



HAL
open science

Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone

Vanessa Chauveau

► **To cite this version:**

Vanessa Chauveau. Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Centrale de Lyon, 2010. Français. NNT : 2010ECDL0041 . tel-00601121

HAL Id: tel-00601121

<https://theses.hal.science/tel-00601121>

Submitted on 16 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée devant

L'Ecole Centrale de Lyonpour obtenir le grade de **Docteur**spécialité **Génie des Matériaux**

par

Vanessa CHAUVEAU

Ingénieur Matériaux - E.S.I.R.E.M.

**LE POUVOIR LUBRIFIANT DES
NANOTUBES DE CARBONE**

Soutenue le 16 Décembre 2010

devant la commission d'examen composée de :

| | | | |
|--------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Pr | Jean-Michel MARTIN | L.T.D.S - Ecole Centrale de Lyon | Directeur de Thèse |
| M.C.F. | Fabrice DASSENOY | L.T.D.S - Ecole Centrale de Lyon | Co-Encadrant de Thèse |
| D.R. | Pierre MONTMITONNET | C.N.R.S. - C.E.M.E.F. Paris | Rapporteur |
| Pr | Cécile ZAKRI | C.R.P.P. Université de Bordeaux | Rapporteur |
| Dr | Raphaele IOVINE | TOTAL - Solaize | Examinatrice |
| Pr | Christophe LAURENT | C.I.R.I.M.A.T. - UPS Toulouse | Président |
| Pr | Alfonso SAN-MIGUEL | L.P.M.C.N. - Université de Lyon 1 | Examineur |
| Dr | Julien AMADOU | Nanocyl - Namur | Membre Invité |
| C.R. | Juliette CAYER-BARRIOZ | C.N.R.S. - L.T.D.S Lyon | Membre Invité |

Remerciements

Nombreuses sont les personnes que j'aimerais remercier pour m'avoir aidée et soutenue tout au long de ces trois années passées à l'Ecole Centrale de Lyon et au Centre de Recherche en Solaize.

J'ai été accueillie en 2007 au LTDS et tiens à en remercier Denis Mazuyer, directeur de ce laboratoire. Dans le même temps, je remercie Philippe Rivault de m'avoir permis de travailler sur le site du CReS. J'ai pu partager librement mon emploi du temps entre ces deux laboratoires, grâce à la confiance de mon directeur de thèse Jean-Michel Martin et au suivi quotidien assuré par Fabrice Dassenoy et Raphaële Iovine. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir laissée évoluer en électron libre pendant ces trois années. Je suis très reconnaissante de l'intérêt qu'ont porté les personnes de la société Nanocyl à ce projet.

Je remercie Mr Christophe Laurent d'avoir présidé mon jury de thèse le 16 Décembre 2010, ainsi que Pierre Montmitonnet et Cécile Zakri d'avoir accepté d'être rapporteurs, je tiens aussi à souligner le travail des examinateurs lors de ma soutenance. Vos critiques judicieuses m'ont éclairée sur les problématiques liées aux nanotubes de carbone. Merci à tous ceux et celles qui ont assisté à ma thèse.

Comment ne pas remercier mes encadrants « officieux », Juliette Cayer-Barrioz et Francis Rondelez, sans qui tout simplement cette thèse n'aurait pas pu voir le jour. Je vous dois énormément dès les premières minutes où vous vous êtes intéressés à mon sujet. Vous m'avez apporté ce que j'étais venu chercher en thèse : découvrir le monde de *la recherche des passionnés*. Merci pour les nombreuses discussions scientifiques, pour ces conseils avisés, pour vos critiques constructives lors de la rédaction de mon manuscrit. C'est une véritable chance d'avoir pu travailler avec vous.

Au cours de cette dernière année de thèse, Juliette a toujours été à l'écoute et a toujours témoigné une précieuse attention dans ce que je faisais au quotidien, quel que soit le domaine. La fin de cette thèse nous oblige à nous éloigner mais j'espère profondément pouvoir collaborer un jour avec elle car je ne retiens que des choses positives. Donc Juliette, bon courage et très bonne continuation à toi pour la suite !

J'exprime ma profonde gratitude à Julien Amadou pour sa sympathie, sa disponibilité, ses commentaires et enfin ses questions qui m'ont permis d'avancer dans ce travail.

Une fois encore, je souhaiterais remercier Patrick Turello pour ses bonnes idées et son exceptionnelle gentillesse. J'en profite pour remercier toutes les personnes du CReS qui ont participé à ce travail, particulièrement : Julien Chaminant, Guillaume Dulac, Mickael Ponsardin, Romuald (c'était un plaisir de venir au département bitume vous soutenir dans vos labeurs), Marc Chardonnet et finalement, Alain Bouffet.

C'est presque une évidence de remercier Mr J.P. Martin -DUT MP-, Mr Goudonnet -LPUB- (une très belle rencontre, c'est grâce à vous que j'écris des remerciements de thèse), Mr T. Thundat -ORNL-, pour avoir contribué largement à ce parcours. Je n'oublie pas les conseils prodigués par Mr T. Mathia -LTDS-.

Comme vous le lirez, beaucoup d'expériences et d'analyses de surface constituent la base de ce mémoire. J'ai bénéficié d'appuis techniques experts pour parvenir à ces résultats et je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour le temps qu'ils m'ont accordé : Béatrice Vacher (analyses TEM), Bernard Beaugiraud (essais IR) et enfin Thierry Le Mogne (analyses Auger et XPS notamment).

En terme d'assistance, je ne saurais oublier les soutiens techniques, informatiques et les secrétaires qui ont largement contribué au bon déroulement de ma thèse.

Je remercie tous les membres du LTDS, les plus jeunes entrés en thèse, les stagiaires, les ingénieurs que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de ces trois années. Une pensée particulière :

- aux personnes qui m'ont encouragée et conseillée - « *mes perles* » - : Aleksandra B., Elie B., Emmanuel R., Fanny B., Liza L., Mathilde M., Olga S. et Pierrot.

- à ceux qui ont cheminé en même temps que moi : Alexandre et Cédric (pour nos fous-rires devant cet outil de pointe), Christine et Johny, Fipi, Fabrice, Gaëtan (pour le Tuto en Latex), Florian (Risoul Power, merci pour ce week-end magique), Paule et Sam (merci pour les nombreux services rendus et pour m'avoir supportée), Jean et Romain (trop bon ce week-end à Corençon, merci maître ridder), Zélie (encore merci)...

Pour finir, les personnes extérieures à ce travail que j'ai grandement sollicitées pendant ces trois années : mon vieil Alex, Cédrico, ma petite voisine Céline (si je ne t'avais pas ...), mon alcoolik Dave (ne change rien), Eliz, mon modèle de réussite Fanny (merci de recoller les morceaux régulièrement), Franck (je te dois une bouteille), Hélène (plage et bronzage quand il a fallu...), pote du mardi Jean-Rémi, Marion (et Sarah aussi), Matthieu (geek et maître Latex n°2 et ...), Mélanie (le meilleur bar de Paris), Nico (que dire...), Pascal, Pierrick (mon premier soutien msn...), Romduf (élément moteur de ma scolarité)... et tous les autres.

Résumé

Les exigences actuelles en terme de lubrification automobile imposent des formulations extrêmement complexes. Parmi tous les additifs présents dans l'huile, on peut noter le dithio-carbamate de molybdène et le dithiophosphate de zinc, additifs à action tribologique, à base de soufre et de phosphore. Pour des raisons environnementales, il est important de diminuer nettement voire d'éliminer la présence de ces deux éléments dans les huiles. Les matériaux à base de carbone présentent des propriétés tribologiques intéressantes mais n'ont jamais été entièrement étudiés. Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux propriétés lubrifiantes des nanotubes de carbone (NTCs). Des nanotubes multi-parois ont été dispersés dans l'huile puis les propriétés rhéologiques et tribologiques des « nanolubrifiants » ont été étudiées. Nous nous sommes intéressés à leurs propriétés tribologiques dans deux régimes de lubrification : le régime limite et le régime élastohydrodynamique.

Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur les propriétés rhéologiques du mélange huile/NTCs. Les nanotubes de carbone possèdent une tendance à s'agréger sous la forme d'un réseau de taille micrométrique ce qui résulte en une nette augmentation de viscosité de l'huile de base. Cet effet épaississant pourrait éventuellement permettre aux NTCs de remplacer une partie de l'Améliorant d'Indice de Viscosité (AVI) habituellement additionné à l'huile de base. Néanmoins, nous avons mis en évidence un effet antagoniste avec les autres additifs de lubrification, tel que le dispersant, qui pourrait être un problème pour une telle utilisation.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés des NTCs dans le régime limite de lubrification. Les NTCs présentent des propriétés réductrices de l'usure et du frottement intéressantes sous certaines conditions. Les analyses effectuées laissent supposer un rôle du catalyseur dans le mécanisme de lubrification.

Les nanotubes de carbone semblent d'un grand intérêt car, ils possèdent également des propriétés tribologiques en régime élastohydrodynamique (EHD). Le mécanisme de formation des films lubrifiants a été étudié en fonction des paramètres concentrations et vitesses d'entraînement : la propagation des agrégats de NTCs à travers le contact résulte en une augmentation locale de l'épaisseur de film lubrifiant. De plus, une réduction de frottement et un décalage dans l'apparition des premières traces d'usure ont été observés à la suite d'essais tribologiques. Le mécanisme d'action des NTCs en régime de lubrification EHD est proposé dans cette partie. Cependant, les interactions entre les NTCs et les additifs présents dans les lubrifiants entièrement formulés doivent être étudiés pour optimiser la formulation de lubrifiant à base de nanotubes de carbone.



Abstract

The current requirements in automotive lubrication impose extremely complex formulation. Among all the additives present in oil, one can note the presence of molybdenum dithiocarbamate and zinc dithiophosphate, both tribological additives containing sulfur and phosphorous. For environmental reasons, it is important to reduce or eliminate the presence of these two elements contained in oil. Carbon based materials are expected to present interesting tribological properties but were never really fully investigated. In this study, we are being interested on the lubricant properties of nanometric Carbon NanoTubes (CNT). Multi wall carbon nanotube MWNTs have been dispersed in oil and the behaviour of the blends has been studied in terms of rheology and tribology. We investigated their friction properties in two regims of lubrication : boundary lubrication and elastohydrodynamic (EHD) lubrication.

At first, we focused in rheological properties of the blend. Carbon NanoTubes (CNT) present the tendency to aggregate to form micrometric network and this results in an increase in the blend viscosity. This thickening effect could make it possible to replace part of the Viscosity Index Improver traditionally added to base oil. Nevertheless we reported an antagonist effect with other additives such as dispersant which may be a problem for this purpose.

Then we investigated lubricant properties of CNT in boundary regim. CNTs show interesting friction reducing and anti-wear properties in some conditions. The results obtained let suppose a role of the catalyst in the lubrication mechanism.

CNT are also of great interest in reason of their potential tribological properties in EHD lubrication regim. The lubricant film formation has been investigated as a function of the speed and the CNT concentration : the propagation of the CNT through the contact results in a local increase in the film thickness. Moreover, a reduction in friction and a drift in the wear onset have been observed under controlled contact kinematics. A potentiel mechanism of lubrication is explained in this last part.

However, the interaction between the carbon nanotubes and the other additives present in the fully formulated lubricant need to be carrefully investigated in order to be able in the future to optimise the formulation of new carbon nanotubes based lubricants.



Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Liste des Abréviations, Notations et Symbols | iii |
| Introduction | 1 |
| 1 Contexte général | 3 |
| 1.1 La lubrification automobile : les enjeux industriels | 3 |
| 1.2 Le lubrifiant moteur | 5 |
| 1.2.1 Un produit multifonction : une formulation complexe | 5 |
| 1.2.2 Les additifs de lubrification à action tribologique | 9 |
| 1.3 Une alternative : les nanolubrifiants | 13 |
| 1.3.1 La lubrification colloïdale | 13 |
| 1.3.2 Etat de l'art sur les nanolubrifiants à base de carbone | 16 |
| 1.4 Le choix des nanotubes de carbone | 20 |
| 1.4.1 Structure des nanotubes de carbone | 21 |
| 1.4.2 Méthodes de synthèse et croissance des nanotubes de carbone | 21 |
| 1.4.3 Les propriétés des nanotubes de carbone | 24 |
| 1.4.4 Propriétés tribologiques des nanotubes de carbone | 25 |
| 1.4.5 Les verrous technologiques liés à l'utilisation des NTCs | 27 |
| 1.5 Conclusions et démarche expérimentale | 29 |
| 2 Méthodologie et outils expérimentaux | 31 |
| 2.1 Méthodologie | 31 |
| 2.2 Le choix des nanoparticules | 33 |
| 2.2.1 Les MWNTs synthétisés par Nanocyl © | 33 |
| 2.2.2 Caractérisation des nanotubes | 34 |
| 2.3 Les lubrifiants | 37 |
| 2.3.1 Les lubrifiants de référence | 37 |
| 2.3.2 Les suspensions de NTCs | 39 |
| 2.3.3 La complexité des suspensions de NTCs | 39 |
| 2.4 Etude des propriétés rhéologiques | 40 |
| 2.4.1 Comportement viscoélastique | 40 |
| 2.4.2 Comportement rhéologique en régime dynamique | 41 |
| 2.4.3 Comportement rhéologique en régime statique | 42 |
| 2.4.4 Mode opératoire | 42 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.5 | Etude des propriétés tribologiques en régime limite | 43 |
| 2.5.1 | Principe de fonctionnement du Tribomètre Alternatif | 43 |
| 2.5.2 | Caractéristiques des surfaces testées | 43 |
| 2.5.3 | Mise en place du plan d'expérience | 44 |
| 2.5.4 | Analyses de surfaces effectuées | 45 |
| 2.6 | Etude des propriétés tribologiques en régime EHD | 47 |
| 2.6.1 | Principe de fonctionnement du tribomètre IRIS | 47 |
| 2.6.2 | Caractéristiques des surfaces testées | 48 |
| 2.6.3 | Principe de la mesure d'épaisseur | 48 |
| 2.7 | Synthèse | 50 |
| 3 | Etude des propriétés rhéologiques des dispersions de nanotubes de carbone | 53 |
| 3.1 | Introduction | 53 |
| 3.2 | Présentation du système étudié | 54 |
| 3.3 | Influence de la concentration | 56 |
| 3.3.1 | Comportement viscoélastique non-linéaire des suspensions | 56 |
| 3.3.2 | Modélisation du comportement visqueux des suspensions de nanotubes pour des concentrations variables | 60 |
| 3.4 | Influence du temps de broyage | 62 |
| 3.4.1 | Observations microscopiques | 62 |
| 3.4.2 | Comportement rhéologique | 64 |
| 3.4.3 | Influence du broyage sur le comportement viscoélastique | 68 |
| 3.5 | Influence de la température : Mise en évidence du comportement « épaississant » des suspensions de nanotubes | 70 |
| 3.5.1 | Influence de la température sur la viscosité de dispersions à différentes concentrations en NTCs | 71 |
| 3.5.2 | Influence de la température sur la viscosité de dispersions broyées | 72 |
| 3.6 | Influence des additifs de lubrification | 73 |
| 3.6.1 | Le polymère seul dans le lubrifiant formulé | 74 |
| 3.6.2 | Le polymère au sein de la suspension de nanotubes de carbone | 75 |
| 3.6.3 | Influence du package de performance | 80 |
| 3.7 | Discussions | 82 |
| 3.7.1 | L'état d'agrégation des NTCs | 82 |
| 3.7.2 | Mécanisme d'épaississement des solutions de nanotubes de carbone | 82 |
| 3.7.3 | Polymères modificateurs de la rhéologie des dispersions | 83 |
| 3.8 | Conclusions | 85 |
| 4 | Comportement tribologiques des nanotubes de carbone en régime limite de lubrification. | 87 |
| 4.1 | Propriétés tribologiques des nanotubes de carbone | 88 |
| 4.1.1 | Expériences de référence | 88 |
| 4.1.2 | Tribologie des dispersions de nanotubes de carbone NF et F | 91 |
| 4.1.3 | Identification des paramètres optimaux | 97 |
| 4.2 | Discussion sur les paramètres optimaux | 98 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2.1 | Influence de la pureté des nanotubes | 98 |
| 4.2.2 | Influence du temps de broyage | 101 |
| 4.2.3 | Influence de la concentration | 105 |
| 4.2.4 | Influence de la formulation | 106 |
| 4.3 | Interaction des nanotubes avec la surface | 106 |
| 4.3.1 | Topographie des films de transfert et Analyse de surface | 106 |
| 4.3.2 | Nature de l'interface entre le film et le substrat - Analyse de profondeur | 109 |
| 4.3.3 | Analyse des particules d'usures | 117 |
| 4.3.4 | Synthèse des observations et analyses effectuées | 118 |
| 4.4 | Discussions | 119 |
| 4.5 | Conclusions | 121 |
| 5 | Le comportement tribologique des dispersions de NTCs en régime EHD | 123 |
| 5.1 | Mécanisme de formation des films lubrifiants | 124 |
| 5.1.1 | Formation du film lubrifiant de la PAO en roulement pur | 124 |
| 5.1.2 | Influence des NTCs sur la formation du film lubrifiant | 127 |
| 5.1.3 | L'alimentation du contact en NTCs | 130 |
| 5.1.4 | Propagation transitoire des NTCs au sein du contact | 132 |
| 5.2 | Performances tribologiques en régime EHD | 133 |
| 5.2.1 | Mise en place de l'expérience | 133 |
| 5.2.2 | Résultats en frottement de dispersions de NTCs | 135 |
| 5.3 | Comportement rhéologique sous pression des NTCs | 136 |
| 5.3.1 | Loi de comportement rhéologique | 136 |
| 5.3.2 | Viscosité des dispersions sous pression | 137 |
| 5.4 | Mécanisme de lubrification des NTCs en régime EHD | 138 |
| 5.4.1 | Modélisation des phénomènes intervenant dans le convergent | 138 |
| 5.4.2 | Influence du cisaillement sur la formulation des films | 139 |
| 5.4.3 | Réduction du frottement et de l'usure par les NTCs | 140 |
| 5.5 | Conclusions | 142 |
| | Conclusion Générale | 143 |
| | A Tableau Récapitulatif des nanolubrifiants testés | 147 |
| | B Plan d'expérience | 149 |
| | Bibliographie | 159 |
| | Liste des Figures | 166 |
| | Liste des Tableaux | 173 |

Acronymes

| | |
|-------|---|
| AES | <i>Auger Electron Spectroscopy</i> , Spectroscopie d'électron Auger. |
| AFM | <i>Scanning Force Microscopy</i> , Microscope à force atomique. |
| API | American Petroleum Institute. |
| ATR | <i>Attenuated Total Reflection</i> , Réflexion totale atténuée. |
| AVI | Améliorant d'indice de viscosité. |
| AW | <i>Antiwear</i> , Additif anti-usure. |
| BS | Bon Solvant. |
| CRoS | Centre de Recherche en Solaize. |
| CVD | <i>Chemical Vapor Deposition</i> , Dépôt chimique en phase vapeur. |
| DLC | <i>Diamond Like Carbon</i> , Couches minces de carbone amorphe. |
| EDX | <i>Energy Dispersive X-Ray spectrometer</i> , Spectromètre sélectif en énergie de rayon X. |
| EELS | <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> . |
| EFTEM | <i>Energy-filtered transmission electron microscopy</i> . |
| EHD | ElastoHydroDynamique. |
| EP | Extrême Pression. |
| FEG | <i>Field Emission Gun</i> , Canon à émission de champ. |
| FIB | <i>Focused Ion Beam</i> , Faisceau d'Ion Focalisé. |
| HD | Hydrodynamique. |
| HSI | <i>Hue, Saturation, Intensity</i> , Système de coordonnées caractérisant la couleur d'un pixel. |
| MEMs | <i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i> . |
| MF | Additif modificateur du frottement. |
| MoDTC | Dithiocarbamate de molybdène. |
| MS | Mauvais Solvant. |
| MWNTs | <i>Multi-walled nanotubes</i> , Nanotubes de carbone multi-parois. |
| NP | Non-Purifié. |
| NTCs | Nanotubes de Carbone. |
| P-Exp | Plan d'expérience. |
| PAO | PolyAlphaOléphine. |

| | |
|-------|--|
| PE | Point d'écoulement. |
| RGB | <i>Red, Green, Blue</i> , Coordonnées de roge vert et bleu dans une image. |
| SAE | Society of Automotive Engineers. |
| SFA | Surface Force App, Machine à force de surface. |
| SIMS | Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire. |
| STM | <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> , Microscope à effet tunnel. |
| SWNT | <i>Single-walled nanotube</i> , Nanotube de carbone mono-paroi. |
| TEM | <i>Transmission Electronic Microscope</i> , Microscope électronique en transmission. |
| VI | Indice de viscosité. |
| XPS | <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Spectroscopie de photoélectron. |
| ZnDTP | Dithiophosphate de zinc. |

Liste des Symbols Grecs

| | |
|----------------|---|
| α | Coefficient de Piezo-viscosité (Pa^{-1}). |
| Δ | Différence de chemin optique. |
| δ | Déphasage. |
| η | viscosité dynamique ($Pa.s^{-1}$). |
| $\dot{\gamma}$ | Taux de cisaillement. |
| χ | Paramètre de Flory. |
| μ | Coefficient de frottement. |
| ν | Coefficient de Poisson. |
| ϕ | Fraction volumique de particules. |
| ϕ_s | Fraction surfacique en NTCs dans un contact. |
| ρ | Masse volumique ($kg.m^{-3}$). |
| σ_s | Amplitude moyenne composée des surfaces, ($\sigma_s = \sqrt{RMS_1^2 + RMS_2^2}$) (m). |
| τ | Contrainte de cisaillement (Pa). |
| $\tau_{0,5\%}$ | Contrainte en cisaillement de la dispersion de 0,5% de NTCs (Pa). |
| τ_{NTC} | Contrainte locale au niveau d'un agrégat de NTCs (Pa). |
| τ_{PAO} | Contrainte de cisaillement de l'huile de base (Pa). |

Liste des Notations

| | |
|--------------------|--|
| D | Coefficient de diffusion. |
| k_B | Constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} J.K^{-1}$). |
| h_{max} | Epaisseur de film prise lorsque des agrégats de NTCs traversent le contact (nm). |
| h_c | Epaisseur moyenne de film au centre du contact (nm). |
| R_a | Ecart moyen arithmétique du profil de rugosité des surfaces. |
| n | Indice de réfraction du lubrifiant. |
| E | Module d'Young (Pa). |
| G'' | Module visqueux (Pa). |
| G' | Module élastique (Pa). |
| G^* | Module complexe (Pa). |
| N | Nombre de segments de la chaîne monomère. |
| R_g | Rayon de giration (nm). |
| RMS | <i>root mean square</i> , écart moyen quadratique du profil de rugosité. |
| R_{Col} | Taille de la limite colloïdale (μm). |
| a | Taille de la chaîne monomère (Å). |
| SRR | Taux de glissement. |
| U_b | Vitesse de la bille ($m.s^{-1}$). |
| U_e | Vitesse d'entraînement des solides ($m.s^{-1}$). |
| U_g | Vitesse de glissement ($m.s^{-1}$). |
| U_p | Vitesse du disque ($m.s^{-1}$). |
| V_{Bal} | Vitesse balistique ($m.s^{-1}$). |
| V_{sed} | Vitesse de sédimentation ($m.s^{-1}$). |
| $V_{\phi NTCs}$ | Volume occupé par les NTCs (m^3). |
| $V_{\phi PAO}$ | Volume d'huile à l'intérieur d'un agrégat de NTCs (m^3). |
| $V_{\phi Agrégat}$ | Volume apparent d'un agrégat de NTCs (m^3). |
| V_{pelote} | Volume d'une pelote de polymère. |
| w | Charge normale appliquée au contact (N). |

Introduction

Une des préoccupations majeures de la société d'aujourd'hui concerne les enjeux écologiques liés au réchauffement climatique, et plus particulièrement la lutte contre la pollution. Dans un rapport de l'agence européenne pour l'environnement il a été mis en évidence que la détérioration de la qualité de l'air et l'augmentation de la quantité de gaz à effet de serre incombent en large partie au secteur des transports. Au sein de l'industrie automobile ce constat a occasionné une révolution sans précédent. Les normes d'émission Euro qui fixent les limites maximales de rejets polluants pour les véhicules neufs roulants ont été durcies. Un véhicule vendu en 2006 (norme EURO 4) émet globalement deux fois moins de polluants qu'un véhicule mis sur le marché en 2002.

Pour atteindre ce résultat, de nombreux progrès technologiques ont été réalisés dans le domaine de la motorisation : l'allègement des structures ou encore les filtres à particules. Avec le nouveau filtre à particules, innovation technologique majeure, les émissions de particules ont été réduites à la limite du mesurable, inférieure à 0,005g par kilomètre. Toutefois, le devenir du moteur thermique tel que nous le connaissons est fortement remis en cause pour faire face à des normes antipollution européennes toujours plus draconiennes. EURO 5 propose de limiter les émissions à une moyenne de 130g de CO_2 par kilomètre pour les véhicules particuliers neufs d'ici à 2012. La poursuite des améliorations technologiques concernent à la fois les véhicules et les carburants. Elle reste un point clé pour les constructeurs automobiles et les formulateurs de lubrifiant. Pour atteindre ces valeurs d'émission de CO_2 , les constructeurs eux, optimisent la taille des moteurs, concept du « downsizing » et, diminuent les volumes d'huile.

Les huiles participent à la réduction des émissions de CO_2 par le biais de la réduction des frottements. En effet les contacts métal/métal dans les différents points du moteur génèrent des pertes d'énergie entraînant une augmentation de la consommation de carburant. Dans un moteur à faible vitesse, 30% de l'énergie dégradée par la combustion est utilisée pour vaincre les frottements internes (15% à vitesse élevée). Ces évolutions moteurs entraînent donc une augmentation des contraintes sur les lubrifiants. A titre d'exemple, la réduction en taille du moteur implique une augmentation de sa température et de celle de l'huile. Or, au delà de 120°C une élévation de 10°C de la température du lubrifiant double la vitesse d'oxydation de ce dernier. Ces effets néfastes conduisent les professionnels des lubrifiants à faire évoluer leurs produits. Le lubrifiant doit avoir une résistance accrue à l'oxydation, une volatilité maîtrisée, des propriétés réductrices de frottement, anti-usure et de détergence. On obtient ces caractéristiques en choisissant des bases performantes et en recherchant des additifs actifs et résistants dans le temps.

Parmi les additifs tribologiques utilisés aujourd'hui, le dithiophosphate de zinc est largement reconnu et employé pour ses propriétés anti-usure, anti-oxydante et extrême pression. Le dithiocarbamate de molybdène est lui utilisé pour ses propriétés réductrices de frottement. La présence de soufre et de phosphate dans ces additifs constitue un problème environnemental majeur. De plus, ces éléments, en réagissant avec les sites actifs des pots catalytiques et en bloquant ainsi leur action, constituent de sérieux poisons rendant ainsi les pots catalytiques

moins efficaces. Différentes voies sont activement étudiées par les formulateurs pour remplacer ces additifs.

Fruit d'un partenariat entre deux industriels et un laboratoire du CNRS : le groupe **Total**, le groupe **Nanocyl** et le **LTDS**, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, ce travail s'inscrit dans le cadre de l'importante recherche mise en place pour répondre aux exigences environnementales dans le domaine de la lubrification automobile. Total, cinquième distributeur mondial de lubrifiant, a choisi une approche innovante et a fait le pari de la rupture technologique en s'intéressant aux nanotubes de carbone en tant que nouveaux additifs de lubrification.

Cette thèse traite de tribologie (du grec tribos, frottement), science qui étudie les contacts, la lubrification, le frottement, l'usure... S'appuyant sur la forte pluridisciplinarité inhérente à la tribologie, cette étude propose une approche faisant appel à la fois à la rhéologie des colloïdes et à la physico-chimie des surfaces pour aborder cette problématique industrielle.

L'objectif de cette thèse est d'étudier, optimiser, comprendre les propriétés lubrifiantes des nanotubes de carbone en vue d'en faire de nouveaux additifs de lubrification. Pour y répondre, nous avons tout d'abord adopté une démarche de caractérisation considérant à la fois les propriétés physico-chimiques des nanotubes et les propriétés rhéologiques des dispersions de nanotubes de carbone. Naturellement, l'étude du comportement tribologique des dispersions de nanotubes de carbone a été menée dans diverses conditions de sollicitations. Les analyses physico-chimiques ou rhéologiques associées aux essais tribologiques permettent de discuter le mécanisme de lubrification des nanotubes de carbone ou leur mode de propagation au sein du contact.

Pour présenter ce travail de thèse, ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre a pour vocation de positionner le sujet par rapport à son contexte industriel et scientifique.
- Le deuxième chapitre introduit la démarche qui a été adoptée pour aborder le problème. Y sont notamment détaillés les lubrifiants étudiés, les paramètres d'essais ainsi que le protocole expérimental.
- Le troisième chapitre se propose d'étudier la rhéologie des dispersions de nanotubes de carbone. La synergie additifs / nanotubes de carbone est également abordée en analysant les paramètres dynamiques.
- Le quatrième chapitre se consacre au régime limite de lubrification. Différents critères d'optimisation du nanolubrifiant sont considérés, les réponses tribologiques sont étudiées sous la forme d'un plan d'expérience. En se fondant sur des analyses physico-chimiques, le mécanisme de lubrification des nanotubes de carbone en régime limite sera abordé.
- Le dernier chapitre considère le régime de lubrification EHD. Les performances tribologiques émanant de nanolubrifiants seront étudiées. L'étude de la formation des épaisseurs de film, la visualisation in-situ du contact corrélées aux propriétés rhéologiques des dispersions de nanotubes de carbone sous pression a permis de proposer un mécanisme de lubrification des nanotubes de carbone.

Chapitre 1

Contexte général

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | La lubrification automobile : les enjeux industriels | 3 |
| 1.2 | Le lubrifiant moteur | 5 |
| 1.2.1 | Un produit multifonction : une formulation complexe | 5 |
| 1.2.2 | Les additifs de lubrification à action tribologique | 9 |
| 1.3 | Une alternative : les nanolubrifiants | 13 |
| 1.3.1 | La lubrification colloïdale | 13 |
| 1.3.2 | Etat de l'art sur les nanolubrifiants à base de carbone | 16 |
| 1.4 | Le choix des nanotubes de carbone | 20 |
| 1.4.1 | Structure des nanotubes de carbone | 21 |
| 1.4.2 | Méthodes de synthèse et croissance des nanotubes de carbone | 21 |
| 1.4.3 | Les propriétés des nanotubes de carbone | 24 |
| 1.4.4 | Propriétés tribologiques des nanotubes de carbone | 25 |
| 1.4.5 | Les verrous technologiques liés à l'utilisation des NTCs | 27 |
| 1.5 | Conclusions et démarche expérimentale | 29 |

1.1 La lubrification automobile : les enjeux industriels

L'optimisation de la lubrification des moteurs automobiles regroupe de nombreuses activités de recherche menées conjointement par les constructeurs automobiles et les pétroliers. Les organes mécaniques à lubrifier sont nombreux : Segment, Chemise, Cône/Poussoir (...) (Figure 1.1) et les sollicitations thermo-mécaniques variées impliquent différents régimes de lubrification.

La lubrification de chacun de ces organes est réalisée avec des huiles multigrades dont le rôle est de limiter l'usure pour garantir la fiabilité du moteur et les pertes par frottement. En effet, le frottement au niveau du moteur représente une part importante de la consommation d'énergie totale d'un véhicule (30% de l'énergie dégradée par la combustion est utilisée pour vaincre les frottements à faible vitesse). La variété et la compatibilité des pièces mécaniques rencontrées dans un moteur donnent lieu à différents régimes de lubrification. On distingue la lubrification Hydrodynamique (HD), ElastoHydroDynamique (EHD), mixte et limite. La courbe de Stribeck sur la figure 1.2 [1] décrit la variation du coefficient de frottement μ , défini comme le rapport $\frac{F}{Q}$ de la force tangentielle F et de la force normale Q, en fonction du paramètre de lubrification, défini de la façon suivante $(v \times \eta)/P$, avec v la vitesse de glissement, η la viscosité du lubrifiant et P la pression exercée.

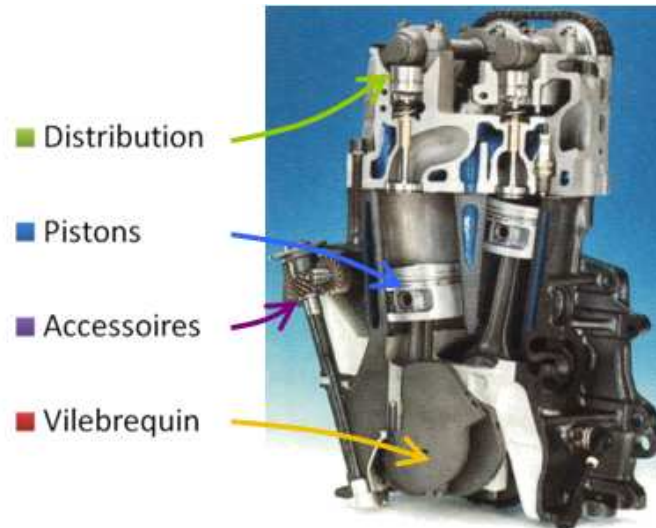


FIG. 1.1 – Vue d'ensemble d'un moteur thermique et de ses principaux organes à lubrifier

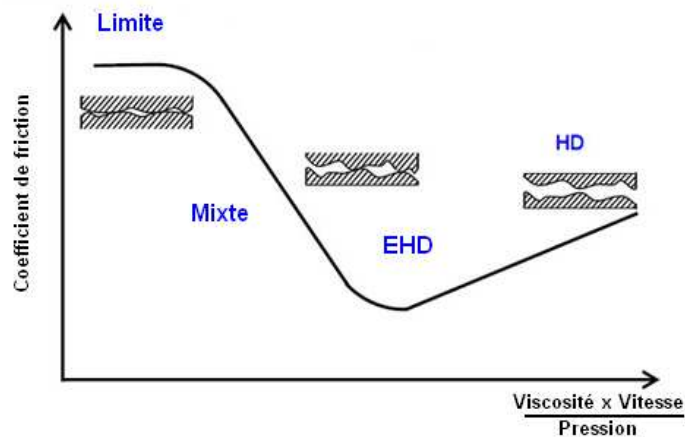


FIG. 1.2 – La courbe de Stribeck montrant les différentes zones de l'évolution du frottement en fonction du paramètre de lubrification

En régime HD, l'épaisseur du film lubrifiant, notée h , est grande comparée à la rugosité moyenne des surfaces. Ainsi le contact entre les deux surfaces est évité. Il en résulte un coefficient de frottement dominé par le cisaillement du film d'huile, allant de 10^{-1} à 10^{-3} . Le régime EHD met en jeu une épaisseur de film mince, associée à des déformations élastiques des surfaces et des effets piezo-visqueux importants. En régime mixte, l'épaisseur du film approche la hauteur des aspérités, les contributions du frottement μ viennent à la fois des effets hydrodynamiques dans le fluide et des interactions entre aspérités. Plus l'épaisseur du film diminue, plus la contribution au frottement provenant des aspérités est importante et plus le frottement augmente. Enfin, lorsque la sévérité du contact devient relativement importante, la seule viscosité de l'huile ne suffit plus à maintenir une épaisseur d'huile suffisante pour séparer les aspérités, on parle alors de régime limite de lubrification. Dans ces conditions, le rôle du lubrifiant se limite à dissiper la chaleur et à introduire les additifs dans le contact (cf p9 - les additifs).

De nos jours, les lubrifiants doivent également satisfaire de multiples contraintes de plus en plus sévères, notamment environnementales en raison des normes de plus en

plus sévères en terme d'émissions de polluants mais aussi en raison du concept « downsizing ». ¹ Afin de satisfaire ces normes, la stratégie mise en place doit impacter à la fois l'architecture du moteur et le lubrifiant. Au cours de ce travail nous nous concentrons uniquement sur le lubrifiant. Celui-ci doit posséder des propriétés de viscosité et contenir des additifs lui permettant d'assurer la protection des organes qui subissent un ensemble varié de contraintes tribologiques. Dans cette étude, la problématique du comportement rhéologique du lubrifiant sera abordée ainsi que l'action tribologique des additifs.

1.2 Le lubrifiant moteur

Le lubrifiant doit permettre d'éviter le contact direct entre les surfaces antagonistes. Il peut être solide, liquide, ou gazeux. Son écoulement contrôle et limite le frottement, l'usure et les contacts entre solides. La lubrification d'un moteur pour automobile se fait principalement avec un fluide même si des traitements de surface sont parfois employés en complément de la lubrification liquide pour pallier l'usure des pièces et limiter les pertes par frottement. Dans le cadre de ce travail nous nous sommes focalisés sur les lubrifiants liquides.

1.2.1 Un produit multifonction : une formulation complexe

Pour protéger le moteur, les lubrifiants se composent généralement d'un mélange d'huile de bases minérales et synthétiques, auxquelles on ajoute une quantité d'additifs dont la concentration peut aller de 2% à plus de 25%. Les huiles moteur peuvent contenir jusqu'à vingt additifs comptant parfois plusieurs fonctions. Les additifs viennent alors renforcer ou apporter des propriétés supplémentaires aux huiles de base.

• Les huiles de base

La formulation d'un lubrifiant commence par le choix du mélange des huiles de base. Ces bases apportent les caractéristiques rhéologiques, viscosité, indice de viscosité (VI) et point d'écoulement (PE), essentielles au lubrifiant.

Les bases se classent en trois catégories :

- Bases d'origine végétale
- Bases minérales
- Bases synthétiques

Seules les bases minérales et synthétiques sont aujourd'hui utilisées dans la formulation des huiles moteur.

Les bases minérales et synthétiques sont répertoriées en 5 groupes selon la classification API (voir Tab. 1.1). Elles se différencient selon trois critères, leur pourcentage en hydrocarbures saturés, leur pourcentage en soufre et leur indice de viscosité. Les groupes I à III caractérisent les bases minérales et les groupes IV et V les bases synthétiques.

Les huiles de base **d'origine minérale** sont obtenues à partir des coupes pétrolières ².

¹Littéralement en Anglais : réduction de la taille, consiste en mécanique à réduire la cylindrée d'un moteur pour en réduire la consommation en carburant, sans affecter sa puissance spécifique.

²mélange d'hydrocarbures défini par l'intervalle des températures d'ébullition ou par le nombre d'atomes de

| | Groupe I | Groupe II | Groupe III | Groupe IV | Groupe V |
|-------------------------------|----------|-------------|-------------|-----------|------------------------|
| Hydrocarbures Saturés $W_t\%$ | < 90 | ≥ 90 | ≥ 90 | PAO | Esters et autres |
| Soufre en $W_t\%$ | > 0,03 | $\leq 0,03$ | $\leq 0,03$ | | |
| Indice de viscosité | < 120 | < 120 | < 120 | | |

TAB. 1.1 – Classification API des huiles de bases

Ces coupes subissent des opérations de raffinage dont la complexité varie avec la nature du produit recherché, mais aussi la nature du produit brut utilisé. Ce sont des mélanges d'un grand nombre d'hydrocarbures et d'une petite quantité d'impuretés résiduelles constituées de composés oxygénés, azotés et soufrés. Il existe trois grandes familles d'hydrocarbures dans les pétroles bruts [2]-[3]-[4] :

- Les paraffines et isoparaffines C_nH_{2n+2} (hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés)
- Les naphtènes C_nH_{2n} (hydrocarbures saturés cycliques, souvent ramifiés)
- Les aromatiques (produits insaturés cycliques)

Les propriétés des hydrocarbures citées dans le tableau Tab. 1.2 justifient la nécessité d'éliminer au moins partiellement par raffinage les aromatiques ainsi que certains polynaphtènes pour obtenir des huiles de bonne qualité. Toutes les bases minérales utilisées dans l'industrie contiennent un mélange des trois composés cités précédemment, mais l'un est majoritaire sur les autres. Les bases minérales contiennent essentiellement les éléments carbone et hydrogène. Les indésirables tels que le soufre, l'azote et l'oxygène sont présents en faibles proportions. Les procédés de raffinage permettent de réduire considérablement leurs quantités. Cependant, sous la pression de facteurs technologiques, écologiques et économiques, les bases minérales à tendance naphténique ont été progressivement remplacées depuis les années 1970 par des bases à tendance paraffinique [2],[4]. La tendance actuelle est l'utilisation accrue de bases semi-synthétiques plus avantageuses par rapport à la suppression des vidanges (meilleures stabilité thermique et résistance à l'oxydation notamment).

| Huiles | Paraffiniques | Naphténiques | Aromatiques | PAO |
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Point d'écoulement | Mauvais (-9/-18°C) | Très bas (-20/-45°C) | Variable | Très bas (-73/-20°C) |
| VI | Elevé ($\simeq 100$) | Faible ($0 < VI < 60$) | Très faible (< 0) | Très élevé (≥ 120) |
| Résistance à l'oxydation | Bonne | Moins Bonne | Faible | Bonne |
| Pouvoir solvant | Moyen à faible | Assez élevé | Très élevé | Très faible |
| Compatibilités avec les élastomères | Bonne | Moins Bonne | Mauvaise | Très bonne |

TAB. 1.2 – Propriétés comparées des familles d'huiles minérales et de la PAO [5]

L'indice de viscosité (VI) mesure la diminution de la viscosité lorsque la température passe de 40 à 100°C. Un faible VI caractérise une huile très visqueuse à basse température et très fluide à haute température.

carbone de ses composants provenant de la distillation des pétroles bruts.

Les huiles de base **d'origine synthétique** ont été initialement développées pour pallier le manque temporaire d'huile minérale naturelle sur les marchés internationaux [3]. Elles sont employées dans les situations où les bases minérales ne présentent pas de performances suffisantes du fait de leurs limitations intrinsèques. Il existe de nombreuses familles d'huiles de synthèse [4]-[2]. Elles sont classées dans les groupes IV et V de la classification API sur le tableau Tab. 1.1. Elles sont obtenues par différents processus de synthèse chimique de courtes chaînes (polymérisation, estérification, etc...) ainsi rassemblées en longues molécules. L'huile n'est pas exempte de tous les produits indésirables mais il est possible de délimiter étroitement ses propriétés.

Les bases synthétiques les plus utilisées dans les domaines de l'automobile et des transmissions en particulier sont les hydrocarbures de synthèse (en grande majorité des PolyAlphaOléphines ou PAO), les esters et les polyglycols. Les PAO sont utilisées pour les mêmes applications que les huiles minérales. Elles constituent la plus importante famille d'hydrocarbures de synthèse. Ce sont des produits entièrement isoparaffiniques ne contenant ni impuretés, ni composés aromatiques. Le terme PAO est suivi d'un chiffre indiquant leur viscosité cinématique en mm^2/s à $100^\circ C$ (PAO 6, PAO 100). Leur caractère très apolaire leur confère un très faible pouvoir solvant constituant un handicap pour la solubilité des additifs (l'adjonction d'une certaine quantité d'ester, 3 à 15 %, y remédie), mais en contrepartie leurs excellentes propriétés (Voir le tableau Tab. 1.2) en terme de VI élevé, point d'écoulement bas, faible volatilité, une résistance thermo-oxydante élevée font de ces bases un choix de tout premier ordre.

La nature de l'huile de base (composition chimique, pureté, degré de raffinage) influence les propriétés intrinsèques du lubrifiant, comme le montre le tableau 1.2, l'action des additifs [6] et donc les performances mécaniques du lubrifiant. Par exemple, l'efficacité des additifs anti-usure et extrême pression, additifs contribuant à la protection des surfaces, est bien moins importante lorsque la base possède une forte aromaticité [7]. Au contraire, ces additifs seront plus actifs car plus mobiles dans une huile de base fluide que dans une huile de base visqueuse. Le choix des additifs est donc intimement lié à la base à laquelle ils sont mélangés.

• Les additifs

Ce sont des produits organiques, minéraux ou organométalliques venant compléter les propriétés de la base. Ils lui confèrent des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement (Colonne de droite du tableau 1.3), viennent renforcer celles qu'elle a intrinsèquement (Colonne au centre du tableau 1.3) ou encore annihilent les effets indésirables issus de certains additifs ou de la base elle-même.

Un additif peut agir chimiquement ou physiquement à différents niveaux pour accomplir sa fonction : dans la masse du lubrifiant à l'interface liquide-liquide ou liquide-gaz, ils permettent de conserver les propriétés du mélange, à l'interface solide-liquide ils contribuent à la protection des surfaces. Il existe des molécules d'additifs capables d'accomplir uniquement l'une de ces fonctions, d'autres sont multifonctionnelles. L'action des additifs dépend de quatre facteurs : leur nature chimique (degré de pureté et concentration dans l'huile de base), les interactions avec les autres additifs présents dans la formule, la nature des huiles de base, les conditions tribologiques de fonctionnement du mécanisme

| Effet dominé par le choix de la base | Effet commun à la base et aux additifs | Effet dominé par les additifs |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| Densité | Viscosité | Effets détergents |
| Taux d'évaporation | Pour-point | dispersants |
| Flash- and Fire-point | Rhéologie | Emulsivité et désemulsivité |
| Compressibilité | Résistance au moussage | Réponse au frottement |
| Chaleur spécifique | Stabilité thermique | Propriétés anti-usure |
| Conductivité thermique | Stabilité à l'oxydation | Propriétés anti-corrosive |
| Conductivité électrique | Résidus de carbonisation | et anti-rouille |
| Résistance aux radiations | Miscibilité et pouvoir solvant | Adhésion sur |
| | Couleur | les surfaces métalliques |
| | Effets physiologiques | Alcalinité |
| | Odeur | Contenu en cendres |

TAB. 1.3 – Influence de la base et des additifs sur les propriétés du lubrifiant [8]

à lubrifier conditionnant le régime de lubrification.

Les additifs les plus communément employés dans la formulation des huiles moteur sont [9]-[10] :

Les extrême-pression protègent les surfaces contre l'usure adhésive dans les conditions tribologiques très sévères. Les molécules EP sont des composés organosoufrés, organochlorés ou boratés qui réagissent très rapidement avec les surfaces métalliques fraîchement mises à nu. Ils sont employés dans des teneurs de quelques pour-cent.

Les inhibiteurs de corrosion combattent la corrosion acide ou la corrosion par le soufre des métaux non ferreux et notamment des alliages cuivreux par action chimique au niveau des surfaces. Ils appartiennent aux familles des triazoles et thiadiazoles et sont employés dans des teneurs inférieures à 1%.

