasement continu selon un essai dit d'atterrissage déjà présenté dans les paragraphes précédents. Avec un ratio de vitesses, $V_X/V_Z \geq 10$, la réponse mesurée est considérée en régime stationnaire. Les essais d'atterrissage sont réalisés à $V_Z \simeq 0.2 \text{ Å/s}$ et $V_X \simeq 3 \text{ Å/s}$ pour le PMA sur les surfaces Cobalt et $V_Z \simeq 0.8 \text{ Å/s}$ et $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ pour le PMA sur les surfaces Carbone. Les forces normales vont de 0 à 3 mN (de 0 à 50 MPa en termes de pressions normales).

5.3.1.1.1 Épaisseur d'interface

Les profils de D en fonction de F_Z des couches limites de PMA sur les deux types de surface lors de l'atterrissage sont présentés sur la figure 5.14.

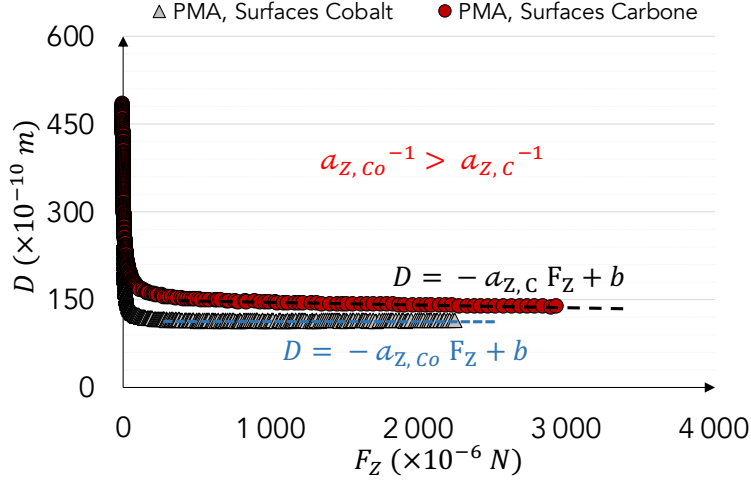


FIGURE 5.14 – Évolution de l'épaisseur de l'interface, D , lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et sur les surfaces Carbone (disques rouges). Cet essai a été réalisé à $V_X \simeq 8 \text{ Å/s}$ et $V_Z \simeq 0.8 \text{ Å/s}$ sur les surfaces Carbone et à $V_X \simeq 3 \text{ Å/s}$ et $V_Z \simeq 0.2 \text{ Å/s}$ sur les surfaces Cobalt. L'épaisseur de l'interface, D , pour des forces normales $F_Z \geq 200 \text{ μN}$, varie linéairement avec F_Z sur les deux surfaces : $D = -a_Z F_Z + b$, avec $a_{Z,C} \simeq 4 \times 10^{-7} \text{ m/N}$ et $b \simeq 154 \text{ Å}$ sur les surfaces Carbone et $a_{Z,Co} \simeq 10^{-7} \text{ m/N}$ et $b \simeq 116 \text{ Å}$ sur les surfaces Cobalt.

L'épaisseur de l'interface diminue rapidement sur les deux surfaces pour des faibles charges normales.

À partir de $F_Z \simeq 200 \text{ μN}$, D baisse très légèrement avec la force sur les surfaces Cobalt, avec un coefficient directeur, $a_{Z,Co}$ d'environ 10^{-7} m/N , dont l'inverse correspond à une raideur normale d'environ $a_{Z,Co}^{-1} \simeq 10^7 \text{ N/m}$ (cf. figure 5.14). La déformation des couches limites peut donc être négligée dans ce cas.

Les couches limites de PMA formées sur les surfaces Carbone sont plus épaisses que celles formées sur les surfaces Cobalt, ce qui est cohérent avec les résultats présentés dans le Chapitre 3. L'épaisseur pour ces couches varie linéairement avec la force normale à partir de $F_Z \simeq 400 \text{ μN}$: elle passe de $D \simeq 145 \text{ Å}$ quand $F_Z \simeq 1 \text{ mN}$, à $D \simeq 137 \text{ Å}$ quand $F_Z \simeq 3 \text{ mN}$. L'inverse du coefficient directeur de $D = f(F_Z)$ quand $D \propto F_Z$ vaut $a_{Z,C}^{-1} \simeq 2.5 \times 10^6 \text{ N/m}$. Elles sont donc moins rigides que celles formées sur les surfaces Cobalt dans la direction normale, Z .

Les épaisseurs caractéristiques mesurées lors de l'essai d'atterrissage restent également très proches de celles présentées dans le Chapitre 3 pour les deux surfaces.

5.3.1.1.2 Force de friction

La figure 5.15 montre la réponse de la force de friction lors de l'essai d'atterrissage pour les couches limites de PMA pour des charges normales supérieures à $200 \mu N$ sur les surfaces Cobalt et supérieures à $400 \mu N$ sur les surfaces Carbone, pour lesquelles l'évolution de D avec F_Z est stabilisée.

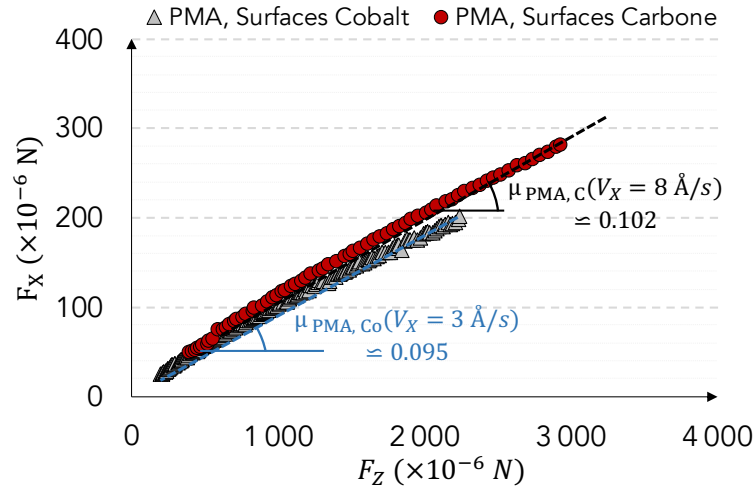


FIGURE 5.15 – Évolution de la force de friction, F_X , lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et sur les surfaces Carbone (disques rouges). Cet essai a été réalisé à $V_X \simeq 8 \text{ \AA/s}$ et $V_Z \simeq 0.8 \text{ \AA/s}$ sur les surfaces Carbone et à $V_X \simeq 3 \text{ \AA/s}$ et $V_Z \simeq 0.2 \text{ \AA/s}$ sur les surfaces Cobalt. La force de friction pour cette couche limite suit la loi de Amontons-Coulomb quand $D \propto F_Z$, avec $\mu_{PMA, Co} \simeq 0.095$ sur les surfaces Cobalt et $\mu_{PMA, C} \simeq 0.102$ sur les surfaces Carbone. La contribution adhésive est nulle dans les deux cas de ces couches limites.

Dans ces conditions de chargement, le frottement suit la loi de Amontons-Coulomb sur les deux surfaces. Les coefficients de frottement calculés à partir de ces lois linéaires sont 0.095 et 0.102, respectivement sur les surfaces Cobalt et sur les surfaces Carbone. La contribution adhésive est nulle pour les deux cas. Le niveau de frottement est similaire pour les couches limites sur les deux surfaces et reste relativement faible pour des frottements entre couches polymères (notamment au regard de celui mesuré pour le HSD par exemple).

5.3.1.1.3 Propriétés élastiques lors de l'essai d'atterrissage

La rigidité latérale, K_X , présentée en fonction de F_Z sur la figure 5.16 pour des charges normales où $D \propto F_Z$, est légèrement différente sur les deux surfaces. Sur les surfaces Cobalt, cette rigidité se stabilise sur une valeur d'environ $1.5 \times 10^5 \text{ N/m}$. Sur les surfaces Carbone, elle est également quasiment indépendante de la force normale et vaut environ $1.8 \times 10^5 \text{ N/m}$, soit une valeur légèrement supérieure à celle mesurée sur les surfaces Cobalt. La dispersion des valeurs de cette rigidité sur les surfaces Carbone est plus importante : elle varie d'environ $\pm 4 \times 10^4 \text{ N/m}$ (25%), contre une variation d'environ $\pm 2 \times 10^4 \text{ N/m}$ (15%) sur les surfaces Cobalt.

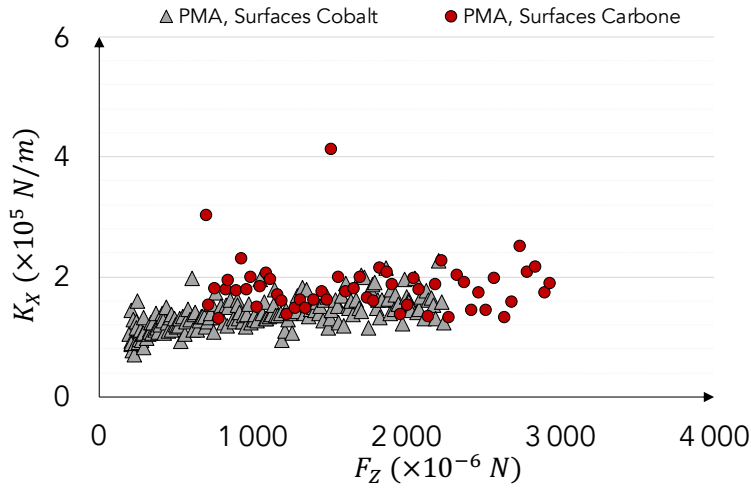


FIGURE 5.16 – Évolution de la rigidité latérale, K_X , lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et sur les surfaces Carbone (disques rouges), quand $D \propto F_Z$.

Les valeurs de cette composante dynamique restent cependant cohérentes avec les mesures obtenues lors du confinement seul.

La distance X^* et le module élastique de cisaillement G_1 , déduits à partir des mesures de F_X , F_Z , D et K_X , respectivement par les équations (4.1) et (3.8), sont présentés sur la figure 5.17 pour le cas des couches limites de PMA sur les deux types de surface.

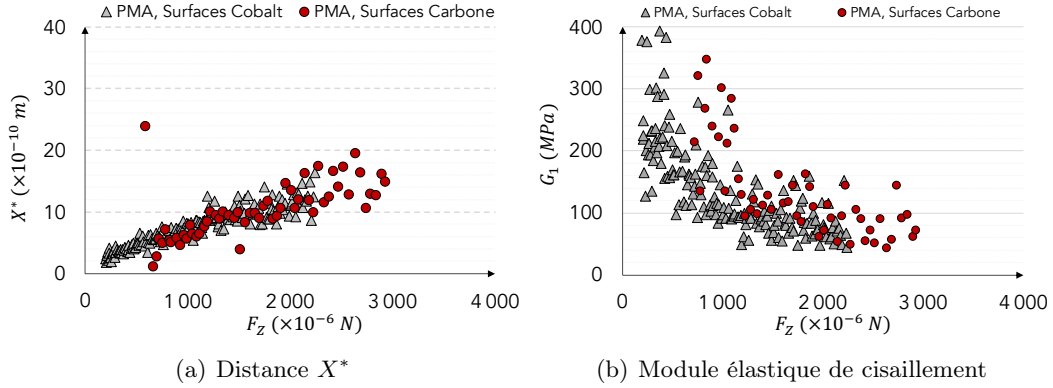


FIGURE 5.17 – Évolution de la distance X^* (a) et du module de cisaillement G_1 (b), en fonction de la force normale lors de l'essai d'atterrissage, pour les couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et sur les surfaces Carbone (disques rouges), quand $D \propto F_Z$.

La distance X^* est identique sur les deux types de surfaces et varie linéairement avec la force normale. Ceci est cohérent par rapport aux mesures de F_X et K_X sur les deux types de surface : K_X est indépendante de F_Z alors que F_X varie linéairement avec la force normale. Cette distance passe d'environ 5 Å à $F_Z \simeq 750 \mu N$ à environ 15 Å à $F_Z \simeq 2.5 mN$. L'inverse de la pente $X^* = f(F_Z)$ correspond à une raideur d'environ $1.75 \times 10^6 N/m$, soit une raideur $X^* = f(F_Z)$ supérieure à celle mesurée pour le HSD sur les surfaces carbonées pour le même type d'essai. Cette variation linéaire de X^* avec F_Z peut s'expliquer par l'évolution de l'épaisseur de l'interface D lors de cet essai d'atterrissage, suggérant une raideur normale élevée et confirmant le rôle de l'organisation moléculaire, en lien avec les surfaces, sur la réponse tribologique. Ceci est également cohérent avec l'homogénéité et la haute densité de ces couches (cf. Chapitre 3).

Le module élastique de cisaillement, G_1 , se stabilise sur les deux surfaces à partir des charges normales élevées, $F_Z \geq 1 mN$. Il est de l'ordre de 100 MPa sur les surfaces Carbone et environ 75 MPa sur les surfaces Cobalt. Ces valeurs de G_1 sont proches de celles mesurées lors du confinement seul de l'interface, où $G_1 \simeq 90 MPa$ (cf. Chapitre 3).

L'interprétation de ces résultats à partir du modèle de jonctions présenté au Chapitre 4 (cf. section 4.3.4) tend à indiquer la prédominance de jonctions de type *ii*, pour les deux types de surface : le frottement suit la loi de Amontons-Coulomb avec de très faibles variations de D . Ceci laisse supposer l'existence d'une zone d'interpénétration à l'intérieur des jonctions lors du glissement où des extrémités de chaînes peuvent interagir à travers de liens, toujours en supposant un comportement de nature principalement élastique lors du glissement.

5.3.1.2 Effet de la vitesse de glissement

Des essais de cisaillement des interfaces de PMA, sur les deux surfaces, ont été menés à différentes vitesses de glissement et à charges normales constantes. La cohérence des résultats obtenus lors de l'essai d'atterrissage est également vérifiée pour les couches limites de ce polymère dans cette sous-section.

Le comportement tribologique des couches limites de PMA suit la loi de Amontons-Coulomb sur les deux surfaces, il est donc pertinent d'analyser l'évolution du coefficient de frottement avec la vitesse de glissement (cf. figure 5.18).

Le frottement pour ces couches limites augmente de façon logarithmique avec la vitesse de glissement, selon des courbes identiques sur les deux surfaces. De plus, ces coefficients de frottement sont en très bon accord avec les coefficients de la loi de Amontons-Coulomb déduits des essais d'atterrissage, réalisés à la même vitesse de glissement (cf. la notation "Att" sur la figure 5.18).

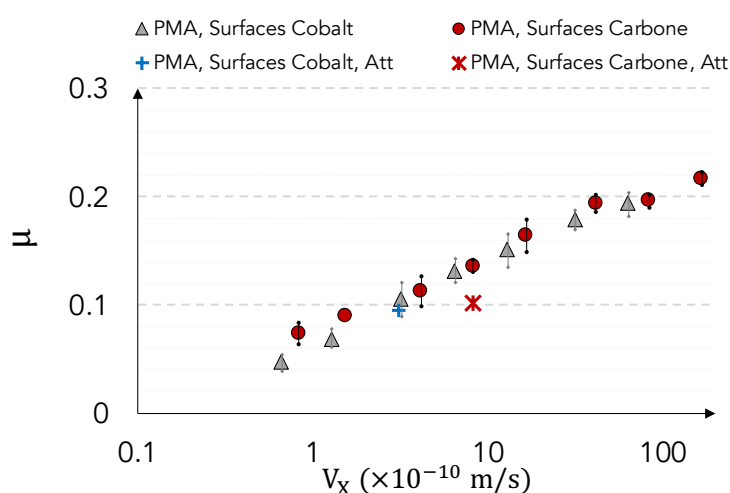


FIGURE 5.18 – Évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse glissement pour les couches limites de PMA, sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et Carbone (disques rouges). La notation "Att" dans la légende renvoie aux coefficients de frottement mesurés lors de l'essai d'atterrissage sur les deux types de surface.

Pour une vitesse fixée, le coefficient de frottement évolue dans l'intervalle marqué par les barres verticales, lorsque la charge varie de 0.3 à 1.1 mN.

L'épaisseur de l'interface cisailée en fonction des différentes vitesses de glissement reste globalement constante pour les différentes vitesses de glissement considérées (cf. figure 5.19). Les épaisseurs sont plus importantes sur les surfaces Carbone, ce qui est cohérent avec les résultats présentés précédemment pour le PMA.

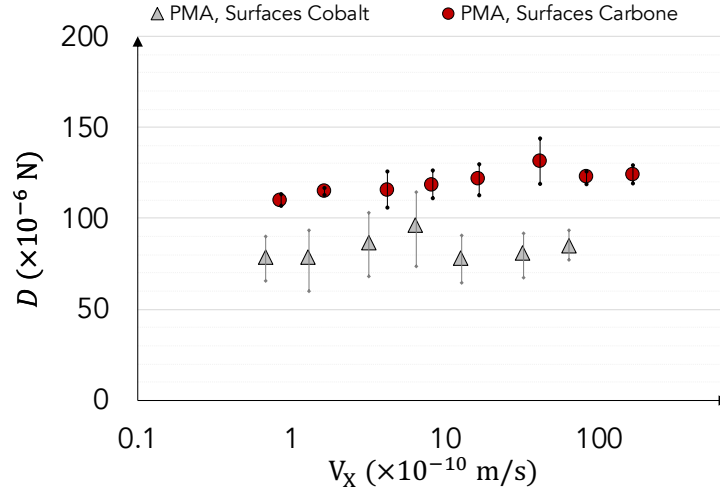


FIGURE 5.19 – Évolution de l'épaisseur de l'interface en fonction de la vitesse de glissement pour les couches limites de PMA, sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et Carbone (disques rouges), respectivement à 0.8 mN et 1.1 mN.

La rigidité latérale, K_X , reste elle aussi indépendante de la vitesse de glissement jusque $V_X \simeq 40 \text{ Å/s}$ puis baisse légèrement sur les deux surfaces, comme le montre sur la figure 5.20(a). K_X est légèrement supérieure sur les surfaces Carbone, malgré une interface plus épaisse.

La composante dissipative de l'impédance mécanique dans la direction latérale, $\omega_X A_X$, est également indépendante de la vitesse de glissement sur les surfaces Cobalt pour $V_X \leq 60 \text{ Å/s}$. Sur les surfaces Carbone, $\omega_X A_X$ est aussi constante pour $V_X \leq 40 \text{ Å/s}$, puis augmente au-delà (cf. figure 5.20(b)).

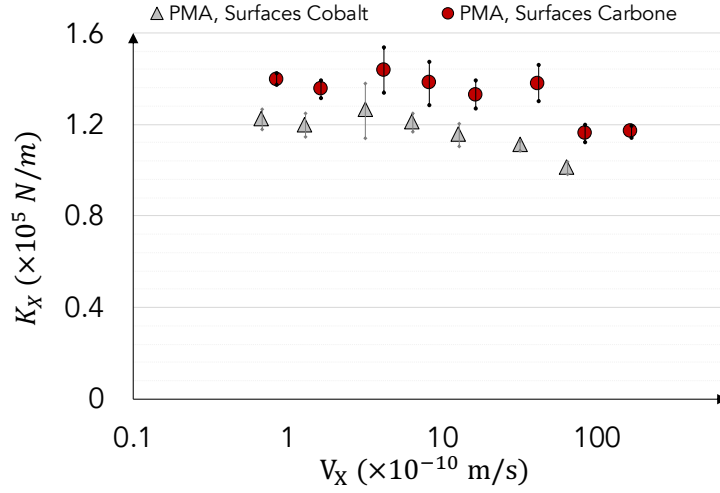
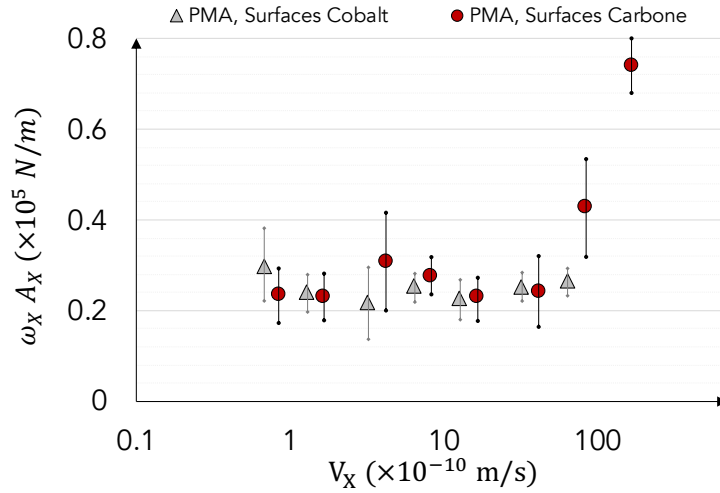

(a) Rigidité latérale, K_X

(b) Composante dissipative latérale, $\omega_X A_X$

FIGURE 5.20 – La rigidité latérale (a), K_X , et la composante dissipative de l'impédance mécanique (b), $\omega_X A_X$, en fonction de la vitesse de glissement pour les couches limites de PMA, sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et Carbone (disques rouges), respectivement à une charge normale de 0.8 mN et 1.1 mN.

Afin de s'approcher du rôle de la viscoélasticité sur la réponse tribologique, propriété intrinsèque de ce type de molécules, le ratio $\omega_X A_X / K_X$, considéré équivalent au coefficient d'amortissement, est calculé pour les différentes vitesses de glissement considérées (cf. figure 5.21). Ce ratio reste constant jusque des vitesses d'environ 40 Å/s sur les deux surfaces, puis augmente au-delà de cette vitesse sur les surfaces Carbone, incitant à considérer le début d'une transition d'un comportement vitreux, et donc élastique, à un comportement plus dissipatif d'une origine viscoélastique. À noter que les valeurs de ce ratio sont globalement supérieures à ce qui a été calculé pour le cas des MF. Cette transition peut se traduire par une contribution viscoélastique couplée à celle élastique, le couplage devenant plus évident pour des vitesses de glissement élevées. Pour souci de simplification, cette contribution viscoélastique est négligée lors du glissement, de manière similaire à ce qui a été présenté pour le HSD.

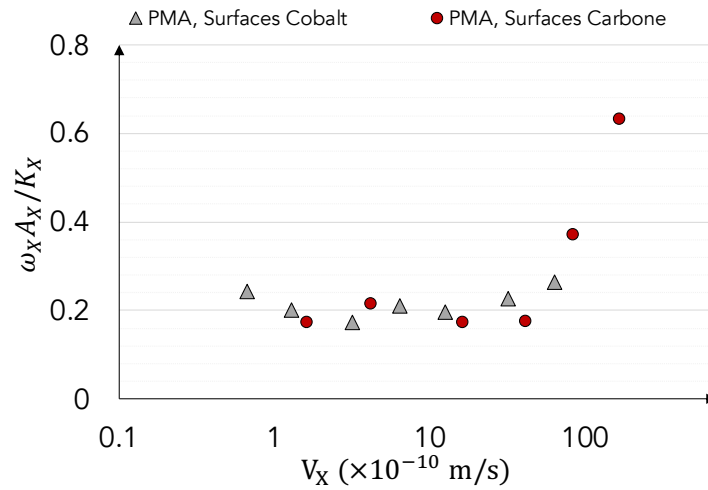
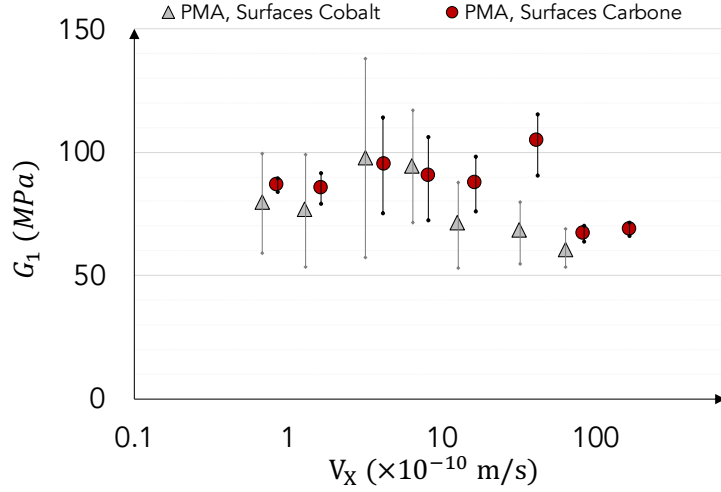


FIGURE 5.21 – Évolution de $\omega_X A_X / K_X$, considéré équivalent au coefficient d'amortissement, avec la vitesse de glissement pour les couches limites de PMA, sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et Carbone (disques rouges), respectivement à une charge normale de 0.8 mN et 1.1 mN.