Les dispersants limitent la formation de dépôts sur les surfaces froides en maintenant en suspension les impuretés issues de la pollution ou de la dégradation du lubrifiant. Ils interagissent physiquement aux interfaces liquides-solides. Les trois principaux dispersants sans cendres employés actuellement sont les succinimides, les esters succiniques et les alkylphénolamines. Leur concentration est de quelques pour-cent.

Les détergents empêchent l'adhésion des dépôts et vernis sur les surfaces chaudes et neutralisent les polluants acides. Les détergents les plus fréquents sont des organosels de calcium ou de magnésium. Comme pour les dispersants, leur concentration est de quelques pour-cent.

Les anti-mousse corrigent la tendance au moussage du lubrifiant, liée notamment à la présence de quantités notables d'additifs tensioactifs. Ils sont utilisés dans des taux de 10 à 500 ppm.

L'additif de point d'écoulement (PE) permet d'abaisser la température de

la prise en masse du lubrifiant et de diminuer la résistance au cisaillement. Il doit être adapté à la nature de l'huile et à l'abaissement du point d'écoulement recherché ; la concentration doit être optimisée pour permettre d'atteindre le point d'écoulement désiré.

Les additifs à action tribologique sont introduits pour garantir la fonctionnalité des surfaces et la durée de vie des moteurs. Ils possèdent des propriétés soit anti-usure soit réductrices de frottement. Les trois principaux sont l'anti-usure, le modificateur de frottement et le polymère épaississant.

On peut se demander quel type d'additif doit prioritairement évoluer pour que le lubrifiant conserve son efficacité dans les nouveaux moteurs. Les additifs à action tribologique actuellement utilisés sont des composés organiques à base de soufre et de phosphore. Ils sont connus pour détériorer les systèmes de traitement des gaz dans les voitures et sont également nocifs. C'est en remplaçant ou modifiant la présence de ces additifs que les scientifiques espèrent faire évoluer le lubrifiant, afin qu'il réponde aux nouvelles sollicitations moteurs et réduise une partie des émissions polluantes dues au lubrifiant. C'est sur ces additifs que nous nous concentrerons dans le cadre de ce travail.

1.2.2 Les additifs de lubrification à action tribologique

Les modificateurs de frottement (MF) réduisent le frottement entre deux surfaces métalliques en mouvement relatif. Ce sont des additifs à caractère polaire, venant s'adsorber sur les surfaces métalliques. Les composés actifs sont soufrés.

L'additif réducteur de frottement le plus utilisé est le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC). Il intervient dans le régime limite de lubrification. Il doit ses propriétés tribologiques à son aptitude à former des feuillettes de MoS_2 dans le contact. Il agit, après adsorption avec les surfaces, par décomposition thermique et tribochimique [11]. Ce composé nécessite une température « minimale » de fonctionnement en dessous de laquelle il perd son efficacité. Le frottement induit la formation du MoS_2 , produit tribologiquement activé, uniquement dans la trace de frottement, alors que le MoO_3 se retrouve en dehors de celle-ci [12]. Néanmoins la décomposition de cet additif au niveau de la zone de contact amène la formation de radicaux très réactifs et potentiellement polluants.

Les anti-usure (AW) luttent contre l'usure adhésive et le grippage. Les composés actifs sont phosphorés ou phosphosoufrés. Leur concentration peut aller de 0,5 à 2%. Ils interviennent dans le régime limite de lubrification. Leur mode d'action au niveau des points sensibles du moteur est complexe [13]. Ils agissent sur la surface en formant un film protecteur « tribofilm », qui s'use et se renouvelle au cours des cycles moteur.

L'additif anti-usure le plus utilisé est le dithiophosphate de zinc (ZnDTP). Cet additif est utilisé depuis les années 50. D'abord utilisé comme additif anti-oxydant, il s'est révélé être un très bon additif anti-usure [14]. Le mécanisme d'action de cet additif a largement

été discuté. Martin [15] a notamment proposé un scénario en utilisant le principe de dureté chimique et a établi le mode d'action indiqué sur la figure 1.3. Sous l'action de la température, le ZnDTP se décompose thermiquement pour former un film protecteur sur les surfaces, des espèces soufrées restant dans l'huile (niveau 1). Ces films thermiques réagissent avec les oxydes de fer créés lors du frottement (réaction entre le fer mis à nu par l'endommagement du film et l'oxygène dissous dans l'huile). Cette réaction est basée sur le principe de la dureté chimique³; Le Fe^{3+} provenant du contact tribologique acier/acier étant l'acide le plus dur au sens de Lewis et PO_4^{3-} la base la plus dure, les phosphates de zinc réagissent avec les oxydes de fer (niveau 2). Le mode d'action de ces films est de digérer les particules d'oxydes de fer créées dans le contact. Dans des conditions d'usure sévères, le fer métallique peut être en contact avec les espèces soufrées présentes dans l'huile (niveau 3). Dans ce cas, il s'agit d'une réaction entre le fer $Fe(O)$, acide mou et le soufre S^{2-} .

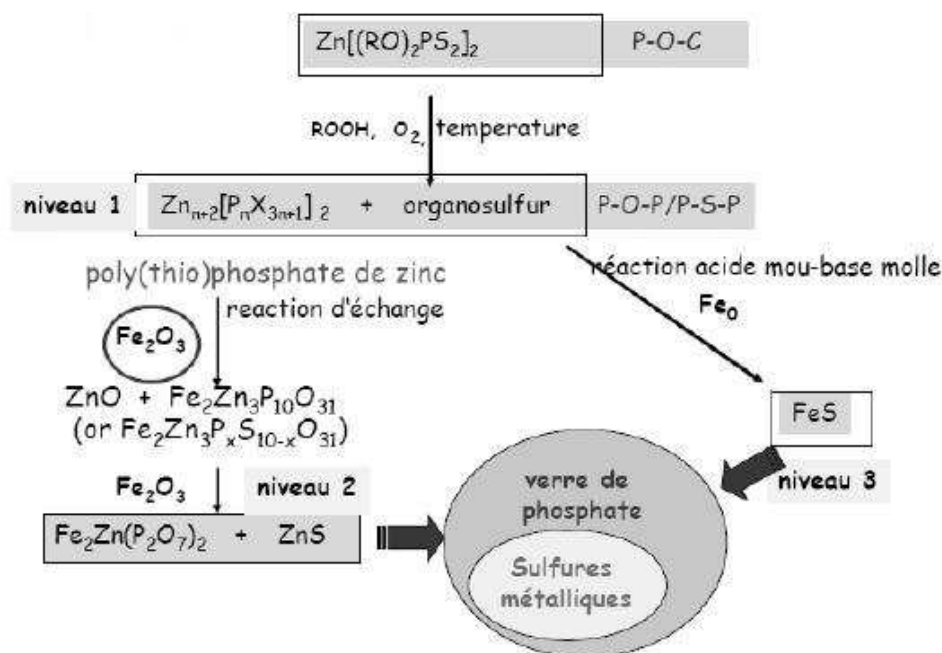


FIG. 1.3 – Mécanisme d'action du ZnDTP basé sur le modèle de Martin [15]

Malgré ces remarquables propriétés AW et en raison des normes environnementales toujours plus sévères les chercheurs tentent depuis des années maintenant à remplacer cette molécule par des produits moins polluants.

De toutes les propriétés de l'huile, la viscosité compte parmi les plus importantes puisque les pertes par frottement et les épaisseurs de films en dépendent. Le lubrifiant doit être performant dans des conditions hivernales et estivales. Cet écart de conditions climatiques a entraîné les formulateurs de lubrifiant moteur à introduire des polymères comme additifs **Améliorant d'Indice de Viscosité (AVI)**. Ainsi, le lubrifiant est assez visqueux et maintient un film assez épais pour protéger le moteur à chaud. A froid,

³Le principe HSAB, Hard and Soft Acids and Bases, cette théorie est principalement utilisée dans le cas de l'explication qualitative des réactions chimiques, c'est-à-dire pour expliquer pourquoi tel groupe fonctionnel, tel ion ou telle molécule réagit préférentiellement avec tel autre partenaire dans la réaction. Les termes « acide et base » sont à entendre dans le sens d'acide de Lewis et base de Lewis.

le fluide est peu visqueux pour garantir les démarrages du moteur, sans risque d'usure des pièces en contact. Les AVI sont des polymères qui épaississent notablement l'huile de base à haute température et réduisent la variation de la viscosité avec la température. En effet, pour une huile paraffinique, des auteurs ont observé une viscosité divisée par 7 pour un passage de 60°C à 120°C [16]. Cette dépendance avec la température est généralisable à toutes les huiles, mais l'importance de la chute dépend de leurs structures chimiques.

Les spécialistes ont introduit un nombre conventionnel, intitulé l'Indice de Viscosité, VI, pour différencier aisément le comportement des huiles sur de grandes plages de température. Ce nombre est déterminé à partir des viscosités cinématiques à 40°C et à 100°C. Plus cet indice est élevé, plus la variation de la viscosité avec la température est faible. La classification SAE J300 des huiles moteur [16], d'usage universel, a comme critère principal cette variable rhéologique et permet de fixer les grades hiver et été des huiles. En effet, pour éviter de changer de lubrifiant selon la saison il lui faut rester pompable en hiver lorsque les températures sont basses et assurer avec le même lubrifiant une viscosité suffisante en été, lorsque la température extérieure est élevée.

L'AVI est présent en quantité importante dans le lubrifiant (6-7,5% massique). Il modifie le VI de l'huile de base, c'est un polymère de haute masse moléculaire dont le pouvoir épaississant augmente avec la température, permettant ainsi de compenser la baisse de viscosité de la base lubrifiante. Ainsi, à chaud, le lubrifiant reste suffisamment visqueux pour maintenir un film assez épais protégeant le moteur. Ce polymère est soumis à des cisaillements importants dans le moteur. Aussi, afin d'assurer l'efficacité du lubrifiant il est nécessaire que le cisaillement exercé au sein du moteur ne détériore pas le polymère.

Effet de la température :

Pour comprendre l'effet épaississant des polymères, on peut imaginer les macromolécules sous forme de pelotes plus ou moins compactes selon les interactions entre le solvant et le polymère. La force des interactions dépend directement de la température. A basse température, les pelotes sont contractées, les interactions macromolécules/solvant sont mauvaises, il en résulte un faible pouvoir épaississant. Lors de l'augmentation en température et pour une température supérieure à celle de transition vitreuse, il y a diminution des forces de cohésion macromoléculaires. Les pelotes gonflent alors les interactions avec le solvant sont meilleures. **La fraction volumique apparente des pelotes augmente et le pouvoir épaississant également.**

En définitive, lorsque les interactions solvant/macromolécules sont faibles le polymère reste en pelote on est en régime Mauvais Solvant (MS). Lorsque ces interactions sont fortes, le polymère gonfle, on est en régime Bon Solvant (BS). Le rayon de giration R_g des pelotes de polymère peut être défini comme suit [17] :

$$R_g = aN^\chi \tag{1.1}$$

avec N le nombre de segments de la chaîne polymère qui constitue la pelote, « a » la taille de ces segments et χ le paramètre de Flory qui permet de tenir compte des interactions entre le polymère et le solvant. En bon solvant la valeur de χ est supérieure à $\frac{1}{2}$, elle est inférieure à $\frac{1}{2}$ en mauvais solvant.

Les polymères hydrocarbonés, les polyesters ou les polymères mixtes sont employés comme additifs AVI. Certains polymères comme les Oléfines Co-Polymères (Figure 1.4) et les PolyMéthAcrylates peuvent être fonctionnalisés par greffage d'un groupement succinimide pour leur conférer un caractère dispersant ou par greffage d'un groupement alkyphénol pour leur conférer un pouvoir anti-oxydant.

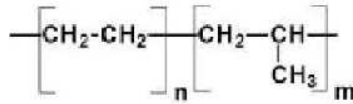


FIG. 1.4 – Co-Polymère d'Oléfine (OCP) Ethylène-Propylène utilisé comme additif AVI

Effet de la pression :

Il est tout aussi important que l'effet de la température car la compressibilité des huiles joue un rôle important dans la formation des films lubrifiants dans les contacts en régime EHD. A une température donnée, la viscosité du lubrifiant augmente avec la pression et le lubrifiant tend vers un état solide. L'estimation du coefficient α de piezo-viscosité permet de quantifier l'impact de la pression sur la viscosité. Par définition, ce coefficient est dépendant de la température du lubrifiant et sa valeur diminue lorsque la température augmente.

Effet du cisaillement :

Les huiles de bases sont des fluides newtoniens ce qui signifie que leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Cependant, l'ajout des polymères AVI modifie le comportement rhéologique du mélange ainsi élaboré. En effet, les pelotes de polymères utilisées s'alignent au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente. Ce mécanisme provoque alors une chute de viscosité du mélange dont l'allure typique est donnée sur la figure 1.5. Le fluide est alors dit « rhéofluidifiant ». Le mécanisme d'alignement des polymères provient des contributions relatives des interactions hydrodynamiques dues à l'écoulement, et des interactions solvant-polymères dues à l'agitation thermique. La chute de viscosité s'amorce lorsque les forces hydrodynamiques sont supérieures aux forces thermodynamiques. Cette chute est caractérisée par le taux de cisaillement critique, signature du polymère introduit dans le lubrifiant (Figure 1.5).

En définitive, pour remplacer les additifs à action tribologique nocifs, les formulateurs doivent trouver de nouveaux composés possédant des propriétés tribologiques au moins équivalentes à ceux utilisés actuellement. Cela constitue un véritable challenge car ces nouveaux additifs doivent répondre à plusieurs conditions :

- Ne pas émettre de substances polluantes
- Etre compatible avec les systèmes de traitements des gaz d'échappements
- Assurer leur rôle en régime limite
- Ne pas détériorer le VI des huiles
- Posséder une bonne synergie avec les autres additifs

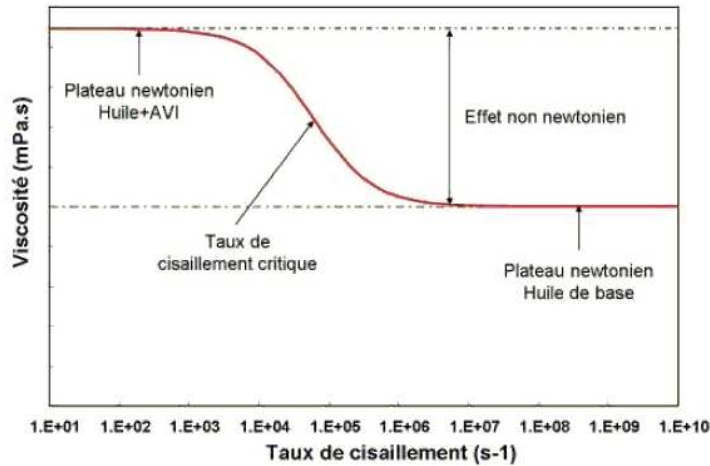


FIG. 1.5 – Modification irréversible de la rhéologie sous haut taux de cisaillement d'une huile formulée

1.3 Une alternative : les nanolubrifiants

Les exigences en terme de lubrification automobile imposent des formulations de plus en plus complexes. Le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) et le dithiophosphate de Zinc (ZnDTP), deux additifs soufrés et phosphorés, présentés ci-dessus, sont certes très performants mais leur nocivité a conduit les scientifiques à étudier des solutions de remplacement. La synthèse de nouvelles formulations dépourvues de soufre est envisagée. Ces nouvelles molécules ont une composition relativement proche de celle du ZnDTP car elles sont majoritairement constituées de phosphate de zinc. Ces études débutent et ces molécules ne sont que partiellement maîtrisées [18]-[19]. L'utilisation de nanoparticules inorganiques comme additif de lubrification [20] est de plus en plus envisagée. Depuis environ 15 ans, des recherches sont menées sur le pouvoir lubrifiant des nanoparticules dispersées dans une base lubrifiante [21]- [22]- [23]- [24]. D'excellentes propriétés ont été observées avec certaines dispersions. Des efforts de compréhension restent à faire pour évaluer les interactions possibles additifs / nanoparticules ainsi que pour accéder au mécanisme de lubrification des nanoparticules. C'est cette dernière approche que nous avons privilégiée dans ce travail.

1.3.1 La lubrification colloïdale

Le remplacement des additifs de lubrification actuels par les nanoparticules présente des difficultés de mise en oeuvre. Le problème majeur est dû à l'instabilité des dispersions colloïdales. Une dispersion colloïdale est une substance, liquide ou gel, contenant en suspension des particules solides dont la taille permet d'obtenir un système homogène. La taille des particules est généralement comprise entre 1 nm et 50 μm . Dans ce travail, la solution est composée d'une phase continue, l'huile, liquide newtonien, et d'une phase dispersée, constituée de nanoparticules le plus souvent agrégées. Ces agrégats sont soumis naturellement à la gravité et, étant plus denses que le milieu dispersant, ont tendance à sédimenter.

Sédimentation des solutions colloïdales [25]

Les particules en suspension sont soumises à trois forces différentes : la force de gravitation qui les entraîne vers le bas, la force de viscosité qui freine leur déplacement et la poussée d'archimède qui tend à s'opposer à la gravitation. En appliquant la relation fondamentale de la dynamique, on obtient l'expression de la vitesse de sédimentation des particules v_{sed} :

$$V_{sed} = \frac{2}{9} \frac{R^2}{\eta} (\rho_s - \rho_l) g \quad (1.2)$$

avec g accélération due à la pesanteur et en considérant des particules sphériques de taille R , de masse volumique ρ_s dispersées dans un milieu de masse volumique ρ et de viscosité η . On a supposé que la force de friction visqueuse est donnée par la formule de Stokes ⁴. Dans les moteurs, il est important d'empêcher la sédimentation des particules afin d'éviter la formation de dépôt au fond du carter. On peut noter que pour limiter les effets de la sédimentation, il faut que R soit petit (et donc utiliser des particules les plus petites possible) et η grand.

Les particules sont par ailleurs soumises à des chocs de la part des molécules du milieu dispersant. Cela se traduit par un mouvement brownien. Ce mouvement est diffusif et d'équation :

$$\vec{r}^2 = 6Dt \quad (1.3)$$

avec

$$D = \frac{k_B T}{6\eta\pi R} \quad (1.4)$$

avec \vec{r} position d'une particule depuis sa position au temps $t = 0$, D le coefficient de diffusion donné par la formule de Stokes dans le cas de particules sphériques dans un liquide de faible nombre de Reynolds, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Si cette agitation brownienne est importante, le système ne sédimente plus. Pour apprécier l'importance relative des deux effets (sédimentation et diffusion brownienne), on peut par exemple comparer la vitesse de sédimentation V_{sed} (Eq 1.2) avec la vitesse caractéristique V_{Bal} , vitesse balistique de la particule aux temps courts obtenue à partir du théorème d'équipartition de l'énergie.

$$V_{bal} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (1.5)$$

avec

$$m = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s \quad (1.6)$$

avec m la masse de la particule colloïdale, T la température et k_B la constante de Boltzmann. On arrive ainsi à définir une taille R_{Col} , appelée limite colloïdale, au-dessous

⁴ $\vec{F}_s = -6\pi\eta R\vec{v}$

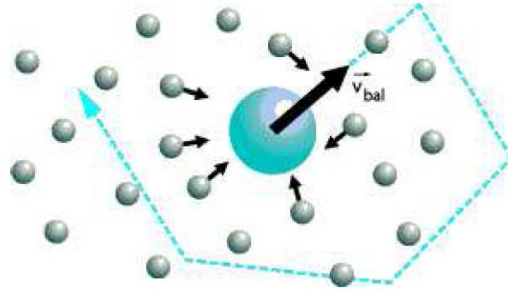


FIG. 1.6 – Schématisation de la trajectoire d'une particule colloïdale soumise à l'agitation brownienne. Cette trajectoire est une suite de trajectoires ballistiques décrites à la vitesse V_{bal}

de laquelle les particules sont browniennes et pour lesquelles on peut négliger la gravité :

$$R_{col} = \left(\frac{243}{16\pi} \frac{\eta^2 k_B T}{(\Delta\rho)^2 \rho_s g^2} \right)^{\frac{1}{7}} \quad (1.7)$$

Dans notre sol, les paramètres sont les suivants : $\nu = 25,41\text{cP}$ (pour l'huile de base PAO6), $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$, $T = 813\text{K}$ et $\rho_l = 811 \text{kg.m}^{-3}$ et $g = 10 \text{m.s}^{-2}$, on trouve une limite colloïdale de l'ordre de $25 \mu\text{m}$. L'échelle colloïdale est donc bornée par cette limite d'une part et d'autre part limitée aux petites tailles par le nanomètre.

La stabilisation des sols

De manière générale, du fait des interactions de Van der Waals, causées par des fluctuations de la densité électronique des atomes, des corps de même nature s'attirent. Par exemple, l'interaction entre deux sphères colloïdales de rayon R en solution s'écrit, en fonction de leur séparation d , lorsque ($d \leq R$) :

$$E(d) = -\frac{HR}{12d} \quad (1.8)$$

avec H constante de Hamaker, caractéristique des matériaux en interaction et du milieu qui les sépare. Pour éviter que les deux sphères s'approchent et coagulent irréversiblement, il faut les tenir à distance et les empêcher d'entrer dans la zone où les interactions de Van der Waals deviennent plus importantes que l'agitation thermique (Figure 1.7). Cela peut être réalisé principalement en ajoutant soit une barrière électrostatique soit une barrière stérique.

On parle de **stabilisation électrostatique** lorsque des charges portées naturellement ou bien apportées (via l'adsorption de molécules chargées) ajoutent une composante répulsive électrostatique.

On parle de **stabilisation stérique** quand il est possible de tenir les particules à distance grâce à des couches diffuses de longues molécules. L'épaisseur des couches d doit être telle que l'interaction $|E(d)| \leq k_B T$ pour éviter la coagulation (Figure 1.7). Différentes méthodes de protection colloïdale sont envisageables : adsorption de molécules

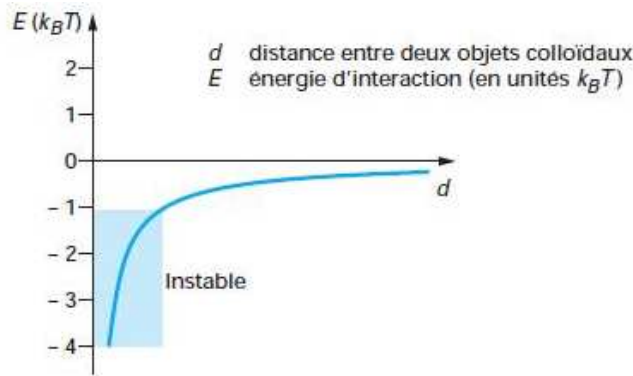


FIG. 1.7 – Schématisation de l'interaction entre deux objets colloïdaux

Il existe toujours une interaction attractive de type Van der Waals $E(d)$; quand celle-ci devient trop importante, supérieure à $k_B T$ en valeur absolue, les particules s'agrègent de manière irréversible (zone bleue).

tensioactives ; adsorption de polymères en bon solvant ; greffage de polymère, adsorption de copolymères statistiques⁵. Il est important que la concentration en volume des molécules adsorbées reste faible, pour que les couches restent diffuses. Sinon les interactions de Van der Waals sont prépondérantes et la dispersion flocule.

Cette théorie est bien entendu applicable à l'agrégation des particules dans les nanolubrifiants et engendre des problèmes lors de la lubrification du contact. Au sein du contact lubrifié, le milieu colloïdal est soumis à un champ de pression et de vitesse ainsi qu'au confinement. Les chocs entre les particules sont plus ou moins probables ce qui peut conduire à une agrégation des particules. La capacité du lubrifiant colloïdal à pénétrer dans le contact et créer de la portance est modifiée.

Des problèmes d'alimentation du contact tribologique ont été reportés [24]. L'utilisation de dispersant peut atténuer ce phénomène, cependant il perturbe l'étude des propriétés intrinsèques des nanoparticules. Pour s'affranchir de ce problème nous avons choisi d'étudier deux types de dispersion :

- Sans dispersants : pour éviter les interférences entre la chimie des dispersants et les propriétés tribologiques des nanoparticules. Cela permet ainsi de sonder précisément les propriétés lubrifiantes intrinsèques des nanoparticules.
- Avec dispersants : pour optimiser les résultats tribologiques et étudier l'éventuelle synergie additifs / particules.

1.3.2 Etat de l'art sur les nanolubrifiants à base de carbone

Le carbone déjà connu pour ses propriétés lubrifiantes

Le carbone constitue la brique élémentaire du monde vivant. Le carbone est présent sur Terre sous d'autres formes que la vie, trois formes pures à l'état naturel : le

⁵Polymère dérivé de plus d'une sorte de monomère composé de macromolécules à blocs, c'est à dire possédant une partie constituée d'un grand nombre d'unités constitutives, dont au moins une des caractéristiques structurales n'existe pas dans les parties adjacentes.

graphite, le diamant et la lonsdaléite ⁶.

Le graphite est la forme du carbone thermodynamiquement stable à température et pression ambiante. Sous sa forme cristallisée, sa structure est lamellaire (Figure 1.8(b)). Elle est constituée d'un empilement de plans dénommés graphènes. Chaque plan est constitué d'un réseau hexagonal bidimensionnel d'atomes de carbone. Le paramètre de maille est de 0,246 nm pour une distance carbone-carbone de 0,142 nm. Dans un plan de graphène les orbitales des atomes de carbone sont hybridées sp^2 et forment des liaisons chimiques covalentes. Ces plans sont faiblement liés les uns aux autres, ce qui explique la texture friable et les propriétés de lubrification. Notons que l'énergie des liaisons est élevée, de l'ordre de 310kJ/mol ($0,32\text{eV/atome}$).

Le graphite très bien cristallisé n'existe pas dans la nature. A l'état naturel il est constitué d'un assemblage de microcristaux dont les plans de graphène sont plus ou moins aléatoirement orientés. On en trouve sous forme de paillettes dispersées dans des calcaires ou des schistes ou alors en veines et en poches. Si les plans de graphène sont incurvés et forment des microparticules sphériques on parle alors de noir de carbone. Cette variété de carbone est connue depuis plusieurs millénaires. Le graphite est étudié pour ses propriétés tribologiques depuis 1950 [26]. En 1960, Spreadborough étudie les propriétés lubrifiantes d'échantillons de graphite [27]. Il montre que le graphite lubrifie mieux en atmosphère humide. Ce phénomène est dû à l'adsorption d'eau entre les feuillets de graphène réduisant les forces de liaisons inter-feuillets. Le graphite est utilisé comme lubrifiant solide depuis de longues années.

Le diamant est une forme cristallisée du carbone basée sur le cubique faces centrées. Le paramètre de maille est de 0,356 nm pour une distance carbone-carbone de 0,154 nm. Dans une telle structure les atomes de carbone sont tétraédriques et leur état d'hybridation est de type sp^3 (Figure 1.8(b)). Grâce à ce type de liaison chimique, le diamant est aussi le matériau le plus dur que l'on connaisse.

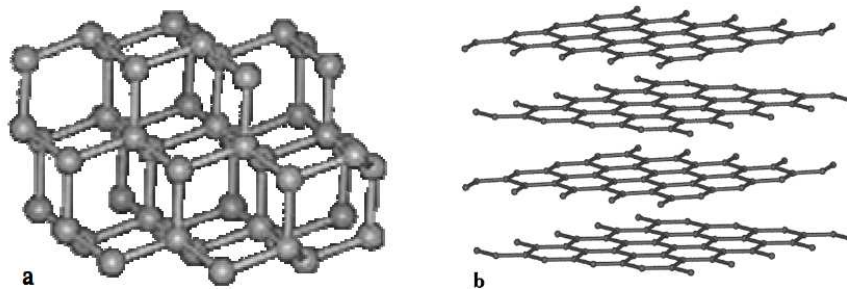


FIG. 1.8 – Représentation schématique de la structure atomique du diamant (a) et du graphite (b)

Le diamant possède des propriétés mécaniques exceptionnelles avec notamment une

⁶C'est un élément natif qui est très rare ; il a été découvert en 1967 dans le cratère météoritique de « Canyon Diablo » en Arizona. La lonsdaléite est l'allotrope hexagonal du diamant. L'empilement des atomes de carbone dans la lonsdaléite est de type AABB, au lieu de AABBC comme dans le diamant. Ce sont en effet deux polytypes qui diffèrent par l'empilement des atomes de carbone.

dureté ($\approx 10 \text{ kg.mm}^{-1}$) et un module d'Young ($E= 1,22 \text{ GPa}$) parmi les plus hauts des matériaux connus [28]. C'est pourquoi il est utilisé dans de nombreuses applications comme le polissage ou la découpe. Le coefficient de frottement d'un contact diamant/diamant non lubrifié a été déterminé faible. De plus, le diamant présente une bonne résistance à l'usure [29]. Les dépôts Diamond-Like Carbon (DLC), introduits en 1973, montrent un comportement à l'usure et au frottement dépendant des conditions atmosphériques, de la nature des dépôts et des inhomogénéités dans le film [30]. Leurs propriétés tribologiques ont largement été étudiées [31]-[30].

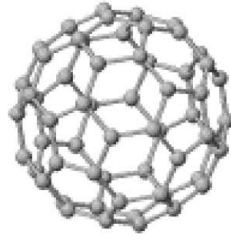
La découverte des fullerènes par Kroto et al. [32] a permis d'élargir le domaine d'action des composés carbonés en tribologie. Les nouvelles formes du carbone : fullerènes, oignons de carbone, nanotubes de carbone suscitent un grand intérêt, en particulier en raison de leur morphologie. Ces lubrifiants à base de nanoparticules (nanolubrifiants) sont encore en voie de développement en tant qu'additifs de lubrification dans l'huile. On relève cependant quelques applications : lubrification dans les MEMs, Micro-Electro-Mechanical Systems, formulation de composites chargés en nanoparticules permettant la réduction du frottement [33].

Le fullerène C_{60}

Au début des années 80, de nombreux chercheurs ont tenté de savoir quelles espèces carbonées se trouvaient dans l'espace interstellaire. En 1985, Kroto, Heath, O'Brien, Curl et Smalley essayèrent de simuler les conditions de formation d'amas de carbone à l'intérieur des étoiles. Pour cela, à l'aide d'un faisceau laser pulsé, ils vaporisèrent du graphite dans un plasma chaud puis analysèrent, par spectrométrie de masse, les fragments carbonés obtenus après refroidissement du plasma. C'est alors qu'ils observèrent, mises à part des molécules contenant un très petit nombre d'atomes de carbone, un amas formé de 60 atomes de carbone. Ils postulèrent rapidement que cet amas était une cage moléculaire fermée constituée uniquement de carbone : C_{60} [32]. Cette molécule C_{60} possède une géométrie sphérique, à l'image d'un ballon de football (Figure 1.9). Elle est constituée de 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales, en accord avec la loi d'Euler ⁷. Dans le C_{60} , les atomes de carbone sont hybridés sp^2 avec un léger caractère sp^3 . Ce n'est qu'en 1990 que Krätschmer et al.[34] vérifient l'hypothèse de Kroto et al. A l'aide d'un procédé par arc électrique, ils synthétisent du C_{60} en grande quantité et le cristallisent. Ce procédé va être repris dans le monde entier pour synthétiser et étudier les propriétés de cette nouvelle forme allotropique du carbone à l'état pur, appelée fullerène en hommage à Buckminster Fuller créateur des dômes géodésiques.

Lors de tests tribologiques contre une bille en acier sous une pression de contact de l'ordre de 200MPa, un dépôt de C_{60} donne un coefficient de frottement compris entre 0,11 et 0,18 suivant la température de l'essai [35]. Le plus faible frottement correspond aussi à la plus faible usure et se produit à une température élevée, 110°C. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'à cette température la molécule de C_{60} peut créer, plus ai-

⁷Euler a prouvé, au XVIIIe siècle, qu'un polyèdre constitué seulement d'hexagones et de pentagones doit toujours contenir douze pentagones mais peut avoir n'importe quel nombre d'hexagones supérieur à deux. En effet, un pentagone adjacent à un hexagone introduit une déclinaison positive de 60°, aussi douze pentagones vont entraîner une déclinaison totale de 720°, c'est à dire une sphère fermée. A l'inverse, un heptagone crée une déclinaison négative de 60°, annulant ainsi l'effet géométrique du pentagone sur la fermeture de la structure.

FIG. 1.9 – Schéma de la molécule de fullerène C_{60}

sément qu'à des températures plus basses, un film de transfert (réduisant le frottement et l'usure) sur le pion et qu'au delà de cette température, la molécule peut s'oxyder. Le taux d'humidité influence grandement la valeur du coefficient de frottement. Bhusman et al.[36] montre que pour une humidité relative de 80%, le coefficient de frottement atteint 0,08 avec en contre partie une diminution considérable de la durée de vie du dépôt de fullerène. Les résultats des nombreuses études tribologiques effectuées sur les fullerènes [35] sont contradictoires. Certaines études montrent que les films de C_{60} permettent une réduction du coefficient de frottement, alors que d'autres mettent en évidence de moins bonnes propriétés tribologiques que le carbone amorphe [35] ou le diamant [37]. Selon Joly-pottuz [24], additionnés à de la PAO les fullerènes permettent de lubrifier le contact. Un faible coefficient de frottement est obtenu. Une synergie entre la PAO et les fullerènes se produit contribuant à la formation d'un film de type DLC possédant d'excellentes propriétés tribologiques [38]. Odonera [39] se base sur une simulation numérique d'un contact fer/fer pour attribuer les propriétés réductrices de frottement des fullerènes à la formation de carbures de fer. Sous la pression de contact, les fullerènes se détruisent et forment une couche de carbone amorphe. Une réaction chimique entre la surface et cette couche de carbone permet alors la formation de carbure de fer.

Les oignons de carbone

Les oignons de carbone ont été synthétisés pour la première fois par Ugarte en 1992 par dégradation sous le faisceau d'un microscope électronique en transmission de suies de carbone [40]. Le mécanisme de croissance des oignons de carbone reste méconnu. Plusieurs théories sont envisagées [41]. Les feuillets de graphite se formeraient d'abord en surface de la nanoparticule (Figure 1.10) puis ensuite dans le coeur. Kuznetsov et al. [42] suggèrent une transformation d'un plan de diamant (111) en un plan de graphite (001) qui formerait la première couche de graphite de l'oignon de carbone. Ozawa et al. [43] proposent un mécanisme de croissance différent basé sur une étude microscopique de noir de carbone irradié par un faisceau d'électrons. Il consiste en la formation d'une première spirale qui permettrait la croissance de l'oignon. Plusieurs études sont encore menées pour comprendre la synthèse et la structure des oignons de carbone.

Un intérêt croissant pour les propriétés tribologiques des oignons de carbone a récemment été observé. Selon Cizaire [44] les oignons de carbone réduisent l'usure lorsqu'ils sont employés dans des conditions sévères de lubrification : des feuillets de graphite sont observés dans des particules d'usure après un essai tribologique. Ceci laisse supposer que

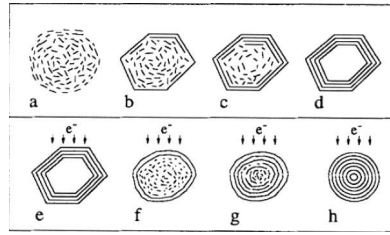


FIG. 1.10 – Représentation schématique de la synthèse d'oignons de carbone selon Ugarte. Formation de particules de graphite (a-d) puis transformation en oignons de carbone sous l'action du faisceau électronique (e-d).

les oignons s'exfolient entre les surfaces antagonistes. Martin et Ohmae [45] discutent la possibilité de formation de feuillets de graphène à l'intérieur de la zone de contact. Ils comparent les propriétés tribologiques du graphite et des feuillets de graphène, provenant de l'exfoliation des oignons. Une plus grande dureté électronique du graphite [46] explique les moins bons résultats en terme d'usure. En effet, les oignons s'exfolient au sein du contact et forment des feuillets de graphène. Le graphène, de plus faible dureté électronique que le graphite (donc moins abrasif), permet de réduire l'usure.

Concernant les propriétés de frottement des oignons de carbone, Joly-Pottuz [24] montre que dispersés dans l'huile les oignons permettent de réduire le frottement pour des faibles concentrations, de l'ordre de 0,1%, sous une pression de contact moyenne de 1,12GPa. Joly-Pottuz et al. [38] attribuent ces bonnes propriétés tribologiques à la formation de nanoparticules d'oxyde de fer de forme magnétite pendant le frottement. Cette forme d'oxyde de fer de couleur noire suscite de nombreuses discussions scientifiques [47] - [45] et pourrait jouer un rôle dans la réduction du frottement en régime limite de lubrification [48]. Cependant, à ce jour aucune véritable preuve n'a été apportée. Si les oignons de carbone en tant qu'additifs de lubrification dans l'huile présentent des propriétés tribologiques intéressantes leur synthèse doit cependant être optimisée pour envisager leur utilisation à plus grande échelle. L'incorporation de nanoparticules dans un lubrifiant au niveau industriel nécessite en effet une production de masse intéressante économiquement. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé dans le cadre de ce travail de thèse de nous intéresser aux nanotubes de carbone, notés NTCs dans la suite de ce manuscrit.

1.4 Le choix des nanotubes de carbone

Ils furent découverts presque par hasard par Iijima en 1991 [49]. Ce chercheur japonais de l'Université de Tsukuba étudiait des produits d'évaporation du graphite synthétisés par arc électrique. Cette technique était déjà employée pour synthétiser des fibres graphitiques. Ce qui était nouveau en revanche, c'était l'outil de caractérisation : un très puissant microscope électronique en transmission. C'est précisément cet outil particulièrement performant pour l'époque qui a permis à Iijima d'observer des structures tubulaires carbonées avec des diamètres voisins du nanomètre : les nanotubes (Figure 1.11). En 1993, Iijima et Ichihashi [50], et Bethune et al. [51] rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une seule paroi de carbone : les nanotubes monoparoi (SWNTs). Bien que certains travaux antérieurs, comme ceux de Oberlin et al. [52] ou Monthieux et al. [53] montrent déjà la présence de ces particules

tubulaires par microscopie électronique en transmission, ce n'est que depuis les observations d'Iijima en 1991 et le développement des techniques de microscopie électronique que la recherche sur les nanotubes de carbone n'a cessé de prendre de l'ampleur.

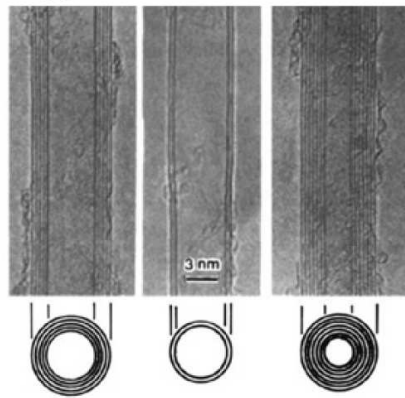


FIG. 1.11 – Cliché TEM de nanotubes multiparois en vue longitudinale

1.4.1 Structure des nanotubes de carbone

Structurellement, on peut voir un nanotube comme un feuillet de graphène enroulé sur lui même (Figure 1.12), de manière à former un tube dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Les extrémités de ce tube sont alors généralement fermées par un demi-fullerène. Une autre manière de concevoir un nanotube est de considérer un fullerène que l'on allonge en y insérant toujours la même ceinture d'atomes de carbone, de manière à créer une paroi composée uniquement d'hexagones. Si l'on ne tient pas compte des extrémités qui ont la structure d'un fullerène, un nanotube est une structure essentiellement de type sp^2 , mais la courbure y intègre un soupçon de sp^3 qui croît lorsque le diamètre diminue. Un nanotube peut être monoparoi ou multiparois. Dans ce dernier cas, il est composé d'un empilement coaxial de feuillets de graphène, appelés multiparois (MWNTs) (Figure 1.11). Dans ce travail, nous intéressons uniquement aux tubes multiparois. Le diamètre externe des MWNTs peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres selon les conditions de synthèse. Le diamètre interne est en général de l'ordre de 5 nm. La distance séparant un feuillet de graphène de son voisin est d'environ $\approx 3 \text{ \AA}$, proche de la distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite. Leur longueur, quant à elle, est en règle générale de l'ordre du micron, mais peut atteindre plusieurs centaines de microns selon les conditions de synthèse. Si l'on se focalise sur leur très grand rapport d'anisométrie, c'est à dire le rapport entre leur longueur et leur diamètre, de l'ordre de $10^3 - 10^5$, les nanotubes peuvent être considérés comme des structures unidimensionnelles.

1.4.2 Méthodes de synthèse et croissance des nanotubes de carbone

Il existe deux principales voies de synthèse des nanotubes :

- **les voies hautes températures** où le carbone est vaporisé à haute température ($T \geq 3000^\circ\text{C}$) puis recondensé dans une enceinte à fort gradient thermique : arc électrique [55], ablation laser [56] ou encore énergie solaire [57].

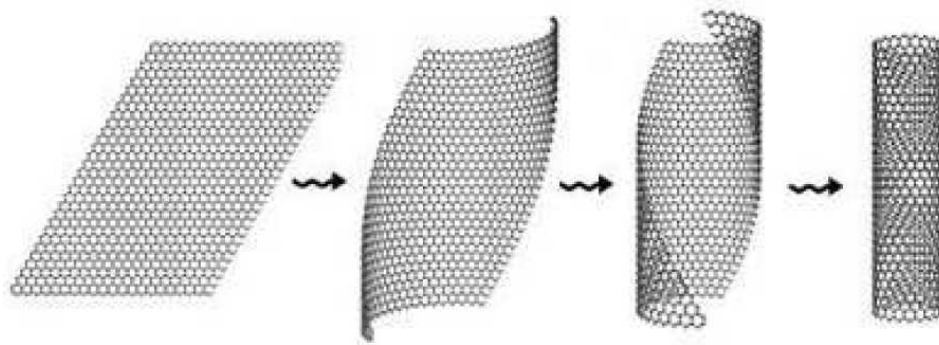


FIG. 1.12 – (a) Feuille de graphène présentant le réseau hexagonal. (b) Enroulement de la feuille pour former un nanotube monofeuillet.[54]

- **les voies moyennes températures** ($200^{\circ}\text{C} \geq T \geq 1200^{\circ}\text{C}$) où la source carbonée est décomposée à la surface de particules de catalyseur métallique.

Ce dernier procédé autorise la production de nanotubes de carbone à grande échelle. C'est celui-ci que nous allons expliciter plus précisément. La grande partie de ces techniques « moyennes températures » concerne les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD. Les méthodes CVD ont été utilisées avec succès depuis plus de 40 ans pour la synthèse de fibres de carbone avant d'être utilisées pour la synthèse des nanotubes. La décomposition catalytique en phase vapeur implique la dissociation et/ou la réaction chimique de composés gazeux dans un milieu activé (chaleur, lumière, plasma) entraînant la formation de composés solides.

La technique de CVD activée thermiquement dont le schéma de principe est présenté sur la figure 1.13 est une technique classique de CVD où les réactions chimiques sont amorcées par l'énergie thermique. Ce procédé consiste en deux étapes : le dépôt de nanoparticules catalytiques, suivi de la synthèse de nanotubes elle-même. La première étape est réalisée soit à partir d'un dépôt de nanoparticules présynthétisées sur un support massif [58] ou sur des particules dites support, soit à partir d'un dépôt de film mince sur substrat. La seconde étape consiste à placer dans un four autour de 900°C , soit le substrat massif ou le film mince, soit des nanoparticules supportées par les particules sous forme de poudre dans une nacelle. On y introduit un gaz carboné, un hydrocarbure ou du monoxyde de carbone, qui va se décomposer sur la particule pour former les espèces nécessaires à la germination/croissance de nanotubes.

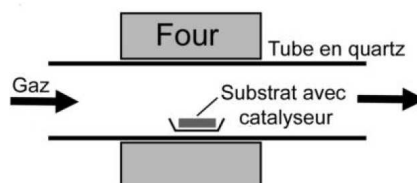


FIG. 1.13 – Schéma de principe d'un CVD catalytique

Les principaux paramètres des procédés à moyennes températures sont les suivants :

Le catalyseur et la nature du support : Les tubes croissent à partir de nanoparticules. Les plus utilisées sont le Fe, Ni et Co. La taille de la particule fixe la

taille maximale d'un SWNT et le diamètre interne d'un MWNT. Ainsi pour maîtriser le diamètre des tubes il suffit de contrôler celui des nanoparticules à la température de formation des tubes. La taille et la distribution spatiale des nanotubes ne dépendent pas seulement de la taille des nanoparticules, mais aussi du support (typiquement du MgO , SiO_x , TiO_2 ou Al_2O_3) et des gaz environnants. Pour contrôler les sites de germination des tubes, le catalyseur peut être déposé suivant un motif. On utilise entre autres, des substrats nanoporeux ou mésoporeux. Les catalyseurs métalliques y sont confinés à l'intérieur, les nanotubes vont pousser dans les pores de ces substrats.

Les gaz carbonés réactifs : Ce sont l'acétylène (C_2H_2), le méthane (CH_4), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6), l'hydrogène et le monoxyde de carbone. D'autres gaz inactifs comme l'azote et l'argon servent généralement de gaz porteurs.

La température : elle doit être maîtrisée. A température trop élevée la synthèse donne lieu à du carbone amorphe. Lorsque la quantité de carbone amorphe formée est grande, le taux de diffusion sur le catalyseur diminue et son empoisonnement est rapide. Les températures de synthèse de nanotubes multifeuillets sont comprises entre 500 et 900°C. La qualité de graphitisation des MWNT produits [58] par CVD est de moins bonne qualité que ceux produits par des techniques hautes températures. On observe la présence de défauts, une compartimentation des tubes (Figure 1.14(a)), une moins bonne graphitisation, et les tubes ont souvent perdu leur rigidité et leur rectitude (Figure 1.14(b)). Malgré ces défauts structuraux, cette technique présente de nombreux avantages : elle permet un processus de croissance continu car la source de carbone est continuellement renouvelée. Elle nécessite des températures assez basses et est donc plus adaptée à une production de masse.