Le module élastique de cisaillement, G_1 , compte tenu de l'incertitude de mesure (cf. figure 5.22(a)), est considéré comme étant indépendant de la vitesse de glissement. Il est identique pour les couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt et Carbone, malgré des différences en termes d'épaisseur d'interface et de rigidité latérale. L'ordre de grandeur de G_1 est environ 85 MPa, cohérent avec les valeurs mesurés lors de l'atterrissage (cf. figure 5.17(b)) et en confinement seul (cf. Chapitre 3).

La distance seuil X^* augmente avec V_X pour le cas des deux surfaces (cf. figure 5.22(b)), avec un niveau légèrement supérieur sur les surfaces Carbone, en raison de la charge normale plus importante sur ces surfaces carbonées et de la dépendance de X^* à la force normale (cf. figure 5.17(a)).



(a) Module élastique de cisaillement

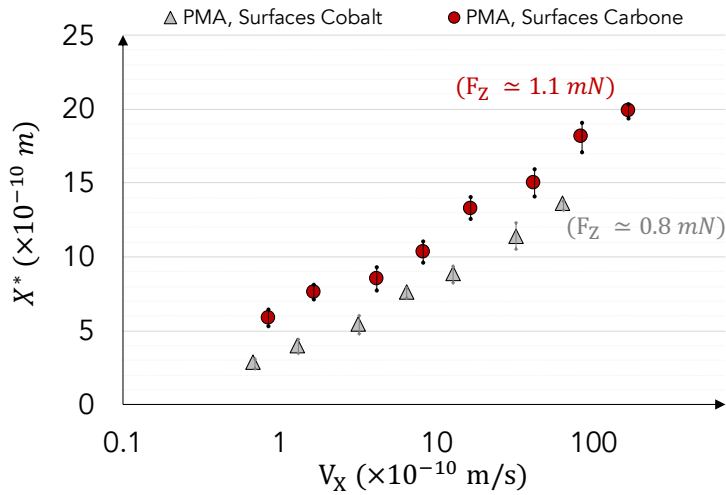
(b) Distance X^*

FIGURE 5.22 – Module élastique de cisaillement G_1 (a) et la distance X^* (b) en fonction de la vitesse de glissement pour les couches limites de PMA, sur les surfaces Cobalt (triangles gris) et Carbone (disques rouges), à des charges normales respectives de 0.8 mN et 1.1 mN.

5.3.2 Réponse tribologique en régime transitoire

Le couplage de l'organisation moléculaire des couches limites de PMA et de la chimie de surface et son impact sur le frottement, en particulier la réponse tribologique transitoire, sont discutés dans cette sous-section. Pour ce faire, des essais de changement de vitesse et des séries d'arrêt/redémarrage sont réalisés sur les interfaces de PMA confinées pour les deux types de surface selon des procédures identiques à celles décrites précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans cette sous-section.

5.3.2.1 Changement de vitesse : réponse instantanée

La figure 5.23 présente des séquences typiques de changement de vitesse pour le cas des couches adsorbées de PMA.

Aucun pic de frottement n'est détecté lors des changements de vitesse, sur les deux types de surface, que ce soit en augmentant ou en diminuant la vitesse : la transition d'un palier de frottement au palier suivant est monotone, lors des accroissements ou des diminutions de la vitesse. Cette disparition de pic de frottement, en comparaison des résultats des autres couches limites, peut être attribuée à une contribution viscoélastique couplée, atténuant ce pic. Comme montré précédemment, la force de friction augmente (resp. diminue) en augmentant (resp. diminuant) la vitesse de glissement sur les deux surfaces.

De même, aucune variation instantanée de l'épaisseur ou de la rigidité latérale n'est détectée lors des changements de vitesse.

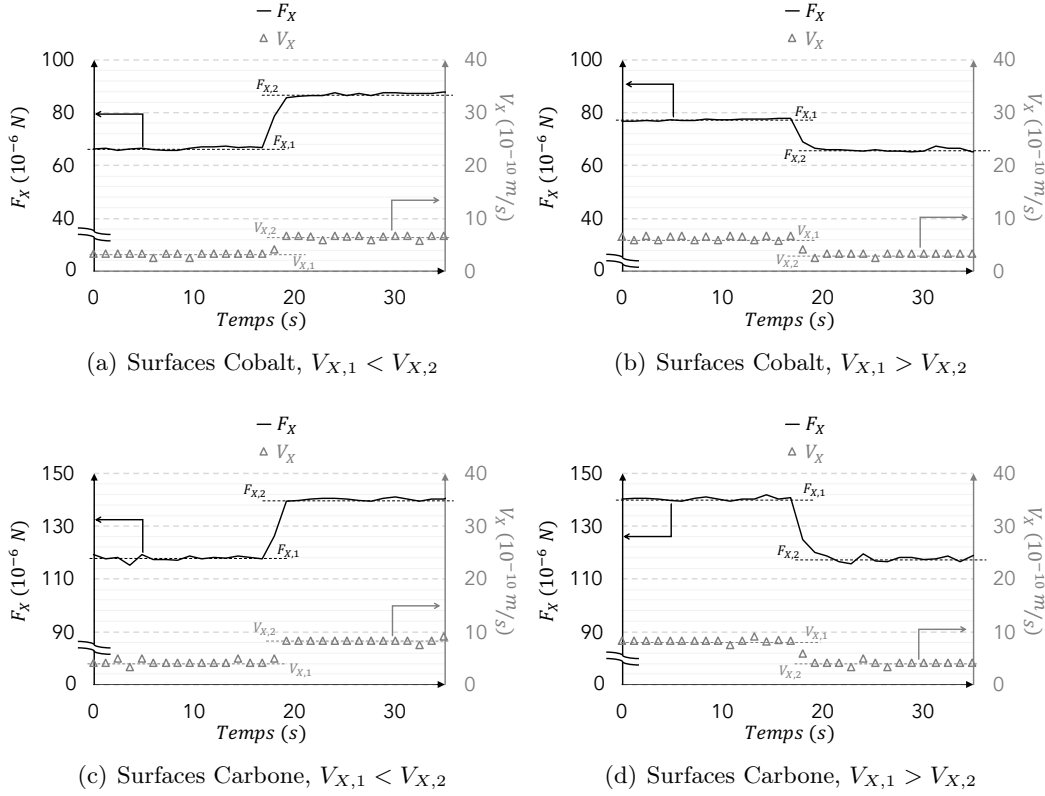


FIGURE 5.23 – Évolution de la force de friction lors du changement de vitesse (exemple du passage de $V_{X,1}$ à $V_{X,2}$) pour les couches limites de PMA. En haut se présente le cas des surfaces Cobalt, (a) et (b), pour $V_{X,1} < V_{X,2}$ et $V_{X,1} > V_{X,2}$, respectivement. Le cas des surfaces Carbone est présenté en bas, (c) et (d), pour $V_{X,1} < V_{X,2}$ et $V_{X,1} > V_{X,2}$, respectivement. Les essais illustrés à titre d'exemple sont réalisés à $F_Z \simeq 1.1 \text{ mN}$ sur les surfaces Carbone et $F_Z \simeq 800 \text{ } \mu\text{N}$ sur les surfaces Cobalt.

5.3.2.2 Vieillissement et rajeunissement des interfaces du PMA

Les phénomènes de vieillissement et de rajeunissement des interfaces sont analysés en examinant les résultats issus des essais de ‘Stop & Go’. La figure 5.24 montre une séquence de glissement - arrêt - redémarrage pour le cas des couches limites de PMA sur les surfaces carbonées à titre d’exemple.

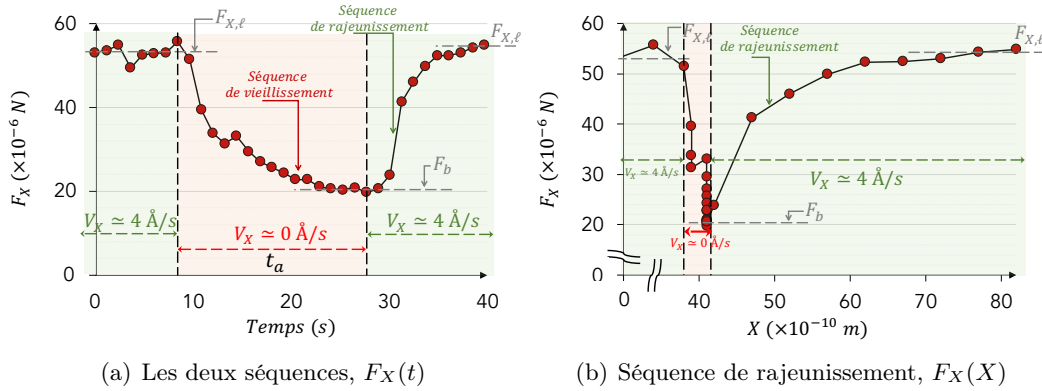


FIGURE 5.24 – Évolution de la force de friction pendant les phases de vieillissement et de rajeunissement (a) en fonction du temps, pour le cas du PMA sur les surfaces Carbone et pour un arrêt d’environ $t_a \simeq 20$ s. Les conditions de chargement sont : $F_Z \simeq 500$ μ N et $V_X \simeq 4$ Å/s pendant le glissement. Un agrandissement de la phase de redémarrage est présenté sur la figure (b). $F_{X,\ell}$ correspond au niveau stationnaire de la force de friction pendant la phase de glissement et F_b fait référence à la valeur stabilisée, non nulle, de la force de friction, pendant la phase d’arrêt. Contrairement au cas du HSD, aucun pic statique de frottement n’apparaît lors de la reprise de glissement pour les temps d’arrêt testés ($t_a \leq 80$ s) pour le PMA.

Afin d’étudier le vieillissement et le rajeunissement des interfaces de PMA, il est important d’identifier trois phases importantes : le glissement à charge normale et vitesse de glissement constantes, l’arrêt où la charge normale est maintenue fixe et la reprise de glissement (ou de redémarrage) (cf. figure 5.24(a)).

5.3.2.2.1 Vieillissement de l’interface

La figure 5.25 montre quelques séquences de relaxation pour le cas des couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt et Carbone. Les profils de relaxation pour ces couches limites atteignent un palier assez bas pour des temps d’arrêt longs.

L'épaisseur et la rigidité tangentielle de l'interface, D et K_X , ne varient pas durant cette phase de relaxation.

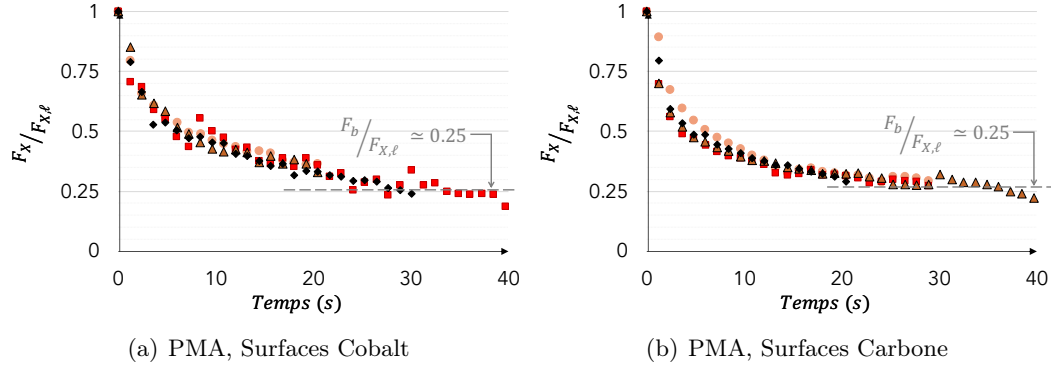


FIGURE 5.25 – Séquences de relaxation pour les couches limites du PMA sur les surfaces Cobalt et Carbone représentée par l'évolution du rapport $F_X/F_{X,\ell}$ en fonction de temps. Ce rapport décroît puis se stabilise à $k_3 = \frac{F_b}{F_{X,\ell}} \simeq 0.25$ sur les deux surfaces pour des temps d'arrêt allant de 10 s et jusqu'à 80 s.

La force de friction, F_X , passe de $F_{X,\ell}$ à F_b progressivement pendant l'arrêt de glissement. Cette relaxation a été modélisée de manière identique au cas du polymère modificateur de viscosité en étoile (le HSD) : en supposant que les mécanismes présents lors de cette phase de relaxation sont dus un couplage entre des mécanismes à l'échelle moléculaire, traduisant un vieillissement structural de l'interface, et une relaxation due à la viscoélasticité de la couche de polymère confinée, respectivement selon deux temps caractéristiques, λ_1 et λ_2 .

En ajustant les profils de relaxation de la figure 5.25 à l'équation (5.1), les temps de relaxation, λ_1 et λ_2 , ainsi que le coefficient d'ajustement $k_3 = \frac{F_b}{F_{X,\ell}}$ sont ainsi obtenus pour les couches limites de PMA sur les surfaces Cobalt et Carbone. Pour des temps d'arrêt supérieurs à 10 s et jusque $t_a \simeq 80$ s, les conditions de chargement n'influencent pas ces paramètres. De plus, λ_1 , caractéristique des relaxations à temps courts, ne dépend pas de la surface et vaut 3 ± 2 et 4 ± 2 s, respectivement sur les surfaces Cobalt et Carbone. En revanche, λ_2 , représentant les mécanismes de relaxation aux temps longs, dépend des surfaces : 8 ± 2 pour les surfaces métalliques et 22 ± 5 s sur les surfaces carbonées. Pour la même gamme des temps d'arrêt, $k_3 = \frac{F_b}{F_{X,\ell}}$ est de l'ordre de 0.25, quelle que soit la chimie de surface. À noter que le paramètre k_3 pour le cas de ces couches limites donne des faibles valeurs, proches de 0, lorsque les temps d'arrêt sont très importants, $t_a \geq 2$ min. Cela, encore une fois, questionne sur le rôle de la viscoélasticité de l'interface lors de la relaxation.

5.3.2.2 Rajeunissement de l'interface

À la reprise de glissement, aucun pic de frottement statique n'a été détecté pour le cas des couches limites PMA sur les deux surfaces, comme le montre la figure 5.24(b) : la force friction passe de F_b à $F_{X,\ell}$ de manière monotone. Ceci est valable pour tous les temps d'arrêt rigoureusement testés (≤ 80 s). Les temps de nucléation, τ_n , définis précédemment, sont donc supérieurs à 80 s. Ce comportement pourrait s'expliquer par des interactions très faibles entre les chaînes pendantes.

5.3.3 Bilan sur la réponse tribologique des couches limites de PMA formées sur les surfaces Cobalt et Carbone

Le frottement pour les couches limites de PMA suit la loi de Amontons-Coulomb avec l'augmentation de la force normale, et ce sur les deux surfaces, Cobalt et Carbone. Le coefficient de frottement est faible, indépendant du type de la surface et se situe autour de $\mu \simeq 0.1$, plus faible que celui mesuré pour les couches limites de HSD. Le coefficient de frottement pour les couches limites de PMA augmente de façon logarithmique avec la vitesse de glissement sur les deux surfaces.

Les couches limites auto-assemblées sur les surfaces Carbone sont plus épaisses. Elles sont également plus rigides dans la direction latérale, X , comparées à celles formées sur les surfaces Cobalt. Cette rigidité, ainsi que l'épaisseur des interfaces semblent indépendantes de la vitesse de glissement sur les deux surfaces. Ceci conduit à un module élastique de cisaillement, G_1 , identique sur les deux surfaces, expliquant le niveau de frottement globalement indépendant de la chimie de surface. La compréhension du rôle de l'organisation moléculaire global sur le frottement nécessite de prendre compte de l'ensemble des paramètres caractérisant la couche, de l'élasticité à l'épaisseur de la couche.

La distance de mise en glissement, X^* , dépend à la fois de la force normale et de la vitesse de glissement pour ces couches limites. En revanche, cette distance n'est pas influencée par la chimie de surface. Dans la réponse instantanée des couches de PMA à un changement de vitesse ou à une reprise de glissement après un arrêt, aucun pic statique de frottement n'a été détecté, sur les deux surfaces. Le temps de nucléation, τ_n , tend alors vers des valeurs importantes, supérieures à 80 s. Les mécanismes de relaxation moléculaire semblent être également très similaires sur les deux surfaces, à l'exception d'une différence constatée sur les valeurs de λ_2 . Ce temps de relaxation est supérieur sur les surfaces Carbone.

Des différences émergent donc pour les mécanismes de relaxation à temps longs, incitant à considérer le rôle de la viscoélasticité des couches de polymère, qui peut être liée au même temps à l'organisation globale de la couche et aux propriétés intrinsèques des molécules de ce polymère.

5.4 Modélisation à l'échelle moléculaire de la réponse tribologique des couches de polymères modificateurs de viscosité

Pour des couches limites d'épaisseurs aussi faibles que celles présentées dans ce Chapitre, $D \leq 15$ nm, la réponse tribologique est sensible à l'organisation des molécules formant ces couches. Cette organisation dépend de l'additif, de l'affinité de cet additif avec la surface, de la topographie des surfaces et du niveau de confinement (ou de la charge normale, F_z). Elle peut aussi être modifiée sous l'effet du cisaillement que subit l'interface pendant le glissement relatif des deux couches limites. La compréhension de leur réponse tribologique à l'échelle moléculaire doit prendre en compte cette structuration et les interactions qui peuvent exister entre les deux couches limites. Pour ceci, un modèle fondé sur les cinétiques de formation et de rupture de liens adhésifs entre les différentes nanojonctions formées par l'interaction de contact entre les couches limites est appliqué dans cette section sur les couches limites de polymères modificateurs de viscosité, afin d'interpréter l'effet de la vitesse de glissement sur la force de friction. Ce modèle est basé sur une théorie de frottement faiblement adhésif proposée à l'origine pour des élastomères glissant sur des surfaces solides [55, 116, 117], reprise ensuite pour des contacts lubrifiés [118] et pour des couches limites auto-assemblées confinées et cisailées [34, 107]. Les schémas sur la figure 5.26 expliquent brièvement le modèle appliqué dans le cadre de cette thèse.

De manière similaire à l'analyse abordée dans ce chapitre, la contribution visco-élastique des couches de polymères MV est négligée lors du glissement pour but de simplification. Les couches limites dans le cadre du modèle proposé sont donc considérées de nature principalement élastique pour les vitesses de glissement analysées, avec un module élastique de cisaillement G_1 .

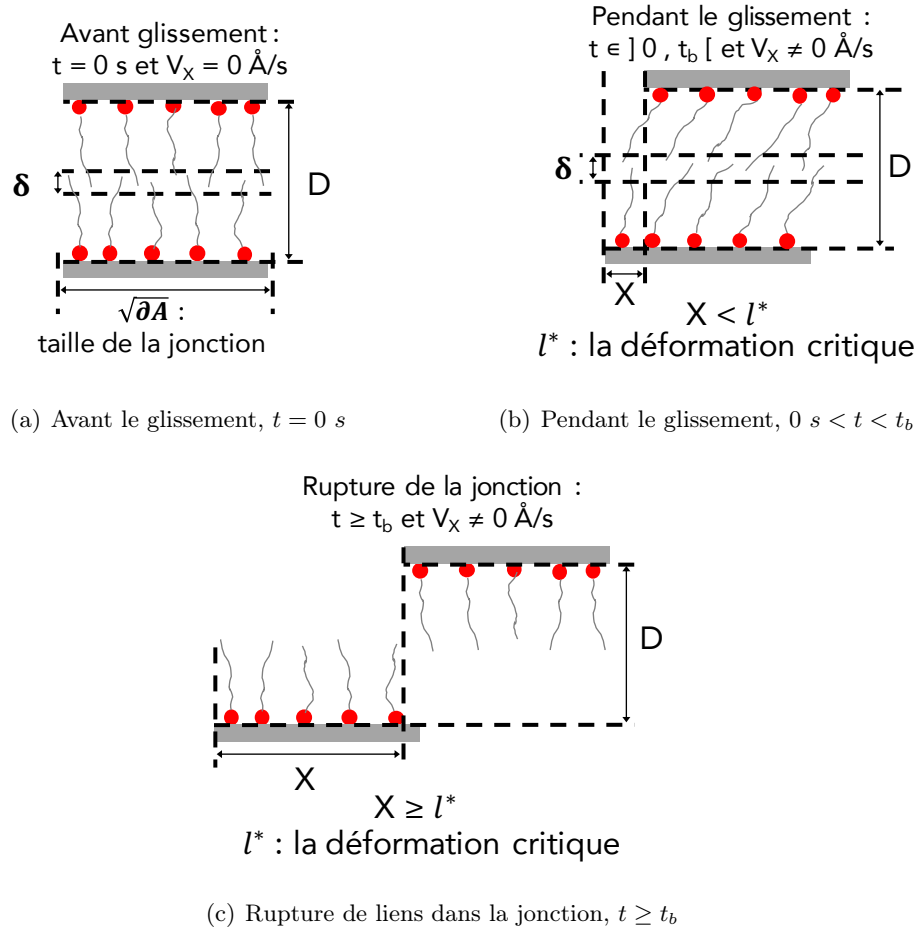


FIGURE 5.26 – Schématisation des mécanismes moléculaires à l’origine du modèle de friction proposé. Ce schéma a été inspiré par celui illustré dans [107].

Par souci de simplification, ce modèle est représenté pour le cas d’additifs simples, à une tête polaire (ancree pour l’adsorption sur les surfaces) et une chaîne radicale, au sein d’une seule jonction de taille approximative $\sqrt{\partial A}$. Avant le glissement (a), la jonction est formée par des liens moléculaires via une zone interpénétration d’épaisseur δ , résultant d’une interaction adhésive entre les deux couches limites. Pendant la première phase du glissement (b), la jonction est cisailée de façon à étirer les liens : X dans le schéma représente la distance glissée (pour un temps de glissement t). t_b dans le modèle présente la durée de vie moyenne de lien d’une jonction [52, 107]. Quand $t \geq t_b$, ou bien $X \geq l^*$ avec l^* est la déformation critique, la jonction est rompue (c).

Lors du contact entre les couches limites, l'aire de contact est supposée être formée de N nanojonctions, d'aire ∂A , telle que $A = \pi a_C^2 = N \times \partial A$, où A et a_C sont respectivement l'aire et le rayon de contact. Au sein de ces nanojonctions, des molécules peuvent former des liens de part et d'autre des couches limites. Pendant le glissement, ces liens se rompent et se reforment selon des cinétiques précises. Deux temps caractéristiques permettent de décrire ces cinétiques : τ_0 , le temps moyen nécessaire pour rompre un lien par agitation thermique sans effort de cisaillement et τ_1 , le temps moyen d'activation d'un lien d'une jonction. Cette dynamique gouverne la durée de vie moyenne d'un lien au sein de la jonction, t_b . À noter que d'après ce modèle, la contribution élastique domine aux faibles vitesses de glissement, avec un nombre de liens adhésifs actifs constants [118]. Une faible contribution visqueuse se manifeste à des vitesses de glissements supérieures, où le nombre de liens rompus augmente significativement [id.].

Le temps caractéristique τ_0 est lié à U_0 , la barrière énergétique à franchir afin de rompre le lien sous l'effort de cisaillement, par [107] :

$$\tau_0 = \tau^* \times \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

où τ^* est une constante temporelle, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. La barrière énergétique U_0 diminue avec l'effort de cisaillement appliqué [117].

Les nanojonctions sont alors rompues en raison de l'agitation thermique et de la force de cisaillement appliquée. Les liens des jonction se reforment suite à un processus de relaxation thermoélastique [107].

Le modèle de frottement prédit plusieurs régimes selon les vitesses de glissement, en supposant que τ_1 est négligeable devant τ_0 [34]. Pour des faibles vitesses de glissement, i.e. comparable à l^*/τ_0 , une dépendance logarithmique de l'effort de frottement avec la vitesse est prévue par le modèle comme suit [118] :

$$F_X = \alpha \times L n\left(\frac{V_X}{V_0}\right) \quad (5.3)$$

La pente de cette loi logarithmique, α , ainsi que son dénominateur, V_0 , sont reliés aux caractéristiques de l'interface par :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{A \times k_B T}{\delta \times \partial A} \\ V_0 = \frac{k_B T}{\delta \times \partial A} \times \frac{D}{G_1 \times \tau_0} \end{cases} \quad (5.4)$$

avec δ est l'éventuelle épaisseur d'interpénétration. La quantité $\delta \times \partial A$ représente de le volume de la région où les jonctions interagissent (cf. figures 5.26(a) et 5.26(b)). Cette quantité est appelée "volume d'activation".