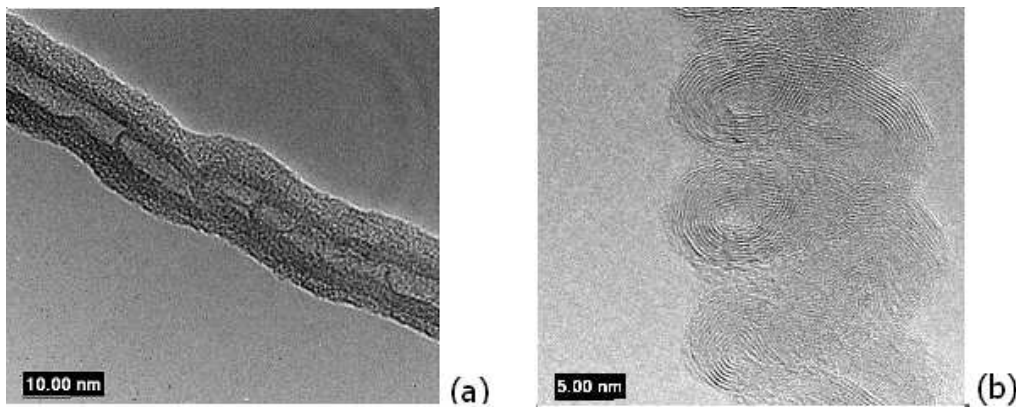


FIG. 1.14 – Clichés de microscopie en transmission de nanotubes multifeuillets, produits par CVD, étudiés dans ce travail. Nanotube présentant un défaut de compartimentation (a) et de rectitude (b)

Ces paramètres, nature et forme du catalyseur, nature et morphologie du support, nature du gaz, température et pression, sont indépendants les uns des autres. Ils régissent la décomposition des gaz et la vitesse de diffusion des espèces formées, ils sont essentiels à la formation des nanotubes.

Dans les procédés CVD, le **mécanisme de croissance** proposé découle directement des modèles de croissance proposés pour expliquer la formation des filaments

de carbone [52]. Il consiste à dissoudre du carbone dans la particule métallique pour l'expulser sous forme de nanotube. Les particules de catalyseur sont de petites tailles et possèdent une énergie de surface importante. Dans un premier temps, le carbone forme une nappe de graphène dont les bords sont fortement liés à la surface, absorbant ainsi une partie de cette énergie. Puis la particule continue à s'approvisionner en carbone pour, soit contribuer à l'extension du feuillet de graphène jusqu'à entourer entièrement la surface, soit se développer sous la première couche forçant celle-ci à se soulever ou encore s'accumuler le long du point d'ancrage de la nappe pour former un embryon de nanotube [59]. On observe empiriquement deux modes de croissance, en fonction de la position du catalyseur en fin de croissance [60] :

- « Base-growth » (par la base), la particule reste accrochée au substrat au cours de la synthèse du nanotube de carbone (Figure 1.15(a))
- « Tip-growth » (par le sommet), la particule se détache au cours de la croissance du substrat, on la retrouve à la fin de la synthèse au sommet du nanotube (Figure 1.15(b))

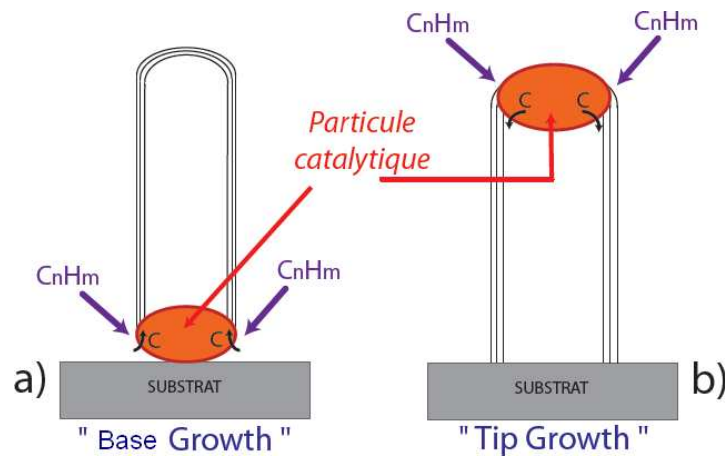


FIG. 1.15 – Schéma simplifié des modèles « Base-growth » (a) et « Tip-growth » (b) pour la synthèse des nanotubes [60]

1.4.3 Les propriétés des nanotubes de carbone

Les principales applications d'un nanotube résultent essentiellement de la combinaison de caractéristiques structurales particulières leur conférant des propriétés électroniques, mécaniques ou chimiques exceptionnelles [33]. D'un point de vue électronique, très tôt, Hamada et al. [61] ont envisagé qu'un nanotube pouvait être soit métallique soit semi-conducteur en fonction de son diamètre et de l'orientation relative des hexagones par rapport à l'axe du cylindre. Plusieurs idées d'utilisation potentielle des NTCs ont ainsi été avancées, notamment en tant que fils conducteurs dans les systèmes nanométriques. Ils sont également d'excellents candidats pour le développement de pointe à émission de champ (extraction par effet tunnel d'électron d'une pointe métallique soumise à un champ électrique sous vide). De nombreux groupes cherchent à exploiter cette caractéristique structurale pour les intégrer dans les dispositifs à écran plat ou bien encore en tant que nanosonde pour la microscopie en champ proche (STM, AFM). De nombreuses études envisagent d'exploiter la capillarité de ces structures unidimensionnelles en les remplissant de différents éléments ou composés, pour le développement

de nanofils possédant de nouvelles propriétés mécaniques ou magnétiques. Finalement, étant donné la force des liaisons $C = C$, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques [62]- [63]- [64] étonnantes qui méritent d'être évoquées. Les nanotubes de carbone sont à la fois très légers (masse volumique $\approx 1,4 \text{ g.ml}^{-1}$ à T° ambiante) et extrêmement rigides. Le module d'Young longitudinal des MWNTs est supérieur à 1 TPa. Les MWNTs sont utilisés par la société BMC dans leurs cadres de vélo afin d'obtenir une grande rigidité pour un poids faible. La liste des propriétés des nanotubes ainsi que leurs applications éventuelles sont loin d'être exhaustives. L'ouvrage publié par Dresselhaus et al. [65], présente un large éventail de leurs possibilités. Dans le cadre de ce travail de thèse nous nous sommes focalisés sur les propriétés tribologiques des NTCs en dispersion.

1.4.4 Propriétés tribologiques des nanotubes de carbone

Propriétés réductrices de frottement et d'usure.

Récemment les chercheurs ont montré que les nanotubes de carbone possèdent de bonnes propriétés tribologiques [45]. A l'heure actuelle la majorité des études réalisées concernent l'utilisation de nanotubes comme renfort dans différentes matrices [66] :

- Matrice d'alumine [67],[68]
- Matrice de nickel [69]
- Matrice de PTFE et brake composite [70]
- Composites carbone-carbone

Ces couches de composites chargées avec des nanotubes de carbone présentent une meilleure résistance à l'usure et un frottement plus faible.

Ohmae [71] a étudié le frottement d'une pointe d'or en AFM sur une forêt de nanotubes. Cette interaction donne un coefficient de frottement élevé. Il a observé cependant une très faible adhésion entre la pointe et les nanotubes. Bhushan quant a lui, a étudié le frottement et l'usure d'une pointe AFM en MWNTs sur une surface d'argent. Une forte adhésion a été mise en évidence ainsi que de bonnes propriétés réductrices de l'usure des forêts de nanotubes [72]. Peng et al. ainsi que Miyoshi et al., ont étudié les propriétés tribologiques des nanotubes en tant que lubrifiant solide [73]-[74]. Les nanotubes ont été dispersés dans un solvant puis déposés par évaporation. Un faible coefficient de frottement $\leq 0,05$ a été observé ainsi qu'une grande résistance à l'usure. Ces bonnes propriétés sont justifiées par la présence de nanotubes multi-parois qui « glissent » dans la zone de contact, entraînant une diminution de la surface réelle de contact et un coefficient de frottement réduit. Mylvaganam [75] discute cette interprétation à partir de la simulation numérique d'un test de frottement d'une pointe en diamant sur une couche de nanotubes de carbone alignés. Un coefficient de frottement de l'ordre de 0,01 est obtenu. Il attribue ce faible frottement à l'état de surface « lisse » des nanotubes de carbone alignés et écarte l'hypothèse du roulement des tubes au sein du contact. Plusieurs simulations numériques ont été effectuées sur les nanotubes de carbone pour évaluer entre autres leurs propriétés mécaniques [76]-[77]. L'étude de Ni and Sinnot [78] simule le comportement de nanotubes alignés horizontalement entre deux surfaces de diamant soumis à du cisaillement. A faible pression, les nanotubes glissent dans le contact, à forte pression, les nanotubes sont aplatis et se déplacent comme « des chenilles de char ». Bul-

dum [79] étudie le mouvement des nanotubes sur une surface de graphite et l'influence de l'orientation des nanotubes, il met en avant le fait que les nanotubes ne peuvent pas rouler sur la surface.

Une des premières études portant sur l'utilisation des nanotubes de carbone comme additifs de lubrification est la thèse de Joly-Pottuz [24] qui étudie les performances tribologiques de différents types de nanotubes (monofeuillet, multifeuillet, avec et sans catalyseur) dispersés dans les huiles. Ces nanoparticules ont été testées en dispersion dans une huile de base PAO, dans un contact en glissement de type pion-plan. Les conditions expérimentales ont été choisies de manière à se situer dans des conditions sévères de frottement, autrement dit en régime limite de lubrification. Une étude préliminaire a permis de déterminer une concentration optimale de l'ordre de 1% en masse pour les nanotubes monofeuillet non-purifiés (Ni/Y-SWNT) et une très faible concentration pour les nanotubes multifeuillet (MWNT) dans la PAO pour avoir des performances tribologiques intéressantes, c'est à dire un bon compromis frottement / usure. Les nanotubes monofeuillet préparés à partir de catalyseurs Ni/Y présentent des propriétés tribologiques plus intéressantes que les nanotubes monofeuillet sans catalyseur. Cela laisse supposer la participation du catalyseur dans le mécanisme de lubrification [45] des NTCs. A pression élevée [24] les nanotubes multifeuillet semblent plus efficaces que les mono-feuillet. Une influence du nombre de feuillets est envisagée. Selon Chen et al. [80], les nanotubes de carbone multi-feuillets dispersés dans l'huile permettent de réduire le frottement de 10% et l'usure de 30% par rapport à une base lubrifiante. La réduction de l'usure est évaluée par la perte de masse du plan mesurée par une balance analytique. Lorsque les MWNTs sont fonctionnalisés avec de l'acide stéarique, la dispersion de MWNTs est plus homogène et les propriétés tribologiques sont exacerbées [81]. Un excès d'acide dans l'huile conduit à sa décomposition et annihile son pouvoir dispersant, entraînant un frottement et une usure élevée. Chen et al. montrent que la dispersion des MWNTs est un paramètre influençant les résultats tribologiques.

Les nanotubes de carbone possèdent de bonnes propriétés tribologiques et peuvent être synthétisés en masse. Ces caractéristiques font de ces matériaux des objets pouvant prétendre remplacer les additifs nocifs actuels. On relève un certain nombre de brevets déposés par des pétroliers (Ahshland, Hyperion, Chevron) mettant en avant leur potentiel en terme de réduction du frottement et de l'usure.

Propriétés épaississantes des nanotubes de carbone

La viscosité est le paramètre prédominant dans la formulation des lubrifiants. Comme explicité au paragraphe 1.2.2 elle contribue à la réduction du frottement dans les régimes de lubrification Mixte/EHD et assure le démarrage du moteur quelle que soit la température.

La présence de particules dispersées au sein d'un liquide modifie de manière non négligeable la viscosité de celui-ci. Ce cas de figure est applicable à la présence de nanotubes de carbone dans l'huile. En première approximation, la variation de la viscosité d'un fluide en fonction de la taille des particules dispersées est régie par la **loi d'Einstein** (Eq 1.9), avec η_0 la viscosité du solvant, ϕ la fraction volumique de particules. La for-

mule n'est valable que pour une suspension suffisamment diluée de sorte que le champ de vitesse autour d'une sphère ne soit pas influencé par la présence des autres sphères (on néglige les interactions hydrodynamiques entre sphères). D'autres hypothèses implicites sont effectuées : isodensité des sphères et du fluide interstitiel, fluide interstitiel newtonien et incompressible, pas d'effet ou de glissement aux parois, pas de glissement entre les sphères et le fluide interstitiel, et homogénéité de la répartition des particules dans la suspension. La prise en compte des interactions hydrodynamiques entre les sphères ajoute des termes d'ordre supérieur à la formule d'Einstein. Les interactions entre deux sphères ajoutent un terme d'ordre 2, les interactions entre trois sphères un terme d'ordre 3, et ainsi de suite. Batchelor écrit la formule de la viscosité (equation 1.10) pour une suspension diluée en tenant compte des interactions entre deux sphères [82]

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (1.9)$$

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2 + \dots) \quad (1.10)$$

Des déviations du modèle d'Einstein ont été établies pour les solutions fortement concentrées [83] (Modèle de Frankel et Acrivos (Eq 1.11)) en considérant la puissance dissipée entre les particules proches P et, la puissance dissipée dans le fluide P_0 .

$$\eta = \eta_0\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.11)$$

Les dispersions de nanotubes de carbone dans l'huile ne vérifient pas ces modèles. Vakili et al [84] étudient l'effet de la concentration en nanotubes sur l'indice de viscosité du nanolubrifiant. Aucun dispersant n'est utilisé, la dispersion est stable pour des concentrations $\leq 0,2\%$. Cette étude montre une relation non-connue entre la viscosité et la concentration en nanotubes de carbone, et souligne la faible dépendance de la viscosité avec la température. La mise en évidence du caractère épaississant des nanotubes est un point prometteur pour l'utilisation des nanotubes dans les lubrifiants. Effectivement ceci incite à penser que les nanotubes de carbone en plus d'être de bons candidats pour le remplacement des additifs de lubrification à actions tribologiques en régime limite peuvent également intervenir dans l'épaississement du lubrifiant. A ce jour, très peu d'études scientifiques sont publiées sur la rhéologie des dispersions de nanotubes dans l'huile. Mais, cette propriété est envisagée dans les brevets cités précédemment. Cette propriété accroît l'intérêt des NTCs en tant qu'additifs de lubrification puisqu'ils pourraient alors remplir la fonction de trois des additifs actuels : MF - AW et AVI.

1.4.5 Les verrous technologiques liés à l'utilisation des NTCs

Les problèmes d'homogénéité et de stabilité des sols sont les principaux verrous technologiques à l'émergence des nanotubes de carbone en tant qu'additifs de lubrification. Les nanotubes de carbone bruts de synthèse se présentent sous forme d'une poudre légère et désorganisée assimilable à de la suie. De plus, ils ont tendance à s'enchevêtrer après leur croissance formant ainsi de gros agrégats qui sédimentent facilement. Sur la figure 1.16 est présenté un cliché obtenu en MEB d'une poudre de nanotubes. Les nanotubes s'agrègent sous la forme de gros agrégats de taille pouvant aller jusqu'à 200 μm .

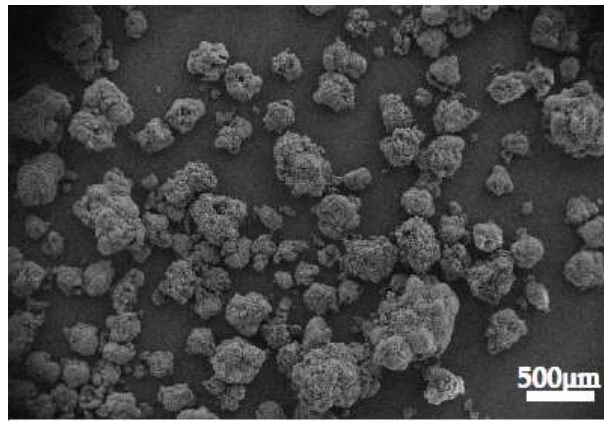


FIG. 1.16 – Poudre de nanotubes de carbone à l'échelle mésoscopique (image MEB Arkéma, échelle 500 μm)

La dispersion est une étape cruciale pour la lubrification colloïdale et donc la mise au point de nanolubrifiants. De manière générale pour obtenir de bonnes dispersions stables dans le temps, il est nécessaire de jouer principalement sur deux paramètres : l'affinité des nanotubes avec le solvant et l'énergie mécanique à fournir aux systèmes pour défaire les réseaux enchevêtrés de nanotubes issus de la synthèse.

Stabilisation dans le sol

Les nanotubes de carbone sont connus pour être hydrophobes et très peu solubles. Pour arriver à les solubiliser ou les disperser, il est généralement indispensable de modifier leurs propriétés de surface. Pour améliorer leur interaction avec le solvant deux principales approches existent : la fonctionnalisation chimique des surfaces des nanotubes de carbone [85]-[86] et l'adsorption physique de molécules à caractère amphiphile à leur surface [87]. Dans cette étude nous nous intéresserons exclusivement aux dispersions par adsorption de molécules à la surface des NTCs. Cette méthode de dispersion est la plus utilisée car elle présente l'avantage de se faire dans des conditions chimiques douces. Ainsi, elle permet de ne pas modifier la structure atomique et électronique des nanotubes de carbone et d'éviter l'altération de leurs propriétés mécaniques.

Dans le cas de la PAO, l'huile utilisée dans notre étude, l'utilisation du PolyIsoButylène SuccinImide PIBSI permet d'améliorer l'état de dispersion des NTCs. La formule chimique est présentée sur la figure 1.17. Le groupement amine possède une bonne affinité avec le carbone alors que le polyisobutylène (PIB) présente une bonne solubilité avec l'huile. L'encombrement stérique lié à la longueur de cette chaîne permet de gêner l'agrégation des nanotubes de carbone [88]. Won et al. [89] montrent que la masse moléculaire moyenne de la chaîne PIB détermine le pouvoir de maintien en suspension des suies de carbone dans l'huile. Yang et al [90] étudient l'interaction PIBSI/NTCs et met en évidence le rôle de la température dans la dispersion des NTCs par le dispersant PIBSI.

A ce jour aucune étude n'a pu prouver que l'utilisation de ce genre de dispersant permettait d'obtenir une stabilité supérieure à quelques mois. Cela constitue un véritable frein à l'utilisation des NTCs dans les huiles moteur. Le dispersant que nous avons utilisé

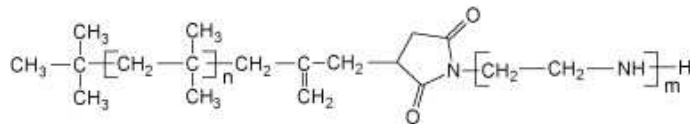


FIG. 1.17 – Molécule de polyisobutylène succinimide PIBSI

au début de cette étude est celui d'un package d'additif employé habituellement dans la formulation des huiles moteur.

1.5 Conclusions et démarche expérimentale

Le développement de nouveaux lubrifiants moteur est motivé, entre autres, par une forte volonté de réduire la consommation de carburant des véhicules. Cette réduction permet non seulement de répondre aux normes environnementales mais aussi de proposer un gain financier pour le client. Ces nouveaux additifs doivent être compatibles avec le package d'additifs, ne doivent pas détériorer la viscosité du lubrifiant et limiter la production de substances nocives.

Les nano-objets à base de carbone semblent être de bons candidats pour répondre à ces exigences. Ils sont moins polluants que les additifs classiques car ils ne possèdent pas ou peu de liaisons pendantes qui les rendent réactifs. Ils sont de plus actifs à basse température. Ils possèdent également des propriétés tribologiques intéressantes. Les chercheurs ont émis des hypothèses concernant le mécanisme d'action de chacune des formes de ces nanoparticules. C'est le plus souvent leur comportement au cisaillement qui laisse entrevoir leur mécanisme de lubrification. Cependant malgré les études réalisées, les mécanismes réactionnels restent qualitatifs et des efforts de compréhension sont à effectuer pour maîtriser « la nanolubrification ».

L'entreprise Total a fait le pari de la rupture technologique en s'engageant dans la voie des nanoparticules lubrifiantes et notamment des nanotubes de carbone. Ils constituent des matériaux aux propriétés exceptionnelles aussi bien mécaniques, électriques, électrochimiques, électromécaniques que tribologiques. Depuis leur découverte, les scientifiques se sont concentrés sur la caractérisation de toutes ces propriétés. De nombreuses revues scientifiques les classent comme candidats de premier choix pour l'émergence des nanomatériaux. Leur synthèse massive a largement contribué à réduire leur coût ce qui a élargi leur domaine d'utilisation. Dans ce travail, il est question de mettre à profit ces propriétés pour une utilisation concrète, le développement d'un nouveau nanolubrifiant. Avant de rentrer dans le domaine de l'applicatif il est toutefois nécessaire d'optimiser les propriétés des NTCs au sein du lubrifiant, en particulier la dispersion et le choix des additifs afin d'éviter d'éventuels effets antagonistes. Il est également nécessaire d'identifier de manière précise le mécanisme d'action des NTCs afin de maîtriser la lubrification via ces nano-objets.

Le système étudié se compose de NTCs dispersés dans une huile de base de type PAO. Deux types de dispersions sont considérées, l'une contenant uniquement des additifs NTCs et la seconde contenant en supplément des additifs NTCs, les additifs issus

d'un « package » utilisé dans la formulation des huiles moteur. Le synopsis ci-dessous (Figure 1.18) présente la démarche expérimentale mise en place au cours de ma thèse pour répondre à la problématique. Nous avons tout d'abord adopté une démarche de caractérisation considérant à la fois les propriétés physico-chimiques des nanotubes et, les propriétés rhéologiques des dispersions. Nous avons ensuite considéré deux régimes de lubrification, le régime limite et le régime EHD. Dans le premier régime, nous avons cherché à identifier les paramètres clés permettant d'améliorer les performances tribologiques des dispersions. Dans le second régime, nous avons étudié si le comportement rhéologique complexe des dispersions de NTCs pouvait influencer leur réponse tribologique. Cette démarche a permis d'apporter des éléments de réponse sur le mécanisme de lubrification des nanotubes de carbone dans différentes conditions de sollicitation.

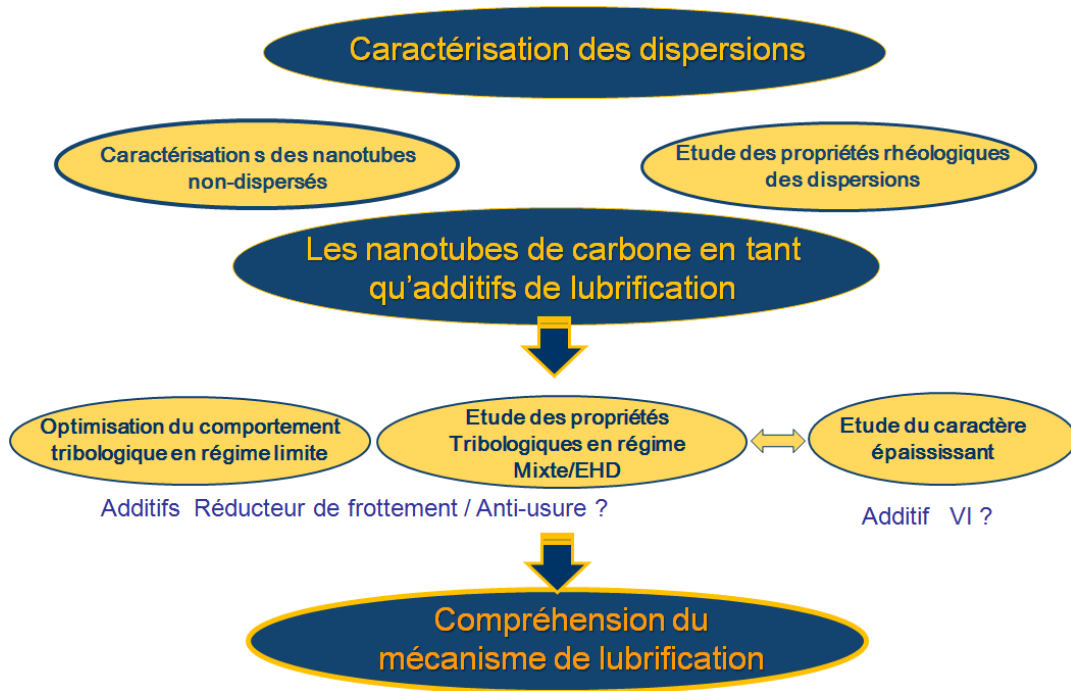


FIG. 1.18 – Démarche expérimentale

Chapitre 2

Méthodologie et outils expérimentaux

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Méthodologie | 31 |
| 2.2 | Le choix des nanoparticules | 33 |
| 2.2.1 | Les MWNTs synthétisés par Nanocyl © | 33 |
| 2.2.2 | Caractérisation des nanotubes | 34 |
| 2.3 | Les lubrifiants | 37 |
| 2.3.1 | Les lubrifiants de référence | 37 |
| 2.3.2 | Les suspensions de NTCs | 39 |
| 2.3.3 | La complexité des suspensions de NTCs | 39 |
| 2.4 | Etude des propriétés rhéologiques | 40 |
| 2.4.1 | Comportement viscoélastique | 40 |
| 2.4.2 | Comportement rhéologique en régime dynamique | 41 |
| 2.4.3 | Comportement rhéologique en régime statique | 42 |
| 2.4.4 | Mode opératoire | 42 |
| 2.5 | Etude des propriétés tribologiques en régime limite | 43 |
| 2.5.1 | Principe de fonctionnement du Tribomètre Alternatif | 43 |
| 2.5.2 | Caractéristiques des surfaces testées | 43 |
| 2.5.3 | Mise en place du plan d'expérience | 44 |
| 2.5.4 | Analyses de surfaces effectuées | 45 |
| 2.6 | Etude des propriétés tribologiques en régime EHD | 47 |
| 2.6.1 | Principe de fonctionnement du tribomètre IRIS | 47 |
| 2.6.2 | Caractéristiques des surfaces testées | 48 |
| 2.6.3 | Principe de la mesure d'épaisseur | 48 |
| 2.7 | Synthèse | 50 |

2.1 Méthodologie

Ce travail a pour double objectif d'optimiser les propriétés tribologiques des NTCs et d'apporter des éléments de compréhension sur le mécanisme de lubrification de ces objets en vue de maîtriser leur utilisation dans les lubrifiants moteur.

Il a déjà été montré par le passé que les NTCs possédaient des propriétés réductrices de frottement et d'usure. Nous avons décidé d'approfondir ce point en :

- étudiant leur compatibilité avec l’huile moteur, d’un point de vue rhéologique
- identifiant les paramètres influençant les résultats tribologiques en régime limite afin d’optimiser les performances du lubrifiant
- analysant l’action des NTCs sur les surfaces afin de proposer un mécanisme de lubrification
- étudiant les propriétés tribologiques en régime EHD pour déterminer le mode de propagation des NTCs dans le contact et identifier un mécanisme de lubrification.

Cette étude est fondée sur :

- la sélection de différents paramètres d’études : le taux de pureté des NTCs, la longueur des tubes, la concentration en NTCs, la présence d’additifs, la pression de contact exercée pendant le test tribologique.
- l’utilisation d’une seule huile de base, une base synthétique, choisie à partir d’une étude préalable.
- l’utilisation d’un package d’additifs choisi selon les tendances de formulation actuelle, appartenant à l’huile moteur G08/158A.

Les essais rhéologiques s’avèrent indispensables pour une utilisation des NTCs dans le lubrifiant. D’une part, une huile est caractérisée par son comportement viscoélastique et, d’autre part la dispersion Huile / NTCs pose les problèmes inhérents à la lubrification colloïdale. Il est donc nécessaire de connaître l’état d’agrégation des NTCs dans l’huile afin d’améliorer leur dispersion.

L’étude du comportement rhéologique en régime statique des dispersions de NTCs a été réalisée afin d’étudier l’impact des NTCs sur la viscosité de l’huile ainsi que sur l’indice de viscosité. Seuls les paramètres temps de broyage, additivation et concentration ont été abordés. Le régime dynamique a permis d’identifier le comportement viscoélastique des dispersions et ainsi de déterminer l’état d’agrégation des NTCs. Les paramètres longueur des tubes et additivation ont été abordés.

Ainsi il a été possible de statuer sur la faisabilité, du point de vue rhéologique, de l’utilisation des NTCs dans une huile moteur. De plus, la compréhension du comportement des agrégats au sein de l’huile et de leurs interactions avec les autres additifs a été améliorée.

Les essais tribologiques nous ont dans un premier temps permis d’identifier les paramètres ayant une influence sur les propriétés lubrifiantes des dispersions de NTCs. Ensuite, les essais tribologiques effectués sur la dispersion optimale combinés à des analyses de surface, nous ont informé des interactions éventuelles des NTCs avec la surface et sur le mécanisme d’action des NTCs en régime limite.

Finalement, les essais sous pressions de contact modérées nous ont permis d’élargir l’étude des propriétés tribologiques des NTCs au régime EHD et de discuter le mode de propagation des NTCs dans le contact. Pour étudier les propriétés tribologiques des NTCs dans ces différentes conditions de sollicitation deux tribomètres ont été utilisés : le tribomètre alternatif nous a permis d’étudier le régime limite de lubrification tandis que le tribomètre IRIS a permis d’étudier le régime EHD.

2.2 Le choix des nanoparticules

Cette étude a utilisé des MWNTs fournis par Nanocyl. Entreprise située en Belgique, se proposant de synthétiser des nanotubes de carbone « à la carte ». La grande diversité de nanotubes proposée nous a conduits à établir un plan d'expérience (P-Exp). Nous avons fait le choix d'étudier les propriétés tribologiques de deux types de nanotubes de carbone : des NTCs bruts de synthèse et, des NTCs purifiés. Ces NTCs sont déclinés suivant différentes longueurs. La longueur des NTCs est un paramètre difficilement maîtrisable pendant la synthèse et ce point a été étudié par l'intermédiaire d'une technique de broyage, en supposant que plus le temps de broyage est long, plus la longueur des NTCs est modifiée. Une fois les tubes dispersés, nous avons étudié différentes formulations (concentration et additivation). Le tableau, en annexe A répertorie la totalité des dispersions étudiées.

Avant même de débiter l'analyse des propriétés lubrifiantes de dispersions de NTCs nous sommes intéressés aux propriétés structurales et physico-chimiques des NTCs.

2.2.1 Les MWNTs synthétisés par Nanocyl ©

Les propriétés des NTCs dépendent directement des conditions de synthèse. Les MWNTs utilisés sont synthétisés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD). Dans le procédé de synthèse développé par Nanocyl, un flux d'éthylène au contact des supports catalytiques assure l'apport continu en source de carbone sous une température de 650 à 750 °C.

Les MWNTs bruts de synthèse

Les MWNTs de Nanocyl se présentent sous forme pulvérulente et contiennent des impuretés issues de la synthèse tels que les supports catalytiques. Ces catalyseurs sont réalisés à partir de poudre d'alumine et d'une solution de Fer / Cobalt. Initialement le catalyseur est à base d'hydroxyde d'aluminium. Nanocyl nous a fait parvenir des analyses effectuées sur leurs supports catalytiques pour accéder à une meilleure compréhension de l'étude. Sur la figure 2.1 est présentée une image en MEB de ces supports, ils possèdent une taille de ≈ 150 nm de long et 100 nm de large. Ils sont de structure poreuse et friable.

Les MWNTs après purification

Pour faire varier la teneur en catalyseur il est nécessaire de procéder à une étape dite de « purification ». Cette étape est connue pour dégrader les nanotubes. Nanocyl utilise un traitement acide oxydant classique. Généralement, le protocole classique de purification [91] consiste à utiliser de l'acide sulfurique en milieux aqueux pour éliminer les substrats de la poudre de MWNTs. Le mélange nanotubes/ H_2SO_4 est porté à reflux pendant plusieurs heures ($T=105^\circ C$). Les particules catalytiques sont ainsi dissoutes avant d'être éliminées par des filtrations et des lavages successifs à l'eau déminéralisée. A l'issue de la purification, les MWNTs sont laissés en milieu aqueux afin d'éviter une réaggrégation et une compaction difficilement réversible des nanotubes pendant un éventuel séchage. Les NTCs purifiés ont donc tendance à être plus compacts. L'étape de

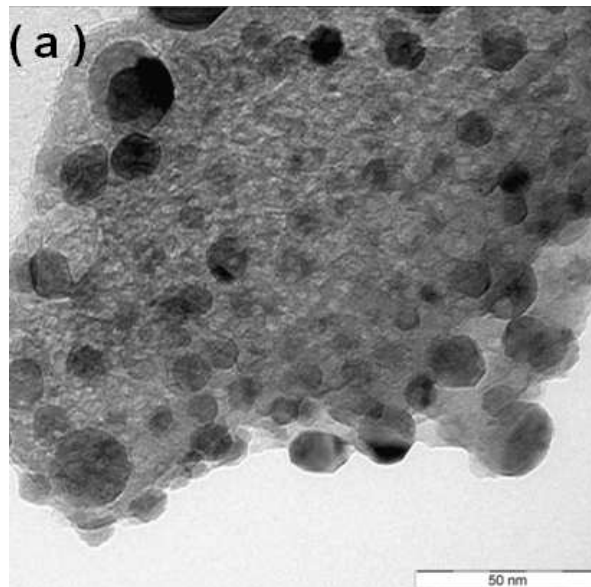


FIG. 2.1 – Analyse du support catalytique utilisé pour la synthèse des NTCs - Cliché MEB du support

purification a pour but de diminuer le taux de résidu catalytique. A l'issue de l'étape de purification Nanocyl atteint un taux de pureté de 97% en carbone pour ces NTCs (contre 90% après synthèse).

2.2.2 Caractérisation des nanotubes

Etude microscopique des MWNTs

Pour réaliser cette étude, les poudres de MWNTs Nanocyl ont été au préalable dispersées dans de l'heptane puis placées dans un bain à ultrasons pendant 5mn. Une goutte de dispersion est ensuite prélevée et déposée sur la grille d'observation. L'heptane s'évaporant, les MWNTs sont dispersés sur la grille. Malgré une tendance des tubes à se réagglomérer, cette technique permet une bonne observation des NTCs. Les clichés ont été réalisés à partir d'un microscope en transmission opérant avec une tension accélératrice de 120 kV.

Le cliché TEM présenté sur la figure 2.2 montre que le diamètre externe des nanotubes Nanocyl est homogène et de l'ordre de 10 à 20 nm. On distingue également les différentes parois du tube. L'épaisseur de ces différentes couches de graphène atteint $\approx 3nm$. Il est difficile de différencier les longueurs des MWNTs suite à ces observations microscopiques. Sur la figure 2.3 sont présentés des clichés TEM obtenus sur des NTCs NP (a-b) et P (c). Sur les clichés des NTCs NP, les nanoparticules de support phase active sont visibles à l'intérieur des tubes (figure 2.3(b)). Ce sont les particules d'alumine qui sont le plus fréquemment observées. Elles se trouvent au sein même de l'agrégat de NTCs (Figure 2.3 (a)). Sur les analyses microscopiques des NTCs Purifiés (figure 2.3(c)) les impuretés n'apparaissent plus, ce qui explique la présence d'un taux de carbone plus élevé dans ces échantillons. Les analyses EDX conduites sur chacun de ces échantillons confirment la présence du support en alumine (a), de la phase active fer/cobalt supportée sur alumine (b). Seuls le carbone et l'oxygène sont détectés sur la dernière analyse, ce qui reflète

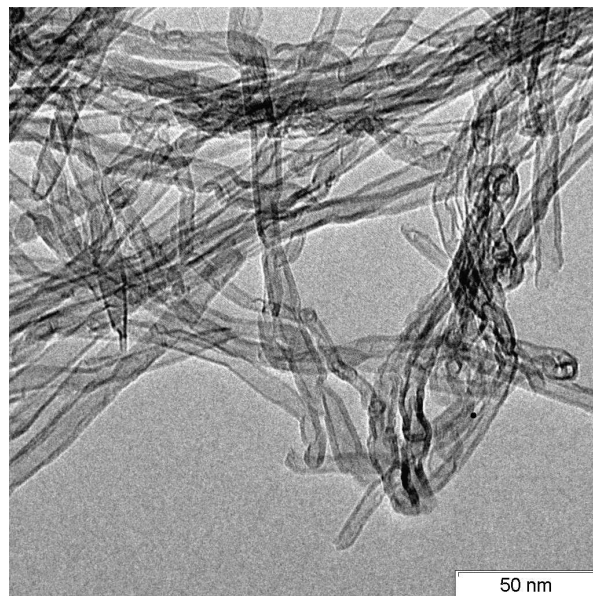


FIG. 2.2 – Cliché de Microscopie Electronique en Transmission de MWNTs synthétisés par méthode CVD.

l'absence des supports catalytiques dans la poudre de NTCs purifiés (Figure 2.3(c)).

Analyse physico-chimique des NTCs

Nous avons analysé les nanotubes de carbone par spectroscopie de perte d'énergie EELS à l'aide d'un TEM LEO 912 à 120keV et une taille de sonde inférieure à 10nm. Ces analyses permettent de distinguer deux grandes régions d'intérêt correspondant à des gammes dynamiques très différentes, celle des pertes proches (a) de 0 à 100 eV et celle des pertes profondes (b), jusqu'à plusieurs keV (figure 2.4). Dans les pertes proches on trouve d'une part le pic de pertes nulles, appelé abusivement pic élastique, attribué aux électrons non diffusés et, d'autre part, des structures qui correspondent principalement aux interactions avec les électrons externes des atomes. Dans ce travail nous nous intéresserons exclusivement aux pertes profondes, domaine dans lequel on observe des seuils d'ionisation qui correspondent à l'éjection d'un électron des couches profondes (niveaux K, L, M). Ces seuils ont des formes caractéristiques qui sont fonction de la couche atomique dont ils proviennent mais également des liaisons chimiques.

La figure 2.5 montre le seuil K du carbone d'un nanotube multi-feuillet (a) synthétisé par Nanocyl. Il montre une séparation des états de conduction Π^* et σ^* . La présence du pic Π^* indique le caractère sp^2 du carbone. On trouve le pic Π^* à 285,3 eV, et le pic σ^* à 292 eV. Ce seuil présente une forme très proche de celle du graphite (figure 2.5(b)) ce qui révèle la structure graphitique des NTCs.

Une analyse fine du spectre XPS de la poudre de NTCs brute de synthèse est présentée sur la figure 2.6. La décomposition des spectres a été effectuée grâce au logiciel Casa XPS. L'aire sous le pic est déterminée après soustraction du fond continu de type Shirley et ces spectres sont décomposés à partir de la forme de type Gauss-Lorentz. Cette analyse révèle la présence de carbone et d'oxygène. Le pic principal du carbone à 284,5

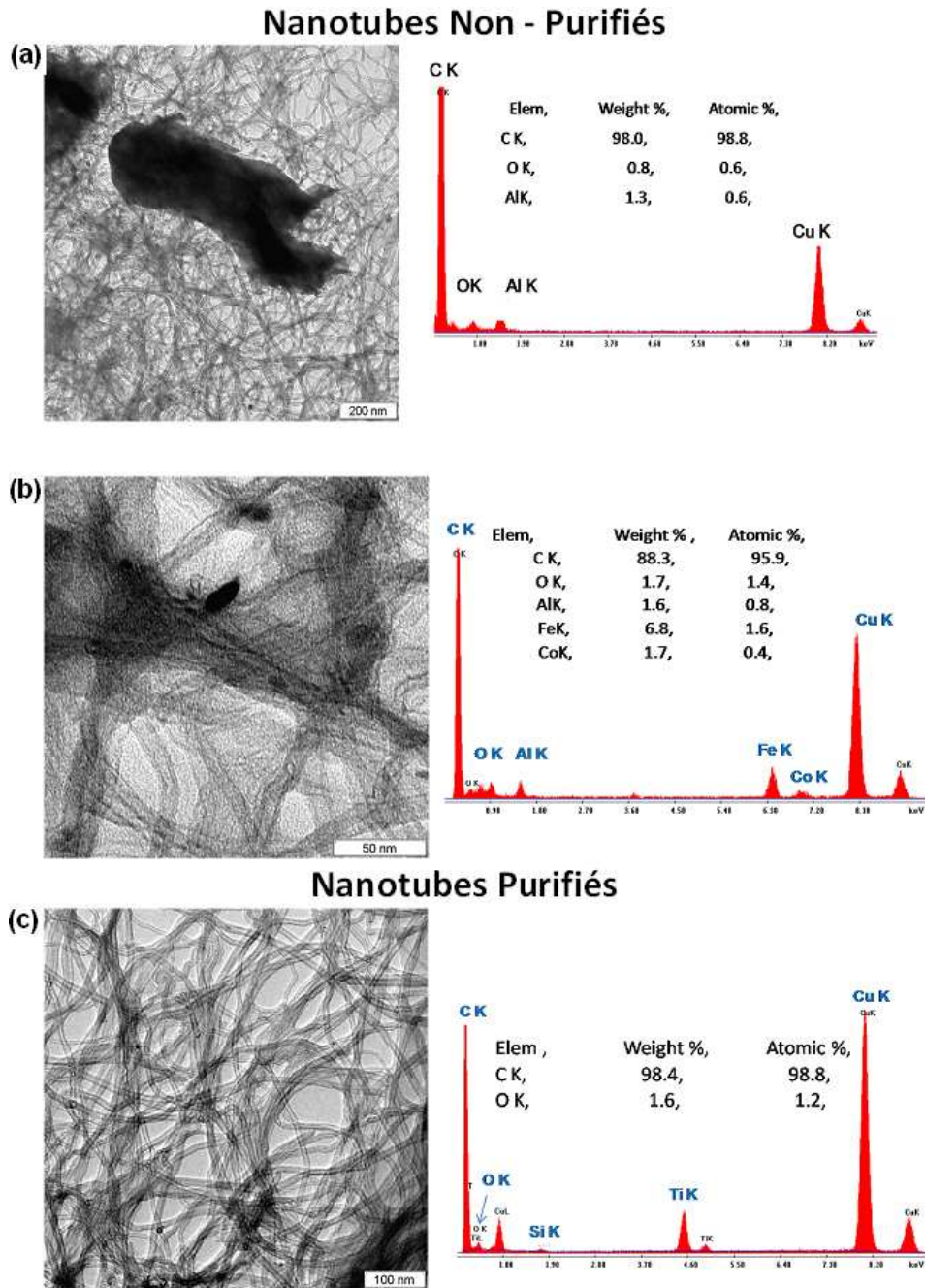


FIG. 2.3 – Clichés de TEM et analyses EDX associées sur de la poudre de NTCs Non-purifiés (a-b) et Purifiés (c)

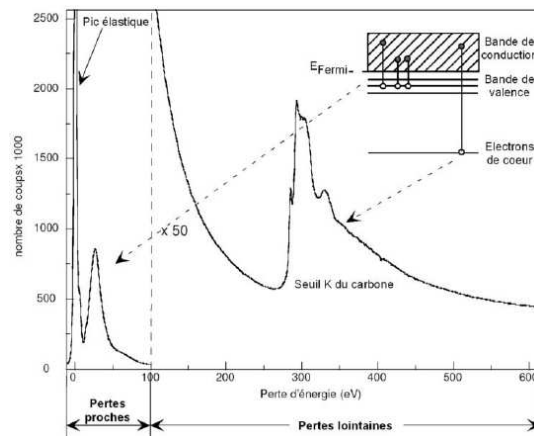


FIG. 2.4 – Exemple de spectre EELS acquis sur un nanotube multifeuillet présentant les différentes zones d'étude d'un spectre. [92]

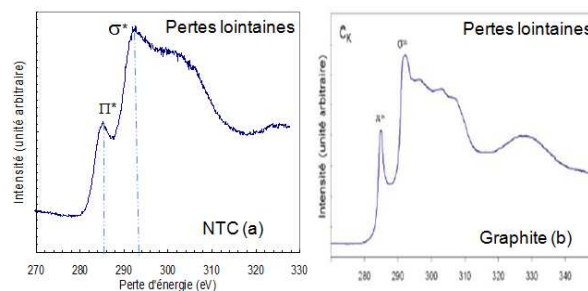


FIG. 2.5 – (a) Spectres EELS réalisés sur un nanotube multifeuillet synthétisé par Nanocyl
(b) Spectres EELS de référence du graphite

eV (figure 2.6(a)) a été traité en introduisant un facteur d'assymétrie caractéristique du carbone graphitique. Le pic à 290 eV est caractéristique des groupements aromatiques, signe d'une structure graphitique. La déconvolution des pics ainsi que leur identification des pics sont détaillées sur le spectre. Le pic O1s (figure 2.6(b)) comporte une seule composante majoritaire, centrée vers 532 eV correspondant aux liaisons O/C.

2.3 Les lubrifiants

2.3.1 Les lubrifiants de référence

L'huile de base : L'huile de base utilisée pour l'ensemble de ce travail est synthétique. Il s'agit de l'huile Poly-Alpha-Oléphine PAO6 dont les caractéristiques sont listées dans le Tableau 2.1. Le choix de cette base a été guidé par le travail de Adoumbou [93] : ce dernier a étudié les propriétés tribologiques de nanotubes dans différentes huiles de base : des huiles minérales et des huiles synthétiques. Il a observé des différences de comportement selon la base utilisée. Les performances tribologiques étaient moins intéressantes avec les huiles de base minérales. La PAO est souvent employée comme huile de base pour la dispersion d'additifs nanoparticulaires dans les expériences de frottement limite [94]-[80] en raison des bons résultats obtenus avec cette huile.

Dans ce travail, les résultats en frottement et en usure des dispersions de nanotubes de carbone **NF** sont comparés à ceux obtenus avec l'huile de base PAO6 seule. **C'est**

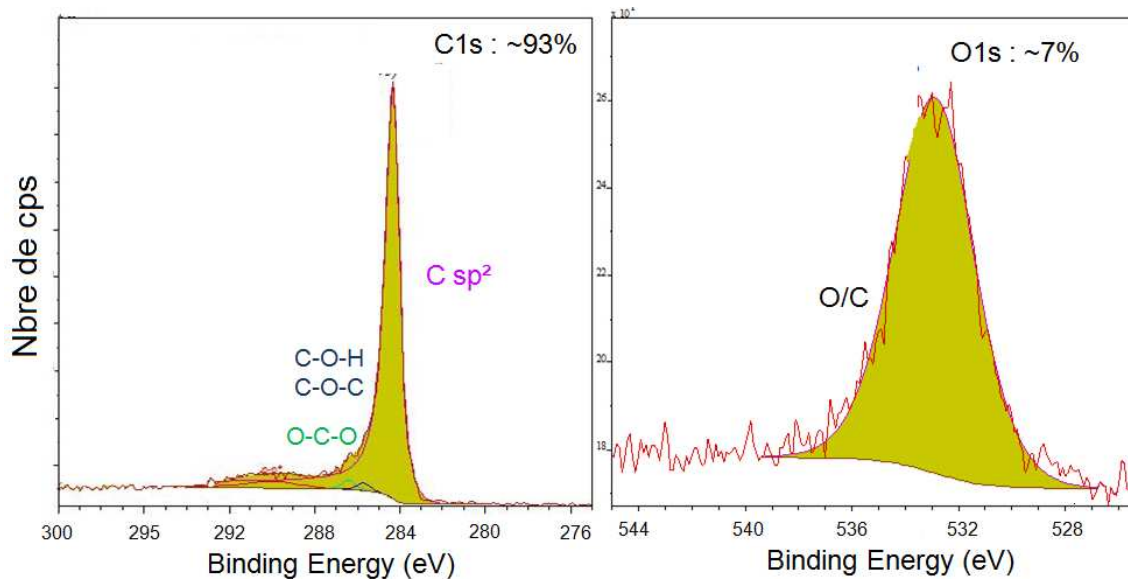


FIG. 2.6 – Spectre XPS réalisé sur de la poudre de NTCs brute de synthèse

| | | |
|------------------------|---------------------|-----------------|
| Viscosité à 40°C | 31,32 $mm^2.s^{-1}$ | 44 $mPa.s^{-1}$ |
| Viscosité à 100°C | 5,95 $mm^2.s^{-1}$ | 10 $mPa.s^{-1}$ |
| Indice de Viscosité | 137 | |
| Masse volumique à 15°C | 0,8269 $kg.dm^{-3}$ | |

TAB. 2.1 – Caractéristiques de l'huile de base PAO6

la référence dans l'étude des dispersions NF.

L'huile moteur : Les lubrifiants formulés F ont été préparés en suivant la composition d'une huile moteur développée au CReS, la G08/158A. Sa composition est détaillée dans le tableau Tableau 2.2 ainsi que ses propriétés de viscosité Tableau 2.3.

| Additifs | Concentration $W_t\%$ |
|----------------------------------|-----------------------|
| Polymère épaississant (PIBSI) | 6,1 % |
| Améliorant de Point d'écoulement | 0,3 % |
| Package d'additifs | 13,6 % |
| Huile de base PAO 6 | 80 % |

TAB. 2.2 – Composition de l'huile moteur G08/158A

| | | |
|------------------------|---------------------|-------------------|
| Viscosité à 40°C | 61,85 $mm^2.s^{-1}$ | 75 $mPa.s^{-1}$ |
| Viscosité à 100°C | 10,63 $mm^2.s^{-1}$ | 13,5 $mPa.s^{-1}$ |
| Indice de Viscosité | 163 | |
| Masse volumique à 15°C | 854,4 $kg.dm^{-3}$ | |

TAB. 2.3 – Caractéristiques de l'huile moteur G08/158A

Dans ce travail, les résultats tribologiques des dispersions de nanotubes de carbone **formulées** sont évalués comparativement à ceux obtenus avec l'huile moteur G08/158A.

C'est la référence dans l'étude des dispersions formulées et c'est précisément les performances de cette huile que les formulateurs souhaitent atteindre.

2.3.2 Les suspensions de NTCs

Deux familles de lubrifiants ont été étudiées, les lubrifiants dits « non-formulés » (NF) et « les formulés » (F). La première famille est composée uniquement d'huile de base et de nanotubes; la seconde est formulée selon les tendances actuelles du marché, c'est-à-dire qu'un package d'additifs est ajouté à la dispersion de nanotubes. Ce package ne contient ni le modificateur de friction, ni l'additif anti-usure.

Les NTCs ont été employés à diverses concentrations, entre 0,01 et 2% (% massique par rapport au poids total d'huile de base). Ils sont bruts de synthèse ou ont subi une étape de purification et/ou une étape de broyage.

Les dispersions de NTCs sont réalisées par la société Nanocyl suivant le protocole suivant :

Dispersion Non-Formulée (NF) : Elles sont composées d'huile de base et de nanotubes uniquement. La dispersion de NTCs se fait en utilisant un mélangeur de type 3 Roll-Mill de marque EXAKT modèle 80E/81 et/ou E120.

Dispersion Formulée (F) : La composition est celle de l'huile moteur, détaillée dans le tableau 2.2 à l'exception du modificateur de friction et de l'additif anti-usure. Les additifs de lubrification sont d'abord incorporés à l'huile de base puis les NTCs sont ajoutés en suivant le même protocole que précédemment.

Dispersion contenant des NTCs Purifiés (P) : La purification est une étape qui se produit après synthèse. Elle a déjà été détaillée dans le paragraphe précédent. Une fois purifiés, les NTCs sont intégrés à l'huile suivant le même procédé.

Dispersion contenant des NTCs broyés : Ces dispersions sont préparées à partir de NTCs broyés avant l'étape de dispersion dans l'huile. La poudre brute de synthèse subit une étape de broyage pendant une durée variable. Le broyage est réalisé dans un broyeur de marque Faure.

2.3.3 La complexité des suspensions de NTCs

Le comportement complexe des suspensions est dû à la présence de constituants de petites tailles, les NTCs, dans un liquide simple, l'huile. De telles suspensions présentent une grande variété de comportement lorsque l'on fait varier la force de l'interaction ou la concentration en particules. Par exemple, un phénomène de sédimentation est observé pour certaines conditions de formulation.

Nous avons isolé un petit volume de chacune des dispersions dans des tubes à essai et nous avons étudié la sédimentation et sa cinétique au cours du temps. Après environ 1 an de stockage, les dispersions de faibles concentrations NF (0,1%) ont sédimenté contrairement aux dispersions F (Figure 2.7(a)). La présence des additifs a permis de réduire la vitesse de sédimentation des NTCs. Ce phénomène est attribué d'une part à l'augmentation de la viscosité de l'huile avec l'ajout des additifs, d'autre part, à la

présence des dispersants du package qui par le biais d'un facteur stérique permettent de réduire la cinétique de sédimentation.

Une différence de comportement est observée avec les dispersions de concentrations plus élevées en NTCs (1%). Aucune des dispersions NF ou F n'a sédimenté à ce jour (Figure 2.7(b)). L'inhomogénéité des dispersions de NTCs rend compte de la complexité liée à l'utilisation des NTCs en tant qu'additif de lubrification.

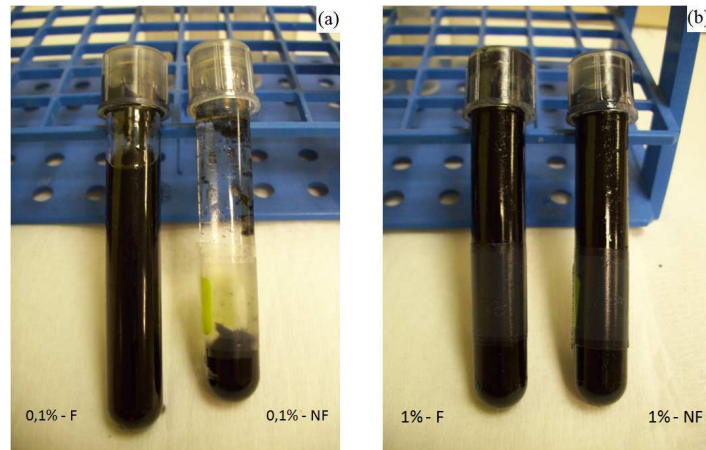


FIG. 2.7 – Mise en évidence de la complexité des dispersions de NTCs
 (a) Deux suspensions à 0,1% wt, l'une est additivée (F) et l'autre non (NF)
 (b) Suspensions à 1%wt de NTCs F et NF

La présence des dispersants dans les suspensions F ou l'étude de l'état d'agrégation des NTCs dans l'huile sont deux des actions menées dans ce travail pour tenter de maîtriser ce problème d'inhomogénéité.

Afin de réaliser des essais dans des conditions de stabilité optimales, les dispersions sont déposées dans un bac à ultrason pendant 30 minutes avant chaque expérience.

2.4 Etude des propriétés rhéologiques

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière, et en particulier des fluides complexes. Ces fluides peuvent être par exemple rhéofluidifiants, i.e. la viscosité diminue avec le taux de cisaillement du fluide, ou à l'inverse rhéoépaississants. Dans ce travail, le comportement viscoélastique des dispersions de NTCs est étudié.

2.4.1 Comportement viscoélastique

Un matériau est dit viscoélastique lorsqu'il présente à la fois un caractère élastique et visqueux. Ce double caractère mécanique peut être associé à un aspect énergétique :

- L'élasticité représente l'énergie emmagasinée par le corps viscoélastique. Il s'agit de son aptitude à retrouver une partie de sa forme initiale après déformation.

- La viscosité correspond à l'énergie dissipée par le matériau pendant la sollicitation. Elle représente la faculté que possède le corps à s'écouler, c'est à dire à se déformer de façon irréversible.

Pour ces fluides la viscosité dépend de la contrainte de cisaillement, du temps, du taux de cisaillement et de la déformation du fluide.

La réponse à une sollicitation donnée dépend en général de l'amplitude de cette sollicitation. Lorsqu'un matériau est soumis à des sollicitations de faibles amplitudes, il existe une relation de linéarité entre contrainte et déformation. On se place alors dans le cadre de la viscoélasticité linéaire. La viscoélasticité linéaire permet de caractériser les relations qui existent entre la microstructure et les propriétés macroscopiques d'un matériau. Dans ce domaine l'état du système observé n'évolue pas au cours de la déformation ; on suppose en particulier que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires (dans le cas des polymères) sont négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu. Cela revient en fait à dire que l'on observe le comportement moléculaire du matériau en ne modifiant pas significativement la position des molécules par rapport à l'équilibre.

2.4.2 Comportement rhéologique en régime dynamique

Lorsqu'une déformation de cisaillement sinusoïdale est appliquée à un matériau, la contrainte correspondante est également sinusoïdale, mais présente un déphasage δ . On peut définir la déformation $\dot{\gamma}(t)$ et la contrainte $\tau(t)$ par les relations :

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \exp^{i\omega t} \quad (2.1)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \exp^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.2)$$

où γ_0 et τ_0 sont les amplitudes maximales du taux de cisaillement et de la contrainte, respectivement et t le temps.

Le module complexe G^* est défini à tout instant comme le rapport de la contrainte sur la déformation soit :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \exp^{i\delta} \quad (2.3)$$

Ce module de cisaillement peut se décomposer en une partie réelle G' , appelée module de conservation représentatif de l'élasticité du matériau, et une partie imaginaire G'' appelée module de perte, représentatif du comportement visqueux :

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.4)$$

avec

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2.5)$$

et

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.6)$$

Pour étudier les dispersions de NTCs, nous nous sommes placés dans le domaine de viscoélasticité linéaire aux faibles valeurs de déformation.

2.4.3 Comportement rhéologique en régime statique

En régime statique et pour un fluide visqueux homogène, la viscosité dynamique η (mesurée en $Pa.s$) est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement τ , mesurée en Pa, sur le gradient de vitesse dans l'épaisseur du fluide $\dot{\gamma}$ (mesuré en s^{-1}). On définit également la viscosité cinématique ν , qui est le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique ρ du liquide. Elle est mesurée en m^2s^{-1} et joue le rôle d'un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement à travers les différentes couches de fluides qui glissent imparfaitement les unes par rapport aux autres lors de l'écoulement. Dans la suite de l'exposé, nous utiliserons uniquement la viscosité dynamique.

2.4.4 Mode opératoire

L'appareil utilisé dans cette étude est un rhéomètre Anton Paar MCR51, appareil pouvant travailler à déformation imposée et à contrainte imposée, dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau 2.4. Le système de thermostatisation peut être soit un système de régulation par fluide (-30 à $180^\circ C$), soit une régulation par effet Peltier (-40 à $200^\circ C$). Les géométries utilisées dépendent des suspensions étudiées. La géométrie cône-plan est théoriquement la mieux adaptée car elle permet d'appliquer une déformation en cisaillement homogène au sein de l'échantillon. Cependant, pour des concentrations élevées, le contact des nanoparticules dans l'entrefer perturbe les mesures. Nous avons donc utilisé des cylindres coaxiaux de diamètre 27mm, seule configuration disponible qui nous permettait de couvrir toute la gamme de concentration étudiée. Le cylindre intérieur mobile de 27 mm soumet l'échantillon à une contrainte de cisaillement contrôlée, le cylindre extérieur restant fixe. Nous avons choisi des domaines de fréquence et de contrainte en accord avec la sensibilité du capteur et nous permettant d'étudier le domaine dit « linéaire ».

| Gamme de fréquences mesurables | Gamme de température | Gamme de couple |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 10^{-4} à 10 Hz | -40 à $200^\circ C$ | 250 μ N.m à 125 mNm |

TAB. 2.4 – Caractéristiques du rhéomètre utilisé

Pour la mesure de viscosité en régime statique, nous avons défini une valeur de cisaillement pour laquelle il était possible de faire des mesures significatives de viscosité en fonction de la température pour toutes les concentrations de l'étude, c'est-à-dire un cisaillement pour lequel la viscosité varie peu et permet d'être dans la gamme de sensibilité de l'appareil. Après avoir réalisé une étude de la viscosité en fonction du cisaillement appliqué, nous avons fixé un cisaillement de $1000s^{-1}$.

Afin de s'affranchir des problèmes de stabilité des dispersions, les essais sont conduits sur approximativement 23 ml de dispersion préalablement déposée 30 min dans le bac à ultrason.

Pour les mesures en régime dynamique, un point délicat concerne la mise en place de

l'échantillon. En effet il s'agit de ne pas déstructurer l'échantillon de dispersions concentrées ce qui affecterait les résultats du test. Un temps d'attente de 20 min entre la mise en place de l'échantillon et le début de la mesure a été adopté pour ne pas perturber les mesures. Ce temps d'attente a été porté à 30 min lors des mesures en température, pour garantir l'homogénéisation thermique de l'échantillon.

2.5 Etude des propriétés tribologiques en régime limite

En régime de lubrification limite, le rôle du lubrifiant se limite à dissiper la chaleur et à introduire les additifs dans le contact. L'objectif de cette étude est d'évaluer les propriétés tribologiques, frottement et usure, intrinsèques aux NTCs.

Nous nous sommes intéressés au frottement limite dans un contact lubrifié par des mélanges composés d'huile (PAO6 ou huiles formulées) et de différents NTCs. Dans un premier temps, un plan d'expérience P-Exp a été élaboré afin de discriminer les paramètres influents. Enfin, une étape de caractérisation des surfaces a été menée dans le but d'accéder à la compréhension du mécanisme de lubrification des NTCs dans le régime limite.

2.5.1 Principe de fonctionnement du Tribomètre Alternatif

Ce tribomètre utilise une configuration bille/plan en mode alternatif. Le contact formé entre une bille en acier 100C6 de diamètre variable est lesté avec une masse morte qui impose des forces variables de 2 à 10 N. Les expériences se déroulent à température ambiante et pression atmosphérique. La surface plane, un plan en acier 100C6, est solidaire d'un pot vibrant dont la fréquence et l'amplitude d'oscillation sont contrôlées. La longueur d'une trace de frottement est de 3 mm. Le mouvement alternatif du plan par rapport à la sphère fixe possède une vitesse constante. La force tangentielle est échantillonnée en 256 valeurs enregistrées à intervalle à chaque passage. Par la suite, nous tiendrons compte des valeurs moyennes du coefficient de frottement calculées à partir des valeurs échantillonnées le long de la trace à un cycle donné. Le tableau 2.5 répertorie les conditions d'utilisation possible de ce tribomètre.

| Vitesse des Solides (mm/s) | Charge Normale | Pression de contact | Capacité en Lubrifiant | Température |
|----------------------------|----------------|---------------------|------------------------|-------------|
| $5 \cdot 10^{-2}$ à 13,6 | 0,2 à 15 N | 0,3 à 1,8 GPa | qqs gtes | 20 à 70 °C |

TAB. 2.5 – Caractéristiques du tribomètre alternatif

2.5.2 Caractéristiques des surfaces testées

Les billes et le plan sont en acier à roulement 100C6. La composition de l'acier est précisée dans le tableau 2.6. Avant essai, les surfaces sont polies miroir, les valeurs de rugosité des billes et du plan sont indiquées dans le tableau 2.7.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce mémoire, lorsqu'un lubrifiant est en contact d'une surface, il peut y avoir adsorption de certaines de ces molécules

| Eléments | C | Cr | Fe | Mn | P | S | Si |
|------------------------|------------|------|----|------|---------|---------|------|
| Concentration massique | 0,98 - 1,1 | 1,45 | 97 | 0,35 | < 0,025 | < 0,025 | 0,23 |

TAB. 2.6 – Composition de l'acier 100Cr6 des billes

| Rugosité de la bille | Rugosité du plan | Rugosité Composite (σ_s) |
|----------------------|-------------------|-----------------------------------|
| $R_a=50\text{nm}$ | $R_a=50\text{nm}$ | $\sigma_s=70,7\text{nm}$ |

TAB. 2.7 – Valeurs de rugosité des surfaces étudiées, déterminées par mesure AFM

sur la surface. L'étude de l'interaction d'une huile avec une surface métallique nécessite l'analyse chimique des couches superficielles pour comprendre le mécanisme de réaction. Avant essai, la surface doit donc être vierge de tout élément chimique, et particulièrement ceux caractéristiques du lubrifiant à tester. Pour éviter toute contamination de nos échantillons, après un premier rinçage à l'heptane, les pièces du montage en contact avec le lubrifiant sont immergées dans de l'heptane passé au bain à ultrasons pendant 10 min. Ensuite, elles sont disposées sur un papier absorbant pour laisser évaporer le solvant résiduel. La même procédure de nettoyage est appliquée sur la bille et le plan. Afin d'éliminer toutes traces d'éléments non désirables pour l'analyse de nos échantillons, du n-heptane a été utilisé.

2.5.3 Mise en place du plan d'expérience

Une des phases importantes de cette thèse a été d'identifier les principaux paramètres ayant une influence sur les performances tribologiques des lubrifiants à base de NTCs afin d'être dans un second temps capable de fixer les paramètres de la dispersion optimale en terme de concentration, taux de pureté, additivation et temps de broyage. Un plan d'expérience (P-Exp) a été élaboré en collaboration avec l'équipe de « calcul scientifique » du CReS. Les paramètres étudiés sont la longueur et la pureté des NTCs, la concentration et la formulation des dispersions de NTCs et finalement la pression de contact exercée pendant les essais tribologiques. L'objectif a été, à partir des données d'entrée et de sortie de mettre en évidence les paramètres qui influencent majoritairement les résultats tribologiques et ceux fournissant le meilleur compromis en terme de frottement et d'usure. Le remplacement à la fois des additifs anti-usure et réducteur de frottement constituant l'objectif ultime, notre choix s'est plutôt porté sur un compromis plutôt que sur un maxima en usure ou en frottement.

Les différentes valeurs étudiées sont représentées sur la matrice de travail de la figure 2.8, construite sur un plan factoriel.

Validation des essais

Les essais tribologiques sont effectués en régime limite de lubrification. Les conditions de frottement utilisées pour le plan d'expérience sont les suivantes : une vitesse de $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$, une longueur de trace de 3 mm, une force normale de 2N puis 5N et une fréquence de 0,43 Hz. Les paramètres de Hertz théoriques dans ces conditions d'essai sont présentés dans le tableau 2.8.

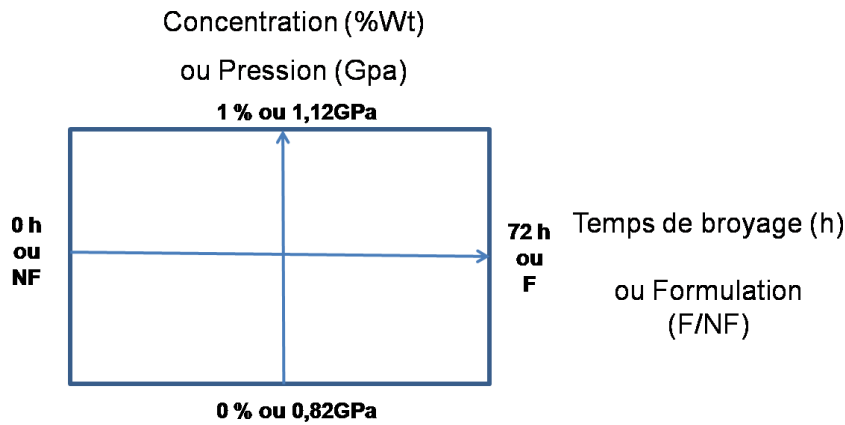


FIG. 2.8 – Matrice d’expérience

A l’issue de chaque test les zones de contact sont observées en microscopie optique après un nettoyage à l’heptane. Chaque expérience a été répétée 3 fois afin d’étudier la reproductibilité des essais.

| | | |
|----------------------------------|-----|-----|
| Force normale appliquée | 2N | 5N |
| Pression de Hertz(GPa) | 0,8 | 1,1 |
| Rayon de Hertz (μm) | 68 | 92 |

TAB. 2.8 – Conditions de fonctionnement des essais tribologiques mis en place pour le plan d’expérience

Les réponses en terme de frottement et d’usure sont étudiées. Le coefficient de frottement est moyenné sur les trois essais puis comparé à celui obtenu avec les huiles de référence : la PAO pour les dispersions NF et la G08/158A pour les dispersions F. Les résultats en usure sont évalués en mesurant en microscopie optique, le diamètre de la trace d’usure de la bille et la largeur de la trace d’usure sur le plan à l’issue de chaque test. Moyennées sur les trois essais, ces valeurs sont ensuite comparées avec les diamètres et les largeurs des traces d’usure obtenues avec les huiles de référence. Les résultats sont exprimés en pourcentages de gain calculés par rapport aux huiles de référence. Un gain positif, signifiant une amélioration des propriétés tribologiques avec l’ajout de nanotubes, est recherché. La répétabilité des essais est évaluée. Les résultats sont finalement collectés et présentés dans des matrices d’essai en annexe B.

2.5.4 Analyses de surfaces effectuées

A la suite de l’essai tribologique avec le lubrifiant dit « optimal » permettant d’obtenir le meilleur compromis frottement/usure, les traces d’usure sont observées et caractérisées. Des descriptions détaillées du principe de fonctionnement des principales techniques utilisées peuvent être trouvées dans la littérature.

Microscopie optique (MO)

Dans le cadre de ce travail, le niveau d’usure a uniquement été évalué à partir d’observations microscopiques. Les surfaces testées ont été observées au MO en champ clair sans polarisation.

Spectroscopie photoelectronique X (XPS) (ou ESCA, pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Cette technique spectroscopique permet une caractérisation élémentaire de l'extrême surface, mais également la détermination de l'environnement chimique de ces éléments et une semi-quantification. C'est une technique fréquemment utilisée en tribochimie pour sa grande résolution et la richesse des informations fournies.

La spectroscopie photoélectronique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photo-électrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie connue (de l'ordre du keV). Le spectre en énergie des photo-électrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon. La mesure de l'énergie et de l'aire de ces pics permet d'effectuer l'analyse élémentaire et chimique semi-quantitative de la surface. Toutes les analyses XPS ont été menées sur un dispositif ThermoFisher 250i, avec une pression dans la chambre d'analyse de 10^{-8} Pa et travaillant avec une source X (rayonnement Al-K à 1486.6eV). Sauf mention contraire, les analyses ont été menées avec une taille de sonde de 650 μ m de rayon. Selon les cas, des étapes d'abrasion aux ions Ar⁺ ont été appliquées (2kV, 1 μ m) sur des zones de taille spécifiée. Le dépouillement des spectres a été effectué au laboratoire avec le logiciel Casa XPS. Chaque spectre a été « fitté » avec des pics de forme Gaussienne/Lorentzienne en utilisant un algorithme de fit aux moindres carrés, après correction d'un fond de Shirley. Pour toutes les analyses effectuées, le pic C1s a été mesuré afin de vérifier la contamination au carbone et la tendance des échantillons à la charge. Toutes les analyses quantitatives ont été effectuées à partir des coefficients de sensibilité de Wagner. Cette technique fournit des informations sur l'état chimique des matériaux à partir des premières monocouches atomiques de la surface et peut être utilisée en quantification relative avec toutefois une précision de l'ordre de 10%. Elle a été choisie pour sa sensibilité aux éléments légers tels que l'oxygène et pour la possibilité de réaliser des profils en profondeur grâce au couplage avec l'abrasion ionique. Toutefois, via cette technique d'analyse, nous ne sommes pas parvenus à analyser précisément nos échantillons : la différenciation du carbone d'intérêt et du carbone de contamination est impossible. Pour aller plus loin dans la compréhension des réactions entre additifs, NTC et surface, nous nous sommes orientés vers des analyses en microscopie électronique en transmission.

Microscope Electronique à Transmission (MET)

Deux MET ont été utilisés au cours de cette thèse, pour deux types d'observations et d'analyses différents. Le JEOL 2010 FEG opérant à 200keV, à l'INSA de Lyon, a permis d'effectuer les observations en mode Haute Résolution (HRTEM) et les analyses des rayons X (EDX). A l'Ecole Centrale de Lyon, le LEO 912AB à 120keV a été utilisé pour les observations classiques, des clichés de diffraction électronique et les images filtrées en énergie (EFTEM, Energy Filtered Transmission Electronic Microscopy). Des analyses de spectroscopie par perte d'énergie (EELS, Energy Electron Loss Spectroscopy) ont également pu être effectuées. Cette technique offre une grande sensibilité aux éléments légers tels que l'oxygène ou l'azote et présente une bonne résolution analytique. Cette technique permet de donner des informations sur la structure électronique et atomique locale.

Cette technique d'observation convient parfaitement à l'étude de matériaux de taille nanométrique, mais les problèmes liés à l'analyse du carbone restent présents.

2.6 Etude des propriétés tribologiques en régime EHD

Dans le régime EHD, les surfaces sont protégées par le biais d'un film de lubrifiant mince. Les performances tribologiques sont en partie liées au comportement rhéologique du lubrifiant. Les objectifs visés dans cette étude sont la compréhension de l'impact du comportement rhéologique complexe des dispersions de NTCs sur les épaisseurs de film, l'évaluation des propriétés tribologiques des nanolubrifiants dans différentes conditions de sollicitation et finalement, l'analyse du mode de propagation des NTCs dans le contact par le biais de la visualisation in situ et en continu du contact.

Nous nous sommes intéressés uniquement aux dispersions de NTCs possédant des comportements rhéologiques différents.

2.6.1 Principe de fonctionnement du tribomètre IRIS

Le contact est formé entre une bille en acier 100C6 et un disque en silice revêtu d'une couche de chrome semi-réfléchissante d'environ 15 nm d'épaisseur. Le recours à une cale optique en silice d'une épaisseur de 200 nm, superposée à la couche de chrome, est nécessaire pour la mesure des faibles épaisseurs de film ($\leq 50\text{nm}$). Les propriétés optiques du disque permettent d'obtenir une image interférométrique de l'espace confiné entre les deux solides en contact. Ces images sont ensuite capturées par l'une des deux caméras vidéo numériques pour visualiser le contact et réaliser une mesure de l'épaisseur du lubrifiant dans le contact. (figure 2.9)

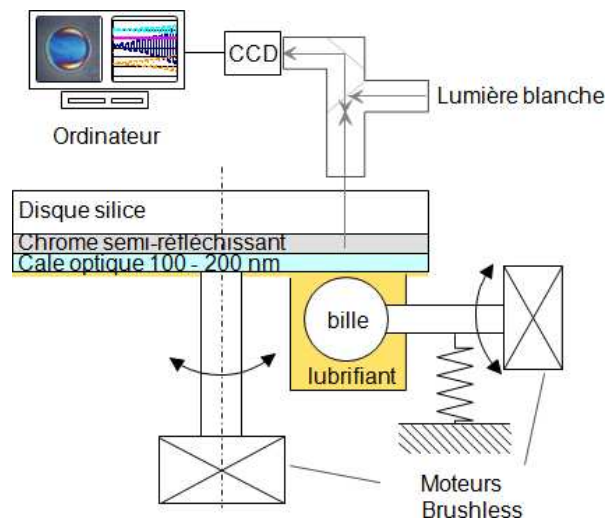


FIG. 2.9 – Diagramme schématique du tribomètre IRIS (Réalisé par Mazuyer)

Cette mesure résulte du couplage entre la théorie de Hertz et l'interférométrie optique en lumière blanche. La gamme de mesure des épaisseurs s'étend de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres avec une très bonne résolution de quelques nanomètres. Les mouvements rotatifs de la bille U_b et du disque U_p sont contrôlés précisément et indépendamment, en utilisant deux moteurs. Ainsi, les cinématiques de contact sont nombreuses. La vitesse de glissement U_g est définie de la façon suivante : $U_g = U_b - U_d$. Compte-tenu des propriétés mécaniques des matériaux utilisés et du diamètre de la bille, les pressions de contact s'établissent jusqu'à 1000 MPa. En complément, la force de frottement est mesurée par un capteur de couple placé sur la broche du disque. L'acqui-

tion des images, des mesures d'efforts, et de la cinématique des moteurs est entièrement contrôlées par un PC. Le tribomètre IRIS possède les caractéristiques précisées dans le tableau 2.9.

| Vitesse des Solides | Charge Normale | Effort Tangentiel | Matériau bille | Matériau disque | Pression de contact | Capacité du Lubrifiant | T°C |
|------------------------|----------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------|
| 10^{-4} à 2m/s | 1 à 20N | 0,05 à 50N | Acier E=210GPa $\nu = 0,3$ | Silice E=106GPa $\nu = 0,17$ | 100 à 1000MPa | 1 à 5ml | 20 à 80°C |

TAB. 2.9 – Caractéristiques du tribomètre IRIS

2.6.2 Caractéristiques des surfaces testées

Avant les essais, la bille est polie miroir, la valeur de rugosité atteinte est précisée dans le tableau 2.10. La rugosité du disque étant déjà très faible, il ne nécessite pas de polissage.

Au cours de l'étude, l'épaisseur des films lubrifiants h est comparée à la hauteur des aspérités σ_s (fonction du RMS) afin de vérifier le régime étudié. En effet, pour $3 \geq \frac{h}{\sigma_s} \geq 0,5$, les aspérités des deux surfaces sont en contact, témoignant d'un régime EHD alors que pour $\frac{h}{\sigma_s} \leq 0,5$, les aspérités des deux surfaces sont totalement en contact, témoignant d'un régime limite.

| Rugosité de la bille | Rugosité du disque | Rugosité Composite (σ_s) |
|----------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Ra=10nm | Ra=5nm | $\sigma_s=11,2\text{nm}$ |

TAB. 2.10 – Valeurs de rugosité des surfaces étudiées, déterminées par mesure AFM

Pour éviter toute contamination de nos échantillons, une procédure de nettoyage est réalisée avant chaque essai sur la bille et le disque selon le protocole suivant :

- Première étape : les échantillons sont immergés dans un bain d'heptane passé 10min au bain à ultrason.
- Deuxième étape : les échantillons sont immergés dans un bain de propanol passé 10min au bain à ultrason.
- Troisième étape : la bille et le disque sont séchés sous un flux d'azote.

2.6.3 Principe de la mesure d'épaisseur

L'interférométrie classique mesure l'épaisseur des films de lubrifiant entre une surface métallique (une bille en acier) et une surface semi-réfléchissante (un disque de silice revêtu d'une couche semi-réfléchissante de chrome). Le contact est éclairé par une source de lumière blanche et le rayon incident subit une division d'amplitude en passant la couche semi-réfléchissante comme le montre la figure 2.10(a). Une partie du rayon est transmis par le dépôt et réfléchi par la bille tandis que l'autre partie est réfléchi par le dépôt. Il en résulte un déphasage entre le rayon ré-émis et des franges d'interférence observables. Par souci de clarté, l'incidence du rayon est exagérée sur la figure présentée. En réalité, le rayon incident est perpendiculaire au disque. L'incidence normale ainsi que l'indice de réfraction quasiment identique entre la silice et le lubrifiant assurent le

parallélisme entre les rayons (c'est-à-dire que l'angle d'incidence i et de réfraction r sont très proches). La couche de chrome, dont l'épaisseur est de 20 nm environ, donne aux deux parties du rayon une égale intensité.

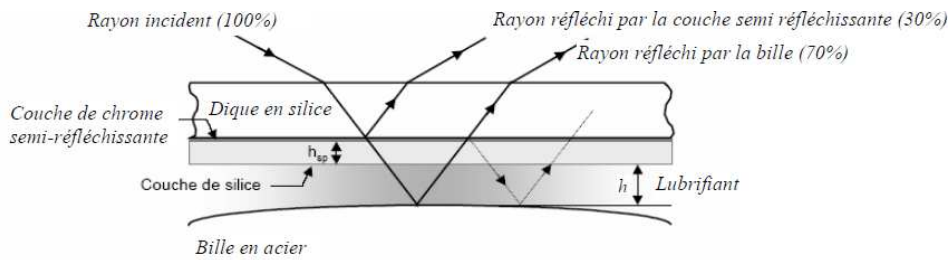


FIG. 2.10 – Principe d'interférométrie optique

La mesure d'épaisseur h , dépend de la différence de phase entre les deux rayons réfléchis et également de la différence de leurs chemins optiques Δ et de l'indice de réfraction du lubrifiant n . Lorsque le système est éclairé en lumière blanche, les rayons lumineux interfèrent et forment des figures d'interférence. Dans le cas du contact entre une bille et un plan, elles consistent en une série d'anneaux concentriques ou anneaux de Newton (2.11).

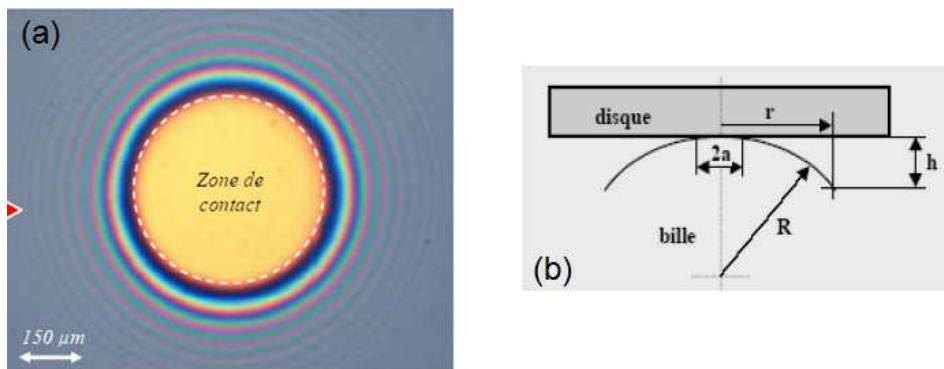


FIG. 2.11 – (a) Image obtenue en interférométrie optique en lumière blanche pour une analyse d'épaisseur. Elle représente la zone de contact de diamètre $2a$.
(b) Analyse mécanique du contact déformé

Les longueurs d'onde de chaque composante présentes dans la lumière blanche interfèrent pour donner une somme de nombreuses couleurs insaturées qui peuvent être vues par l'oeil de l'observateur. Expérimentalement, il reste à calibrer ces couleurs en fonction de l'épaisseur.

Calibration d'épaisseur

L'image du contact, éclairé en lumière blanche, filmée par la caméra CCD est stockée par le logiciel d'acquisition et de traitement de l'image, en format RGB (« Red, Green, Blue »). C'est à partir de ce triplet de coordonnées donnant les intensités respectives de rouge, bleu et vert que l'image est reconstruite. L'utilisation du logiciel « Optimas » permet la conversion RGB en HSI, « Hue-Saturation-Intensity » système de coordonnées qui caractérise le mieux la couleur d'un pixel. La composante H est directement reliée à

la longueur d'onde dominante du spectre de la couleur d'un pixel de l'interférogramme. Pour chaque pixel, la coordonnée H donne donc la teinte. La relation entre H et l'épaisseur est déduite d'une courbe de calibration. Elle est réalisée à partir d'une comparaison entre les valeurs de Hue obtenues à partir d'un contact statique et la déformée théorique du contact bille-plan (Figure 2.11 (b)) déduite par l'intermédiaire de la théorie de Hertz.

Pour obtenir l'épaisseur d'un lubrifiant d'indice n , il suffit de diviser l'épaisseur obtenue dans l'air par l'indice de réfraction du produit testé.

$$h_{milieu} = \frac{h_{air}}{n} \quad (2.7)$$

Cette calibration permet d'associer une couleur à une épaisseur pour un contact donné.

2.7 Synthèse

La démarche expérimentale se divise en plusieurs étapes où de nombreux dispositifs sont utilisés pour obtenir l'ensemble des caractérisations. Pour aborder le domaine de la lubrification colloïdale il est nécessaire de caractériser les NTCs d'une part et le comportement rhéologique des nanolubrifiants d'autre part.

Il apparait que les propriétés rhéologiques des dispersions de NTCs possèdent un caractère complexe, phénomène intéressant puisqu'il élargit le champ d'application des NTCs dans le lubrifiant. Les études tribologiques en régime limite et mixte/EHD ont été menées sur deux dispositifs expérimentaux. Le premier simule des contacts fortement chargés et permet l'étude du régime limite de lubrification. Le second permet à la fois de caractériser les propriétés tribologiques des nanolubrifiants dans des conditions de contact moins sévères et d'étudier le comportement rhéologique sous pression des dispersions de NTCs.

Finalement, les analyses physico-chimiques des surfaces frottées en régime limite, l'étude du mode de propagation des NTCs et le comportement rhéologique des dispersions de NTCs permettent de discuter du pouvoir lubrifiant des NTCs.

La figure 2.12 rappelle les objectifs scientifiques ainsi que les outils et les techniques expérimentales mises en oeuvre.

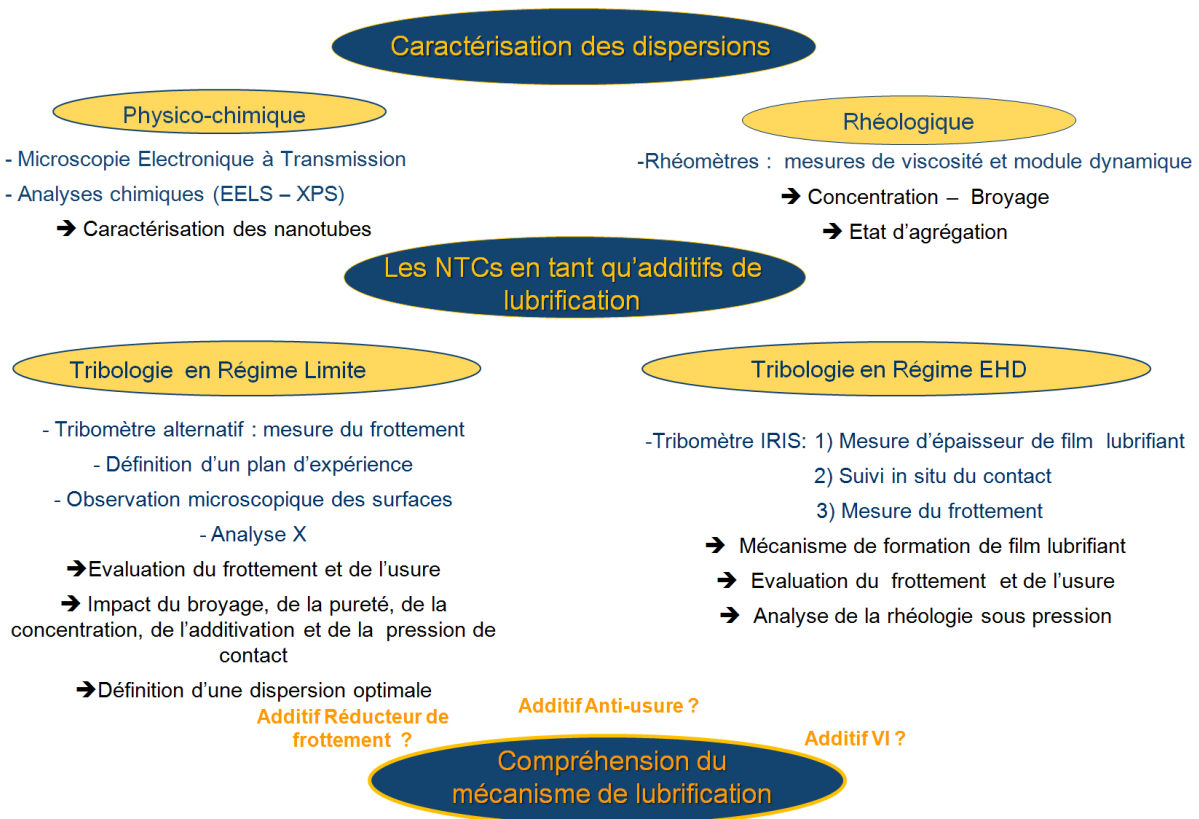


FIG. 2.12 – Synthèse de la méthodologie utilisée

Chapitre 3

Etude des propriétés rhéologiques des dispersions de nanotubes de carbone

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Introduction | 53 |
| 3.2 | Présentation du système étudié | 54 |
| 3.3 | Influence de la concentration | 56 |
| 3.3.1 | Comportement viscoélastique non-linéaire des suspensions | 56 |
| 3.3.2 | Modélisation du comportement visqueux des suspensions de nanotubes pour des concentrations variables | 60 |
| 3.4 | Influence du temps de broyage | 62 |
| 3.4.1 | Observations microscopiques | 62 |
| 3.4.2 | Comportement rhéologique | 64 |
| 3.4.3 | Influence du broyage sur le comportement viscoélastique | 68 |
| 3.5 | Influence de la température : Mise en évidence du comportement « épaisissant » des suspensions de nanotubes | 70 |
| 3.5.1 | Influence de la température sur la viscosité de dispersions à différentes concentrations en NTCs | 71 |
| 3.5.2 | Influence de la température sur la viscosité de dispersions broyées | 72 |
| 3.6 | Influence des additifs de lubrification | 73 |
| 3.6.1 | Le polymère seul dans le lubrifiant formulé | 74 |
| 3.6.2 | Le polymère au sein de la suspension de nanotubes de carbone | 75 |
| 3.6.3 | Influence du package de performance | 80 |
| 3.7 | Discussions | 82 |
| 3.7.1 | L'état d'agrégation des NTCs | 82 |
| 3.7.2 | Mécanisme d'épaississement des solutions de nanotubes de carbone | 82 |
| 3.7.3 | Polymères modificateurs de la rhéologie des dispersions | 83 |
| 3.8 | Conclusions | 85 |

3.1 Introduction

La dispersion des nanotubes de carbone est encore mal caractérisée dans l'huile. De plus, comme elle est le plus souvent inhomogène ses propriétés rhéologiques sont

complexes. Or, pour une application efficace en tant qu'additif de lubrification, il est nécessaire de maîtriser l'état de dispersion des NTCs, de connaître leur influence sur la viscosité de l'huile, leur impact sur les propriétés rhéologiques du lubrifiant et d'identifier les éventuelles synergies NTCs et autres additif(s). Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés rhéologiques des dispersions de nanotubes de carbone, l'objectif général étant de comprendre l'état d'agrégation des NTCs et leur comportement au sein de l'huile.

Des suspensions non additivées seront considérées dans un premier temps afin de déterminer l'influence des paramètres de formulation tels que la concentration en nanotubes, le broyage des NTCs ou la température, sur la morphologie des dispersions et les propriétés rhéologiques qui en découlent. Chacun de ces paramètres sera étudié parallèlement en régime dynamique puis à cisaillement constant pour accéder respectivement aux modules dynamiques et à la viscosité. Ces résultats seront complétés par une analyse de la microstructure en microscopie optique et électronique.

Ultérieurement, l'influence de la concentration en additif épaississant (un copolymère aléatoire éthylène-propylène) sur la rhéologie des suspensions sera examinée. Cet additif possède un rôle clef dans la rhéologie du lubrifiant (Cf. chapitre 1) et il s'avère nécessaire de se concentrer plus particulièrement sur celui-ci.

Ensuite, nous considérerons des suspensions totalement formulées, contenant le package de performance afin d'étudier de façon plus générale la synergie additifs / nanotubes.

3.2 Présentation du système étudié

Les NTCs présentent des interactions attractives entre eux et forment des structures fractales peu compactes. C'est cette structure fractale qui permet de créer des chaînes de contacts sur de grandes distances malgré une concentration très faible en particules (typiquement $\leq 1\%$ en masse dans notre cas), et qui donne ainsi un caractère solide au système au repos pour les dispersions concentrées.

La densité des particules de carbone étant bien supérieure à celle de l'huile utilisée comme solvant, un problème majeur dans ce système est la sédimentation qui peut avoir lieu rapidement. On se retrouve alors avec un mélange diphasique dense en nanotubes de carbone au fond et très dilué en haut. Etudier les propriétés lubrifiantes des NTCs n'a alors plus beaucoup de sens. L'utilisation du paquet d'additifs pourrait être une solution à ce problème.

Sur la figure 3.1 sont présentées des photographies et des images optiques de suspensions pour trois concentrations en NTCs. Les nanotubes de carbone sont noirs et opaques, ainsi on peut directement observer le réseau de NTCs au sein de l'huile. Aux faibles concentrations $\leq 0,1\%$, le réseau de NTCs est beaucoup moins étendu (b), un comportement liquide (a) est obtenu au repos. Pour les concentrations $\geq 0,5\%$ le gel forme une structure qui s'étend dans tout l'espace (d-f) et qui donne un caractère solide aux dispersions au repos (c-e). Cette structure percolée est caractéristique d'un gel physique. Les questions qui nous intéressent alors sont de savoir quelle est l'influence de cette structure sur la viscosité, son comportement sous agitation thermique et sous cisaillement.

Afin d'étudier la réversibilité de comportement des suspensions, nous avons effectué

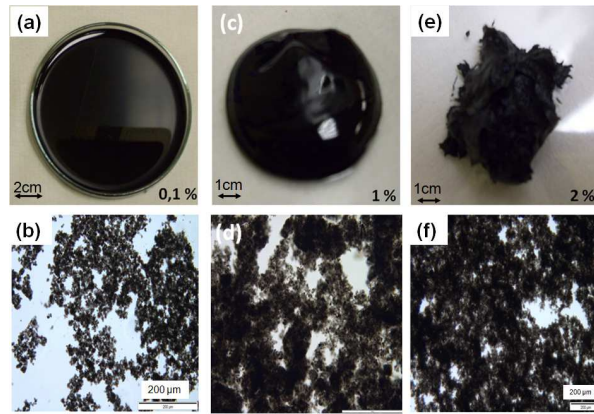


FIG. 3.1 – Photographies et images optiques des dispersions de NTCs pour différentes concentrations. Les images optiques sont réalisées à partir d’une goutte de solution entre une lame et une lamelle.

une expérience de charge à vitesse de cisaillement croissante jusqu’à $10^3 s^{-1}$ suivie d’une décharge à vitesse de cisaillement décroissante. Les courbes d’écoulements pour différentes concentrations sont présentées sur la figure 3.2. Les points expérimentaux lors de la rampe de vitesse croissante se superposent à ceux obtenus pendant la décroissance. Ce résultat traduit un comportement réversible des dispersions. Pour ces valeurs de cisaillements le réseau de NTCs n’est pas rompu, l’état d’agrégation n’est pas modifié et, les NTCs retrouvent leur comportement initial.