Pour des couches limites de polymère, l'épaisseur d'interpénétration δ est supposée

être plutôt faible [104, 119, 120] en raison des faibles interactions entre les chaînes pendantes des polymères. L'augmentation de la vitesse de glissement aurait tendance à diminuer cette épaisseur suite à l'étirement et le désenchevêtrement des chaînes [id.] or elle peut augmenter en augmentant la charge normale appliquée.

À des vitesses de glissements plus élevées, $V_X \geq V_1$, les liens moléculaires n'ont plus le temps de se reformer et les jonctions se rompent lorsqu'elles sont complètement étirés. Le nombre de jonctions liées dans ce régime est quasi-constant [107][118]. Ceci se traduit par une stabilisation du niveau de frottement et F_X devient quasiment indépendante de la vitesse de glissement. La déformation critique devient donc d'après le modèle :

$$l^* = V_0 \times \tau_0 \times Ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \quad (5.5)$$

Pour le polymère en étoile, le HSD, le frottement sur les surfaces Cobalt et Carbone ne dépend que peu de la vitesse de glissement. Ce qui correspond à des régimes où $V_X \geq V_1$.

En revanche, pour les couches de polymère en peigne, le PMA, la force de friction croît de manière logarithmique avec la vitesse de glissement, sur les surfaces métalliques et carbonées. Ce comportement correspond à un des régimes prédits par le modèle rappelé ci-dessus. Les résultats sont rappelés sur la figure 5.27 pour différentes charges normales.

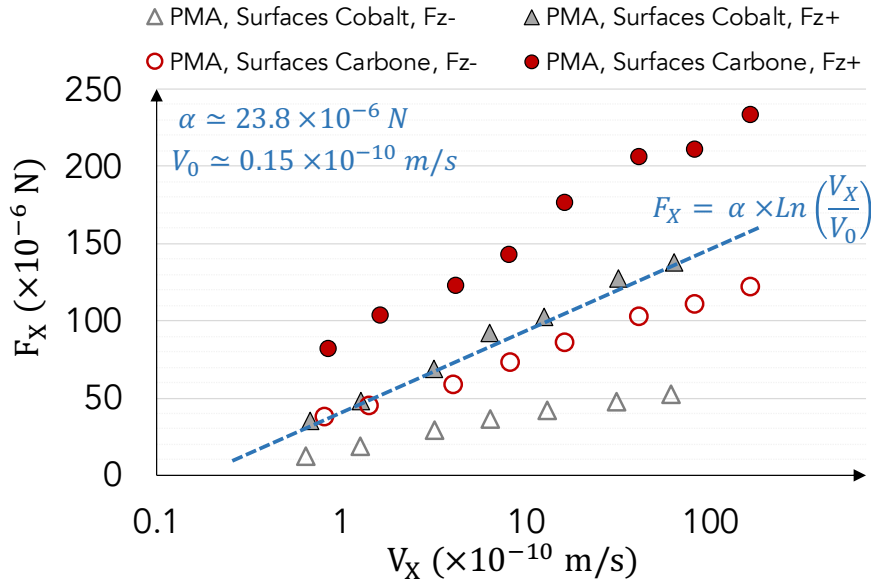


FIGURE 5.27 – Évolution de la force de friction en fonction de la vitesse de glissement pour les couches de PMA sur les surfaces Cobalt et Carbone. Les notations F_Z+ et F_Z- renvoient aux essais à fortes et faibles charges normales, respectivement. Les paramètres du modèle, α et V_0 , sont également notés sur la figure pour les surfaces Cobalt à charges élevées.

F_Z+ : essais à environ $800 \mu N$ sur les surfaces Cobalt et $1.1 mN$ sur les surfaces Carbone. F_Z- : essais à environ $300 \mu N$ sur les surfaces Cobalt et $500 \mu N$ sur les surfaces Carbone.

Les données d'entrée issues de l'expérience pour ajuster ce modèle de frottement à la force de friction mesurée pour ces couches de polymère PMA sont le module de cisaillement G_1 , la rigidité latérale K_X , le rayon de contact a_C et l'épaisseur de l'interface D . Ces valeurs sont considérées constantes avec V_X .

À partir de la figure ci-dessus et des équations (5.3) et (5.4), il est possible de déterminer un volume d'activation, $\delta \times \partial A$, pour les chaînes de polymère PMA et ce, pour les deux types de surface, Cobalt et Carbone, à différentes charges normales.

Les temps moyens de rupture des liens pour ces couches limites sont également calculés en utilisant l'équation (5.4).

Des travaux précédents [87, 107] ont montré que la distance X^* , égale au rapport de F_X à K_X , permet de calculer la déformation critique l^* par :

$$l^* = 2 \times X^* \quad (5.6)$$

L'ensemble des paramètres du modèle de friction sont rassemblés dans le tableau récapitulatif 5.1.

TABLE 5.1 – *Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les calculs de τ_0 , $\delta \times \partial A$ et l^*/τ_0 pour les couches limites de PMA sur les deux types de surface. F_{Z+} : essais à environ 800 μN sur les surfaces Cobalt et 1.1 mN sur les surfaces Carbone. F_{Z-} : essais à environ 300 μN sur les surfaces Cobalt et 500 μN sur les surfaces Carbone.*

	Surfaces Cobalt		Surfaces Carbone	
	F_{Z-}	F_{Z+}	F_{Z-}	F_{Z+}
D ($\times 10^{-10}$ m)	96	94	117	84
a_C ($\times 10^{-6}$ m)	2.1	2.8	2.6	3.3
G_1 ($\times 10^6$ Pa)	148	96	111	60
α ($\times 10^{-6}$ N)	8.8	23.8	16.3	29.3
V_0 ($\times 10^{-10}$ m/s)	0.13	0.15	0.09	0.05
τ_0 (s)	3.1	6.3	9	22.6
$\delta \times \partial A$ (nm ³)	6.3	4.3	5.5	4.9
X^* ($\times 10^{-10}$ m)	$\in [1, 7]$	$\in [3, 14]$	$\in [3, 13]$	$\in [6, 20]$
$l^* = 2X^*$ ($\times 10^{-10}$ m)	$\in [2, 14]$	$\in [6, 28]$	$\in [6, 26]$	$\in [12, 40]$
l^*/τ_0 ($\times 10^{-10}$ m/s)	$\in [1, 4]$	$\in [1, 4]$	$\in [1, 3]$	$\in [1, 2]$

La vitesse caractéristique l^*/τ_0 permet d'avoir un ordre de grandeur des vitesses cohérentes avec l'application du modèle. Ces vitesses figurent également dans le tableau 5.1.

Les vitesses l^*/τ_0 calculées sont comprises entre 1 et 4 Å/s. Elles sont donc comparable avec une partie de la gamme des vitesses utilisée (comprise entre 1 et 160 Å/s), ce qui permet de valider a posteriori l'utilisation du modèle dans ce régime pour les couches de PMA.

Grâce aux valeurs estimées de l^* , il est également possible de déterminer la vitesse V_1 à laquelle le régime de friction change, avec l'équation suivante :

$$V_1 = V_0 \times \exp\left(\frac{l^*}{V_0 \times \tau_0}\right) \quad (5.7)$$

Les vitesses V_1 ainsi obtenues sont supérieures à 10^{-8} m/s . Ceci confirme la validité de la gamme de vitesse d'après le même modèle.

Les temps τ_0 obtenus sont légèrement plus faibles sur les surfaces Cobalt, mais restent du même ordre de grandeur, avec une augmentation avec la charge normale : sur les surfaces Cobalt, τ_0 passe d'environ 3 s pour les faibles charges normales ($F_Z -$) à $\simeq 6 \text{ s}$ à hautes charges normales ($F_Z +$); sur les surfaces Carbone, ce temps caractéristique vaut environ 9 s et 22 s, à faibles et hautes charges normales respectivement. Ce faible effet de chimie de surface peut s'expliquer soit par la différence en termes d'épaisseurs des couches limites sur les deux types de surface, soit par la différence en termes de force normale appliquée lors des essais. Les valeurs de ce temps caractéristique à des charges normales élevées semblent être très proches de λ_2 , calculé lors des phases de relaxation moléculaire sur les essais *Stop & Go* pour les mécanismes "lents". L'origine physique de cette corrélation reste inconnue.

Le volume d'activation, $\delta \times \partial A$, est faible et indépendant de la charge normale et de la chimie de surface. Il est autour de 5 nm^3 .

Ceci peut s'expliquer par l'homogénéité et la haute densité de ces couches de polymère (cf. Chapitre 3). Cette faible valeur du volume d'activation suggère également une faible interaction entre les couches de polymère, ce qui confirme également l'interprétation sur la non détection des pics de frottement.

5.5 Conclusions

Les polymères améliorants de l'indice de viscosité forment des couches auto-assemblées d'épaisseur allant de 10 *nm* à 15 *nm* sur les surfaces métalliques, en fonction de leur architecture et de leur affinité avec ces surfaces. À charges normales élevées, i. e. $F_Z \geq 1 \text{ mN}$ et $P_Z \geq 28 \text{ MPa}$, le polymère en étoile et celui en peigne, respectivement le HSD et le PMA, ont des réponses tribologiques différentes pour des épaisseurs et des modules élastiques en cisaillement quasi-identiques : pour les couches de HSD, le niveau de frottement est indépendant de la vitesse de glissement, aux alentours de 0.4 alors que ce niveau de frottement vaut environ 0.2 et augmente avec la vitesse de glissement pour les couches de PMA. Cette différence de niveau de frottement et de sa dynamique est associée à une contribution viscoélastique plus élevée pour le PMA, comme le montre le rapport $\omega_X A_X / K_X$. Cette analyse semble confirmée par la réponse transitoire du frottement aux changements de vitesse et aux arrêts. En effet, des pics de frottement sont détectés pour les couches HSD et les arrêts conduisent à une faible diminution de la force tangentielle résiduelle, F_b , signature de la contribution élastique. À l'opposé, aucun pic de frottement n'est observé pour les couches limites de PMA et la force tangentielle résiduelle à l'arrêt est plus faible. Ceci incite à penser, de nouveau, que la contribution viscoélastique est plus importante pour le frottement du PMA par rapport à celle du HSD.

L'influence de la chimie de surface sur la réponse tribologique des couches auto-assemblées de polymère est analysée. Pour des épaisseurs de couche identiques, le HSD présente à la fois un niveau de frottement et un module élastique de cisaillement plus faible sur les surfaces carbonées. L'indépendance du frottement avec la vitesse est conservée. Le niveau de frottement, sa dynamique ainsi que le module élastique en cisaillement du PMA sont indépendants de la chimie de surface, malgré une couche plus épaisse et plus rigide sur les surfaces carbonées. Les répercussions de la chimie de surface sur la réponse transitoire sont faibles voire inexistantes.

L'effet de la chimie de surface semble écranté pour des macromolécules qui forment des couches épaisses et denses.

Dans le cadre de couches limites cisillées, principalement élastiques, l'application finale du modèle de frottement permet de prédire les niveaux de frottement et leur dynamique, en supposant de faibles interactions entre les extrémités de chaînes, en particulier pour le PMA compte-tenu de la faible taille du volume d'activation calculé ($\simeq 5 \text{ nm}^3$).

Conclusions générales

L'optimisation de la lubrification limite passe par la compréhension du couplage entre nature de la surface, leur propriétés topographiques et physico-chimiques, ainsi que la structure moléculaire des additifs. Ce couplage qui résulte des interactions additifs/surface et additifs/solvant se traduit par la formation de couches adsorbées auto-assemblées, dont la friction est la conséquence de leur mise en contact et de leur cisaillement dans un processus de lubrification limite.

Au sein du projet IMOTEP, nous avons choisi de nous intéresser à des contacts métalliques, majorité des contacts présents dans les moteurs, et des contacts DLC, alternative économique prometteuse pour la réduction contrôlée de la dissipation par frottement. Afin de s'affranchir des effets topographiques et d'étudier le rôle de la physico-chimie de la surface, des surfaces modèles de rugosité nanométrique constante revêtues de dépôts en couche mince, de cobalt et de carbone, ont été développées et utilisées. À partir de formulations réelles de lubrifiants, décomposées en solutions élémentaires, des molécules représentatives de deux familles d'additifs, les modificateurs de frottement et les polymères améliorants de l'indice viscosité, ont été sélectionnés afin de mettre en évidence le couplage entre architecture moléculaire complexe, nature chimique des ancres et des chaînes radicales, et ces surfaces modèles, ainsi que les mécanismes de frottement associés à ces interfaces. La stratégie expérimentale mise en œuvre s'appuie sur la caractérisation mécanique et tribologique des couches confinées dans des conditions stationnaires et transitoires, i.e. variables au cours du temps, via l'utilisation du tribomètre moléculaire ATLAS.

Les additifs forment des couches limites sur les surfaces. Celles-ci sont d'abord caractérisées lors de leur écrasement en mesurant des épaisseurs caractéristiques de la couche immobile, de la couche de première répulsion et de confinement. Elles sont dans un deuxième temps mises en contact et cisailées. La force de frottement, l'épaisseur de l'interface ainsi que les composantes mécaniques viscoélastiques des couches, sont alors mesurées simultanément.

L'influence de l'architecture moléculaire est illustrée avec la molécule tri-amine, modificateur de frottement prolongée d'une ancre, d'environ 1 nm, large devant le diamètre de la chaîne alkyle. Cette architecture favorise l'adsorption sur les surfaces, conduit à des taux de couverture élevés et à une faible interpénétration entre les monocouches sous l'action de la pression de contact. Le frottement est également plus stable, peu sensible à l'historique des cycles de glissement. Le niveau reste globalement élevé, pour un modificateur de frottement, ce qui s'explique par la géométrie de la molécule et l'interpénétration entre couches limites. La dynamique du frottement varie en fonction des surfaces.

En particulier, les interactions de ces molécules avec les surfaces carbone conduisent à la formation de monocouches plus denses, faiblement adhésives. Le frottement résultant de cette organisation moléculaire est plus faible, aux environs de 0.2 et devient indépendant de la vitesse de glissement.

La fonction ester est présente à la fois sur les molécules EO et PMA. En raison de sa polarité, cette fonction renforce l'affinité avec les surfaces métalliques ou carbonées et favorise l'adsorption de couches limites. Sur les surfaces carbonées, ces couches sont plus épaisses, voire plus denses dans le cas de l'EO. Les deux molécules considérées diffèrent de part leur géométrie (tensio-actif vs. polymère). Elles se différencie par un comportement faiblement adhésif pour l'EO et répulsif à grande distance pour le polymère PMA. De plus, la forme coudée de la molécule d'EO facilite le piégeage des molécules de solvant, conformément à ce qui a été observée dans d'autres travaux de thèse issus du laboratoire avec l'acide oléique. Le frottement de ces couches hétérogènes en est fortement impacté : le niveau est élevé, la tenue au cisaillement affaiblie. Cet effet est accentué sur les surfaces métalliques par rapport aux surfaces carbone. Pour les macromolécules de PMA, les couches limites sont épaisses, et le frottement reste modéré, à environ 0.2. L'analyse de la viscoélasticité des couches, associée aux réponses transitoires mesurées, incite à penser que le frottement de ces couches PMA résulte d'une contribution interfaciale liée à leurs interactions directes et d'une contribution liée à leur viscoélasticité. Ces processus sont à l'œuvre indépendamment.

Pour une architecture en étoile, avec un cœur polaire, comme dans le cas du HSD, l'effet des surfaces est écranté par la taille et la forme de la molécule. Une répulsion à grande distance est détectée mais elle est associée à une hystérèse importante. Les épaisseurs et les propriétés élastiques en cisaillement sont indépendantes des surfaces. Le frottement est similaire en termes de niveau (une légère diminution est mesurée malgré tout pour les couches formées sur les surfaces carbone) et en termes de dynamique.

Pour résumer, l'interaction entre la molécule et la surface est essentielle à la formation d'une couche limite dense et stable : c'est le rôle majeur de l'ancre. En revanche, l'architecture moléculaire, de par son éventuelle complexité, contrôle l'organisation de la couche limite. Les mécanismes de frottement interfacial résultent à la fois de cette interaction molécule/surface, mais également de l'organisation moléculaire de la couche limite qui favorise ou non leur interpénétration, l'existence et la localisation de plans de cisaillement, les couplages avec la viscoélasticité de la couche, etc.

Cette thèse s'inscrit dans le projet IMOTEP qui porte sur la compréhension des mécanismes de lubrification et de frottement sur une plus large gamme d'échelles de pression et de vitesse. Ces travaux sont donc à mettre en regard des résultats obtenus dans les autres régimes de lubrification : les couches limites et leurs épaisseurs sont cohérentes avec celles mesurées en régime élastohydrodynamique, le rôle de la fonction ester comme ancre favorisant l'interaction molécule/surface est également confirmé par des analyses en spectroscopie infra-rouge in-situ au sein d'un contact lubrifié sous pression.

La rugosité des surfaces et sa prise en compte expérimentale définit également une perspective scientifique naturelle à ce travail. Des premiers essais ont montré que les lois de frottement, $F_X = f(F_Z)$, sont conservées, dans le cas de surfaces rugueuses, métalliques et DLC pour le modificateur de frottement EO. Le niveau de frottement diminue. Ce résultat pourrait confirmer le rôle des rugosités, et donc des jonctions, sur l'aire apparente, et ainsi contribuer au développement d'un modèle analytique de frottement réconciliant les échelles moléculaire et macroscopique.

Bibliographie

- [1] Bo Jacobson. The stribeck memorial lecture. *Trib. Int.*, 36(11) :781–789, 2003. (Cité en page 2.)
- [2] Philipp Bergmann and Florian Grün. Modeling wear of journal bearings. In *Comsol Konferenz 2016 (Online)*, 2016. (Cité en page 2.)
- [3] Pascale Malosse. *Contribution des modificateurs de frottement à la lubrification des transmissions manuelles : Une approche multi-échelles*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, 2002. (Cité en pages 3, 5, 7, 16 et 69.)
- [4] Julien Bonaventure. *Influence of random surface roughness on friction in elastohydrodynamic, mixed and boundary lubrication*. PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, 2017. (Cité en pages 3, 10 et 11.)
- [5] Gwidon W. Stachowiak and Andrew W. Batchelor. *Engineering Tribology*. Butterworth-heinemann, 2013. (Cité en pages 3, 12 et 13.)
- [6] Étienne Georges. *Dispersion et forces de surfaces dans les hydrocarbures*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, 1996. (Cité en pages 5, 7, 16, 32, 35, 36, 37, 63, 64, 68, 75, 76, 85, 91 et 96.)
- [7] Dick Kenbeck and Thomas F. Bunemann. Organic Friction Modifiers. In Leslie R. Rudnick, editor, *Lubricant Additives*. CRC Press, 3 edition, 2017. Num Pages : 12. (Cité en page 8.)
- [8] J. Crawford, A. Psaila, and S.T. Orszulik. Miscellaneous Additives and Vegetable Oils. In Roy M. Mortier, Malcolm F. Fox, and Stefan T. Orszulik, editors, *Chemistry and Technology of Lubricants*, pages 189–211. Springer Netherlands, Dordrecht, 2010. (Cité en page 8.)
- [9] Hugh Spikes. Friction Modifier Additives. *Trib. Lett.*, 60(1) :5, 2015. (Cité en pages 8, 12 et 21.)
- [10] C. M. Allen and E. Drauglis. Boundary layer lubrication : monolayer or multilayer. *Wear*, 14(5) :363–384, November 1969. (Cité en pages 8 et 11.)
- [11] Ashlie Martini, Uma Shantini Ramasamy, and Michelle Len. Review of Viscosity Modifier Lubricant Additives. *Trib. Lett.*, 66(2) :58, 2018. (Cité en page 8.)
- [12] ASTM International. D2270-10 : Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100C. Technical report, 2016. (Cité en page 9.)
- [13] T. W. Selby. The Non-Newtonian Characteristics of Lubricating Oils. *ASLE Trans.*, 1(1) :68–81, 1958. (Cité en page 9.)
- [14] R.L. Stambaugh and B.G. Kinker. Viscosity Index Improvers and Thickeners. In Roy M. Mortier, Malcolm F. Fox, and Stefan T. Orszulik, editors, *Chemistry and Technology of Lubricants*, pages 153–187. Springer Netherlands, Dordrecht, 2010. (Cité en pages 9 et 24.)

- [15] Frederick M. Fowkes. Attractive Forces At Interfaces. *Ind. Eng. Chem.*, 56(12) :40–52, 1964. Publisher : American Chemical Society. (Cité en pages 10, 35 et 36.)
- [16] J. C Sánchez-López, A Erdemir, C Donnet, and T. C Rojas. Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres. *Surf. and Coat. Tech.*, 163-164 :444–450, 2003. (Cité en page 11.)
- [17] M. Kalin and M. Polajnar. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils. *Tribology International*, 66 :225–233, October 2013. (Cité en page 11.)
- [18] S R Polaki, N Kumar, K Madapu, K Ganesan, N G Krishna, S K Srivastava, S Abhaya, M Kamruddin, S Dash, and A K Tyagi. Interpretation of friction and wear in DLC film : role of surface chemistry and test environment. *J. of Phys. D : App. Phys.*, 49(44) :445302, 2016. Publisher : IOP Publishing. (Cité en page 11.)
- [19] M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet, and T. Le Mognee. Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GNO). *Trib. Lett.*, 18(2) :245–251, 2005. (Cité en pages 11 et 14.)
- [20] D. Dowson. Thin Films in Tribology. In D. Dowson, C. M. Taylor, T. H. C. Childs, M. Godet, and G. Dalmaz, editors, *Tribology Series*, volume 25 of *Thin Films in Tribology*, pages 3–12. Elsevier, 1993. (Cité en page 11.)
- [21] A. J. Gellman and N. D. Spencer. Surface chemistry in tribology. *Proc. of the Inst. of Mech. Eng., Part J : J. of Eng. Trib.*, 216(6) :443–461, 2002. (Cité en pages 11 et 12.)
- [22] William Bate Hardy and Ida Bircumshaw. Bakerian Lecture.-Boundary lubrication.-Plane surfaces and the limitations of Amontons’ law. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 108(745) :1–27, 1925. Publisher : The Royal Society London. (Cité en page 11.)
- [23] Frank Philip Bowden and David Tabor. *The friction and lubrication of solids*, volume 1 of *Oxford classic texts in the physical sciences*. Oxford university press, Oxford : New York, 2001. (Cité en pages 11, 12 et 14.)
- [24] P. Studt. The influence of the structure of isomeric octadecanols on their adsorption from solution on iron and their lubricating properties. *Wear*, 70(3) :329–334, 1981. (Cité en page 12.)
- [25] M Ratoi, V Anghel, C Bovington, and H. A Spikes. Mechanisms of oiliness additives. *Trib. Int.*, 33(3) :241–247, 2000. (Cité en page 13.)
- [26] Hugh A Spikes. Direct Observation of Boundary Layers. *Langmuir*, 12(19) :4567–4573, 1996. Publisher : American Chemical Society. (Cité en page 13.)