Les courbes d’écoulement des suspensions de faibles concentrations ont un compor-

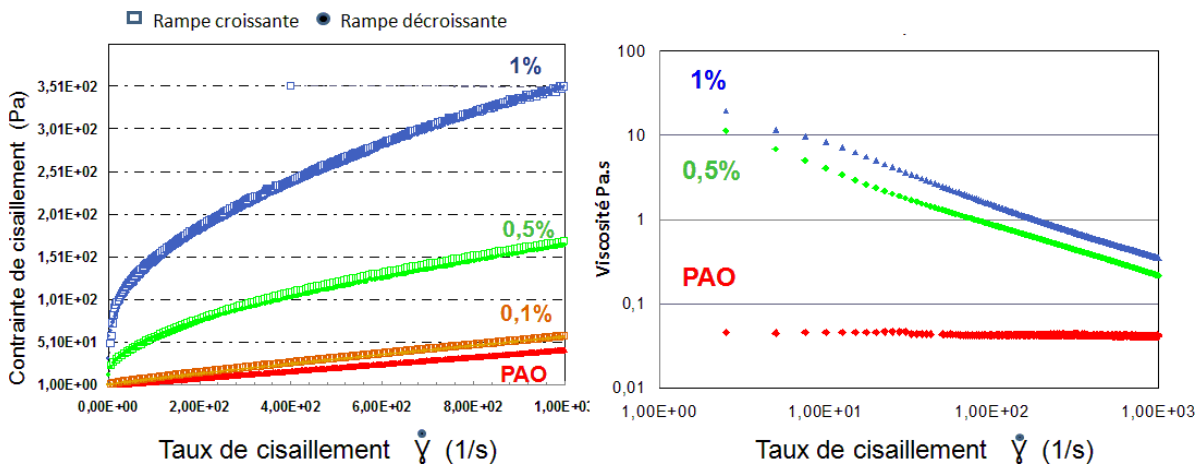


FIG. 3.2 – (a) Courbes d’écoulement - (b) Courbes de viscosité

Mise en évidence de la transition d’un comportement pseudo-plastique réversible vers un comportement newtonien avec la diminution de la concentration.

tement linéaire dit newtonien. Comme il a été explicité au chapitre 1, l’huile de base PAO6 utilisée possède un comportement newtonien, ce qui signifie que la viscosité ne dépend pas de la vitesse de déformation. Il est intéressant de retrouver cette propriété avec l’ajout de 0,1% de nanotubes puisque le caractère newtonien d’une huile moteur est conservé. Il est important que l’intégration des NTCs ne détériore pas les propriétés rhéologiques de l’huile moteur. Les courbes d’écoulement des suspensions de plus fortes concentrations $\geq 0,5\%$ possèdent un comportement qui tend vers celui d’un fluide

pseudo-plastique fluidifiant. Une transition du comportement pseudo-plastique vers un comportement newtonien s'effectue lorsque la concentration en nanotube diminue. Il apparaît clairement que ces dispersions concentrées ont un comportement rhéofluidifiant marqué : on observe une chute importante de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement.(figure 3.2(b))

3.3 Influence de la concentration

3.3.1 Comportement viscoélastique non-linéaire des suspensions

En régime dynamique le comportement viscoélastique aux faibles déformations, a été mis en évidence en réalisant des balayages en déformation à une température constante de 40°C et à une fréquence constante de 1 Hz.

La figure 3.3 illustre les résultats obtenus pour une suspension de 0,5%. On observe une diminution de G' , module élastique, en fonction de l'amplitude de la déformation imposée. La zone de linéarité de G' est limitée aux très faibles déformations ($\gamma \leq \gamma_c$) ou γ_c correspond à une déformation critique pour laquelle le module G' décroît. Dans ce domaine, la valeur de G' , indépendante de la déformation, est notée G'_0 . La chute du module G' s'accompagne d'un maximum du module de perte G'' . Ainsi, la proportion d'énergie dissipée au cours d'un cycle de sollicitation augmente rapidement avec la déformation. Si l'échantillon est laissé au repos il retrouve son comportement rhéologique initial, les variations de modules sont identiques, les suspensions de nanotubes présentent une réversibilité quasi-totale.

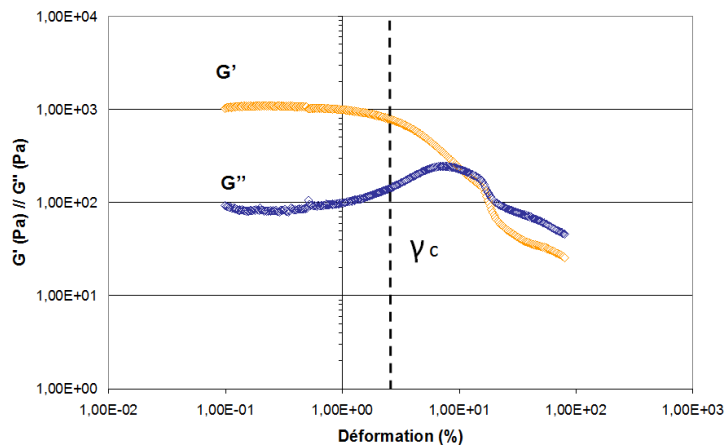


FIG. 3.3 – Evolution du module G' et G'' en fonction de l'amplitude de déformation dynamique d'une suspension de NTCs/PAO pour une concentration de 0,5%wt (G' ; G''), $T=40^\circ\text{C}$

Les suspensions de nanotubes de carbone rappellent les comportements observés avec des élastomères chargés. C'est à dire i) une décroissance de G' , ii) l'augmentation du module visqueux G'' avec la chute de G' . Ces phénomènes sont connus sous le nom de « l'effet Payne » et représentés sur la figure 3.4, en analogie avec le comportement des élastomères renforcés au noir de carbone étudiés par Payne [95].

On observe sur la figure 3.5 que G'_0 chute quand la concentration en NTCs diminue et, une décroissance de l'amplitude de variation de G'' avec la concentration. Cette am-

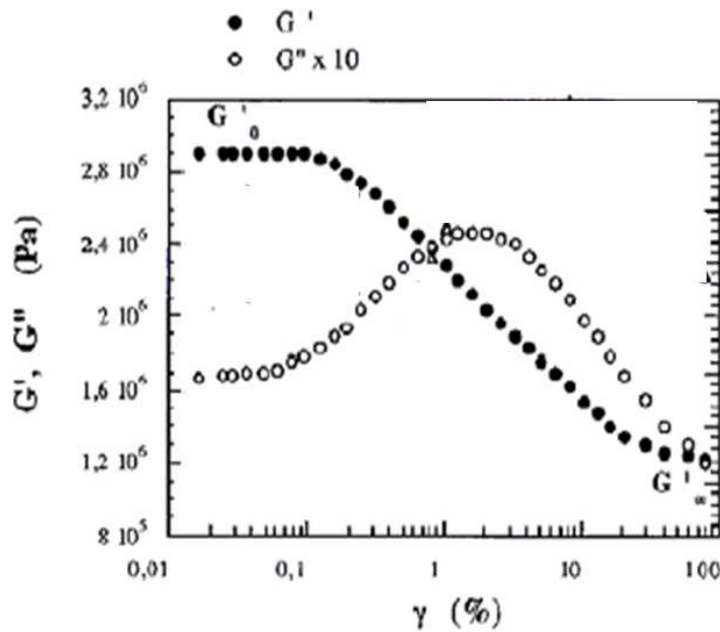


FIG. 3.4 – (a) Courbes typiques d’effet Payne pour un élastomère chargé

plitude est nulle aux faibles concentrations (0,1%) signe d’une diminution de l’énergie dissipée.

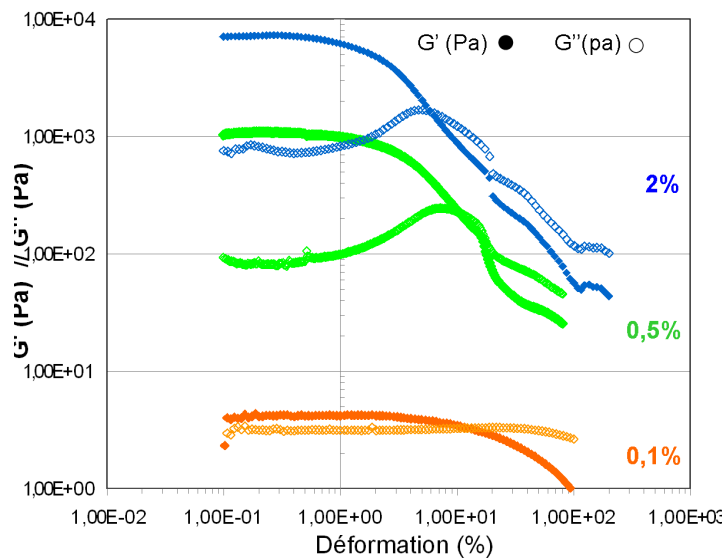


FIG. 3.5 – Evolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation pour des concentrations croissantes : 0,1%wt - 0,5%wt - 2%wt en nanotube ($T=30^{\circ}\text{C}$ -1Hz)

Dans le cas des élastomères chargés, la valeur du module G' en fonction de la déformation dépend de la concentration, de la nature et des propriétés de surface de la charge. Elle dépend aussi de la dispersion des charges dans l’élastomère [96]. Lorsque l’on accroît le temps de mélange des élastomères, c’est à dire lorsqu’on améliore la qualité de la dispersion des charges dans l’élastomère, G'_0 diminue fortement et l’amplitude de l’effet Payne diminue également, comme le montre la figure 3.6.

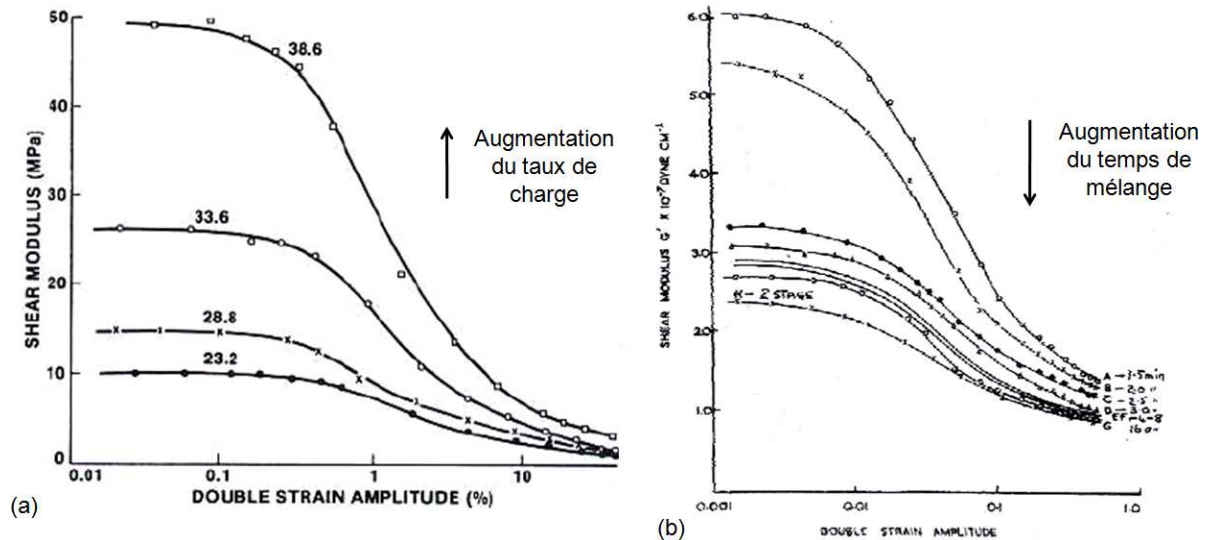


FIG. 3.6 – (a) Effet Payne pour différents taux de charge (Module élastique)
(b) Effet de la dispersion sur l'effet Payne (Module élastique)

Dans notre étude, les variations des suspensions avec la concentration (figure 3.5), sont analogues à celle de l'effet Payne dans le cas des élastomères, la chute de module semble toutefois moins importante. Les suspensions de NTCs se comporteraient donc comme une solution de PAO chargée en nanotubes de carbone. Cette similitude est intéressante puisqu'elle laisse supposer que la nature des agrégats varie avec la concentration et que les suspensions de faibles concentrations ($\leq 0,1\%$) possèdent une meilleure dispersion.

Lors du balayage en déformation, on constate que la chute du module G' aux grandes déformations est importante. Ce phénomène montre que les réseaux de NTCs sont « fragiles » et que la structure gel peut être détruite sous cisaillement. C'est pourquoi nous parlerons dans la suite de cette étude de **réseau faible**.

Le comportement rhéologique des suspensions en fonction de la fréquence a été étudié à faibles contraintes pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire. Le comportement de la PAO pure n'a pas pu être mesuré en raison du manque de sensibilité de l'appareil. Nous avons donc utilisé comme référence le modèle d'un liquide visqueux possédant des propriétés comparables, le PDMS. Son comportement est illustré sur la figure 3.7. A basse fréquence le module visqueux (G'') est supérieur au module élastique (G') [97]. Ces deux modules sont dépendants de la fréquence.

Lorsque 0,1%wt de nanotubes de carbone sont ajoutés à la PAO (figure 3.8), la dépendance des modules G' (●) et G'' (○) vis-à-vis de la fréquence diminue. Pour une concentration de 0,1% et aux faibles valeurs de fréquence le module initial G' ($2 \cdot 10^0$ Pa) est supérieur au module G'' initial (10^{-1} Pa), ceci est caractéristique d'une structure gel. Puis, pour une fréquence de 10 rad/s on observe une transition qui témoigne d'un état de gel moins prononcé après le point de croisement des courbes G' et G'' . La transition sol-gel est observée.

Pour 0,5% et 1% le module élastique est indépendant de la fréquence : on observe un plateau caoutchoutique. Les suspensions concentrées de nanotubes de carbone possèdent

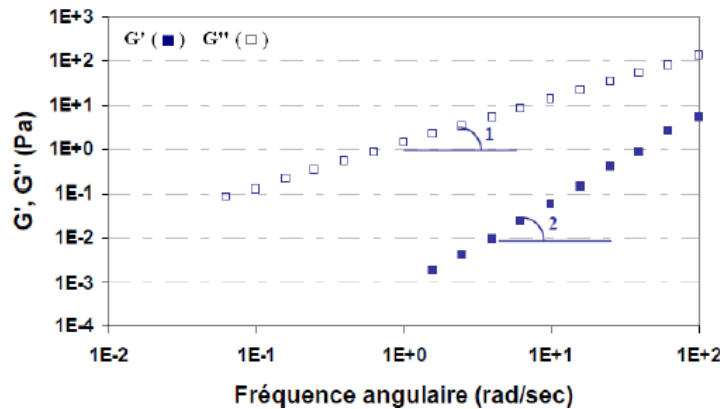


FIG. 3.7 – Exemple d'évolution des modules G' et G'' pour un liquide. Exemple pris sur l'huile PDMS [98]

le caractère d'un gel dans le domaine de fréquence étudié. Ces résultats sont une nouvelle fois comparables à une solution de polymère en régime dilué cette fois-ci. Effectivement, dans le cas de polymère, le plateau caoutchoutique est proportionnel à la densité de noeuds. Il reflète l'état d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires [99]. La nature des enchevêtrements n'étant pas encore bien cernée, il est imaginé différents mécanismes : noeuds, attractions locales, gênes stériques...

Sur la figure 3.8 on constate que plus la concentration est élevée plus le plateau caoutchoutique est élevé, jusqu'à une valeur seuil de 10^3 Pa. On observe peu de différence

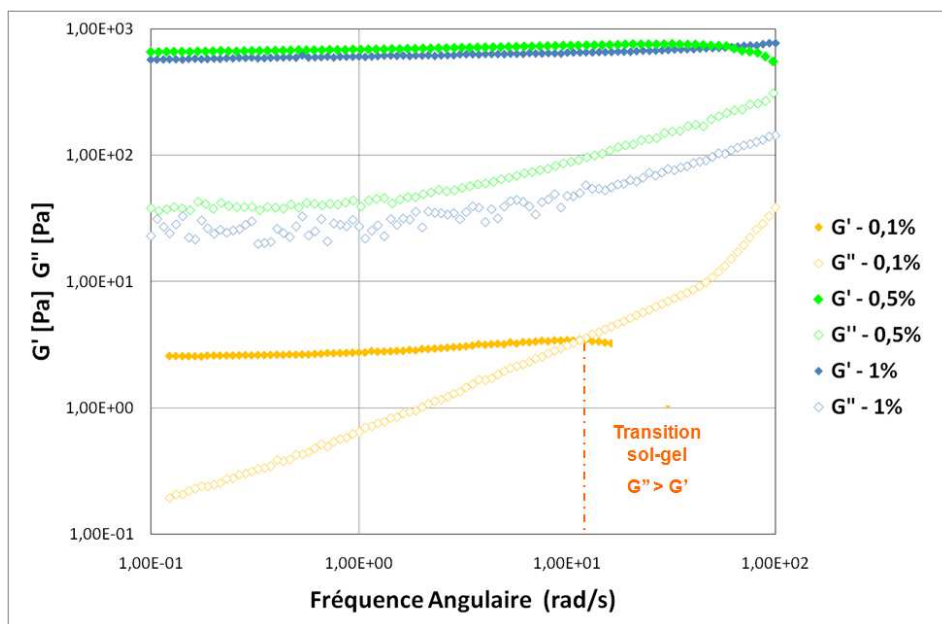


FIG. 3.8 – Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence ($\omega=0,1$ Pa) pour des concentrations massiques croissantes : 0,1%-0,5%-1%

entre l'état d'enchevêtrement des suspensions de 1% et 0,5%. Les valeurs des modules sont comparables. Toutefois, la transition relative au point de croisement ($G'' \geq G'$), semble apparaître plus rapidement pour la suspension de concentration 0,5% (représenté en vert). L'état d'enchevêtrement des suspensions de concentration 1% est donc plus

important.

La sensibilité du rhéomètre étant limitée, la plage de fréquence étudiée est restreinte de 10^{-1} à 10^2 rad/sec. Nous n'avons donc pas étudié plus en détail la transition sol/gel des suspensions concentrées. Une fréquence fixe de 1 rad/s a été retenue pour la suite de l'étude. A cette fréquence on se situe dans le domaine caoutchoutique de chacune des dispersions.

3.3.2 Modélisation du comportement visqueux des suspensions de nanotubes pour des concentrations variables

La figure 3.9 (a) présente la variation de viscosité spécifique ¹ du lubrifiant en fonction de la concentration massique. La viscosité spécifique est définie de la façon suivante :

$$\eta_{spe} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \quad (3.1)$$

avec, η_0 la viscosité de la PAO et η la viscosité de la dispersion de nanotubes de carbone. On observe une augmentation importante de la viscosité avec la concentration. Cette augmentation n'est pas linéaire, la viscosité augmente d'un facteur 9 lors du passage d'une concentration de 0,1% à 1% et d'un facteur 15 de 1% à 2%. Aux faibles concentrations, il y a peu de contact direct entre NTCs. La viscosité dépend majoritairement de l'huile de base seule. Pour les concentrations élevées, des interactions directes entre NTCs se produisent. Les NTCs restent suffisamment longtemps en contact entre eux et à chaque instant il existe un réseau continu de particules en contact. Le régime frictionnel est atteint. Lorsque ce régime prédomine sur le régime visqueux, les propriétés rhéologiques dépendent du réseau de NTCs en contact. Cela explique une telle augmentation de la viscosité avec la concentration. Un moyen d'analyse permettant de mettre en évidence ce point serait de réaliser des observations cryogéniques en MET sur les dispersions de NTCs.

La loi d'Einstein (représentée en noir), modèle classique de prévision de la viscosité en fonction de la fraction volumique, n'est pas vérifiée. Ceci confirme l'occurrence d'interactions entre les nanotubes et surtout que la loi d'Einstein n'est pas applicable dans le cas des dispersions de nanotubes de carbone.

Le modèle qui caractérise les modèles compacts pourrait éventuellement expliquer une telle variation de viscosité. Toutefois, ce modèle est utilisé pour des fractions volumiques importantes et cette étude utilise de faibles concentrations en NTCs $\leq 2\%$. Ce modèle ne peut donc pas être considéré dans ce travail.

Ce non respect des lois classiques de viscosité obtenu avec les dispersions de NTCs nous amène à considérer le modèle des polymères en solution.

Sur la Figure 3.9(b) est représentée en échelle logarithmique la dépendance viscosité - concentration. Nous observons deux domaines dans les variations de viscosité. Dans chaque domaine, la viscosité évolue en loi puissance.

Ce comportement est comparable avec les lois d'échelle qui régissent la conformation des polymères. En particulier, le modèle de De Gennes [100] qui prédit une dépendance de la viscosité en loi puissance avec la concentration avec des exposants qui dépendent du domaine de dilution des solutions. Trois domaines de dilution sont définis : dilué,

¹La viscosité spécifique représente une variation relative de la viscosité

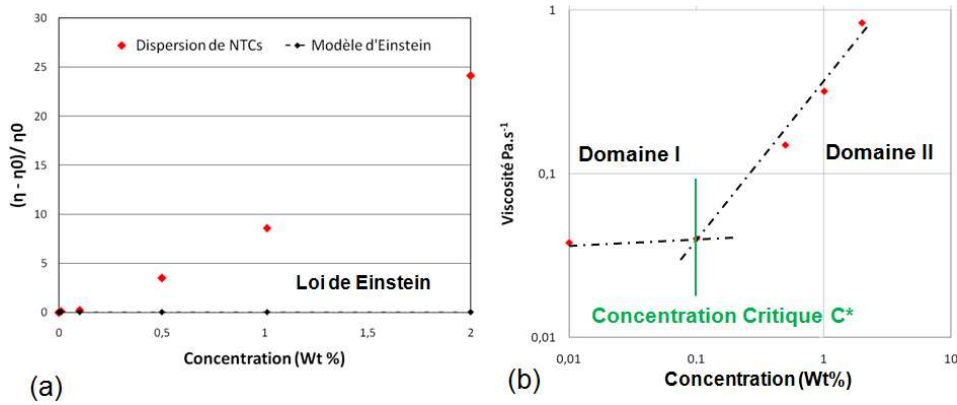


FIG. 3.9 – (a) Evolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration massique en nanotubes. (b) Représentation en échelle logarithmique. Mesures effectuées sous un cisaillement de 1000 s^{-1} à 40°C

semi-dilué non enchevêtré et semi-dilué enchevêtré. Sur la figure 3.10 sont présentées les différentes représentations des chaînes et les évolutions théoriques de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration selon le domaine de dilution des polymères.

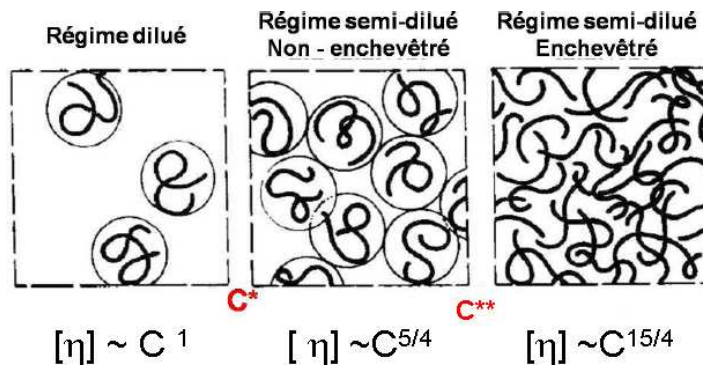


FIG. 3.10 – Représentation des polymères et évolution de la viscosité selon le domaine de concentration

En solution diluée, les chaînes sont éloignées et isolées les unes des autres. Quand la concentration augmente, les chaînes vont se rapprocher et commencer à se recouvrir à une concentration C^* , appelée concentration de premier recouvrement. Cette concentration définit la limite entre le régime dilué et le régime semi-dilué où les chaînes se recouvrent mais pas en quantité suffisante pour commencer à se gêner mutuellement dans leur mouvement [101]. Pour $C > C^*$ on observe une variation de viscosité spécifique de la forme $\eta \approx C^{5/4}$. Kulicke [102] introduit deux régimes supplémentaires appelés non-enchevêtré et enchevêtré situé de part et d'autre d'une concentration critique C^{**} . A partir de C^{**} les polymères vont effectivement s'entremêler, la variation de viscosité intrinsèque en fonction de la concentration suit une loi puissance de la forme $\eta \approx C^{15/4}$.

Le système PAO / nanotubes semble évoluer comme un système macromoléculaire possédant une concentration critique C^* . La concentration critique C^* est définie comme le point de croisement des deux domaines. Expérimentalement elle est de $\approx 0,1\%wt$ (Figure 3.9(b)). Au delà de cette concentration, les nanotubes de carbone sont largement enchevêtrés. Pour $C < C^*$, les agrégats de nanotubes de carbone ne sont pas en contact,

la variation de viscosité est modélisée par l'expression suivante $\eta \approx C^{0,02}$ (Tableau 3.1). A $C = C^*$ les agrégats de nanotubes s'interpénètrent sans s'enchevêtrer, c'est la concentration de premier recouvrement. Finalement pour $C > C^*$, les agrégats de nanotubes s'enchevêtrent. La variation de viscosité avec la concentration peut être modélisée de la façon suivante $\eta_{spe} \approx C^{1,24}$ (Tableau 3.1).

Alors que les tendances sont identiques à celle d'un système polymérique, la valeur de puissance obtenue est plus faible dans le domaine I. Pour le domaine $C > C^*$ les deux puissances sont identiques, 1,24 dans le cas des NTCs contre 1,25 pour les polymères. Le réseau de NTCs suit les lois de puissance des polymères dans ce domaine.

En définitive ce modèle n'est pas parfaitement applicable pour les nanotubes de carbone. Pour vérifier cette hypothèse et modéliser précisément la variation de viscosité en fonction de la concentration il faudrait étudier plusieurs concentrations et se cantonner au régime newtonien pour les faibles valeurs de cisaillement. Ici pour des raisons expérimentales les mesures ont été effectuées à $1000s^{-1}$.

| Domaine de concentration I | C^* (%Wt) | Domaine concentration II |
|----------------------------|-------------|--------------------------|
| $\eta \approx C^{0,02}$ | 0,18 | $\eta \approx C^{1,24}$ |

TAB. 3.1 – Loi de puissance de la viscosité et concentration d'enchevêtrement déterminées pour des suspensions de nanotubes de carbone. Ces valeurs sont à prendre avec précaution au vu du nombre de point étudié.

L'étude en concentration nous a permis de mettre en évidence une nette différence de comportement entre les suspensions $\leq 0,1\%$ et les suspensions $\geq 0,5\%$. Les faibles concentrations ne modifient que très peu le comportement rhéologique de la PAO alors que les fortes concentrations induisent des changements de propriétés considérables (facteur 30) liés à des interactions stériques entre les agrégats. Les modifications obtenues nous incitent à penser que le système NTCs/PAO peut être décrit par analogie avec celui des solutions de polymère.

3.4 Influence du temps de broyage

Pour étudier l'influence de la taille des agrégats sur le comportement rhéologique des dispersions, différents temps de broyage ont été appliqués : 0h, 8h, 16h et 24h. Des analyses microscopiques associées à une étude rhéologique ont été menées.

3.4.1 Observations microscopiques

Les images optiques de la figure 3.11 présentent l'état de dispersion d'une suspension de 0,1% de nanotubes pour différents temps de broyage. Pour une suspension de 0h de broyage on observe de gros agrégats (a) possédant des « zones ne contenant pas de NTCs » au sein d'un agrégat. Ces agrégats sont peu denses, la dispersion est hétérogène. Après 16h de broyage (b), le volume libre au sein de l'agrégat a diminué. On observe en quelque sorte « une deuxième génération » d'agrégats de tailles moins importantes. Finalement après 72h de broyage (c) on réduit nettement la taille des agrégats, il n'y a plus de « zones ne contenant pas de NTCs » au sein même de l'agrégat. La dispersion

est homogène.

Ces images ont été réalisées sur des suspensions de 0,1% en raison de l'opacité des dispersions plus concentrées. L'extrapolation de ces observations à des milieux plus concentrés nous incite à penser que ces phénomènes sont amplifiés lorsque la concentration en NTCs augmente.

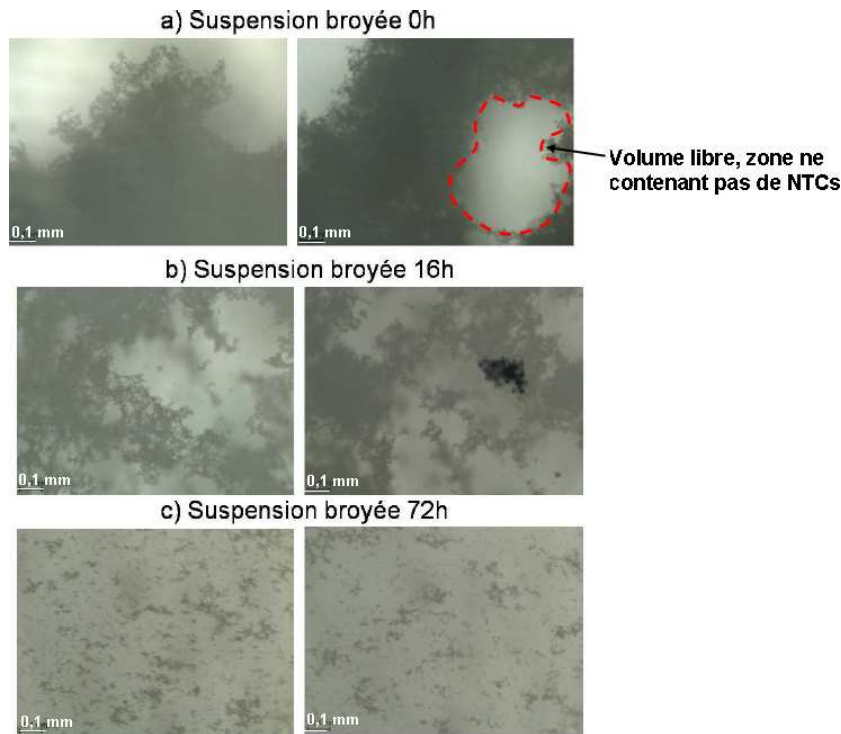


FIG. 3.11 – Observation en microscopie optique de suspension de nanotubes de carbone concentré à 0,1% wt dans la PAO6

Les clichés TEM de la figure 3.12 ont été réalisés après différents temps de broyage sur des poudres de nanotubes de carbone pour différents grossissements.

- Les clichés réalisés sur les nanotubes de carbone non broyés présentent de gros agrégats (zone sombre) peu denses. Il est impossible de distinguer les deux extrémités d'un nanotube. La dispersion est inhomogène.
- Les clichés des nanotubes de carbone broyés 16h et plus (figure 3.12) montrent des agrégats plus compacts et plus petits. Plus le temps de broyage augmente plus on densifie les agrégats de NTCs et plus on tend vers un milieu homogène. De plus, il est possible de déterminer la longueur d'un tube. Sur le cliché TEM de l'échantillon broyé 16h on observe des tubes de 500nm de longueur, témoignant de la coupure des tubes suite au broyage. Une plus importante réduction en taille sur l'échantillon broyé 24h n'est pas observée ce qui laisse penser qu'une « taille limite en rupture » est atteinte.

L'évolution de l'état d'agrégation au cours du temps de broyage est confirmée.

En définitive, le broyage a deux effets : couper les nanotubes et modifier l'état d'agrégation. Au delà de la « taille limite en rupture », le broyage influence uniquement sur l'état d'agrégation. Pour 0h de broyage, les agrégats sont gros, peu denses. Le milieu est hétérogène. Après 72h, les agrégats sont petits et compacts, le milieu devient plus homogène.

Pour caractériser les agrégats de NTCs il est nécessaire d'utiliser un volume apparent. Le volume apparent des agrégats $V_{\phi_{Agrégat}}$ peut être défini de la façon suivante :

$$V_{\phi_{Agrégat}} = V_{\phi_{NTC}} + V_{\phi_{PAO}} \quad (3.2)$$

avec $V_{\phi_{NTC}}$ le volume de NTCs et $V_{\phi_{PAO}}$ le volume libre occupé par de la PAO au sein de l'agrégat. Le broyage a pour effet d'augmenter le taux de compacité de l'agrégat donc, de diminuer $V_{\phi_{PAO}}$. C'est la raison pour laquelle on observe une diminution de la taille des agrégats avec le broyage.

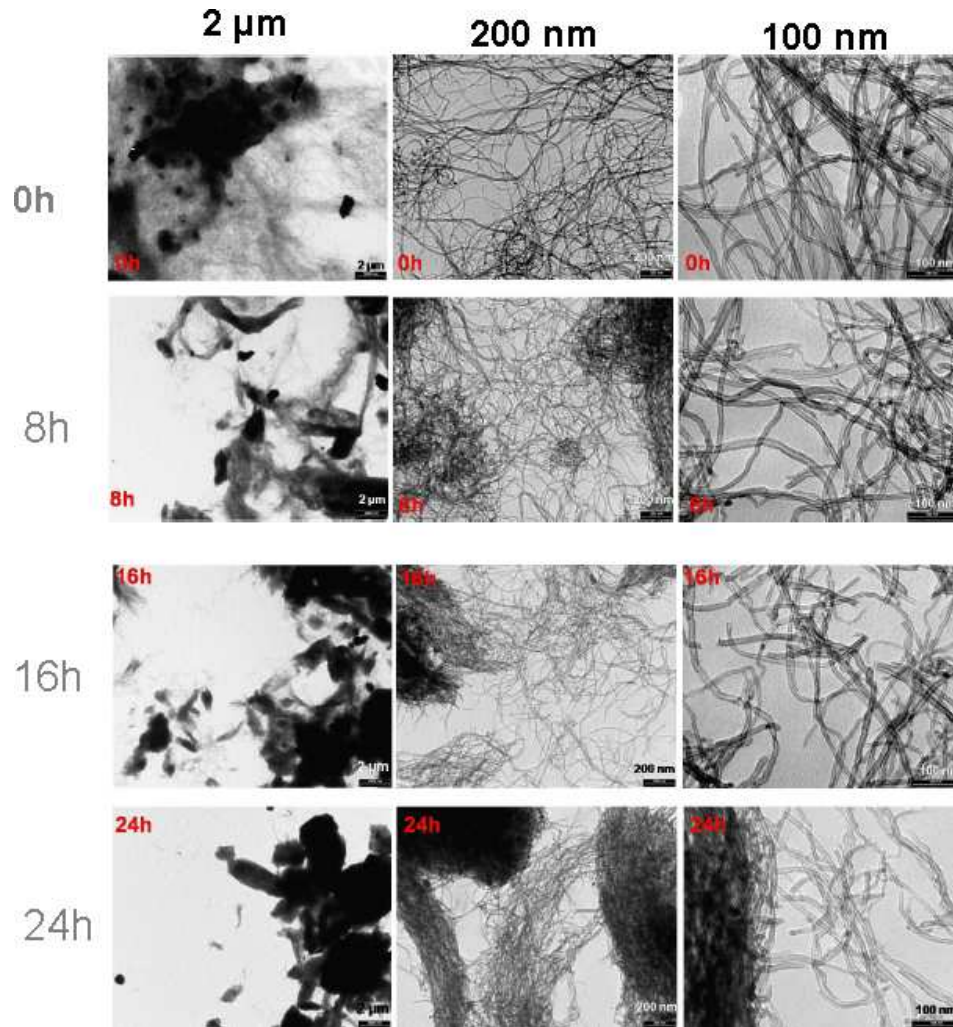


FIG. 3.12 – Evolution de la morphologie des agrégats de nanotubes non dispersés dans l'huile (à sec) en fonction du temps de broyage. **Images Nanocyl**

3.4.2 Comportement rhéologique

Les rhéogrammes présentés à la figure 3.13 ont été réalisés pour différents temps de broyage sur une suspension de 1% de NTCs dans l'huile de base NF. Le comportement pseudoplastique rhéofluidifiant obtenu sur les suspensions sans broyage tend vers un comportement newtonien après un minimum de 16h de broyage. Cette variation est similaire à celle observée lors de l'étude de la concentration (paragraphe 3.2.1) et est

attribuée à la modification à la fois de l'état d'agrégation et de la longueur des tubes avec le broyage. Il apparaît clairement que le temps de broyage influe sur le comportement rhéologique des dispersions de nanotubes.

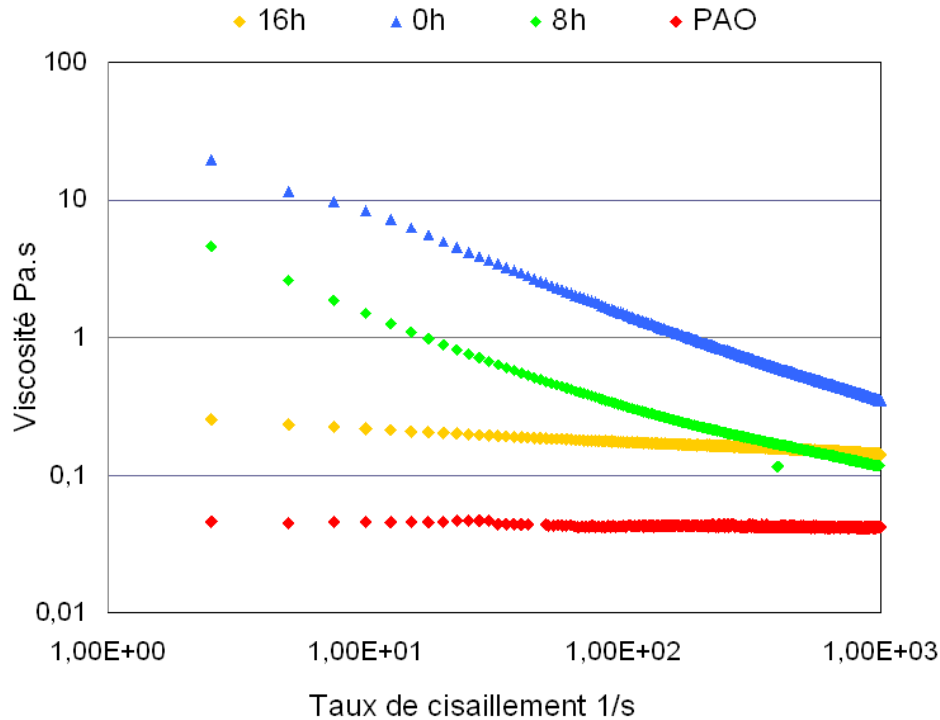


FIG. 3.13 – Rhéogramme des suspensions broyées contenant 1% de NTCs

Ce phénomène est de nouveau comparable aux solutions de polymère. Le comportement rhéologique d'un polymère dépend de sa masse moléculaire et en particulier de la longueur des chaînes. Pour les faibles masses moléculaires, le comportement est newtonien quel que soit le cisaillement appliqué. Pour les plus fortes masses moléculaires la viscosité augmente et le comportement rhéologique est modifié au cours du cisaillement sous l'effet de l'alignement des chaînes et de la réorganisation macromoléculaire. Cette similitude confirme que le broyage influe également sur la longueur du nanotube. Cependant, les observations au microscope n'ont pas permis de quantifier précisément ce résultat.

La figure 3.14 présente la variation de viscosité pour différents temps de broyage. Pour une concentration de 0,1% le broyage n'a pas d'influence sur la viscosité des dispersions alors que pour les concentrations $\geq 0,5\%$ on observe une chute de la viscosité avec le temps de broyage. Cette chute est d'autant plus importante que la concentration en NTCs est forte.

Il en résulte que l'évolution de viscosité en fonction de la concentration (figure 3.14) n'est pas la même suivant le temps de broyage considéré. Quel que soit le temps de broyage, la viscosité augmente avec la concentration. Cependant, cette augmentation diffère suivant le temps de broyage. A titre d'exemple, si on se place à 0h de broyage (\diamond rouge), on observe une augmentation de la viscosité spécifique d'un facteur 24 lors du « passage » d'une concentration de 0,1 à 2%. Pour 16h de broyage (\diamond vert) le gain en viscosité est plus faible, le facteur est réduit à 5 lors du passage d'une concentration

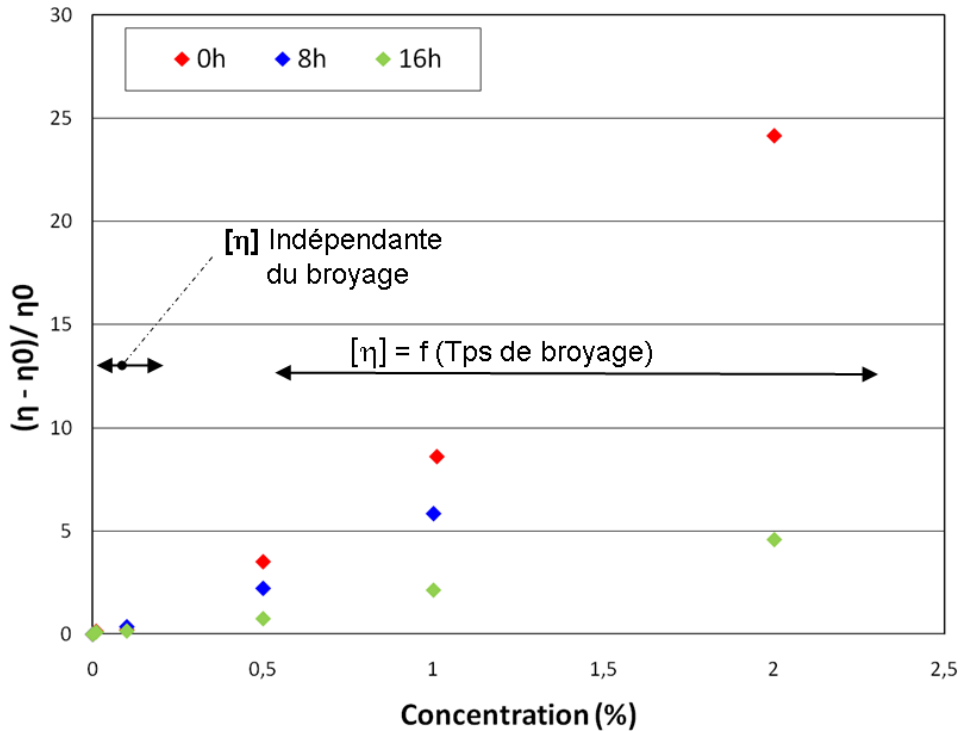


FIG. 3.14 – Evolution de la viscosité spécifique en fonction du temps de broyage pour différente concentration

de 0,1% à 2%. Ce résultat est surprenant puisque le broyage ne modifie pas la fraction volumique en NTCs.

Le modèle polymérique :

Si on représente la variation de viscosité en fonction de la concentration en échelle logarithmique, à la figure 3.15, on observe que la concentration C^* pour 0h de broyage est de $\approx 0,18\%wt$ alors qu'elle est de $\approx 0,3\%wt$ pour 16h de broyage. Ces valeurs étant déterminées à partir de deux points de mesure uniquement, l'étude de concentrations intermédiaires serait utile pour obtenir des valeurs précises. Toutefois, la tendance observée est que plus le temps de broyage est important plus la concentration critique C^* augmente (tableau 3.2). D'après les observations au microscope, le broyage permet de diminuer le volume apparent des agrégats. Il y a donc moins d'interactions/d'enchevêtrements inter-agrégats avec une suspension broyée qu'avec une suspension non-broyée. Pour atteindre la concentration de premier recouvrement sur des dispersions broyées, il faut augmenter le nombre d'agrégats c'est à dire augmenter la concentration. Cette variation est également observée dans le cas des polymères. Les lois d'échelle prévoient une évolution de C^* en fonction de la masse molaire d'un polymère, selon une loi de puissance $C^* \approx M^{4/5}$ [103].

Les valeurs des exposants des lois de puissance obtenues pour les différents temps de broyage sont répertoriées dans le tableau 3.2. La viscosité des dispersions broyées 0h et 8h dans le domaine de concentration $C > C^*$ varie selon une « loi de puissance » de 1,2 et 1,1 respectivement. Ces valeurs sont comparables et laissent une fois encore supposer un état d'agrégation voisin pour ces deux dispersions.

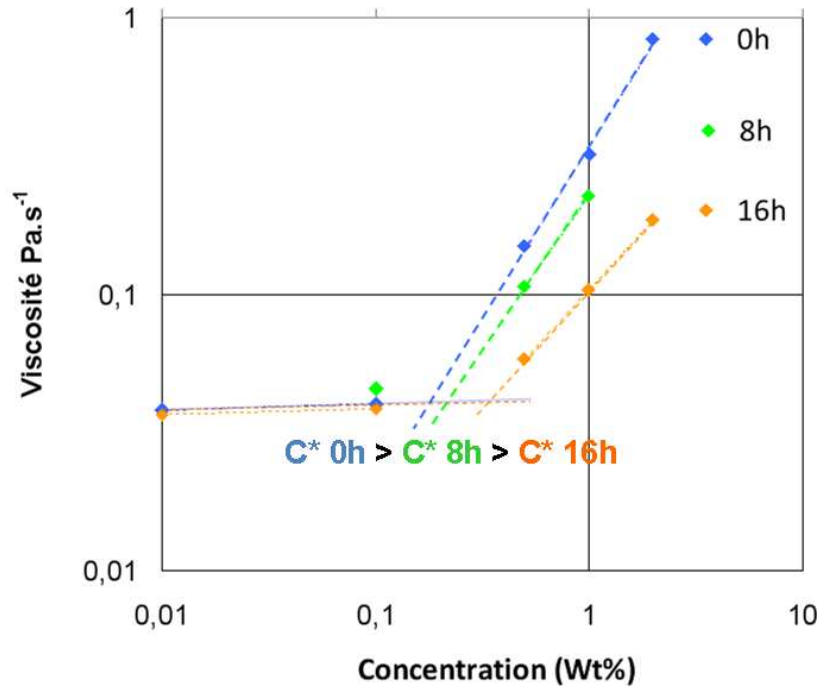


FIG. 3.15 – Evolution de la viscosité en fonction de la concentration (Axe log-log)

| Suspension | Domaine de concentration I | C^* (%Wt) | Domaine concentration II |
|------------|----------------------------|-------------|--------------------------|
| 0h | $\eta \approx C^{0,02}$ | 0,2 | $\eta \approx C^{1,2}$ |
| 8h | $\eta \approx C^{0,02}$ | 0,2 | $\eta \approx C^{1,1}$ |
| 16h | $\eta \approx C^{0,02}$ | 0,3 | $\eta \approx C^{0,8}$ |

TAB. 3.2 – Loi de puissance de la viscosité et concentration d'enchevêtrement déterminées pour des suspensions de nanotubes de carbone pour différents temps de broyage. Ces valeurs sont approximatives puisque déterminées à partir de deux points de mesure

Le modèle de suspension classique :

Aux faibles concentrations, V_{NTCs} est faible. Par conséquent, le volume apparent des agrégats, défini Eq 3.1, est petit. Il n'existe pas ou peu de contacts directs entre les NTCs, les propriétés rhéologiques des dispersions de NTCs dépendent de l'huile de base. Le broyage n'ayant pas d'influence sur les dispersions de faibles concentrations, le comportement rhéologique reste celui de l'huile de base quel que soit le temps de broyage.

Pour les fortes concentrations, V_{NTCs} est élevé et le volume apparent des agrégats est important. Nous avons évoqué la présence d'un réseau continu de particules en contact qui confère à la suspension ses propriétés rhéologiques. Avec le broyage, le taux de compacité augmente, i.e. V_{PAO} diminue donc, $V_{agrégat}$ diminue. Cela implique une agmentation du mouvement des particules, des interactions hydrodynamiques ont alors lieu. Celles-ci augmentent avec le temps de broyage. Dès lors que les interactions hydrodynamiques prédominent sur les interactions frictionnelles le régime visqueux est atteint. Une fois le régime visqueux atteint c'est non plus le réseau de NTCs qui confère à la dispersion ses propriétés rhéologiques mais l'huile de base, d'où une chute de viscosité. Cette interprétation peut éventuellement expliquer la chute de viscosité avec le temps de broyage et

laisse penser qu'avec l'augmentation du temps de broyage on se rapprochera du comportement rhéologique obtenu avec les suspensions classiques, c'est à dire que le modèle pourra probablement être décrit par Batchelor/Einstein.

Le broyage a des conséquences importantes sur la rhéologie des suspensions. Il diminue le volume apparent des agrégats ce qui permet la transition d'un régime frictionnel vers un régime visqueux et la diminution de viscosité des dispersions.

Si l'on considère le modèle des polymères, il repousse la concentration critique d'enchevêtrement vers les plus grandes valeurs. Cette analogie avec les polymères en solution laisse penser que la longueur des nanotubes est modifiée avec le broyage. Un temps de broyage de 8h permet de conserver les mêmes tendances rhéologiques que celles de la dispersion non broyée. Ceci est observé sur les suspensions concentrées uniquement. Un minima de 16h de broyage permet de modifier l'état d'agrégation de ces suspensions.

3.4.3 Influence du broyage sur le comportement viscoélastique

La figure 3.16 (a) et la figure 3.16 (b) représentent l'évolution des modules dynamiques, respectivement G' et G'' en fonction de la déformation, pour différents temps de broyage et à concentration constante 1%. On observe peu de différence entre 0h et 8h de broyage, ce qui confirme que le temps de broyage de 8h modifie faiblement le réseau de nanotubes. Au delà de 8h, on constate une diminution du module G' . Le module G'' présente les mêmes variations que le module G' : i) une variation quasi identique pour les dispersions de 0h et 8h de broyage, ii) une chute du module (de 100 Pa à 10 Pa) pour la dispersion broyée 16h, donc une dissipation d'énergie moins importante.

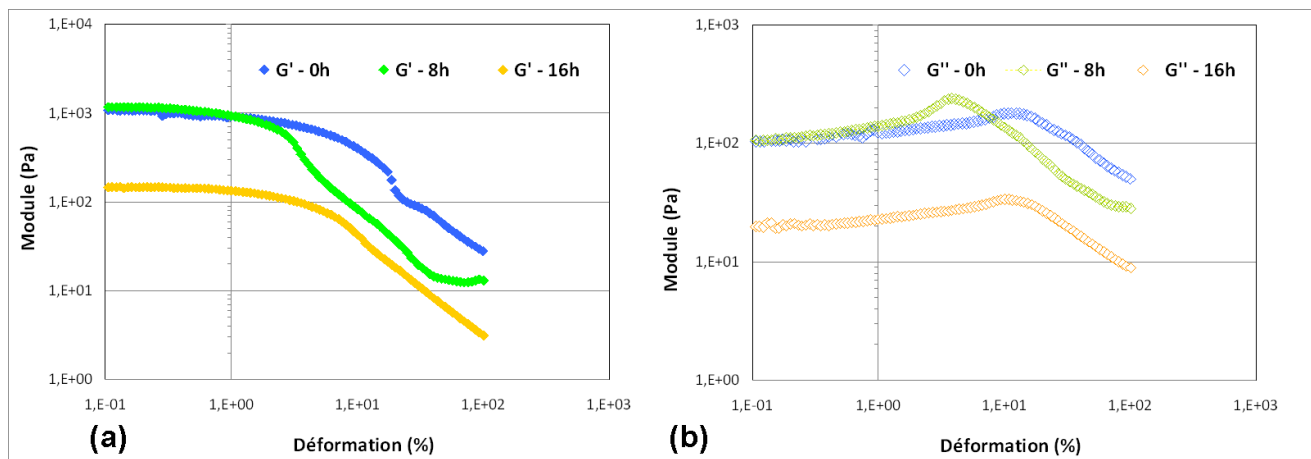


FIG. 3.16 – Evolution des modules dynamiques G' (a) et G'' (b) en fonction du temps de broyage lors d'un balayage en déformation

Ce comportement peut être expliqué par une modification de l'état d'agglomération des nanotubes de carbone avec le broyage. Si on accroît le temps de broyage, « le nombre de points de contact » entre les agrégats diminue et le module élastique aussi. L'évolution du comportement rhéologique est directement liée à l'état de dispersion, qui elle même dépend du temps de broyage.

Le broyage des suspensions de 0,5% et 0,1% a le même effet sur les modules dynamiques que pour la suspension de 1%. L'historique de la figure 3.17 présente l'évolution des

modules dynamiques en fonction du temps de broyage pour les différentes suspensions dans le domaine linéaire. Il paraît clair que l'augmentation du temps de broyage implique une chute de module pour toutes les concentrations, ce phénomène étant plus marqué pour les dispersions concentrées. Les dispersions de 0,1% broyées 16h ne présentent plus de plateau caoutchoutique, la phase liquide prédomine suite au broyage. Le taux d'agrégation étant moins élevé pour les suspensions concentrées, il faut appliquer un temps de broyage moins long pour modifier le comportement des agrégats et atteindre le régime hydrodynamique.

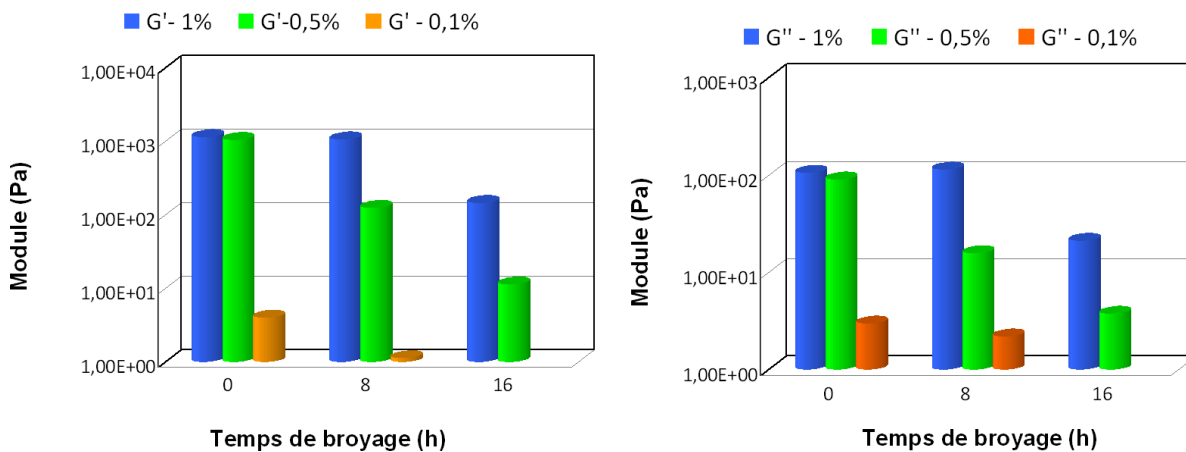


FIG. 3.17 – Evolution des modules dynamiques initiaux des dispersions des nanotubes de carbone

Les résultats obtenus en régime dynamique confirment les hypothèses réalisées à la suite de l'étude en régime statique. Finalement, il est possible de diviser en deux parties les dispersions de NTCs (figure 3.18) : les dispersions enchevêtrées (suspensions concentrées $\geq 0,5\%$ et/ou possédant des temps de broyage faibles $\leq 8h$) et les dispersions « diluées » (suspensions de concentrations $\leq 0,1\%$ et/ou possédant des temps de broyage élevé).

Dans la suite, nous nous concentrerons uniquement sur les dispersions de 1% et 0,1% avec des temps de broyage 0h et 16h, pour considérer les différents milieux.

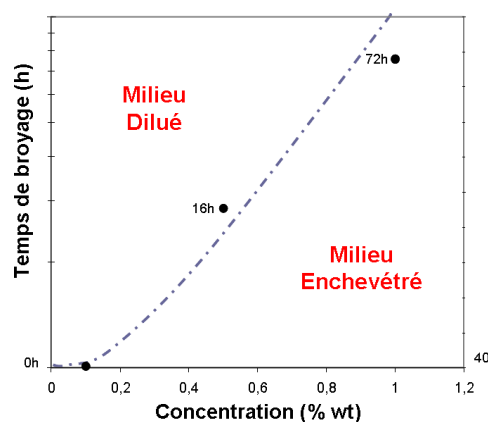


FIG. 3.18 – Identification des deux types de dispersion en fonction des paramètres : concentration et temps de broyage

3.5 Influence de la température : Mise en évidence du comportement « épaississant » des suspensions de nanotubes

Les variations du comportement viscoélastique des dispersions avec la température sont intéressantes à étudier, d'une part en raison de la dépendance de la viscosité initiale de la PAO avec la température et d'autre part afin d'étudier la mobilité des nanotubes de carbone sous agitation thermique et/ou la nature des interactions entre les agrégats. Des mesures de modules ont été effectuées à une température de 100°C en régime dynamique et comparés à celle effectuées à 40°C. Un temps d'attente de 30 min entre la mise en place de l'échantillon et le début des mesures a été adopté pour garantir l'homogénéisation thermique de l'échantillon.

Les évolutions des modules dynamiques acquis pour deux températures d'étude 40°C et 100°C d'une dispersion de 1% non broyée sont représentées sur la figure 3.19. Les modules initiaux sont respectivement égaux à 1100 Pa et 900 Pa pour 40°C et 100°C. La légère baisse de la valeur du module élastique G' (a) observée à 100°C n'est pas significative, les modules dynamiques sont considérés comme étant analogues. Ceci signifie que la température n'a pas d'influence sur l'état d'agrégation. Elle ne modifie pas l'état d'enchevêtrement de la dispersion dans cette gamme de température. Sur la figure 3.19(b), les variations de G'' aux deux températures d'étude sont représentées : on obtient une valeur de module initial de 100 Pa à 40°C contre 50 Pa à 100°C. Cette chute du module visqueux est attribuée à la variation de viscosité sous l'effet de la température de l'huile de base seule, la PAO. En effet, la viscosité dynamique mesurée en régime statique sous $1000s^{-1}$ de l'huile de base seule chute de $\approx 33mPa/s$ à $\approx 9mPa/s$ lors d'une augmentation de 40°C à 100°C.

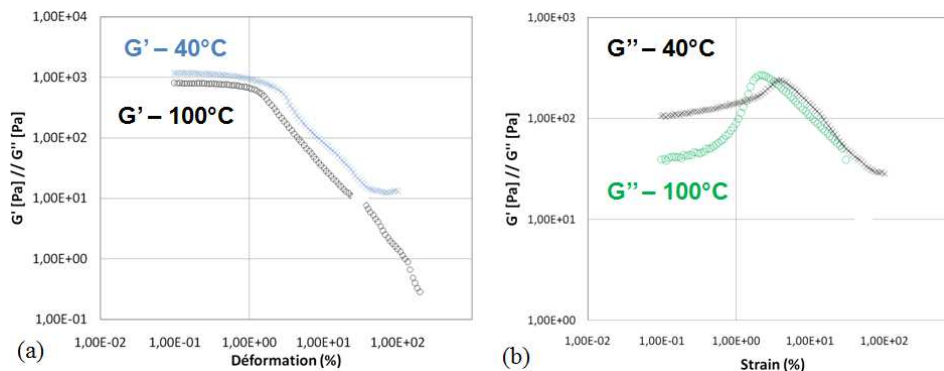


FIG. 3.19 – Evolution des modules dynamiques G' (a) et G'' (b) pour deux températures d'études. La dispersion étudiée contient 1% de NTCs non broyés dans l'huile de base.

Nous avons mesuré aux faibles valeurs de déformation les modules initiaux à 40°C et 100°C pour une dispersion de 1% aux différents temps de broyage. Les variations de module obtenues avec l'augmentation de température sont représentées sur la figure 3.20. Pour 0h et 8h de broyage, le comportement élastique (a) est le même aux deux températures, $\Delta G'$ reste $< 20\%$. Ce domaine de température n'a pas d'influence sur le réseau de nanotubes. Toutefois, on observe une chute non négligeable ($\Delta G''$ reste $> 55\%$) du module visqueux G'' avec la température. Cette chute du module visqueux avec la température est indépendante du temps de broyage, $\Delta G''$ est considéré comme constant. On peut donc supposer que ce domaine de température ne modifie pas outre

mesure la morphologie du réseau de NTCs. Les interactions entre nanotubes semblent indépendantes de la température. La chute du module visqueux est attribuée essentiellement à la chute de viscosité de la PAO avec la température puisqu'elle est indépendante du temps de broyage. Il s'agit d'un réseau **physique** de type interaction de coeur dur, **athermique**.

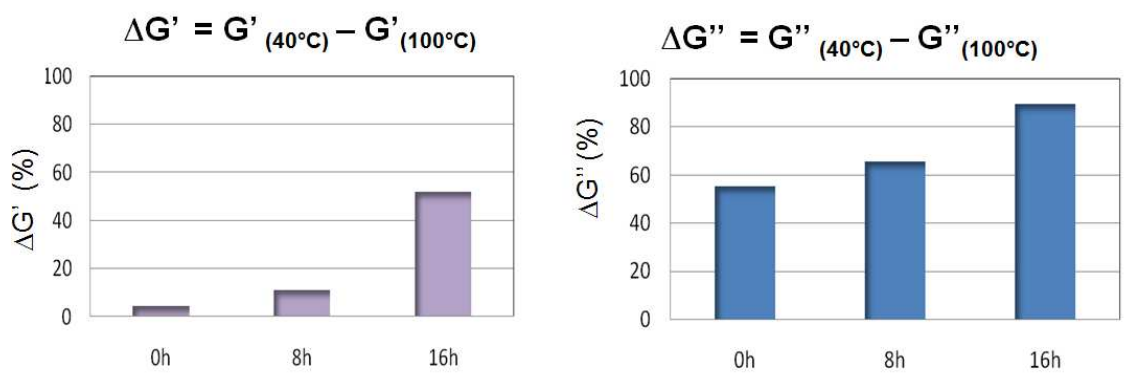


FIG. 3.20 – Variation des modules dynamiques initiaux aux deux températures d'étude 40°C et 100°C en fonction du temps de broyage

Le comportement des dispersions de nanotubes de carbone diffère de celui des polymères sur ce point. En effet, il n'a pas été observé d'effet de la température sur le réseau de nanotubes dans la gamme étudiée, 40°C à 100°C.

3.5.1 Influence de la température sur la viscosité de dispersions à différentes concentrations en NTCs

La température ayant un effet sur le comportement visqueux nous allons nous intéresser plus en détail à cet aspect. En effet, les huiles moteurs sont caractérisées principalement par leur indice de viscosité (VI). Le VI est calculé à partir de la viscosité cinématique or, dans notre cas il s'agit de mesures de viscosité dynamique. La conversion est simple puisque la viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique sur la masse volumique mais, la complexité de nos dispersions a rendu difficile la mesure de masse volumique et n'a pas permis cette conversion. On discute ici de variation de viscosité en fonction de la température (relative au coefficient directeur de la courbe) plutôt que de VI. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de viscosité en fonction de la température. La rampe réalisée est de 2°C/min de 30°C à 130°C pour un cisaillement de 1000 s⁻¹.

Les résultats sont illustrés en échelle logarithmique sur la figure 3.21 pour différentes concentrations à 0h de broyage. La PAO6 et l'huile moteur G08/158A sont utilisées comme références.

Deux catégories de suspensions peuvent être différenciées : les suspensions de concentration $\geq 0,5\%$ et celles $\leq 0,1\%$.

Dans le cas des dispersions $\leq 0,1\%$ les courbes présentent des variations comparables à celle de la PAO6. Pour ces plus faibles concentrations, le volume de nanotubes est moins important et on se trouve dans un régime « dilué ». La variation de viscosité de

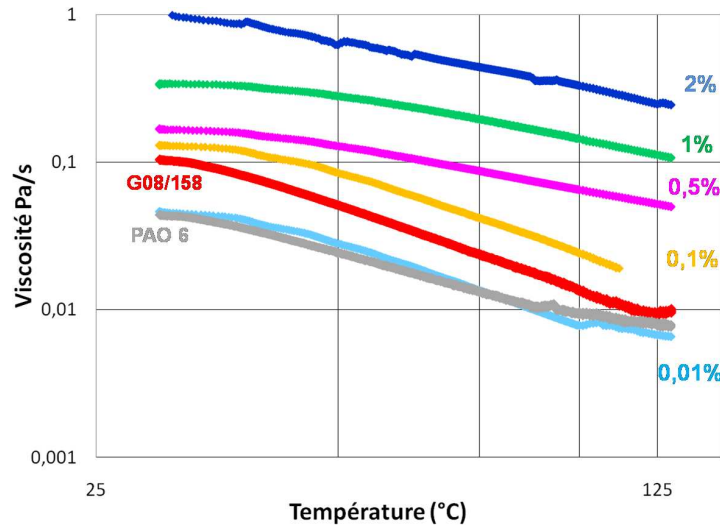


FIG. 3.21 – Variation de la viscosité en fonction de la température pour des suspensions non broyées.

l'huile prédomine sur l'inertie en température des nanotubes de carbone et on observe une chute de viscosité. Lorsque la concentration en NTC est de 0,01% les nanotubes de carbone n'impactent plus la variation de viscosité de l'huile de base, les deux courbes se superposent.

Dans le cas des dispersions concentrées, la pente de la courbe obtenue avec la dispersion de 2% est plus faible que celle obtenue avec l'huile de base seule. La chute de viscosité avec la température est moins importante que celle observée pour l'huile de base. C'est donc que la viscosité est contrôlée en partie par le réseau de NTCs. $V_{\phi_{NTC}}$ augmente logiquement avec la concentration en NTCs, donc le volume apparent des agrégats, égal à la somme de $V_{\phi_{NTC}}$ et $V_{\phi_{PAO}}$ augmente également. Les agrégats athermiques deviennent peu mobiles. La variation de viscosité en fonction de la température est donc moins importante que pour l'huile de base seule car les nanotubes réduisent cet effet. On parlera par la suite de pouvoir épaississant des nanotubes de carbone, en référence aux polymères épaississants utilisés dans les lubrifiants.

3.5.2 Influence de la température sur la viscosité de dispersions broyées

La figure 3.22 présente la variation de viscosité en fonction de la température sur des dispersions de 1% pour différents temps de broyage. Les dispersions broyées en delà de 16h possèdent le même comportement que la PAO seule. Les coefficients directeurs de ces deux courbes sont comparables. Les dispersions peu broyées, temps inférieur à 16h, possèdent un coefficient directeur supérieur à celui de la courbe de l'huile de base seule. Le caractère « épaississant » est retrouvé. On peut ici aussi différencier les dispersions en deux catégories : l'une concerne un temps de broyage inférieur à 16h et la seconde concerne les temps de broyage supérieurs à 16h.

Dans le paragraphe précédent, nous avons attribué l'évolution des propriétés dites « épaississantes » des suspensions de NTCs à la variation du volume apparent avec la concentration. Ici, le volume de nanotubes n'est pas modifié avec le broyage, $V_{\phi_{NTC}}$ est constant. C'est donc le volume $V_{\phi_{PAO}}$ qu'il faut considérer pour expliquer la variation

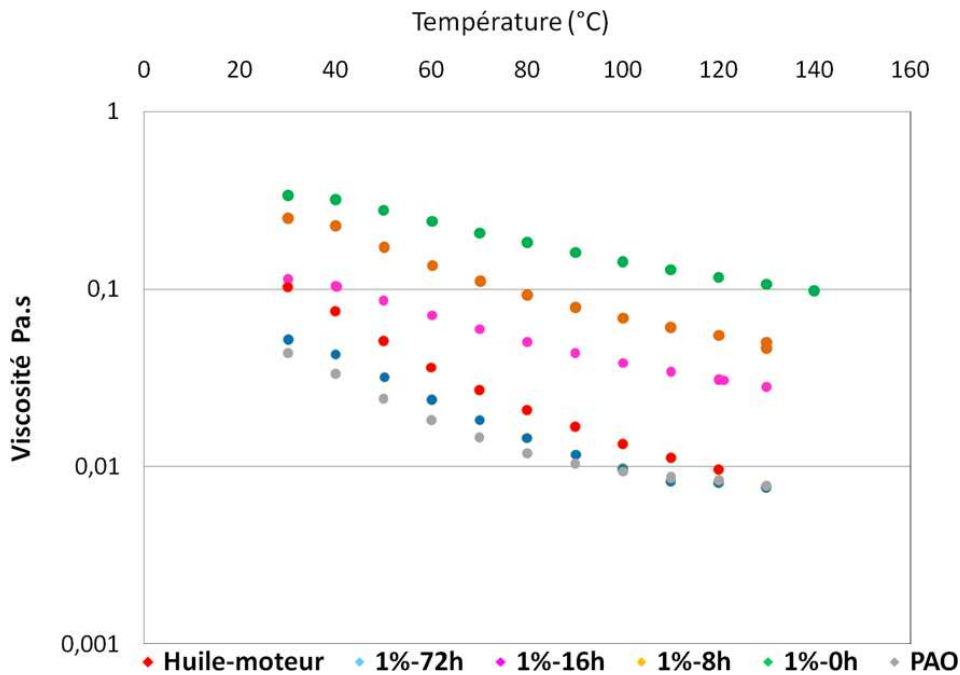


FIG. 3.22 – Variation de la viscosité en fonction de la température d'une dispersion de 1% pour différents temps de broyage

du volume apparent et la chute du pouvoir épaississant. Avec le broyage, $V_{\phi_{PAO}}$ tel que défini dans l'Eq. 3.2 diminue donc, le volume apparent des agrégats diminue également. Les interactions entre agrégats sont moins nombreuses quand le volume apparent diminue. On observe une transition du régime frictionnel vers le régime hydrodynamique impliquant la chute du pouvoir épaississant. Après 16h de broyage, la variation de viscosité avec la température est contrôlée par l'huile de base.

En définitive, l'étude de la variation de viscosité en fonction de la température nous a permis de :

- Confirmer que les propriétés rhéologiques des dispersions concentrées sont contrôlées par le réseau de NTCs et les propriétés rhéologiques des dispersions de concentration $\leq 0,1\%$ sont contrôlées par l'huile de base
- Mettre en évidence le caractère athermique du réseau de NTCs
- Déterminer des conditions pour lesquelles les NTCs peuvent être utilisés en tant qu'additifs VI. En effet, le caractère épaississant des NTCs est obtenu uniquement lorsque le volume apparent des agrégats est suffisamment important pour pouvoir entraîner la dominance du régime frictionnel sur le régime hydrodynamique.

3.6 Influence des additifs de lubrification

Nous venons de mettre en évidence le caractère épaississant des nanotubes de carbone. Ce rôle est assuré par les polymères dans le cas des lubrifiants formulés. Quelles sont les interactions polymères / nanotubes ? Existe-t-il une synergie ou au contraire ces deux éléments agissent-ils de manière concurrentielle ? Nous allons dans ce paragraphe tenter de répondre à cette question.

3.6.1 Le polymère seul dans le lubrifiant formulé

Le polymère épaississant utilisé est un copolymère commercial éthylène - propylène statistique, appelé 7077W. Il possède une teneur en éthylène de l'ordre de 50%. Ces polymères épaississent faiblement à froid et à chaud. Ils sont livrés dilués à 12% dans une huile de base III. La carte d'identité de ce polymère indiquée par le fabricant figure dans le tableau 3.3.

| | |
|---|----------|
| Masse moléculaire en nombre (g/mol) | 13860 |
| Masse moléculaire en poids (g/mol) | 58520 |
| Indice de Polydispersité ² | 4,2 |
| Viscosité intrinsèque ³ | 0,76 L/g |
| G' à 20°C (12% dans la base de groupe III) | 50 Pa |
| G'' à 20°C (12% dans la base de groupe III) | 90 Pa |

TAB. 3.3 – Caractéristique du polymère épaississant 7077W étudié

Dans l'huile moteur G08/158A utilisée, 6,1%wt de la solution LZ7077 sont introduits. La concentration réelle du polymère dans l'huile moteur est de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration critique C^* d'un polymère est calculée à partir de sa viscosité intrinsèque. Pour ce polymère nous obtenons $1,31 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration du polymère est inférieure à la concentration critique $C < C^*$ dans l'huile à température ambiante.

Le caractère épaississant du polymère est obtenu via une augmentation du volume apparent des pelotes (cf chapitre 1). Nous avons cherché à évaluer cette augmentation, $\Delta\Phi$, pour le polymère LZ7077. Pour ce faire, les macromolécules sont conceptualisées par des pelotes. Ces pelotes sont assimilées à des boules de volume apparent V_{pelote}

$$V_{pelote} = \frac{4}{3}\pi(R_g)^3 \quad (3.3)$$

Nous avons utilisé la relation donnant le rayon de giration du polymère en fonction du paramètre de Flory précisé dans le chapitre 1, en fixant $\chi \approx 0,5$ dans le cas du Mauvais Solvant (MS) et, χ à 0,6 dans celui du Bon Solvant (BS). En considérant la distance séparant les molécules de CH_2 à $1,52 \text{ \AA}$ on approxime la longueur de chaîne du monomère OCP à $0,5 \text{ nm}$.

On obtient :

$$\Delta\Phi = \frac{4}{3}\pi a N^{\chi_{BS}} - \frac{4}{3}\pi a N^{\chi_{MS}} \quad (3.4)$$

La variation du volume apparent des pelotes de polymère contribuant au caractère épaississant du lubrifiant lors de la variation de température est de l'ordre de $64,1.10^3 \text{ nm}^3$. Au sein de l'huile moteur, cette variation de volume apparent permet d'augmenter la viscosité dynamique de la PAO6 de 100% à 40°C et de 150% à 100°C.

Labour [104] lors d'un stage réalisé pour le CReS a étudié le comportement rhéologique du polymère appelé LZ7077. Les conditions expérimentales ainsi que les valeurs de module sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (tableau 3.4).

¹Est égal au rapport Mw/Mn. Si proche de 1, les chaînes ont mêmes longueurs. L'indice de polydispersité renseigne sur les propriétés du polymère (résistance mécanique, pouvoir mouillant, compatibilité...)

³ $\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \phi}$ - viscosité intrinsèquement liée à la forme des macromolécules ou particules

| Conditions Expérimentales | Température (°C) | Viscosité $Pa.s^{-1}$ | Conditions Expérimentales | Modules (Pa) |
|---------------------------------|------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------|
| Dispositif de Couette | 40 | 15 | Dispositif de Couette | $G'=10 ; G''=130$ |
| Zone newtonienne | 100 | 1 | Domaine linéaire | $G'(x) ; G''=11$ |
| Cisaillement $\gamma = 1s^{-1}$ | 150 | 0,25 | $\gamma = 5\%$ | $G'(x) ; G''=3$ |

TAB. 3.4 – Paramètres rhéologiques du LZ7077 étudié. (x) Inférieur à la sensibilité du rhéomètre.

Le comportement de la solution de polymère en régime dilué, dans le domaine de température étudié est majoritairement visqueux car le module visqueux G'' reste supérieur au module élastique G' à toutes les températures.

3.6.2 Le polymère au sein de la suspension de nanotubes de carbone

•Mode d'introduction du polymère

Le polymère est ajouté aux suspensions de nanotubes de carbone sous agitation avec un barreau magnétique à une température de 60°C pendant 2 heures. A l'issue de ces deux heures les suspensions sont conservées à température ambiante sans agitation. Les mesures ont été effectuées 14h après leur stockage. Pour évaluer l'influence du polymère, sa concentration a été variée comme le montre le tableau 3.5. La concentration de 1% en NTCs a été choisie en raison de la bonne sensibilité du rhéomètre pour ces dispersions de différents temps de broyage. **Il est important de noter que sous agitation mécanique le réseau physique faible de nanotubes de carbone est détruit.** Ainsi, lors de l'introduction du polymère, les nanotubes sont dans l'état le moins enchevêtré. Etant donné la réversibilité des suspensions étudiées, le réseau se reforme quand l'agitation cesse.

| Désignation | n° | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------|--|-----|------|------|------|------|
| Suspension non-broyée | Dispersion de 1% NTCs - broyés 0h (%wt) | 100 | 98,5 | 96,9 | 95,4 | 93,9 |
| | LZ7077W (%wt) | 0 | 1,5 | 3,1 | 4,6 | 6,1 |
| Suspension broyée | Dispersion de 1% NTCs - broyés 16h (%wt) | 100 | 98,5 | 96,9 | 95,4 | 93,9 |
| | LZ7077W (%wt) | 0 | 1,5 | 3,1 | 4,6 | 6,1 |

TAB. 3.5 – Composition des dispersions étudiées

Pour étudier l'influence du polymère sur la rhéologie des nanotubes de carbone, nous avons tout d'abord réalisé des mesures de viscosité en température sur les différentes suspensions. Ensuite, des mesures en mode dynamique ont été réalisées pour étudier la synergie polymère / NTCs.

•Comportement rhéologique des dispersions non broyées avec l'ajout du polymère

Les mesures de viscosité ont été réalisées avec les mêmes paramètres d'essai que celle du paragraphe 3.2. La figure 3.23 présente les résultats acquis sur la suspension 1% non broyée.

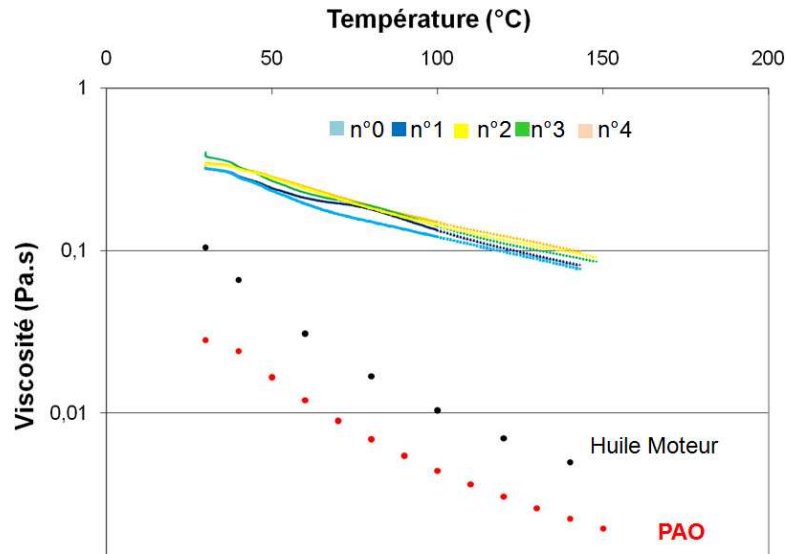


FIG. 3.23 – Etude du comportement VI d’une suspension de 1% de nanotubes de carbone non broyée (0h). Mesure de viscosité dynamique sous un cisaillement de 1000 s^{-1} .

◇ Viscosité pour des températures de 40°C et 100°C

La variation de viscosité de la PAO apparaît en rouge, celle d’une huile moteur additivée en noir. On constate que les dispersions n°1 à 4 possèdent la même viscosité à 40°C et à 100°C . De plus, la viscosité de la suspension « n°0 » (ne contenant pas de polymère) ne diffère pas de celles des suspensions n°1-2-3 et 4 aux deux températures. L’ajout du polymère n’a donc pas d’influence sur la viscosité des dispersions de 1% de NTCs. Ce phénomène est également observé à 100°C température pour laquelle la conformation du polymère est pourtant modifiée.

Ceci confirme que le réseau de NTCs confère à la dispersion ses propriétés rhéologiques.

◇ Variation de la viscosité avec la température

La courbe présentant la variation de viscosité avec la température de la suspension « n°0 » (ne contenant pas de polymère) est confondue avec celles des suspensions n°1 à 4 qui contiennent une concentration croissante en polymère LZ7077. Il n’y a donc pas d’effet apparent du polymère sur le réseau de NTCs dans le domaine de concentration étudié.

La courbe de l’huile additivée (en noir sur la figure 3.23) possède un coefficient directeur plus important que celui de la courbe obtenue avec la suspension « 0 », ce qui traduit un caractère épaississant plus important avec le NTCs qu’avec le polymère. Le pouvoir épaississant de 1%wt de nanotubes sur la PAO est plus élevé que celui de 0,8%wt de polymère LZ7077 sur la PAO. Ce phénomène est attribué au volume apparent élevé des agrégats de nanotubes non-broyés.

•Comportement rhéologique des dispersions broyées 16h avec l'ajout du polymère

◇ Viscosité pour des températures de 40°C et 100°C

Pour les suspensions broyées 16h, les résultats sont illustrés sur la figure 3.24. On observe une augmentation de viscosité cohérente avec l'augmentation de la concentration en polymère soit : $\eta_4 \geq \eta_3 \geq \eta_2 \geq \eta_1$ à 40 et 100 °C. L'ajout du polymère visqueux augmente la viscosité de la suspension de nanotubes de carbone **broyées**. Logiquement, plus la concentration en polymère LZ7077 est élevée plus la viscosité augmente.

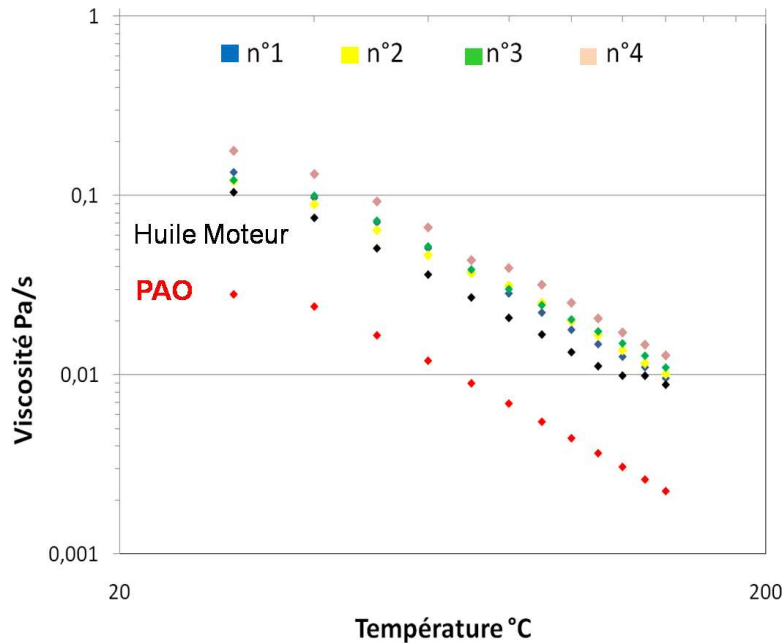


FIG. 3.24 – Etude du comportement VI d'une suspension de 1% de nanotubes de carbone broyée 16h. Mesure de viscosité dynamique sous un cisaillement de $1000 s^{-1}$.

◇ Variation de la viscosité avec la température

Les variations de la viscosité en fonction de la température des courbes 1 à 4 contenant une concentration croissante en polymère LZ7077 sont les mêmes que celle de l'huile moteur. Avec un réseau plus faible (i.e. broyé) on observe une influence significative du polymère LZ7077 sur la viscosité des dispersions de NTCs. Avec un réseau de NTCs broyé donc faible, les propriétés rhéologiques des dispersions sont dans ces conditions contrôlées par le polymère LZ7077.

•Conclusion : Caractère épaississant des suspensions

En définitive, nous observons peu d'influence du polymère sur la viscosité de la dispersion non-broyée. En revanche sur la dispersion broyée cette influence est plus marquée. Dans le premier cas, on peut penser que la présence de gros agrégats de nanotubes (épaississant la dispersion) annihile son influence ou empêche le gonflement des pelotes de polymères. Dans le second cas, le volume apparent des agrégats étant plus faible en raison du broyage, l'influence des pelotes de polymères sur la viscosité est donc « vi-

sible » et/ou peut se produire. Le comportement du polymère est différent selon que l'on considère des suspensions broyées ou non broyées.

•Synergie polymère / nanotubes de carbone

Ces mesures en régime dynamique ont été réalisées suivant le même protocole expérimental que précédemment c'est à dire en réalisant des balayages en déformation à température constante (40°C puis 100°C) et à fréquence constante de 1 Hz pour chacune des dispersions du tableau 3.5. **Les valeurs de cisaillement sont très faibles pour ces mesures, les valeurs de module visqueux ne sont donc pas comparables aux valeurs de viscosité mesurées ci-dessus (effectuées pour un cisaillement de 1000 s^{-1}).** Les modules dynamiques initiaux obtenus pour la première série de suspension (1% en nanotubes - 0h) sont représentés sur l'histogramme ci-dessous (figure 3.25).

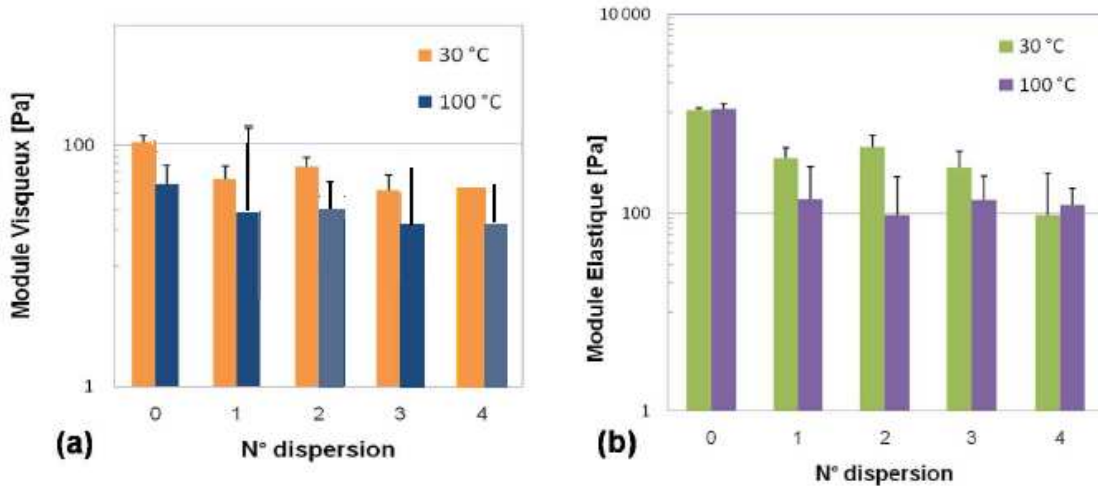


FIG. 3.25 – Evolution des modules dynamiques d'une dispersion de 1% - 0h en fonction de la concentration en polymère. Les barres d'erreurs représentent la répétabilité des essais

Pour une température de 40°C, une légère baisse du module visqueux G''_0 (a) est observée avec l'augmentation de la concentration en polymère. Un module de 100 Pa est obtenu avec la dispersion n°0 contre 40 Pa pour la dispersion n°4. En ce qui concerne le module élastique (b) la perte du caractère élastique est beaucoup plus prononcée de 1000 Pa pour la dispersion n°0 à 100 Pa pour la dispersion n°4. Cette chute est progressive de la suspension n°1 à n°4.

A 100°C (en bleu et violet sur l'histogramme), le module visqueux chute de 40 Pa à 20 Pa lors de l'ajout de 1,5 g de polymère (suspension n°1) puis oscille autour de cette valeur. Les variations du module G'_0 sont similaires à celles du module G''_0 . On observe une chute de 1000 Pa à ≈ 100 Pa après ajout de polymère (Dispersion n°1) puis une stabilisation vers 100 Pa. A 100°C, le caractère élastique des suspensions de nanotubes de carbone contenant du polymère (n°1 à 4) est plus faible qu'à 40°C, c'est à dire $G'_{100^\circ\text{C}}$ est inférieur à $G'_{40^\circ\text{C}}$. On en déduit que la température accélère la chute des modules dynamiques. Sous l'effet de la température, les pelotes de polymère gonflent. Nous pouvons penser que ce gonflement modifie l'état d'agrégation. En effet, lors de l'étude de

l'influence du temps de broyage sur des dispersions ne contenant pas de polymère (figure 3.16), nous avons attribué les variations de modules à une modification de l'état d'agrégation provoquée par le broyage, plus précisément à la diminution du volume apparent. Obtenant les mêmes tendances dans ce cas, il semble envisageable que le polymère modifie la morphologie des agrégats de nanotubes et donc l'état d'agrégation des suspensions.

Conclusion

L'étude en régime statique nous permet d'affirmer que :

- Les dispersions de nanotubes de carbone concentrées possèdent un pouvoir épaississant bien plus élevé que celui du polymère LZ7077 à la concentration étudiée **dans certaines conditions** uniquement.
- Le polymère LZ7077 conserve son rôle épaississant uniquement dans le cas des dispersions broyées, ou plus généralement dans le cas des suspensions de nanotubes de carbone possédant un volume apparent d'agrégat « faible » (cf paragraphe 3.2).

Dans les autres cas, les agrégats de NTCs écrantent l'effet du polymère.

On peut se demander si l'ajout du LZ7077 est véritablement nécessaire dans le cas des suspensions possédant un volume apparent d'agrégat « élevé » car leur viscosité est déjà plus importante que l'huile additivée de référence. De plus, la chute de viscosité avec la température observée avec les suspensions de nanotubes de carbone est faible. Ceci permet, pour l'application visée de supprimer l'ajout de polymère dans les suspensions de NTCs possédant un état d'agrégation élevé. Cette propriété des NTCs devrait intéresser les formulateurs de lubrifiant.

En revanche, dans le cas des dispersions de concentrations plus faibles, la gamme de viscosité atteinte est insuffisante, elle est comparable à celle de la PAO sans additif. L'utilisation de polymères est donc indispensable.

L'étude en régime dynamique met en évidence une influence du polymère sur la macrostructure des agrégats de nanotubes de carbone : il tend à diminuer le module élastique donc à détruire le réseau de NTCs. L'action du polymère est catalysée par la température. Selon l'application visée pour les NTCs on peut considérer une anti-synergie ou une synergie entre le polymère et les NTCs. En perturbant le réseau de NTCs le pouvoir épaississant des NTCs peut être réduit. Il existe une concentration critique en polymère pouvant possiblement détruire le réseau de NTCs. Si l'on souhaite utiliser le **caractère VI des NTCs**, l'ajout de polymère aurait un **effet antagoniste** à la propriété souhaitée.

Par contre, si les NTCs sont utilisés dans un autre but, l'action du polymère est plutôt positive. En effet, en détruisant le réseau de NTCs le polymère devrait faciliter l'action des dispersants et des autres additifs. Cela pourrait permettre l'obtention d'une suspension plus homogène. Une **synergie polymère/NTCs** peut donc être considérée dans le cas de dispersions de faibles concentrations en NTCs ou broyées uniquement.

Ces résultats nous amènent à nous poser quelques questions : Le polymère OCP peut-il influencer l'état d'agrégation des nanotubes ? Quel type d'interaction polymère/NTCs peut être envisagé compte tenu de l'inertie chimique des nanotubes ?

3.6.3 Influence du package de performance

Les interactions entre additifs de lubrification peuvent modifier notablement les propriétés de l'huile moteur. Pour évaluer l'influence de la présence des additifs sur le comportement rhéologique des dispersions, nous avons considéré des dispersions totalement formulées, contenant un package de performance (Chapitre II). Au sein du package, seuls le dispersant PIBSI et le polymère LZ7077 ont une influence majeure sur les propriétés rhéologiques des dispersions. Le dispersant a pour rôle de maintenir les particules en suspension au sein de l'huile alors que l'action du polymère est d'assurer le VI.

•Etude sur l'état d'agrégation des nanotubes

La figure 3.26 présente l'évolution des modules dynamiques en fonction de la déformation appliquée pour une suspension de 1% de nanotubes non-broyés, non-formulés (NF) et formulés (F) pour différents temps de broyage. Les modules dynamiques obtenus sur la dispersion formulée sont plus faibles et l'effet Payne est moins important. Cette variation de module a déjà été observée lors de l'étude des interactions polymère / NTCs. Nous avons attribué cette chute de module à une modification de l'état d'agrégation avec l'insertion du polymère. Nous attribuons de nouveau cette chute de module à la présence du polymère. Cependant afin d'évaluer l'action potentielle du dispersant une étude comparative a été réalisée. Le tableau 3.6 répertorie les valeurs des modules initiaux obtenus sur les dispersions contenant le polymère seul (cf paragraphe 3.5.1) avec celles obtenues sur la dispersion totalement additivée. Les modules élastiques sont légèrement plus faibles avec le package de performance qu'avec le polymère seul alors que l'on observe une légère augmentation du module visqueux et ce, aux deux températures.