- [27] Pierre Gilles de Gennes. Polymer solutions near an interface. Adsorption and depletion layers. *Macromolecules*, 14(6) :1637–1644, 1981. (Cité en pages 14, 75, 76 et 91.)
- [28] Pierre Gilles de Gennes. Polymers at an interface. 2. Interaction between two plates carrying adsorbed polymer layers. *Macromolecules*, 15(2) :492–500, 1982. (Cité en page 14.)
- [29] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Burlington, MA, 3rd ed edition, 2011. (Cité en pages 14, 63, 64 et 85.)
- [30] Jacob Klein, Yoichiro Kamiyama, Hisae Yoshizawa, J. N. Israelachvili, G. H. Fredrickson, Philip Pincus, and L. J. Fetters. Lubrication forces between surfaces bearing polymer brushes. *Macromolecules*, 26(21) :5552–5560, 1993. (Cité en page 14.)
- [31] J.-M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck. Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces. *J. of Chemic. Phys.*, 98(9) :7345–7360, 1993. (Cité en page 14.)
- [32] J. Fan, M. Müller, T. Stöhr, and H. A. Spikes. Reduction of Friction by Functionalised Viscosity Index Improvers. *Trib. Lett.*, 28(3) :287–298, 2007. (Cité en page 14.)
- [33] J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, A. Tonck, and E. Yamaguchi. Drainage of a Wetting Liquid : Effective Slippage or Polymer Depletion? *Tribol Lett*, 32(2) :81–90, 2008. (Cité en page 14.)
- [34] Juliette Cayer-Barrioz, Denis Mazuyer, André Tonck, and Elaine Yamaguchi. Frictional Rheology of a Confined Adsorbed Polymer Layer. *Langmuir*, 25(18) :10802–10810, 2009. (Cité en pages 14, 58, 166 et 168.)
- [35] Robert M. Bielecki, Maura Crobu, and Nicholas D. Spencer. Polymer-Brush Lubrication in Oil : Sliding Beyond the Stribeck Curve. *Trib. Lett.*, 49(1) :263–272, 2013. (Cité en page 14.)
- [36] Tobias A. Gmür, Joydeb Mandal, Juliette Cayer-Barrioz, and Nicholas D. Spencer. Towards a Polymer-Brush-Based Friction Modifier for Oil. *Trib. Lett.*, 69(4) :124, 2021. (Cité en page 14.)
- [37] William Bragg. An Introduction to Crystal Analysis (Bell, London). *Nature*, 122(3085) :915–916, December 1928. (Cité en page 14.)
- [38] E. F. Fulam and R. H. Savage. Carbon Film Formation and Commutator Brush Wear as revealed by the Electron Microscope. *J. Appl. Phys*, 19 :654, 1948. (Cité en page 14.)
- [39] Frank Philip Bowden and J. E. Young. Friction of diamond, graphite, and carbon and the influence of surface films. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 208(1095) :444–455, September 1951. Publisher : Royal Society. (Cité en page 14.)
- [40] J Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mat. Sc. and Eng. : R : Reports*, 37(4-6) :129–281, 2002. (Cité en page 14.)

- [41] A Erdemir, J Vizintin, M Kalin, K Dohda, and S Jahanmir. Tribological properties of DLC film. *Trib. of Mech. Sys.*, pages 139–156, 2004. Publisher : ASME Press, New York. (Cité en page 14.)
- [42] A. Neville, A. Morina, T. Haque, and M. Voong. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. *Trib. Int.*, 40(10) :1680–1695, 2007. (Cité en page 14.)
- [43] Takuya Kuwahara, Pedro A. Romero, Stefan Makowski, Volker Weihnacht, Gianpietro Moras, and Michael Moseler. Mechano-chemical decomposition of organic friction modifiers with multiple reactive centres induces superlubricity of ta-C. *Nat. Commun.*, 10(1) :151, 2019. (Cité en pages 14 et 15.)
- [44] Xiaowei Li, Aiyang Wang, and Kwang-Ryeol Lee. Mechanism of contact pressure-induced friction at the amorphous carbon/alpha olefin interface. *npj Comput. Mater.*, 4(1) :53, 2018. (Cité en pages 14 et 15.)
- [45] Ali Erdemir, Giovanni Ramirez, Osman L. Eryilmaz, Badri Narayanan, Yifeng Liao, Ganesh Kamath, and Subramanian K. R. S. Sankaranarayanan. Carbon-based tribofilms from lubricating oils. *Nature*, 536(7614) :67–71, 2016. (Cité en pages 14 et 15.)
- [46] Hikaru Okubo, Chiharu Tadokoro, and Shinya Sasaki. Tribological properties of a tetrahedral amorphous carbon (ta-C) film under boundary lubrication in the presence of organic friction modifiers and zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP). *Wear*, 332-333 :1293–1302, 2015. (Cité en page 14.)
- [47] Pedro A. Romero, Lars Pastewka, Julian Von Lautz, and Michael Moseler. Surface passivation and boundary lubrication of self-mated tetrahedral amorphous carbon asperities under extreme tribological conditions. *Friction*, 2(2) :193–208, 2014. (Cité en pages 14 et 15.)
- [48] H. Abdullah Tasdemir, Masaharu Wakayama, Takayuki Tokoroyama, Hiroyuki Kousaka, Noritsugu Umehara, Yutaka Mabuchi, and Tsuyoshi Higuchi. Ultra-low friction of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives. *Trib. Int.*, 65 :286–294, 2013. (Cité en pages 14 et 15.)
- [49] R. Simič and M. Kalin. Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments. *Appl. Surf. Sc.*, 283 :460–470, 2013. (Cité en pages 14, 15, 68 et 69.)
- [50] M.I. de Barros’Bouchet, J. M. Martin, T. Le Mogne, and B. Vacher. Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. *Trib. Int.*, 38(3) :257–264, 2005. (Cité en page 14.)
- [51] Shojiro Miyake, Tadashi Saito, Yoshiteru Yasuda, Yusuke Okamoto, and Makoto Kano. Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition. *Trib. Int.*, 37(9) :751–761, 2004. (Cité en page 14.)

- [52] Alexia Crespo. *Compréhension de la tribologie des films limites : de l'organisation moléculaire à la réponse en friction*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, 2017. (Cité en pages 16, 31, 42, 43, 48, 49, 63, 64, 68, 69, 82, 83, 89, 123, 126, 128, 131, 148 et 167.)
- [53] A. M. Homola, J. N. Israelachvili, M. L. Gee, and P. M. McGuiggan. Measurements of and Relation Between the Adhesion and Friction of Two Surfaces Separated by Molecularly Thin Liquid Films. *J. of Trib.*, 111(4) :675–682, 1989. (Cité en page 17.)
- [54] J. R. Rice and A. L. Ruina. Stability of Steady Frictional Slipping. *J. of App. Mech.*, 50(2) :343–349, 1983. (Cité en page 17.)
- [55] Yu.B. Chernyak and A.I. Leonov. On the theory of the adhesive friction of elastomers. *Wear*, 108(2) :105–138, 1986. (Cité en pages 17 et 166.)
- [56] 20th Edition API 1509. Engine Oil Licensing and Certification System, 2021. (Cité en page 20.)
- [57] Nadim Hourani, Hendrik Muller, Frederick M. Adam, Saroj K. Panda, Matthias Witt, Adnan A. Al-Hajji, and S. Mani Sarathy. Structural Level Characterization of Base Oils Using Advanced Analytical Techniques. *Energy Fuels*, 29(5) :2962–2970, 2015. (Cité en page 20.)
- [58] Don M. Pirro, Martin Webster, and Ekkehard Daschner. *Lubrication fundamentals : ExxonMobil*. CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business, Boca Raton, third edition, revised and expanded edition, 2016. (Cité en page 20.)
- [59] TOTAL. Communication Privée, 2018. (Cité en pages 20, 21, 22, 24, 29, 30 et 71.)
- [60] Prathima C. Nalam, Alex Pham, R. Veronica Castillo, and Rosa M. Espinosa-Marzal. Adsorption Behavior and Nanotribology of Amine-Based Friction Modifiers on Steel Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 123(22) :13672–13680, 2019. (Cité en pages 22, 23 et 69.)
- [61] PubChem National Center for Biotechnology Information. Glyceryl monooleate, CID 5283468, 2020. (Cité en page 23.)
- [62] PubChem National Center for Biotechnology Information. Glyceryl dioleate, CID 33120, 2020. (Cité en page 23.)
- [63] PubChem National Center for Biotechnology Information. Glycerine trioleate, CID 45253964, 2020. (Cité en page 23.)
- [64] PubChem National Center for Biotechnology Information. Tallow di-amine, CID 22987696, 2020. (Cité en page 23.)
- [65] PubChem National Center for Biotechnology Information. Tallow tri-amine, CID 13710434, 2020. (Cité en page 23.)
- [66] Boris M. Eisenberg, Alan Flamberg, and Bernard G. Kinker. Polymethacrylate Viscosity Modifiers and Pour Point Depressants. In Leslie R. Rudnick, editor,

- Lubricant Additives*. CRC Press, 3 edition, 2017. Num Pages : 16. (Cité en page 24.)
- [67] Rudolf J. A. Eckert. Hydrogenated star-shaped polymer (Patent), 1978. (Cité en page 24.)
- [68] Isabella Goldmints and Sonia Oberoi. Hydrogenated Styrene–Diene Copolymer Viscosity Modifiers. In Leslie R. Rudnick, editor, *Lubricant Additives*. CRC Press, 3 edition, 2017. Num Pages : 14. (Cité en pages 24 et 30.)
- [69] J.-M. Georges. *Frottement, usure et lubrification : tribologie ou science des surfaces*. Sciences et techniques de l’ingénieur. CNRS  d. Eyrolles, Paris, 2000. (Cité en page 27.)
- [70] A. Einstein. Berichtigung zu meiner Arbeit : “Eine neue Bestimmung der Molek ldimensionen” (Correction of my Work : a New Determination of the Molecular Dimensions). *Ann. Phys.*, 339(3) :591–592, 1911. (Cité en page 27.)
- [71] G. K. Batchelor. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.*, 83(1) :97–117, 1977. (Cité en page 27.)
- [72] R. Deepak Selvakumar and S. Dhinakaran. Effective viscosity of nanofluids — A modified Krieger–Dougherty model based on particle size distribution (PSD) analysis. *J. of Mol. Liquids*, 225 :20–27, 2017. (Cité en page 27.)
- [73] J.-M. Georges, André Tonck, Jean-Luc Loubet, Denis Mazuyer, Etienne Georges, and François Sidoroff. Rheology and Friction of Compressed Polymer Layers Adsorbed on Solid Surfaces. *J. Phys. II France*, 6(1) :57–76, 1996. (Cité en page 29.)
- [74] A. Crespo, D. Mazuyer, N. Morgado, A. Tonck, J.-M. Georges, and J. Cayer-Barrioz. Methodology to Characterize Rheology, Surface Forces and Friction of Confined Liquids at the Molecular Scale Using the ATLAS Apparatus. *Trib. Lett.*, 65(4) :138, 2017. (Cité en pages 32, 42, 43, 46 et 48.)
- [75] Shouci Lu, Robert J Pugh, and Eric Forssberg. *Interfacial Separation of Particles*. Elsevier Science, 2014. OCLC : 1056057516. (Cité en page 34.)
- [76] Thomas Young. III. An essay on the cohesion of fluids. *Phil. Trans. R. Soc.*, 95 :65–87, 1805. (Cité en page 34.)
- [77] H.J. Busscher, A.W.J. van Pelt, P. de Boer, H.P. de Jong, and J. Arends. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces*, 9(4) :319–331, 1984. (Cité en page 36.)
- [78] Joanna Schmit, Katherine Creath, and Malgorzata Kujawinska. Spatial and temporal phase-measurement techniques : a comparison of major error sources in one dimension. In Gordon M. Brown, Osuk Y. Kwon, Malgorzata Kujawinska, and Graeme T. Reid, editors, *Proceedings, Volume 1755*, pages 202–211, San Diego, CA, 1993. (Cité en page 38.)
- [79] Jongpal Kim, Dong-il Cho, and Richard S. Muller. Why is (111) Silicon a Better Mechanical Material for MEMS ? In Ernst Obermeier, editor, *Transdu-*