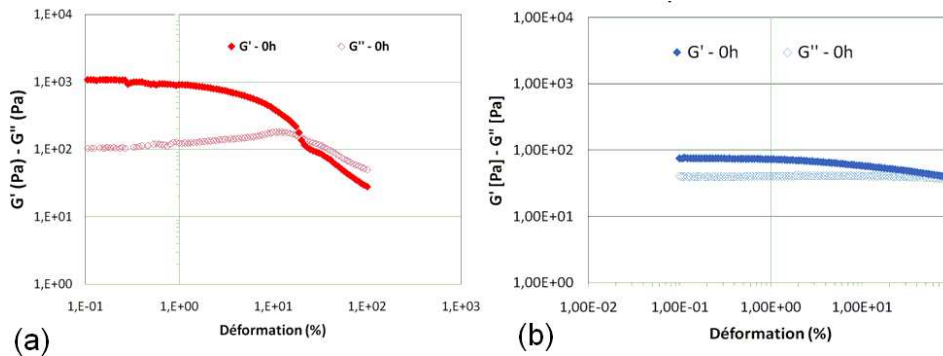


FIG. 3.26 – Influence du package de performance sur l'évolution du module dynamique à 40°. (a) Suspension non-formulée NF (b) Suspension Formulée F (Dispersion non-broyées)

Au regard des résultats, la présence du dispersant affaiblit encore plus le réseau de nanotubes. Le dispersant du package semble jouer son rôle en contribuant à la désagrégation des nanotubes de carbone. Il serait intéressant d'étudier le comportement rhéologique du complexe NTCs/dispersant seul, pour définir plus précisément son action.

| Température | Modules | 1% - Non-Broyée + Polymère ($0,77g.L^{-1}$) | 1% - Non-Broyée F (Additifs du package+Polymère) |
|-------------|--------------|--|---|
| 40°C | G'_0 (Pa) | 95 | 75 |
| | G''_0 (Pa) | 40 | 55 |
| 100°C | G'_0 (Pa) | 110 | 47 |
| | G''_0 (pa) | 20 | 40 |

TAB. 3.6 – Modules initiaux d'une dispersion contenant uniquement $6,1 g.L^{-1}$ de LZ7077 et d'une dispersion formulée.

Influence sur la concentration critique

La figure 3.27 présente l'influence du package de performance sur la viscosité de différentes concentrations de nanotubes. Les résultats sont équivalents à ceux obtenus lors de l'étude du polymère seul : pour les faibles concentrations (inférieures à 0,1%), on observe une augmentation de la viscosité avec l'ajout des additifs alors que, pour de plus fortes concentrations (supérieures à 0,5%) il n'y plus d'influence notable des additifs (a). Sur la suspension broyée 16h (b), l'influence des additifs sur la viscosité est visible pour un domaine de concentration plus élevée. L'augmentation de viscosité avec l'ajout des additifs traduit que sous ces conditions c'est la viscosité de l'huile de base qui est dominante et l'effet du réseau de NTC est négligeable.

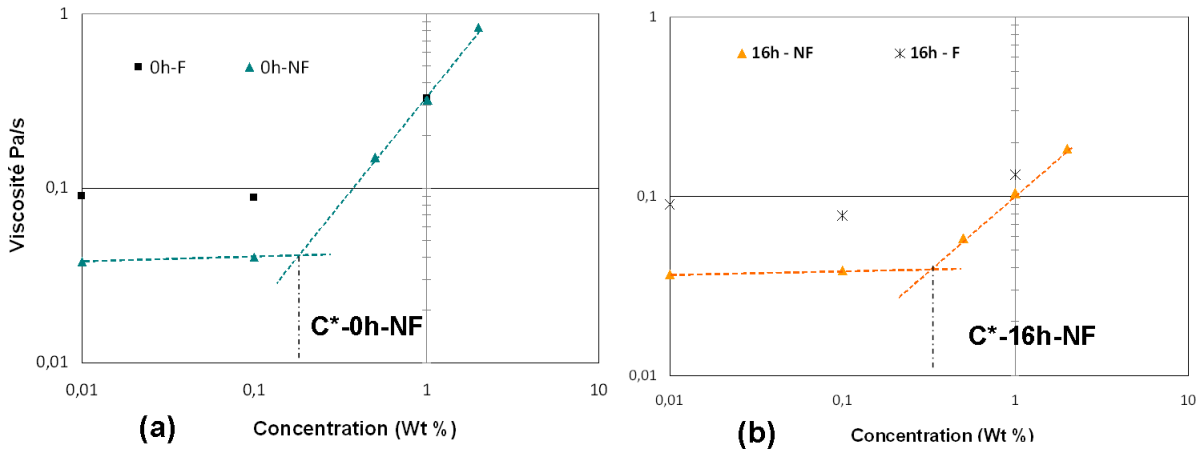


FIG. 3.27 – Viscosité dynamique des suspensions NF et F pour deux temps de broyage 0h (a) et 16h (b)

Les variations ainsi présentées, permettent de déterminer la concentration critique C^* . Nous avons comparé l'influence des additifs sur la concentration C^* des suspensions F et NF de nanotubes de carbone. Des tendances sont observées : la concentration critique de la dispersion de 0h ne semble pas fortement modifiée avec l'ajout des additifs, alors que pour la dispersion broyée 16h on remarque une modification de la concentration C^* du type $C^*_{16h-F} \geq C^*_{16h-NF}$. Le polymère et le dispersant en désagglomèrent les nanotubes modifient la fraction volumique apparente des agrégats au sein de l'huile ce qui impacte C^* . Cette hypothèse confirme les résultats obtenus en régime dynamique : les additifs affaiblissent le réseau de nanotubes ce qui se traduit par une chute du module élastique et entraîne une diminution des interactions entre agrégats. Ceci implique que

pour que les agrégats interagissent de nouveau il est nécessaire d'augmenter la concentration donc, que C_{*16h} augmente également.

Des mesures expérimentales supplémentaires pourraient permettre de réellement conclure sur ce point.

3.7 Discussions

3.7.1 L'état d'agrégation des NTCs

L'ensemble des résultats permet de formuler quelques hypothèses sur le comportement des nanotubes au sein de l'huile de base seule. De manière générale on peut voir les nanotubes de carbone comme un ensemble d'agrégats. L'idée de considérer une échelle nanométrique en parlant de nanotubes de carbone est erronée : en effet, les observations aux microscopes prouvent que l'on se trouve dans une échelle macroscopique. Au sein de la dispersion (NTCs + PAO6), les agrégats de nanotubes interagissent entre eux par des interactions stériques. L'interaction entre agrégats dépend directement de leurs volumes apparents. Plus il est faible, plus les agrégats occupent une place importante et plus les effets d'enchevêtrement sont forts. Il est possible d'influencer l'encombrement stérique des agrégats de nanotubes de deux façons :

- en réduisant leur concentration dans l'huile : on réduit les interactions inter-agrégats en réduisant le volume de NTCs
- en les broyant : le broyage permet de condenser les agrégats et couper les nanotubes donc, diminuer le volume apparent. Notons qu'en raison des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, la densification doit prédominer sur la coupure des tubes lors de l'étape de broyage.

Les nanotubes de carbone se comportent de façon analogue à des macromolécules de polymères. Ils forment un réseau ou les effets stériques sont dominants. Leur comportement est athermique.

3.7.2 Mécanisme d'épaississement des solutions de nanotubes de carbone

Les agglomérats de nanotubes de carbone possèdent une propriété comparable à celle du polymère VI dans les huiles moteurs. Il s'agit du pouvoir dit « épaississant » consistant à limiter la chute de viscosité avec la température. Cet effet est observé dans le cas des dispersions concentrées non-broyées. Cette propriété épaississante est à relier au volume apparent des agrégats. Nous avons montré que la concentration et le broyage influent sur le volume apparent des agrégats. C'est pourquoi on observe que l'effet épaississant diminue avec la concentration et le broyage. Lorsque le volume apparent d'agrégat est élevé, le comportement rhéologique est celui du réseau de NTCs. Les interactions au sein de ce réseau sont de natures stériques, interaction de coeur dure, la viscosité de la suspension chute moins avec la température que celle de l'huile de base seule. Lorsque le volume apparent des agrégats est plus faible, le comportement rhéologique est celui de la PAO et, la variation de viscosité avec la température de la PAO prédomine sur l'effet athermique des agrégats. Les figures 3.28 et 3.29 schématisent les agglomérats et l'influence des paramètres respectifs temps de broyage et concentration. Pour chaque état d'agrégation l'évolution de la viscosité en fonction de la température est discutée.

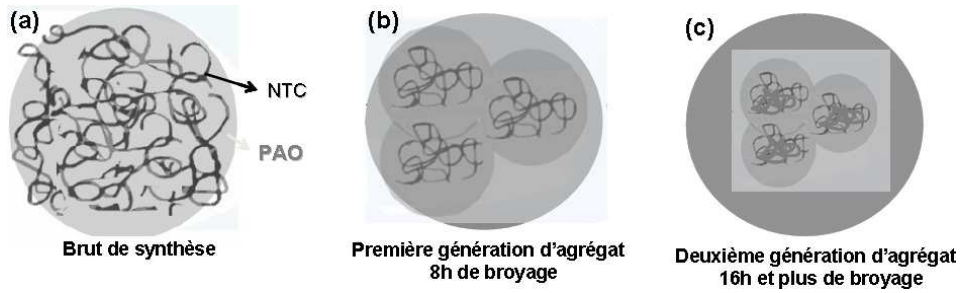


FIG. 3.28 – Schéma représentant l'influence du temps de broyage

- (a) Agrégat brut de synthèse : Faible taux de compacité - Fort encombrement stérique
 $V_{agrégat} = V_{NTC} + V_{PAO\text{dansagrégat}} ; V_{agrégat} \text{ max}$
 \Rightarrow Pas d'influence de la température - Pouvoir épaississant - Les propriétés rhéologiques sont dictées par le réseau de NTCs

$$\eta_{suspension} \gg \eta_{PAO}$$

- (b) Broyage de 8h : Taux de compacité augmente - Encombrement stérique diminue
 $V_{agrégat}(8h) \angle V_{agrégat}(0h)$ car $V_{PAO\text{dansagrégat}}$ diminue
 \Rightarrow Mobilité des agrégats, Influence de la température

$$\eta_{suspension} \succ \eta_{PAO}$$

- (c) Broyage de 16h : Fort taux de compacité - Faible encombrement stérique

$$V_{agrégat} \approx V_{NTC} \text{ car } V_{PAO\text{dansagrégat}} \approx 0$$

$$\eta_{suspension} = \eta_{PAO}$$

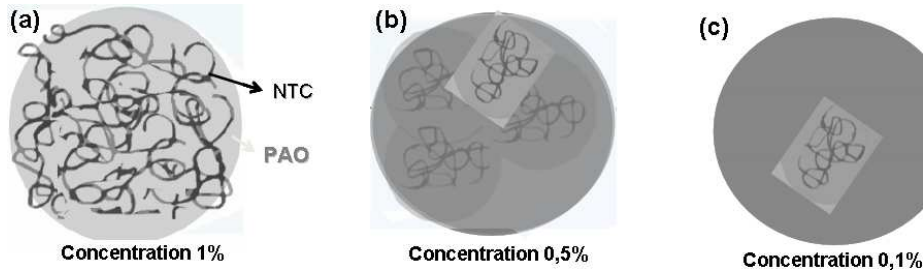


FIG. 3.29 – Schéma représentant l'influence de la concentration

- (a) 1% non-broyé : Faible taux de compacité - Fort encombrement stérique

$$V_{agrégat} = V_{NTC} + V_{PAO\text{dansagrégat}} ; V_{agrégat} \text{ max}$$

\Rightarrow Pas d'influence de la température - Pouvoir épaississant

$$\eta_{suspension} \gg \eta_{PAO}$$

- (b) Concentration de 0,5% : Taux de compacité inchangé - Encombrement stérique diminue car V_{NTC} diminue

$$V_{agrégat}(0,5\%) \angle V_{agrégat}(1\%) \text{ car } V_{NTC} \text{ diminue et implicitement } V_{PAO\text{dansagrégat}}$$

\Rightarrow Faible influence de la viscosité avec la température

$$\eta_{suspension} \succ \eta_{PAO}$$

- (c) Concentration de 0,1% : Taux de compacité inchangé - Faible encombrement stérique

$$V_{agrégat}(0,1\%) \angle V_{agrégat}(0,5\%) \text{ car } V_{NTC} \text{ diminue}$$

\Rightarrow Propriétés rhéologiques sont dictées par l'huile de base

\Rightarrow Variation de la viscosité avec la température

$$\eta_{suspension} \approx \eta_{PAO}$$

3.7.3 Polymères modificateurs de la rhéologie des dispersions

Nous avons vu dans le paragraphe 2.5 que l'ajout du polymère VI modifiait le comportement rhéologique des dispersions de nanotubes. Nous avons conclu que ces modi-

fications rhéologiques étaient dues à une modification de l'état d'agrégation. Il semble que le polymère interagisse avec le NTC. Deux hypothèses peuvent être élaborées. Elles reposent dans les deux cas sur une adsorption de polymère à la surface du NTC.

Dans sa thèse, E. Georges [105] a réalisé des mesures de concentrations en surnageant sur des dispersions de poudres de noir de carbone dans des solutions de polymère diluées. En mesurant la concentration initiale du polymère et celle du surnageant après centrifugation, il en déduit la quantité de polymère adsorbée à la surface du carbone. Ses résultats confirment que de l'OCP peut s'adsorber à la surface du carbone. Il a également évalué les forces de répulsion générées par l'adsorption des additifs sur les surfaces de carbone (couche de carbone formée par pulvérisation cathodique) en utilisant la SFA, Surface Force Apparature. Il montre qu'une couche adsorbée d'OCP est présente [88]. Toutefois, il existe une couche de déplétion (déterminée en étudiant la distribution des macromolécules dans une solution semi-diluée au voisinage d'une surface solide de carbone [106]) caractéristique d'une zone déficitaire en macromolécules au voisinage de la surface et d'épaisseur d'environ 9nm (Cayer-Barrioz communication privée). Ce résultat signifie que le polymère n'a pas tendance à « venir » spontanément à la surface du carbone mais, son adsorption est envisageable sous effort mécanique, tel que l'agitation. L'influence de la température n'est malheureusement pas étudiée dans ces travaux, alors que nous avons montré que la température catalysait la réaction. Il serait nécessaire de vérifier la véracité de ces hypothèses en réalisant des mesures de surnageant et de forces d'adsorption sur les dispersions de nanotubes de carbone étudiées avec le polymère OCP utilisé pour quantifier le phénomène, en faisant varier la température.

Les deux hypothèses pouvant expliquer l'action du polymère OCP sur les agrégats de nanotubes de carbone sont les suivantes : La première consiste à penser que le polymère crée des ponts supplémentaires dans le réseau de nanotubes, ce qui aurait pour effet de diminuer le volume apparent des agrégats. Cette hypothèse est envisageable dans la mesure où l'insertion du polymère se fait sous agitation mécanique, c'est à dire que le réseau est rompu lors de l'ajout du polymère et il peut agir au sein même de l'agrégat. Lors de l'augmentation de la température, les pelotes de polymère sont gonflées et le « bridging » est facilité. Le « bridging » en modifiant le taux de compacité entraîne la chute du module.

La deuxième considère que le polymère s'adsorbe le long de la surface des nanotubes pendant l'agitation magnétique. Lors du stockage à température, le réseau de nanotubes, dont le comportement est réversible, se reforme. La couche de polymère adsorbée à la surface des tubes empêche le retour à l'état d'agrégation initial, une deuxième « génération » d'agrégats se forme. Sous l'effet de la température on peut imaginer une désorption partielle de l'OCP avec la formation de « boucle », ces boucles engendrent un encombrement stérique supplémentaire et donc, un retour à l'état d'agrégation initial encore plus difficile. La chute de module serait attribuée à une modification de l'état d'agrégation due à la formation de cette deuxième génération d'agrégat.

Une façon de vérifier l'une ou l'autre des hypothèses serait d'évaluer la taille des agrégats, ou de suivre la cinétique d'agrégation des suspensions dans le cas des dispersions contenant ou non du polymère. Malheureusement, l'opacité des suspensions est un facteur limitant la réalisation de telles mesures.

3.8 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons constaté que les réponses mécaniques viscoélastiques des différentes suspensions diffèrent essentiellement en terme de module dans le plateau caoutchoutique. On observe que le module diminue quand le temps de broyage augmente et quand la concentration en nanotubes diminue. L'interprétation a été fondée sur l'existence d'un **réseau** d'agglomérats de nanotubes interagissant entre eux via un facteur physique : l'encombrement stérique. La quantité d'agglomérat en interaction dépend du volume apparent de ces derniers et permet d'expliquer les différences de modules initiaux. Lorsque le volume apparent de l'agrégat est le plus faible, les agrégats interagissent peu entre eux ce qui contribue à la chute du module.

Nous avons observé plusieurs similitudes entre les propriétés rhéologiques de suspensions de nanotubes de carbone et celles de solutions de polymères. En effet, l'existence d'un réseau continu de NTCs régissant les propriétés rhéologiques des dispersions concentrées de NTCs ($\geq 0,5\%$) est mis en évidence. Ce réseau est comparable à des macromolécules de polymère évoluant au sein de l'huile. Des études complémentaires doivent être menées (observation cryogénique, mesure de viscosité dans le domaine newtonien, influence de la longueur des tubes sur le module dynamique) pour d'une part valider les similitudes avec ce modèle d'autre part modéliser plus précisément ce phénomène.

L'étude de l'évolution de viscosité des suspensions en fonction de la température a mis en évidence le caractère épaississant des nanotubes de carbone et un « indice de viscosité » élevé. Cette propriété est observée uniquement dans le cas des suspensions contenant des agrégats de fort volume apparent et possédant des interactions élevées. C'est le cas des suspensions avec des temps de broyage faibles et/ou de fortes concentrations. Cette propriété épaississante des nanotubes de carbone est un véritable atout. Ce résultat est particulièrement intéressant dans la mesure où il devient ainsi possible d'envisager la diminution de la quantité de polymère épaississant, voire sa suppression avec l'ajout des NTCs.

Nous avons mis en évidence des interactions entre les autres additifs de l'huile moteur et les nanotubes de carbone, phénomène fondamental pour la formulation du lubrifiant. Le dispersant conserverait son rôle puisqu'il modifie l'état de dispersion des nanotubes. Ce résultat est bénéfique pour la stabilité du nanolubrifiant mais pourrait être néfaste pour les propriétés épaississantes des NTCs à partir d'une concentration critique de polymère.

Cette étude nous a permis d'une part de différencier l'état d'agrégation de chacune des dispersions. Cette information est indispensable pour pouvoir évaluer l'alimentation du contact tribologique en NTCs et identifier un mécanisme de lubrification des nanotubes. D'autre part, nous avons mis en exergue le caractère épaississant des NTCs, ce qui est un véritable atout pour leur utilisation en tant qu'additif de lubrification.

Chapitre 4

Comportement tribologiques des nanotubes de carbone en régime limite de lubrification.

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 4.1 Propriétés tribologiques des nanotubes de carbone | 88 |
| 4.1.1 Expériences de référence | 88 |
| 4.1.2 Tribologie des dispersions de nanotubes de carbone NF et F | 91 |
| 4.1.3 Identification des paramètres optimaux | 97 |
| 4.2 Discussion sur les paramètres optimaux | 98 |
| 4.2.1 Influence de la pureté des nanotubes | 98 |
| 4.2.2 Influence du temps de broyage | 101 |
| 4.2.3 Influence de la concentration | 105 |
| 4.2.4 Influence de la formulation | 106 |
| 4.3 Interaction des nanotubes avec la surface | 106 |
| 4.3.1 Topographie des films de transfert et Analyse de surface | 106 |
| 4.3.2 Nature de l'interface entre le film et le substrat - Analyse de profondeur | 109 |
| 4.3.3 Analyse des particules d'usures | 117 |
| 4.3.4 Synthèse des observations et analyses effectuées | 118 |
| 4.4 Discussions | 119 |
| 4.5 Conclusions | 121 |

Introduction

Les nanotubes de carbone se caractérisent par un ensemble de paramètres tels que leur longueur, leur diamètre, leur nombre de parois, la présence ou non d'un catalyseur ainsi que la nature de ce dernier. De l'ensemble de ces paramètres vont dépendre les propriétés tribologiques de ces matériaux. Cette grande diversité des NTCs ainsi que notre souhait d'obtenir un nanolubrifiant aussi performant que ceux utilisés aujourd'hui rendent impossible l'étude des propriétés tribologiques d'un seul type de tube. Nous avons fait le choix d'étudier en détail l'influence d'un certain nombre de ses paramètres (taux de pureté, longueur des tubes, diamètre) sur les propriétés lubrifiantes des nanotubes. Nous nous sommes également focalisés sur l'influence de la concentration en nanotubes dans la base lubrifiante et avons tenté de voir si la présence du package d'additifs habituellement présent dans un lubrifiant totalement formulé pouvait perturber

les propriétés lubrifiantes des nanotubes. Pour ce faire nous avons mis en place un plan d'expérience.

La validation des propriétés tribologiques des NTCs s'est faite dans un premier temps en régime de lubrification limite, régime dans lequel les additifs à actions tribologiques interviennent préférentiellement. Une connaissance précise des comportements de l'huile de base et d'une huile additivée, les références, est indispensable pour évaluer précisément le potentiel des NTCs. Nous avons ensuite cherché à déterminer si les NTCs avaient la capacité de réduire le frottement et s'ils pouvaient agir efficacement contre l'usure. Les paramètres ayant une influence sur le pouvoir lubrifiant des NTCs ont ainsi été identifiés puis discutés ce qui nous a permis ensuite d'aborder la question du mécanisme d'action des NTCs. Finalement, nous nous sommes concentrés sur le lubrifiant donnant le meilleur compromis en terme de pouvoir anti-usure et réducteur de frottement, soit une dispersion dite « optimale » et nous avons analysé les surfaces obtenues à la suite d'essais de frottement lubrifiés. Ces études nous ont permis d'apporter des éléments de réponse dans la compréhension du mécanisme de lubrification que nous discuterons dans une seconde partie.

4.1 Propriétés tribologiques des nanotubes de carbone

4.1.1 Expériences de référence

Afin d'évaluer les propriétés tribologiques intrinsèques des nanotubes de carbone, nous avons dans un premier temps identifié le comportement tribologique de l'huile de base seule, la PAO6, ainsi que celui des huiles formulées G08/158A, contenant tous les additifs d'une huile moteur, et enfin celui de la G08-ss, de même composition que la G08/158A mais dépourvue d'additifs MF et AW. Les essais ont été réalisés en configuration sphère (acier100C6) / plan (acier 100C6) pour des efforts normaux de 2 et 5N correspondant respectivement à des pressions de contact moyenne de Hertz de 0,8 et 1,1GPa, pour une vitesse de glissement constante de 2,5 *mm/s* en sollicitation alternative à une fréquence de 1,4Hz. La longueur de trace est de 3mm. Trois essais ont permis de vérifier la reproductibilité des résultats. L'évolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles de frottement est présentée sur la figure 4.1(a) pour une pression de contact initiale de 0,8GPa et respectivement figure 4.1(b) pour une pression de contact de 1,1GPa.

Pour un contact lubrifié avec la PAO, le frottement n'est pas reproductible sous 0,8GPa il est obtenu un coefficient de frottement variant de 0,11 à 0,14 [107]. Cependant, la tendance d'évolution reste similaire : le frottement augmente rapidement aux faibles nombres de cycles puis se stabilise aux alentours de 0,12. Pour les contacts lubrifiés avec l'huile formulée G08-ss, le frottement est reproductible et stable : il se maintient vers 0,09 durant les 400 premiers cycles puis augmente pour se stabiliser vers 0,1. Dans le cas de l'huile formulée G08/158A, le frottement est stable et vaut 0,06 dès les premiers cycles.

Pour des pressions de contact de l'ordre de 1,1GPa, les frottements sont stables pour les trois lubrifiants et les tendances restent identiques. Le frottement de la PAO atteint rapidement 0,09. Dans le cas de la G08-ss un premier palier de frottement aux environs de 0,08 est observé pendant les 500 premiers cycles puis, le niveau de frottement augmente

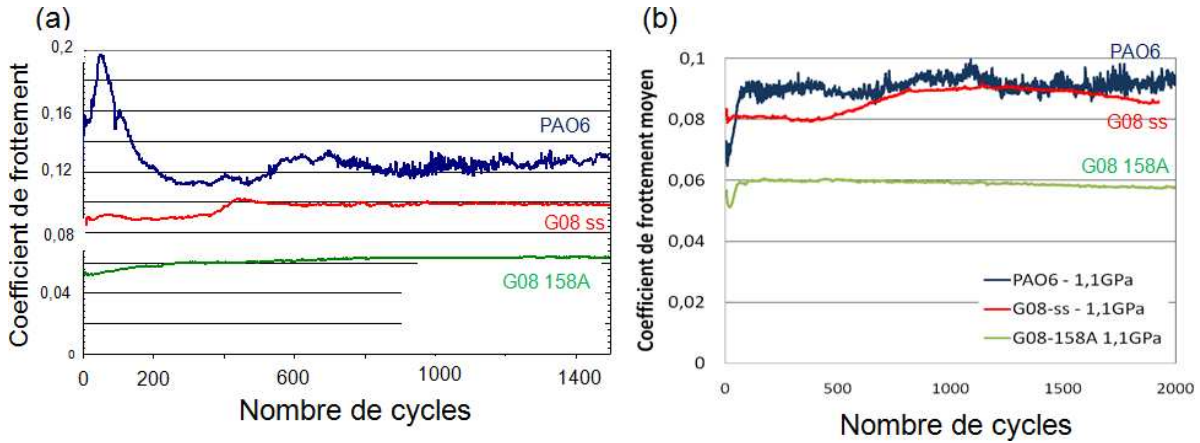
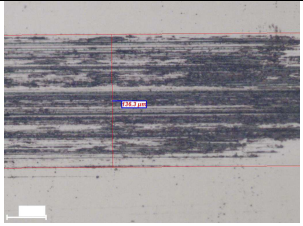
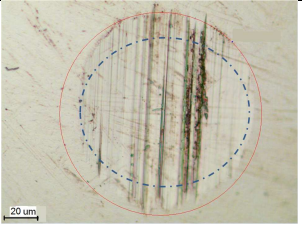
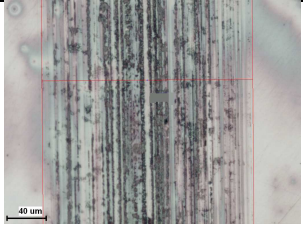

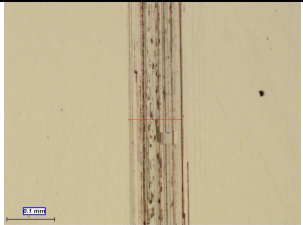
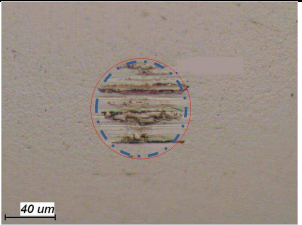
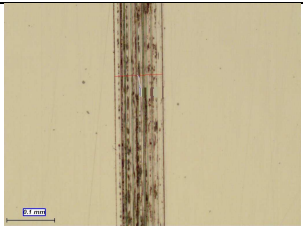
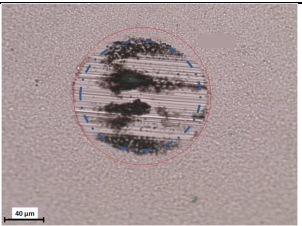
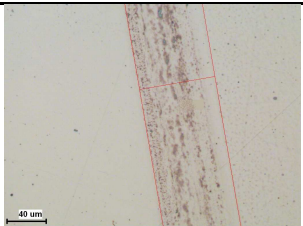
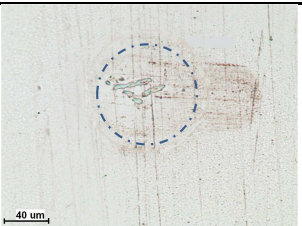
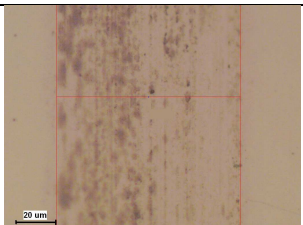



FIG. 4.1 – Evolution des coefficients de frottement moyens d'un contact lubrifié avec les lubrifiants de référence, PAO6, G08-ss et l'huile moteur G08/158A sous 0,8GPa (a) puis 1,1GPa (b)

et se stabilise à 0,09. Le lubrifiant G08/158A conserve un frottement stable à 0,06. Ces résultats expérimentaux soulignent le rôle des additifs MF et AW en régime limite dont les mécanismes d'action ont été présentés au chapitre 1. Le comportement de l'huile formulée sans ces deux types d'additifs est meilleur que celui de l'huile de base, ce qui incite à penser que les autres additifs de lubrification, et en particulier le polymère améliorant l'indice de viscosité ainsi que les polymères dispersants, contribuent à contrôler le niveau de frottement.

Afin de quantifier l'usure générée lors de ces essais, des observations optiques des surfaces usées ont été réalisées à l'issue des expériences après un nettoyage à l'heptane. Le tableau 4.1 présente des traces d'usure obtenues pour les différents lubrifiants sous des pressions de contact initiales de 0,8GPa et 1,1GPa.

Du haut vers le bas, ce tableau montre l'état de surface des plans et des sphères sous 0,8Gpa puis 1,1GPa lorsque le lubrifiant utilisé est la PAO6, la G08-ss puis l'huile moteur G08-158A. Le diamètre théorique de Hertz initial vaut $68\mu\text{m}$ à 0,8GPa et respectivement $92\mu\text{m}$ à 1,1GPa. Il est reporté en pointillé dans le tableau 4.1. Pour le contact lubrifié avec la PAO, la courbure de la sphère est éliminée au cours du frottement laissant place à une surface aplanie. Sous une pression initiale de 0,8GPa le diamètre est de $200\mu\text{m}$ alors qu'il est de $225\mu\text{m}$ sous une pression initiale de 1,1GPa. L'observation du plan montre la présence d'un film de transfert noir d'une largeur de $140\mu\text{m}$ environ. Ce film de transfert est supposé provenir de la transformation de l'oxyde de fer natif, composé de Fe_3O_4 et $Fe(OH)_2$ [108] en un mélange de magnétite (Fe_3O_4) et de maghémite ($\gamma - Fe_2O_3$). Selon la littérature, la présence de cette dernière phase est ambiguë puisqu'à la suite d'analyse Raman elle peut être confondue avec le carbone amorphe [107]. Pour le lubrifiant G08-ss les surfaces sont usées mais les diamètres et largeurs des traces sont nettement plus faibles. La sphère et le plan lubrifiés avec l'huile moteur n'ont pas subi d'endommagement significatif. Ceci s'explique par la présence d'AW dans ce lubrifiant. L'histogramme de la figure 4.2 récapitule les résultats obtenus en terme d'endommagement.

| Lubrifiant | Pression de contact | Plan | Bille |
|------------|---------------------|---|---|
| PAO6 | 0,8GPa |  |  |
| | 1,1GPa |  |  |
| G08-ss | 0,8GPa |  |  |
| | 1,1GPa |  |  |
| G08/158A | 0,8GPa |  |  |
| | 1,1GPa |  |  |

TAB. 4.1 – Images optiques du plan et de la bille après un test tribologique réalisé sous une pression de contact de 0,8GPa et 1,1GPa, en régime limite pour différents lubrifiants. En pointillé bleu est représenté le diamètre de Hertz théorique, en cercle rouge est localisé la trace d'usure.

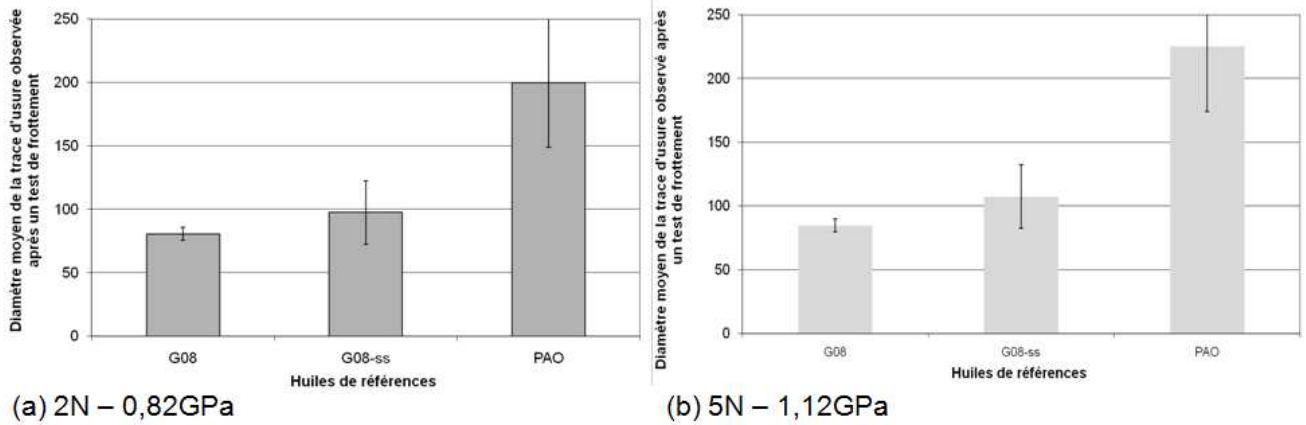


FIG. 4.2 – Etude comparative du niveau d’usure réalisée sur les huiles de référence à la suite de test de frottement sous deux pressions de contact 0,8GPa et 1,1GPa

4.1.2 Tribologie des dispersions de nanotubes de carbone NF et F

Les propriétés tribologiques des nanotubes de carbone ont été étudiées par l’intermédiaire d’un plan d’expérience (détaillé au chapitre 2). Ce plan d’expérience a pour objectif l’identification des paramètres ayant une influence sur les propriétés lubrifiantes des dispersions de NTCs comme par exemple la pression de contact, l’additivation, le broyage des tubes, la concentration des dispersions, la pureté des NTCs.

Nous avons choisi de réaliser cette étude en régime limite de lubrification et dans des conditions de pression sévères étant donné que les additifs à action tribologique interviennent majoritairement dans ce régime. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour l’étude de l’huile de référence. A l’issue des expériences, les résultats du P-Exp ont été traités par Claude Alain Saby, responsable de l’équipe « Calcul Scientifique » du CReS - Total. Les tendances observées et les conclusions du PE sont présentées en annexe B. Ses conclusions sont illustrées ici plus en détails avec des résultats de frottement et d’usure pour justifier le choix des paramètres optimaux. Le nombre de dispersions étudié étant conséquent, les résultats présentés sont ceux obtenus sur un échantillon représentatif des dispersions.

- **Influence de la pression de contact exercée**

Les coefficients de frottement mesurés dans un contact acier/acier lubrifié par une dispersion de NTCs 1% - 16h - NP - NF sous des pressions de contact de 0,8GPa (rose), 1,1GPa (◇ bleu) puis 1,4GPa (△ vert) sont illustrés sur la figure 4.3(a). On observe pour toutes les pressions étudiées, un pic de frottement lors des 100 premiers cycles. Ensuite, les niveaux de frottement sont stables au cours du temps. Sous une pression de contact de 0,8GPa on obtient un coefficient de frottement stabilisé à 0,08. Sous 1,1GPa et 1,4GPa les coefficients de frottement sont de 0,06. Il apparaît que plus la pression de contact exercée est importante plus le coefficient de frottement est réduit. Néanmoins il semble exister un seuil de pression (> 1,1GPa) au delà duquel le niveau

de frottement tend vers une constante.

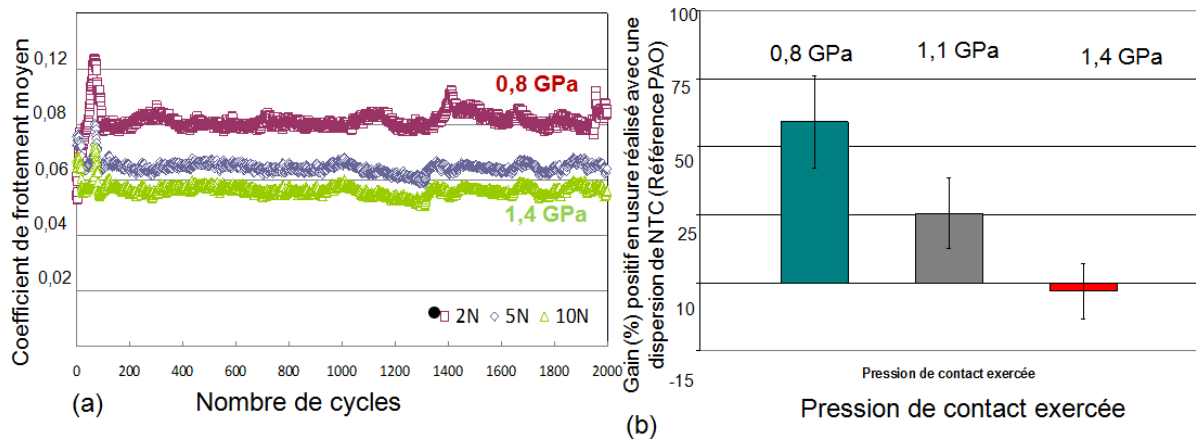


FIG. 4.3 – Influence de la pression sur les propriétés tribologiques d’une dispersion de NTCs 1% - 16h - NP - NF.

(a) Evolution des coefficients de frottement obtenus avec un contact sphère/plan lubrifié par une dispersion de NTCs, sous trois pressions de contact : 0,8 - 1,1 et 1,4 GPa.

(b) Gain réalisé sur le niveau d’usure avec l’ajout de NTCs dans la base lubrifiante PAO6.

L’histogramme de la figure 4.3(b) présente le gain obtenu par rapport à la PAO aux différentes pressions étudiées. A 0,8GPa on obtient un gain positif de l’ordre de 55%. Cela signifie que les nanotubes de carbone ont contribué à la protection de la surface pendant l’essai de frottement. Les essais réalisés sous 1,1GPa et 1,4GPa ne montrent que peu de différence en terme de coefficient de frottement. En revanche les niveaux d’usure des surfaces sont très différents pour les deux pressions. On obtient un gain positif de 25% sous une pression de 1,1GPa, alors que le gain obtenu sous 1,4GPa est négatif de -5%, signifiant qu’à cette pression de contact le niveau d’usure obtenu avec cette dispersion de nanotubes de carbone est légèrement plus important que celui obtenu avec l’huile de base seule. On peut déduire que la surface n’est pas protégée par les NTCs sous 1,4GPa.

L’ajout de nanotubes de carbone à l’huile de base réduit le frottement et contribue à la protection des surfaces. Les propriétés réductrices de frottement des dispersions de NTCs sont meilleures sous une pression de contact élevée. Un minimum en frottement est obtenu dès 1,1GPa, alors que les niveaux de protection anti-usure sont meilleurs pour les pressions $\leq 1,1$ GPa. Le compromis frottement / usure le plus intéressant est obtenu sous une pression de contact intermédiaire : 1,1GPa. Le fait que les nanotubes de carbone soient efficaces dès les premiers cycles et à température ambiante en font des additifs attractifs, particulièrement intéressants notamment pour le démarrage à froid du moteur.

• Influence du package d’additifs

La figure 4.4(a) présente l’évolution du coefficient de frottement de dispersions de NTCs non-formulées NF (vert) et formulées F (gris). Pour mémoire les coefficients de frottement obtenus avec les huiles de références sont également représentés. Le coeffi-

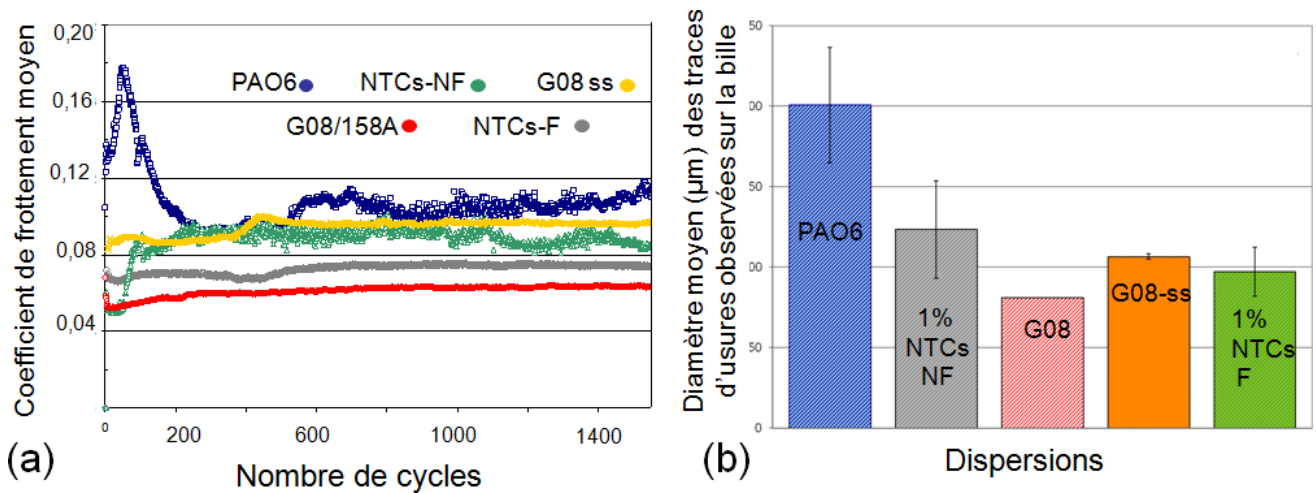


FIG. 4.4 – Influence des additifs sur les propriétés tribologiques des dispersions de NTCs-NP-16h-1%.
 (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 0,8GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions non additivées (NF) ou additivées (F).
 (b) Diamètres des traces d'usure observés à l'issue des tests.

cient de frottement obtenu avec la dispersion de NTCs NF augmente durant les 100 premiers cycles de 0,05 à une valeur stable de 0,09 jusqu'à la fin du test. En présence du package d'additif (F), le coefficient de frottement est stable tout au long de l'essai et atteint une valeur de 0,07. En considérant le gain en frottement réalisé avec la G08ss par rapport à la PAO une réduction de l'ordre de 20% du niveau du frottement est obtenue avec l'ajout des additifs dans la dispersion de NTCs. Ce résultat témoigne de la bonne synergie additifs / nanotubes de carbone sur les propriétés de frottement.

A l'issue du test tribologique lubrifié par l'huile de base, la trace d'usure moyenne observée sur la surface présente un diamètre de 200µm (figure 4.4(b) Bleu) alors qu'elle atteint 125µm lorsque la lubrification se fait à partir d'une dispersion de nanotubes de carbone (Gris). Cette valeur reste supérieure au diamètre de Hertz théorique attendu à cette pression de contact (chapitre 2) mais laisse supposer que les NTCs ont protégé la surface.

Avec la dispersion de NTCs-F (Vert) le diamètre atteint 95 µm. Ce résultat est intéressant puisque le niveau d'usure obtenu avec cette dispersion tend à se rapprocher de celui d'un contact obtenu avec la théorie de Hertz, signifiant qu'il y a eu peu d'usure au cours du frottement. Toutefois, la réduction de l'usure observée avec la dispersion de NTCs-F n'est pas aussi satisfaisante que celle du lubrifiant moteur G08/158A (Rouge), qui permet une très bonne protection des surfaces.

Les résultats présentés ci-dessus et le plan d'expérience de l'annexe B confirment que l'ajout des autres additifs de lubrification (sans AW ni MF) permet d'obtenir des nanolubrifiants encore plus performants.

• **Influence du broyage**

L'influence du temps de broyage sur les propriétés de frottement (a) puis d'usure (b) sous 0,8GPa des dispersions NF est présentée sur la figure 4.5. Quel que soit le temps de broyage, les coefficients de frottement augmentent au cours des 100 premiers

cycles puis se stabilisent. Ils se trouvent dans une gamme de valeur de 0,08 à 0,09. La dispersion non-broyée (gris) donne un coefficient de frottement légèrement plus élevé que les dispersions broyées (courbes en bleu, verte et jaune sur le graphique). Il n'est pas observé d'évolution cohérente du temps de broyage sur les valeurs de frottement. En terme d'usure, il est intéressant de constater sur l'histogramme(b) présentant le diamètre moyen de la trace d'usure qu'un temps de broyage de 16h permet d'améliorer les propriétés réductrices de l'usure des NTCs. Le temps de broyage de 16h semble être une valeur optimale en terme de frottement et d'usure : le diamètre de la trace d'usure diminue progressivement de 0h à 16h puis se stabilise pour un temps de broyage supérieur.

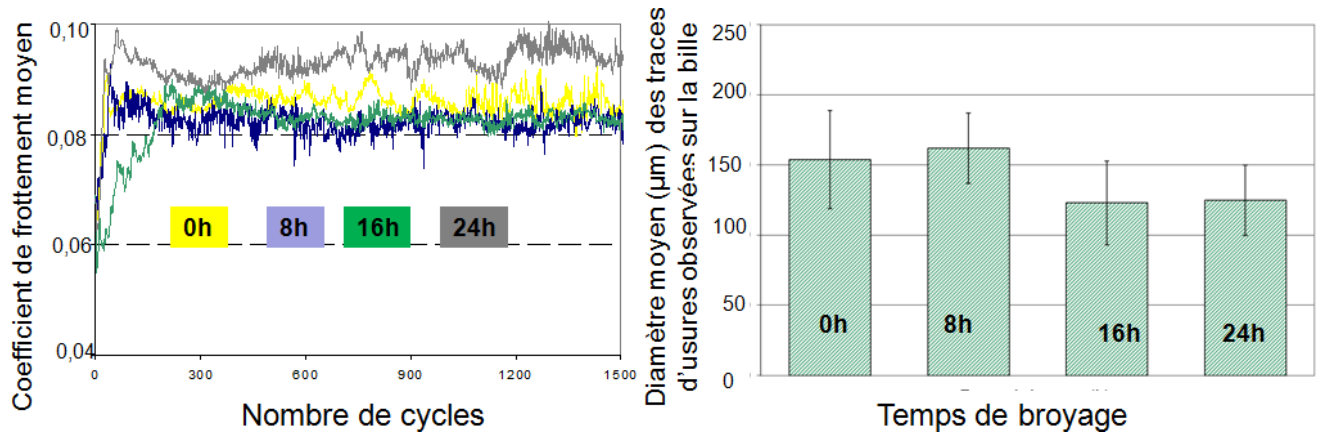


FIG. 4.5 – Influence du temps de broyage sur les dispersions 1%-NP Non-Formulées (NF)

(a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 0,8GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions NF de NTCs ayant subi des temps de broyage de 0, 8, 16 et 24h.

(b) Diamètres des traces d'usures observés à l'issue des tests pour chacune des dispersions étudiées.

Les résultats obtenus à partir des dispersions formulées F sont présentés à la figure 4.6(a) et (b). Le coefficient de frottement de la dispersion broyée 0h oscille autour de 0,09 au cours des cycles. Celui de la dispersion avec des NTCs broyés 8h augmente durant les 200 premiers cycles de 0,05 à 0,08 pour finalement se stabiliser vers une valeur de 0,07. Le signal obtenu est bruité au cours des cycles. Enfin, les dispersions contenant les NTCs broyés 16h et 24h donnent des coefficients de frottement plus faibles. Ils évoluent progressivement de 0,05 à 0,07 et les signaux mesurés sont stables au cours des cycles.