- cers '01 Eurosensors XV*, pages 662–665. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001. (Cité en page 39.)
- [80] (web site) <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/mechanic.html>. Mechanical properties, elastic constants, lattice vibrations of Silicon (Si). (Cité en page 39.)
- [81] André Tonck. *Développement d'un appareil de mesures de forces de surface et de nanorhéologie*. Thèse de doctorat, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 1989. (Cité en pages 42, 43, 48, 54, 58, 63 et 73.)
- [82] Kenneth Langstreth Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge university press, Cambridge, 1992. (Cité en pages 48 et 82.)
- [83] E. Georges, J.-M. Georges, and S. Hollinger. Contact of Two Carbon Surfaces Covered with a Dispersant Polymer. *Langmuir*, 13(13) :3454–3463, 1997. (Cité en page 49.)
- [84] Rashmi R. Sahoo and S.K. Biswas. Frictional response of fatty acids on steel. *J. of Coll. and Interf. Sc.*, 333(2) :707–718, 2009. (Cité en page 68.)
- [85] Aparna Raman and Ellen S. Gawalt. Self-Assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition. *Langmuir*, 23(5) :2284–2288, 2007. (Cité en page 68.)
- [86] E. D. Tingle. Influence of Water on the Lubrication of Metals. *Nature*, 160(4073) :710–710, 1947. (Cité en page 69.)
- [87] Denis Mazuyer, André Tonck, and Juliette Cayer-Barrioz. Friction Control at The Molecular Level : From Superlubricity to Stick-Slip. In *Superlubricity*, pages 397–426. Elsevier, 2007. (Cité en pages 69, 82 et 171.)
- [88] Joshua L. Bradley-Shaw, Philip J. Camp, Peter J. Dowding, and Ken Lewtas. Self-assembly and friction of glycerol monooleate and its hydrolysis products in bulk and confined non-aqueous solvents. *Phys. Chemis. Chemic. Phys.*, 20(26) :17648–17657, 2018. (Cité en page 69.)
- [89] A. I. Loskutov, A. A. Bratkov, and A. A. Il'inskii. Interaction of sodium oleate with the surface of aluminum. *Russ. Chem. Bull.*, 34(6) :1140–1145, 1985. (Cité en page 69.)
- [90] E. Mielczarski, J. A. Mielczarski, and J. M. Cases. Molecular Recognition Effect in Monolayer Formation of Oleate on Fluorite. *Langmuir*, 14(7) :1739–1747, 1998. (Cité en page 69.)
- [91] B. M. Moudgil and H. Soto. Reagents in Mineral Technology. In B. M. Moudgil and P. Somasundaran, editors, *Surfactant Science Series*, volume 27, page 98. Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1987. (Cité en page 69.)
- [92] Chiharu Tadokoro, Shoki Araya, Hikaru Okubo, Ken Nakano, and Shinya Sasaki. Polarization Observations of Adsorption Behavior of Fatty Acids Using Optical Anisotropy of Liquid Crystal. *Trib. Lett.*, 64(2) :30, 2016. (Cité en page 69.)

- [93] S. Bec, A. Tonck, J. M. Georges, E. S. Yamaguchi, and P. R. Ryason. Surface Force Apparatus Studies of Adsorbed Borate Films. *Trib. Trans.*, 46(4) :522–533, 2003. (Cité en page 69.)
- [94] N. N. Petrukhina, O. N. Tsvetkov, and A. L. Maksimov. Hydrogenated Styrene–Diene Copolymers as Thickening Additives to Lubricating Oils. *Russ. J. Appl. Chem.*, 92(9) :1179–1189, 2019. (Cité en page 72.)
- [95] Robert J. Flatt, Irene Schober, E. Raphaël, Cédric Plassard, and Eric Lesniewska. Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants. *Langmuir*, 25(2) :845–855, 2009. (Cité en page 72.)
- [96] C. Gay and E. Raphaël. Comb-like polymers inside nanoscale pores. *Adv. in Coll. and Interf. Sc.*, 94(1) :229–236, 2001. (Cité en page 72.)
- [97] Kenneth Langstreth Johnson, Kevin Kendall, and A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 324(1558) :301–313, 1971. (Cité en page 82.)
- [98] E. Gacoin, C. Fretigny, A. Chateauminois, A. Perriot, and E. Barthel. Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts. *Trib. Lett.*, 21(3) :245–252, 2006. (Cité en pages 82 et 83.)
- [99] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. Lateral stiffness : A new nanomechanical measurement for the determination of shear strengths with friction force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 70(12) :1548–1550, 1997. (Cité en page 83.)
- [100] C. A. Coulomb. *Théorie des Machines Simples, en ayant Egard de leurs Parties et de la Roideur des Cordages*. Mémoires de Mathématique et de Physique de l’Académie Royale des Sciences. Bachelier Imprimeur, Paris, nouvelle édition edition, 1821. (Cité en page 105.)
- [101] Fadlallah Abouhadid, Alexia Crespo, Nazario Morgado, Denis Mazuyer, and Juliette Cayer-Barrioz. Friction Laws for Saturated/Unsaturated Fatty Acid Layers. *Trib. Lett.*, 69(2) :46, 2021. (Cité en pages 113, 114, 116 et 131.)
- [102] D. Tabor. The Role of Surface and Intermolecular Forces in Thin Film Lubrication. In J.-M. Georges, editor, *Tribology Series*, volume 7, pages 651–682. Elsevier, 1981. (Cité en pages 113 et 115.)
- [103] J. A. Greenwood and B. P. Williamson. Contact of nominally flat surfaces. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 295(1442) :300–319, 1966. (Cité en page 114.)
- [104] J. F. Joanny. Lubrication by molten polymer brushes. *Langmuir*, 8(3) :989–995, 1992. Publisher : American Chemical Society. (Cité en pages 114, 115 et 169.)
- [105] A. Johner and J. F. Joanny. Polymer adsorption in a poor solvent. *J. Phys. II France*, 1(2) :181–194, 1991. (Cité en pages 114 et 115.)
- [106] J. F. Archard. Elastic deformation and the laws of friction. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 243(1233) :190–205, 1957. (Cité en page 116.)

- [107] Denis Mazuyer, Juliette Cayer-Barrio, André Tonck, and Frédéric Jarnias. Friction Dynamics of Confined Weakly Adhering Boundary Layers. *Langmuir*, 24(8) :3857–3866, 2008. Publisher : American Chemical Society. (Cité en pages 123, 166, 167, 168, 169 et 171.)
- [108] C. Drummond and J. N. Israelachvili. Dynamic Behavior of Confined Branched Hydrocarbon Lubricant Fluids under Shear. *Macromolecules*, 33(13) :4910–4920, 2000. Publisher : American Chemical Society. (Cité en pages 123, 128 et 148.)
- [109] Shinji Yamada, Kyeong A Inomata, Eriko Kobayashi, Tadao Tanabe, and Kazue Kurihara. Effect of a Fatty Acid Additive on the Kinetic Friction and Stiction of Confined Liquid Lubricants. *Trib. Lett.*, 64(2) :23, November 2016. (Cité en pages 126, 128 et 148.)
- [110] Shinji Yamada. Structural aging and stiction dynamics in confined liquid films. *J. of Chem. Phys.*, 131(18) :184708, 2009. (Cité en pages 126 et 128.)
- [111] B. Weber, T. Suhina, A. M. Brouwer, and D. Bonn. Frictional weakening of slip interfaces. *Sc. Adv.*, 5(4) :eaav7603, 2019. (Cité en pages 128 et 148.)
- [112] Tristan Baumberger and Christiane Caroli. Solid friction from stick–slip down to pinning and aging. *Adv. in Phys.*, 55(3-4) :279–348, 2006. (Cité en pages 128 et 148.)
- [113] Lionel Bureau. *Elasticité et rhéologie d’une interface macroscopique : du piégeage au frottement solide*. Thèse de doctorat, Université Paris-Diderot - Paris VII, 2002. (Cité en pages 128 et 148.)
- [114] J. H. Dieterich. Modeling of rock friction : 1. Experimental results and constitutive equations. *J. Geophys. Res.*, 84(B5) :2161, 1979. (Cité en page 128.)
- [115] Shinji Yamada. Aging and stiction dynamics in confined films of a star polymer melt. *J. of Chem. Phys.*, 137(19) :194702, 2012. (Cité en page 147.)
- [116] B. N. J. Persson. Theory of friction : Stress domains, relaxation, and creep. *Phys. Rev. B*, 51(19) :13568–13585, 1995. (Cité en page 166.)
- [117] A. Schallamach. How does rubber slide? *Wear*, 17(4) :301–312, 1971. (Cité en pages 166 et 168.)
- [118] C. Drummond, J. Israelachvili, and P. Richetti. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Phys. Rev. E*, 67(6) :066110, 2003. (Cité en pages 166, 168 et 169.)
- [119] G. S. Grest. Interfacial Sliding of Polymer Brushes : A Molecular Dynamics Simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 76(26) :4979–4982, 1996. (Cité en page 169.)
- [120] Jacob Klein, Eugenia Kumacheva, Diana Mahalu, Dvora Perahia, and L. J. Fetters. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature*, 370(6491) :634–636, 1994. (Cité en page 169.)

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande du directeur de thèse

Madame J. CAYER-BARRIOZ, Monsieur D. MAZUYER

et les rapports de

M. L. BUREAU

Directeur de Recherches CNRS - Laboratoire Interdisciplinaire de Physique LIPhy, UMR5588,
140 Av. de la physique, CS 47100, 38058 Grenoble Cedex 9

et de

M. P-E. MAZERAN

Maître de Conférences HDR - Laboratoire Roberval UMR 7337, Université de Technologie de
Compiègne (UTC), Centre de Recherches de Royallieu , CS 60319, 60203 Compiègne Cedex

Monsieur ABOUHADID Fadlallah

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

Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique

Fait à Ecully, le 2 décembre 2021

Pour le directeur de l'Ecole centrale de Lyon
Le directeur des Formations


Grégory VIAL



Résumé : Ce travail de thèse s’inscrit dans un contexte environnemental de diminution de l’émission de CO_2 et de réduction du frottement au sein des moteurs thermiques ou hybrides. Son objectif est ainsi de contribuer à la compréhension du frottement limite de couches adsorbées de polymères améliorant de l’indice de viscosité et de modificateurs de frottement organiques. Le couplage entre la structure moléculaire des additifs et la nature physico-chimique des surfaces, métalliques ou carbonées, est en particulier analysé. À partir de solutions élémentaires et pour des surfaces de rugosité nanométrique identique mais de chimie différente, la formation de ces couches auto-assemblées, leur caractérisation mécanique et tribologique dans des conditions stationnaires et transitoires (variables au cours du temps), ont été étudiées grâce au tribomètre moléculaire *ATLAS*, dérivé d’un appareil à forces de surface développé au LTDS.

Les résultats montrent l’effet de la nature des surfaces sur l’organisation moléculaire des couches adsorbées : en particulier, la fonction chimique *ester* montre une meilleure affinité avec les surfaces carbonées, ce qui conduit à la formation de couches homogènes et stables. Le lien entre organisation moléculaire et frottement est illustré en présence d’un additif modificateur de frottement comprenant une ancre tri-*amine*, qui favorise l’interpénétration des couches limites. Enfin, les couches de polymères modificateurs de viscosité résistent mieux aux sollicitations de cisaillement, avec une moindre dépendance à la chimie de surface. L’origine du frottement de ces couches est discutée en en considérant une contribution interfaciale liée à leurs interactions de contact directes et une contribution liée à leur viscoélasticité. Ces processus sont à l’œuvre indépendamment. Une modélisation du frottement est proposée, décrivant l’effet de la charge normale et celui de la vitesse de glissement, pour ces différentes couches auto-assemblées.

Mots clés : frottement limite, couche auto-assemblée, polymère améliorant de l’indice de viscosité, modificateur de frottement organique, surfaces carbonées, appareil à forces de surface, nanotribologie

Abstract : This work is part of a sustainable environment focus aiming to reduce friction and by extension CO₂ emissions, for hybrid and internal combustion engines. Its key objective is thus to contribute to the understanding of the boundary friction of adsorbed layers of polymeric viscosity index improvers and organic friction modifiers. In particular, the coupling between the molecular structure of the additives and the physico-chemical nature of the surfaces, i.e. metallic or carbonated, is analysed. Starting from elementary solutions and for surfaces with identical nanometric roughness but different chemistry composition, the formation of these self-assembled layers, their mechanical and tribological characterisation under stationary and transient conditions, were studied, using ATLAS, a molecular tribometer derived from a surface force apparatus developed at the LTDS. The results show the effect of the nature of the surfaces on the molecular organisation of the adsorbed layers : in particular, the ester chemical function shows a better affinity with carbonated surfaces, which leads to the formation of homogeneous and stable layers. The link between molecular organisation and friction is illustrated in the presence of a friction modifier containing a tri-amine anchor, which promotes the interpenetration of boundary layers. Finally, polymeric viscosity modifier layers are more resistant to shear stresses, and less dependent on surface nature. The origin of the friction of these layers is discussed by considering an interfacial contribution related to their direct contact interactions and a contribution related to their viscoelastic properties. These processes are at work independently. A friction model is proposed, describing the effect of the normal load and that of the sliding speed, for these different self-assembled layers.

Keywords : boundary friction, self-assembled layers, viscosity index improvers, organic friction modifiers, carbonated surfaces, surface force apparatus, nanotribology