Le diamètre de la trace d'usure obtenu à la suite du test de frottement (figure 4.6(b)) chute progressivement d'une valeur de 145 µm à 95 µm pour respectivement 0h et 16h de broyage. Un temps de broyage de 16h apparaît de nouveau comme un optimum. Ces résultats soulignent l'existence d'interactions entre les paramètres broyage et formulation.

• Influence de la concentration en nanotubes

La figure 4.7(a) illustre l'influence de la concentration sur les propriétés réductrices de frottement pour des dispersions NF et non broyées sous 1,1GPa. Il est observé que la dispersion la plus faiblement concentrée, à 0,1%, donne une valeur de coefficient de

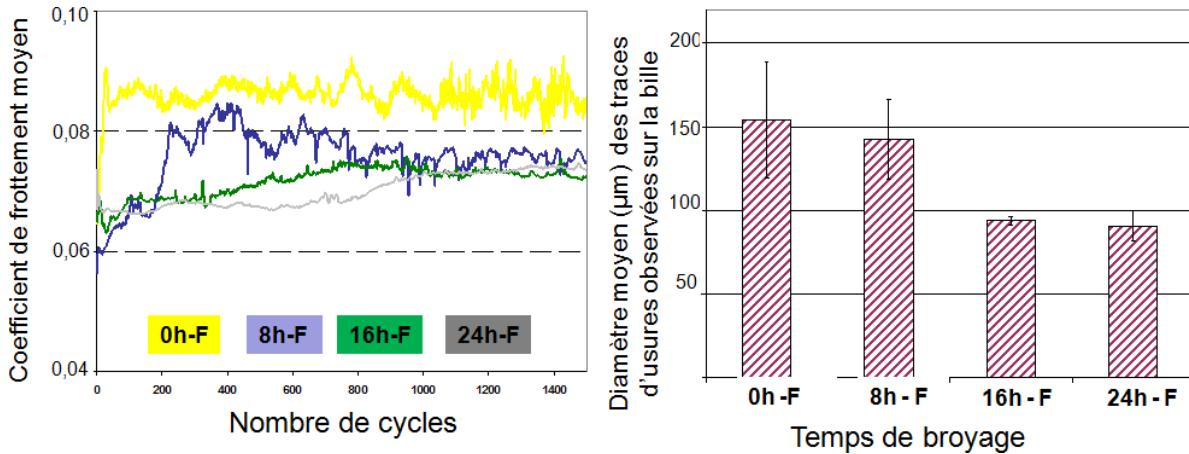


FIG. 4.6 – Influence du temps de broyage sur les dispersions 1%-NP Formulées (F)
 (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 0,8GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions F de NTCs ayant subi différents temps de broyage.
 (b) Diamètre des traces d'usure observées à l'issue des tests pour chacune des dispersions.

frottement comparable à la PAO soit 0,09. Avec les dispersions de concentrations égales à 0,5% et 1% en NTCs le coefficient de frottement moyen est de 0,08 . Il est donc nécessaire d'ajouter 1% au moins de NTCs à la PAO pour observer une réduction du coefficient de frottement sous pression de contact élevée.

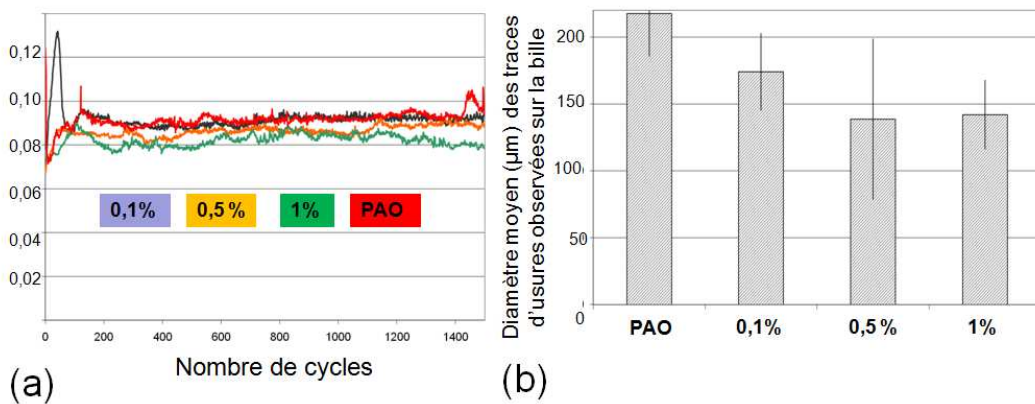


FIG. 4.7 – Influence de la concentration en nanotubes sur les dispersions NF non broyées
 (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 1,1GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions NF de NTCs - NP - 0h de différentes concentrations.
 (b) Diamètre des traces d'usure observées à l'issue des tests.

Bien que les coefficients de frottement obtenus avec la PAO et une dispersion de 0,1% de nanotubes soient identiques, on constate tout de même un niveau d'usure sensiblement réduit avec la dispersion de NTCs (figure 4.7(b)). Le diamètre obtenu est de 175 µm contre 225 µm avec la PAO, signe que les NTCs possèdent des propriétés réductrices de l'usure même à faible concentration. Le taux de réduction d'usure est nettement plus intéressant pour les tests de frottement réalisés sur les dispersions de 0,5% et 1%. Les diamètres sont respectivement de 135 µm et 145µm.

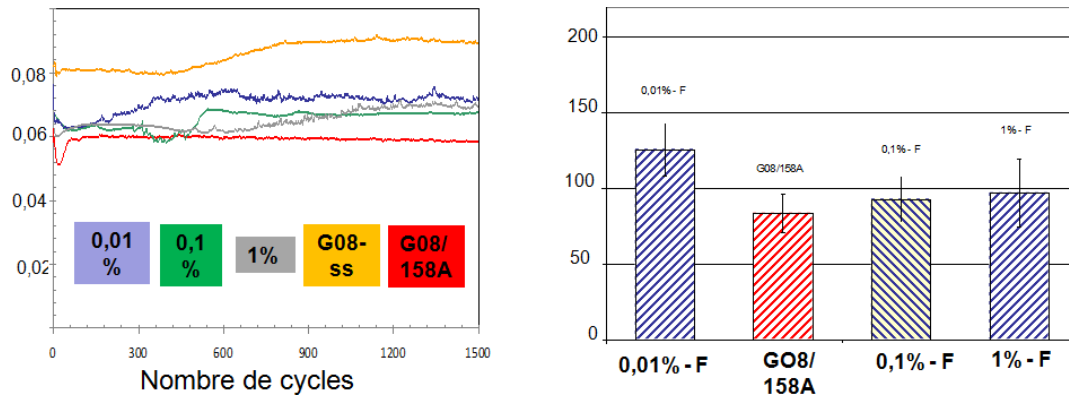


FIG. 4.8 – Influence de la concentration en nanotubes sur les dispersions formulées **F** non broyées
 (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 1,1GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions **F** de NTCs de différentes concentrations.
 (b) Diamètres des traces d'usure observés à l'issue des tests.

L'ajout des additifs aux dispersions de NTCs modifie la tendance observée précédemment. La figure 4.8 présente l'évolution du coefficient de frottement (a) et le niveau d'usure (b) acquis avec des dispersions **F** de différentes concentrations. Cette étude ayant été menée sous la forme d'un plan d'expérience, la dispersion de 0,5% **F** n'a pas pu être représentée. Le coefficient de frottement mesuré avec chacune des concentrations est compris dans une gamme de 0,06 à 0,07. Il n'y a pas de nette différence entre les concentrations étudiées. Le paramètre concentration n'est plus influent lorsque les additifs sont ajoutés. Si l'on considère le niveau d'usure (b), 0,1% de nanotubes suffisent pour améliorer les propriétés tribologiques de la base lubrifiante formulée. Les performances de la dispersion 0,1%-**F** sont toutefois moins intéressantes que celles du lubrifiant moteur de référence G08/158A, aussi bien en frottement qu'en usure.

• Influence de la pureté des nanotubes

Les NTCs dits non-purifiés « NP » contiennent les supports de synthèse alors que les nanotubes dit purifiés « P » sont obtenus à la suite d'une étape de purification qui vise à les retirer. Dans notre étude les supports de synthèse sont des particules d'alumine Al_2O_3 et de Fe/Co (chapitre 2).

Les évolutions des coefficients de frottement des dispersions NF contenant des NTCs non-purifiés et purifiés sont représentées sur la figure 4.9(a). Les valeurs de frottement oscillent autour d'une valeur de 0,08. La présence ou non du catalyseur ne semble pas influencer les propriétés réductrices de frottement. Cependant, ces deux dispersions se distinguent nettement au niveau de l'usure. Sur la Figure 4.9(b) le diamètre de la trace d'usure observée à l'issue du test de frottement atteint 160 μm pour la dispersion NF contenant des NTCs purifiés alors qu'il est de 100 μm avec la dispersion NF contenant des NTCs non purifiés. L'étape de purification des nanotubes de carbone influe uniquement et de façon très importante sur les propriétés réductrices de l'usure.

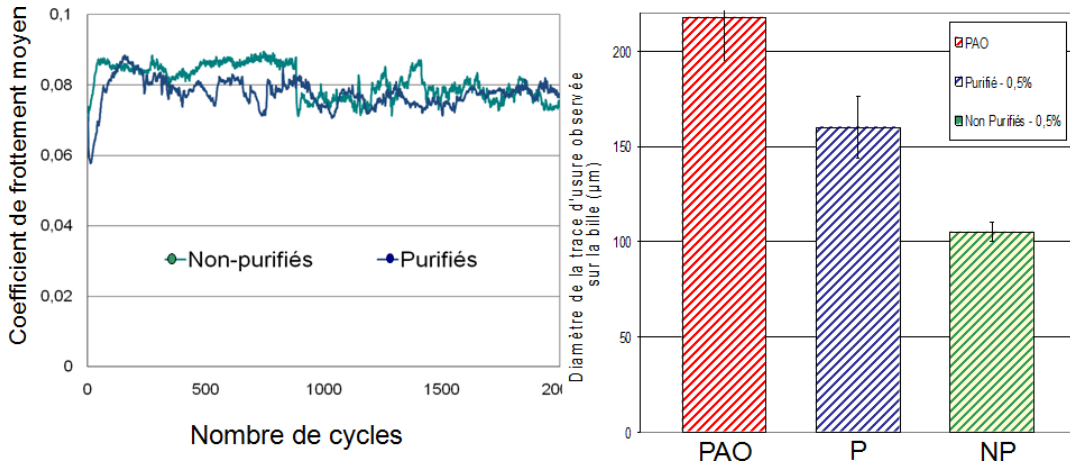


FIG. 4.9 – Influence de l'étape de purification des nanotubes sur les propriétés tribologiques de dispersions NF

(a) Evolution des coefficients de frottement obtenus dans un contact acier sphère/plan lubrifié par une dispersion de 0,5 % de nanotubes de carbone non purifiés (vert) puis purifiés (bleu) sous 0,8GPa

(b) Diamètres moyens des traces d'usure observés à l'issue des tests tribologiques.

4.1.3 Identification des paramètres optimaux

Le plan d'expérience a permis de mettre en évidence « les tendances tribologiques » suivantes :

- L'efficacité des nanotubes de carbone est renforcée sous une pression de contact de l'ordre de 1GPa.
- Une bonne synergie nanotubes de carbone / additifs est obtenue aussi bien en termes de réduction de frottement que de protection des surfaces.
- Le temps de broyage influence les propriétés tribologiques des dispersions de nanotubes de carbone. Pour les dispersions additivées, les résultats sont encore plus probants. Un temps de broyage de 16h est optimal.
- Une concentration de 1% en nanotubes permet d'obtenir le meilleur compromis frottement/usure avec les dispersions non-additivées alors que pour les dispersions F (non-broyées), ce paramètre ne semble pas influent. Une faible quantité de NTCs, soit 0,1%, semble suffisante pour réduire le frottement et l'usure.
- Les dispersions contenant des NTCs non-purifiés sont plus performantes en terme de réduction de l'usure.

Ces premières tendances sont prometteuses. Cependant, les paramètres identifiés sont susceptibles d'interagir les uns avec les autres. De plus, nous avons montré qu'ils n'influencent pas de façon drastique les résultats tribologiques. Les dispersions de NTCs sont des fluides complexes et, les problèmes inhérents à leur stabilité peuvent entraîner une mauvaise répétabilité des mesures et ainsi, minimiser l'influence de l'un ou l'autre des paramètres.

L'ensemble de ces résultats a permis de nous orienter vers le type de nanolubrifiant qui semble donner les meilleurs résultats : il s'agit d'une dispersion **formulée**, contenant **0,1%** de NTCs **NP** et broyés **16h**.

4.2 Discussion sur les paramètres optimaux

Un des objectifs de ce travail étant d'améliorer notre compréhension du mécanisme de lubrification des NTCs, nous avons par la suite étudié plus précisément l'influence de chacun de ces paramètres sur les résultats tribologiques obtenus.

Nous avons analysé l'impact de la concentration, du broyage, de la pureté, de la formulation sur les propriétés intrinsèques (caractéristiques morphologiques, structurales...) des agrégats, des NTCs ou des dispersions. Nous avons cherché à comprendre comment une éventuelle modification des caractéristiques des tubes pouvait engendrer une modification des propriétés lubrifiantes des dispersions de NTCs.

Les analyses présentées ci-dessous ont été conduites sur des nanotubes **non dispersés** dans l'huile lorsqu'il s'agissait de propriétés intrinsèques aux nanotubes ou agrégats de NTCs (pureté et broyage) alors qu'elles sont réalisées sur des dispersions de NTCs pour l'étude des paramètres « concentration » et « additivation ». De plus, les analyses des paramètres concentration et broyage s'appuient sur l'étude des propriétés rhéologiques du chapitre 3.

4.2.1 Influence de la pureté des nanotubes

Des analyses XPS réalisées sur chacune des poudres de NTCs (NP puis P) déposées sur un plot ont permis de quantifier la différence chimique de ces deux types de nanotubes. Afin de corriger les décalages en énergie liés au problème de charge de surface, les spectres XPS de cette étude ont été réalisés en présence d'un flux d'électrons de faible énergie (0,5eV) pour neutraliser les charges à la surface de l'échantillon.

La figure 4.10 présente les spectres XPS des éléments détectés, carbone et oxygène, à partir des poudres de nanotubes NP (a) et P (b). Le tableau 4.2 donne les valeurs expérimentales nécessaires à l'exploitation des spectres XPS et les concentrations atomiques des éléments. Les détails de la résolution des pics du carbone et de l'oxygène ont été présentés au chapitre 2. Les résolutions étant similaires pour les deux types de NTCs elles ne sont pas présentées ici.

| | Pic XPS | Energie du centre (eV) | FWMH | Concentration atomique (%) | Ratio O1s/C1s |
|----|---------|------------------------|------|----------------------------|---------------|
| NP | Al2p | - | - | - | - |
| | C1s | 284,7 | 0,8 | 98 | 0,02 |
| | O1s | 532,6 | 3 | 1,9 | |
| P | Al2p | - | - | - | - |
| | C1s | 284,4 | 0,8 | 99 % | 0,01 |
| | O1s | 532,8 | 2,5 | 1 | |

TAB. 4.2 – Tableau des données expérimentales et de la quantification des éléments présents sur des poudres de Nanotubes, non-purifiés et purifiés, par analyse XPS.

L'élément oxygène est en concentration deux fois plus importante dans l'échantillon contenant les NTCs NP 4.10(a). Au vu de la position du pic, 532,6eV il est attribué à la

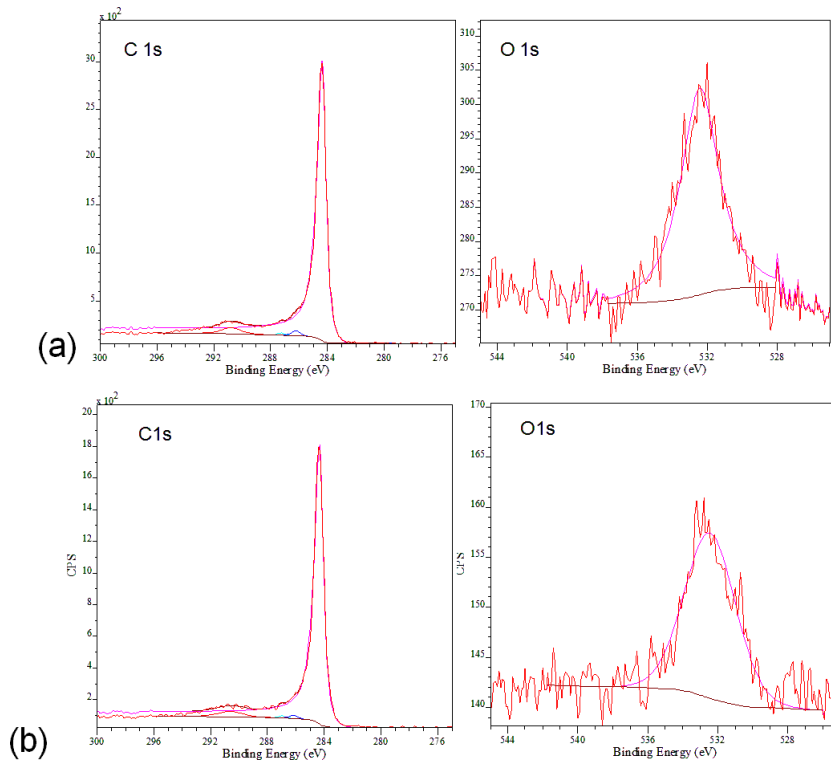


FIG. 4.10 – Analyse XPS comparative d’une poudre de NTCs **Non-Purifiés** (a) et **Purifiés** (b)

présence de liaison O/C. L’aluminium n’est pas détecté dans cet échantillon alors qu’il s’agit de NTCs NP, contenant le support catalytique en alumine. Le manque de sensibilité de cet outil analytique par rapport à l’élément Al est mis en cause pour expliquer cette absence. Le pic de l’oxygène, obtenu sur les spectres des nanotubes purifiés est attribué à des liaisons O-C provenant du traitement oxydant de l’étape de purification (chapitre 2). La conclusion de cette analyse est que le ratio O(1s)/C(1s) est plus important dans le cas des nanotubes Non-Purifiés.

Des analyses par spectroscopie Infra-Rouge (IR) ont été conduites pour éventuellement différencier « les liaisons » des deux types de nanotubes P et NP. Les spectres ont été réalisés avec un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) de type spectrum one de la marque Perkin-Elmer. Nous avons utilisé le mode d’analyse dénommé ATR (Attenuated Total Reflection - Réflexion Totale Atténuée). Ces spectres sont présentés sur la figure 4.11. La purification semble avoir atténué le pic à 2120 cm^{-1} , correspondant à l’élargissement $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$. La présence d’azote peut provenir de l’étape de préparation des catalyseurs utilisés pour la synthèse. La purification visant à éliminer les particules de catalyseur, l’atténuation de ce pic après purification est cohérente. Un pic important apparaît à 2300 cm^{-1} ainsi qu’à 1100 cm^{-1} . Ces vibrations sont attribuées respectivement à la présence de double liaison $\text{O}=\text{C}$ et simple liaison $\text{C}-\text{O}$, confirmant la présence des groupements oxygénés à la surface des NTCs P. Ces résultats confirment que la purification a un rôle oxydant.

Dans le but d’évaluer l’impact de l’étape de purification sur l’état de surface des NTCs, nous avons réalisé des observations en TEM de nanotubes. Ces clichés, réalisés à partir d’un microscope en transmission opérant avec une tension accélératrice de 120 kV sont présentés sur la figure 4.12. Les flèches rouges symbolisent les particules ca-

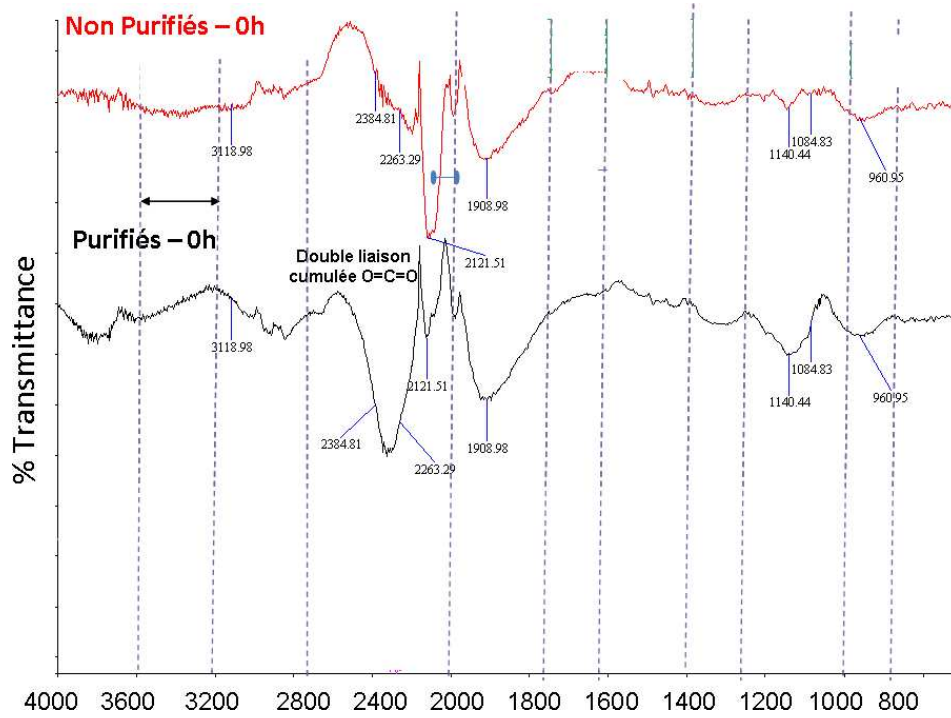


FIG. 4.11 – Spectres IR obtenus en ATR de poudre de NTCs Purifiés (en noir) et Non-Purifiés (en rouge).

talytiques observées à l'intérieur des tubes. Aucune différence manifeste entre les deux états de surface des tubes NP et P n'a été observée. Les tubes font apparaître une morphologie et une structure identique. Néanmoins, les images obtenues à partir des NTCs « P » laissent penser que leur état d'agrégation diffère de celui des NTCs « NP ». Sur les clichés de plus faibles grossissements, il semble que le taux de compacité des agrégats soit plus élevé pour les NTCs « P ».

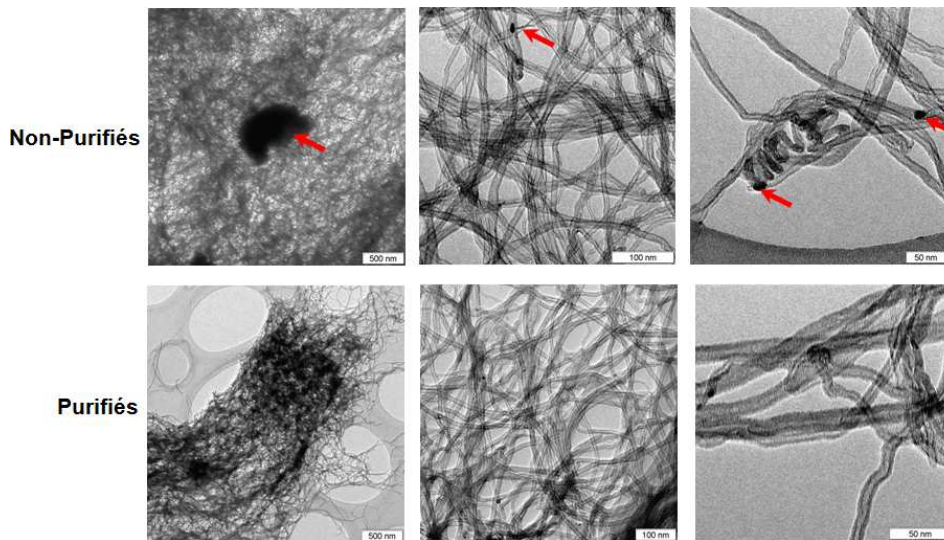


FIG. 4.12 – Clichés TEM de poudres non-dispersées dans l'huile de NTCs Purifiés (P) et Non-Purifiés (NP) pour différentes échelles. Les flèches rouges indiquent la présence de particules de catalyseur.

Le plan d'expérience a mis en évidence de meilleures propriétés réductrices de l'usure avec les NTCs NP. Les analyses montrent que les deux types de tubes se différencient du point de vue chimique par un ratio O/C plus important dans le cas des NP et, du point de vue morphologique par un taux de compacité plus élevé pour les NTCs P.

Nous pouvons nous interroger sur l'impact de l'attaque acide et sur le rôle des supports catalytiques dans le processus de lubrification. En affectant les tubes peut-elle également avoir une influence sur leurs propriétés lubrifiantes? La présence d'oxygène en quantité plus importante dans les NP peut-elle être à l'origine de leurs meilleures propriétés lubrifiantes?

La littérature a déjà fait état d'une influence du catalyseur sur les propriétés tribologiques dans le cas de nanotubes monoparois. Joly-Pottuz [24] montre que les NTCs NP monofeuillet préparés à partir de catalyseur Ni/Y présentent des propriétés tribologiques plus intéressantes que les nanotubes monofeuillet sans catalyseur. Cependant, aucune explication n'est avancée.

4.2.2 Influence du temps de broyage

Les spectres IR de la figure 4.13 obtenus à partir de poudre non broyée (0h) et broyée (72h) sont une nouvelle fois complexes. Des différences sont observées : le pic vers 1900cm^{-1} est supprimé et dans la région de 2300 à 2100cm^{-1} , la bande des triples liaisons C ($C \equiv C$ ou $C \equiv N$) est atténuée alors que le pic caractéristique des elongations C=O à $2200\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ est plus important. Il y a aussi formation d'un pic vers 1729cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O. Ces identifications laissent penser que le broyage a pour effet une oxydation. Pendant le broyage qui s'effectue en atmosphère oxydante, un échauffement dû au contact des billes peut se produire. Les vibrations observées peuvent donc être attribuées à l'oxydation des NTCs pendant cette étape. Cette oxydation ne serait pas surprenante puisque des procédés mécano-chimiques sont utilisés pour fonctionnaliser les NTCs en présence d'atmosphères réactives telles que H_2S ou NH_3 . Après l'étape de broyage, les vibrations caractéristiques des liaisons C=C (1900cm^{-1}) sont moins importantes ce qui laisserait supposer une éventuelle détérioration des feuillets de graphène ou, une coupure des tubes.

| Tps de broyage (h) | Pic XPS | Energie de centre (eV) | FWMH | Concentration atomique (%) | Ratio O1s/C1s | Stoechiométrie Expérimentale |
|--------------------|---------|------------------------|------|----------------------------|---------------|------------------------------|
| 16h | Al2p | 75,2 | 4,36 | 0,9 | - | Al_2O_3 |
| | C1s | 284,7 | 0,7 | 97 | 0,015 | - |
| | O1s | 532,4 | 2,6 | 1,4 | | Al_2O_3 |
| 72h | Al2p | 75,5 | 3 | 2 | - | Al_2O_3 |
| | C1s | 284,4 | 0,8 | 93 | 0,055 | - |
| | O1s | 532,8 | 3,6 | 5,1 | | Al_2O_3 + oxydation |

TAB. 4.3 – Tableau des données expérimentales et de la quantification des éléments présents sur différentes poudres de Nanotubes par analyse XPS.

Les analyses XPS de nanotubes broyés 16h et 72h sont illustrées figure 4.14 (a) et (b). Le tableau 4.3 répertorie les données expérimentales et les quantifications associées à l'analyse. Comme précédemment, les résolutions des pics ne sont pas discutées

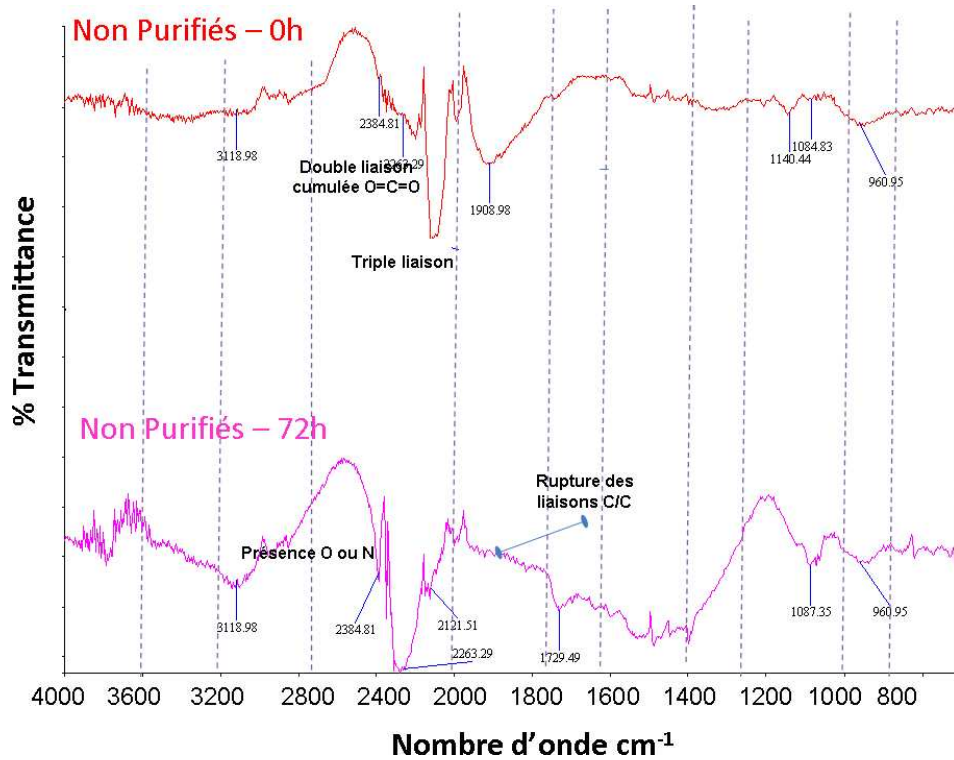


FIG. 4.13 – Spectre IR réalisé par transmission sur de la poudre de NTCs non-broyée et broyée 72h

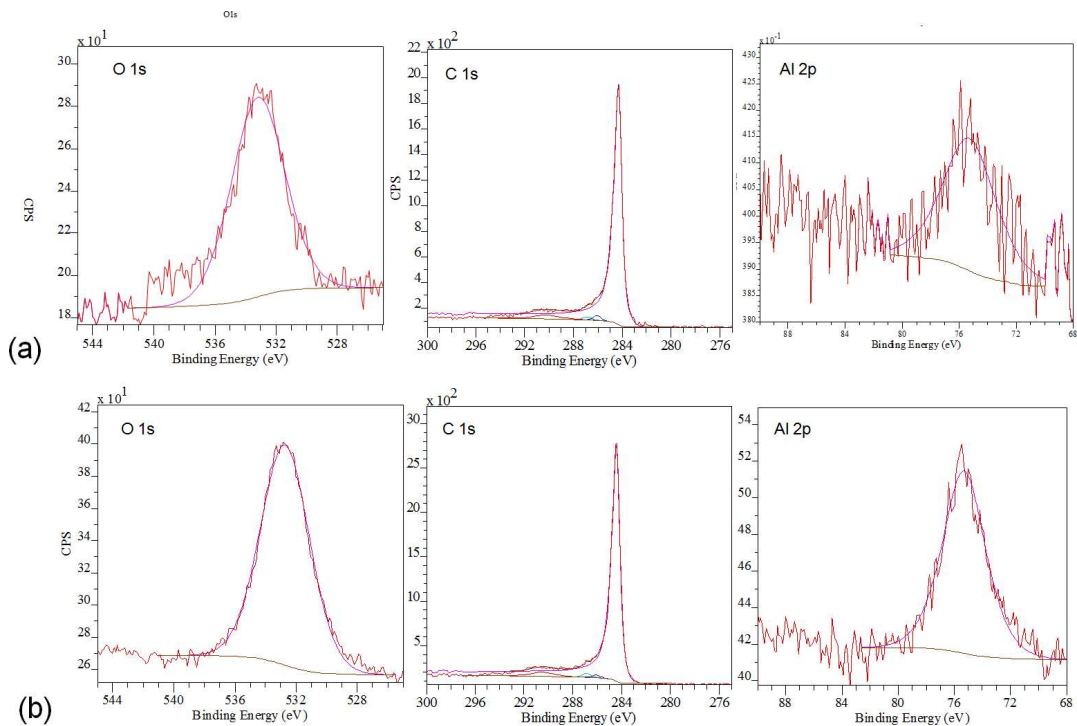


FIG. 4.14 – Analyse XPS de poudres de nanotubes NP broyées 16h (a) et 72h (b)

puisque aucune différence n'a pu être mise en évidence. Les contributions sont celles explicitées au chapitre 2. Les spectres obtenus avec les NTCs non broyés ont déjà été présentés à la figure 4.10(a). Les éléments détectés sont l'oxygène, le carbone et, l'aluminium. Contrairement aux échantillons NP non-broyés, l'élément aluminium est détecté

sur les NTCs NP broyés. Le pic est détecté à 75,5eV, il est attribué à l'alumine présente dans ces échantillons. Toutefois, on observe un décalage de l'ordre de 2eV avec la valeur « théorique » prévue par les tables de spectroscopie qui est de 74eV. De plus, nous détectons l'oxygène à 532,4eV sur cet échantillon or l'oxyde métallique de l'alumine est répertorié à 530eV dans les tables. Ce décalage de l'ordre de 2eV est de nouveau obtenu avec l'élément O. Nous en concluons que malgré les précautions prises, il est observé un « effet de charge » dû à la présence de l'alumine, Al_2O_3 . Sur les échantillons broyés 72h, l'élément O est attribué en partie à l'alumine, les 2% restants proviennent de l'oxydation des NTCs (cf Mesures IR). Sur la figure 4.14 il apparaît clairement que la concentration en O augmente avec le temps de broyage, tout comme la concentration en Al. Les stoechiométries laissent penser que suite au broyage, l'alumine Al_2O_3 devient plus facilement détectable. Ces résultats laissent penser que l'oxygène détecté sur les NTCs NP non broyés (figure 4.10(a)) est à attribuer également à l'alumine, l'élément Al n'étant pas détecté dans cet échantillon.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'augmentation de la concentration en alumine avec le temps de broyage. La première consiste à penser que le broyage en augmentant la compacité des agrégats (chapitre 3) concentre les particules d'alumine. Ces amas d'alumine sont plus facilement détectables. La seconde concerne un éclatement des particules d'alumine pendant le broyage, ce qui aurait pour effet de faciliter la détection de l'alumine. En effet, nous avons déjà constaté que les particules de fer/cobalt n'étaient pas détectées via les analyses XPS. Ceci est probablement dû à la profondeur d'analyse (1-5 nm) de l'XPS qui est trop faible devant le nombre de parois de carbone à traverser pour détecter ces nanoparticules, représentant une épaisseur d'environ 5nm. Si on combine l'éclatement des particules d'alumine, contribuant à disperser l' Al_2O_3 dans l'échantillon, à une éventuelle détérioration des parois de NTCs pendant le broyage, alors on peut comprendre que l'alumine soit plus facilement détectée avec les NTCs broyés. Les nanoparticules de Fe/Co étant à l'intérieur des NTCs et leur concentration étant faible, nous ne détectons toujours pas leur présence.

L'histogramme de la figure 4.15 synthétise les ratio O/C obtenus pour les deux types de nanotubes, NP et P, pour différents temps de broyage. L'évolution des ratios O/C est en accord avec les hypothèses effectuées. Pour 0h de broyage la supériorité du ratio pour les NTCs NP est attribué aux supports catalytiques. Pour des temps supérieurs à 16h, l'élément O augmente en raison du phénomène d'oxydation pendant l'étape de broyage. L'éclatement des particules d'alumine est également à considérer dans le cas des NP.

Des analyses SIMS ont été menées en couplant des phases d'abrasion ionique et des phases d'acquisition de spectres SIMS sur les deux types de poudres de NTCs broyées 16h (purifiées et non-purifiées) en disposant un petit amas sur une étiquette collante double-face. La société Sciences et Surface, localisée à Ecully, a effectué des profils en SIMS Dynamique à partir d'un appareil VG SIMSLab, opérant sous un courant de 3nA. L'abrasion ionique a été effectuée avec des ions Ga+ d'énergie 8keV. La vitesse d'abrasion est faible, en accord avec la résolution en profondeur souhaitée. La surface d'analyse est de $100\mu m^2$. Les masses 12 u.a correspondant au carbone, 16 u.a à l'oxygène et, 17 u.a à la recombinaison des éléments O et H ont été étudiées. La figure 4.16 (a) présente l'évolution du ratio O/C pour chaque type de NTCs en fonction du temps d'abrasion. Le ratio O/C reste constant au cours du temps d'abrasion pour les NTCs P indiquant ainsi

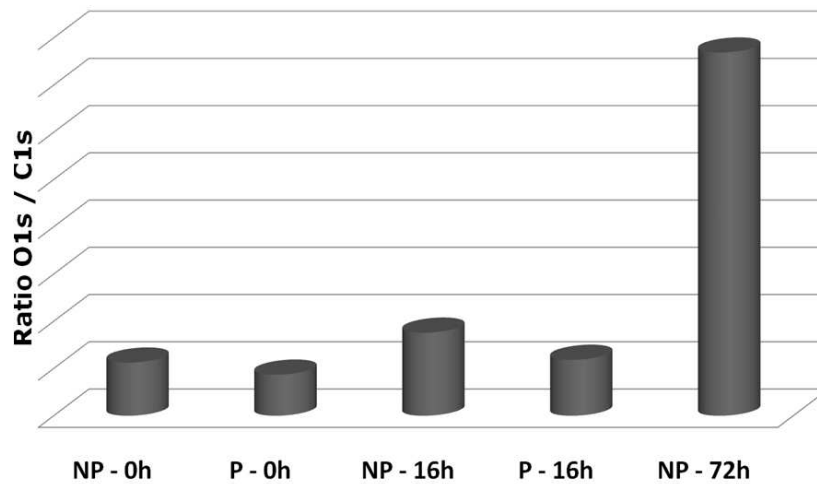


FIG. 4.15 – Evolution du ratio O/C de différentes poudres de NTCs obtenues après analyses XPS.

que les NTCs P ou les agrégats de NTCs P « n'emprisonnent » pas d'oxygène. L'oxygène détecté doit provenir uniquement de la surface des NTCs, reporté précédemment. Par contre, avec la poudre de NTCs NP on observe une légère augmentation du ratio O/C au cours du temps d'abrasion témoignant de la variation en proportion de l'un des deux éléments. Toutefois il est difficile de véritablement quantifier ce phénomène à l'issue d'une seule analyse. On retrouve via cet outil d'analyse un ratio O/C plus important avec la poudre de nanotubes non-purifiés.

La figure 4.16(b) présente le spectre en ions positifs obtenu à partir d'une poudre NP - 16h après abrasion. On détecte la présence de différents fragments d'ions indiqués sur le spectre, en accord avec les analyses précédentes. Le pic de masse 17 est légèrement supérieur à celui de masse 16. Ce phénomène peut permettre de faire une hypothèse quant à la présence de liaisons hydroxyles dans l'échantillon, éventuellement dues à la présence d' H_2O ou à une hydratation du support catalytique, l'oxyde d'aluminium. A l'issue de cette analyse l'éventuelle présence d'oxygène gazeux à l'intérieur des NTCs ou des agrégats de NTCs est à écarter.

Au chapitre 3, nous avons montré que le broyage a pour principal effet une modification de l'état d'agrégation mais également la coupure des NTCs. Dans ce paragraphe, les analyses laissent penser que le broyage ne modifie pas de façon probante l'état de surface des feuillets de graphène mais détériore l'alumine. On peut se demander si l'amélioration des propriétés lubrifiantes obtenue à la suite du broyage peut provenir du nouvel état d'agrégation des NTCs ou de l'alumine ? Les dispersions d'alumine étant habituellement utilisées pour polir les surfaces, il paraîtrait surprenant que l'alumine puisse contribuer à la réduction du frottement. Par contre, son éclatement au cours du broyage pourrait éventuellement atténuer son effet néfaste.

L'oxygène se révèle être un élément essentiel, en effet le P-Exp montre que les propriétés tribologiques sont améliorées pour des NTCs NP et broyés or, le paramètre NP est à relier à la présence d'alumine donc à la présence d'oxygène tandis que le paramètre broyage est à relier à une oxydation des NTCs donc une nouvelle fois à la présence d'oxygène... L'oxygène peut-il avoir un rôle dans la lubrification des NTCs ?

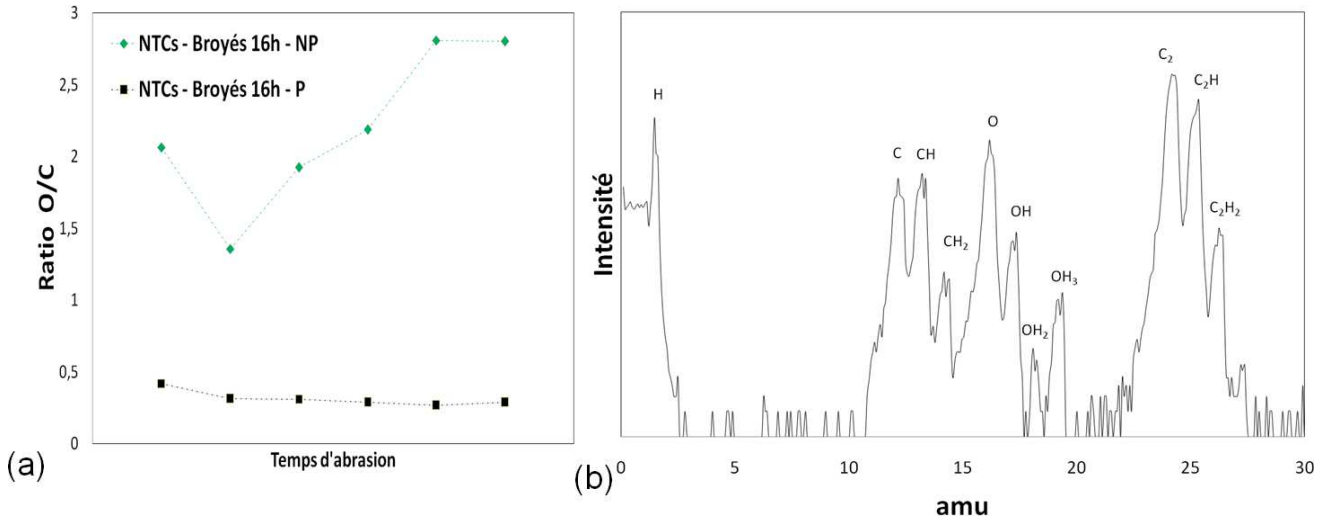


FIG. 4.16 – (a) Ratio O/C obtenu à la suite d'une analyse SIMS sur des échantillons de poudre de NTCs NP et P (b) Spectre SIMS en ions positifs d'une poudre de NTCs après abrasion, pour des masses allant de 1 à 30 mass/u.

4.2.3 Influence de la concentration

Les essais tribologiques précédents ont montré qu'une concentration de 0,1% en nanotubes dans une dispersion formulée suffisait à l'obtention d'un bon compromis frottement-usure. Cela nous incite à penser que seuls les agrégats de faibles volumes apparent traversent le contact. La dispersion de 0,1% de nanotubes doit posséder un état d'agrégation suffisant, pour permettre une alimentation régulière du contact.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des images en microscopie optique de dispersions de nanotubes non-broyés à plusieurs concentrations (voir figure 4.17). Pour pallier l'opacité des dispersions nous avons réalisé ces observations à partir d'une goutte de dispersion déposée entre une lame et une lamelle. Dans ces conditions expérimentales l'état d'agrégation peut être modifié, l'huile étant exclue après le dépôt de la lamelle. Néanmoins, les agrégats sont moins nombreux dans la dispersion de 0,1%. De plus, l'image optique de cette dernière dispersion montre un nombre d'agrégats de petites tailles plus important que la dispersion à 1% de NTCs .

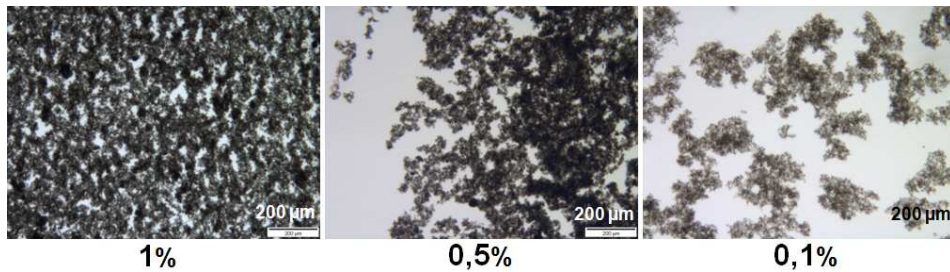


FIG. 4.17 – Observations en microscopie optique de dispersions de NTCs non broyés de différentes concentrations. Ces observations sont effectuées à partir d'une goutte de dispersion déposée entre lame et lamelle.

Nous avons également montré précédemment que le broyage modifiait probablement

l'état d'agrégation des NTCs. Il en résulte une amélioration des propriétés réductrices de frottement lorsque les tubes sont broyés, un temps de broyage de 16h étant optimal. Ces résultats peuvent éventuellement confirmer l'hypothèse formulée ci dessus. En effet, le broyage en réduisant le taux de compacité des agrégats réduit le volume des agrégats et pourrait faciliter leur insertion dans le contact. Ceci permettrait d'augmenter la fréquence de passage des tubes au sein du contact.

4.2.4 Influence de la formulation

L'étude du paramètre « formulation » est plus complexe à analyser. Tous les additifs étant ajoutés simultanément il est difficile de différencier leurs actions individuelles. Toutefois, les additifs étant utilisés pour améliorer les performances du lubrifiant, il n'est pas surprenant que de meilleurs résultats tribologiques soient obtenus avec les dispersions formulées (faibles coefficients de frottement et niveaux d'usure).

Le package d'additifs utilisé pour la formulation contient à la fois un dispersant (contribuant à l'amélioration de la dispersion) et le polymère épaississant qui d'après l'étude du chapitre 3 permet également de disperser les agrégats. Si la qualité des dispersions formulées est meilleure alors l'alimentation du contact en NTC sera amélioré et la fréquence de passage des NTCs dans le contact sera probablement plus importante. Ceci peut probablement se répercuter sur les résultats tribologiques. Le rôle du dispersant est fondamental et l'étude du triotype : Dispersant, Nanotubes et Huile de base paraît indispensable.

Il a été montré que les propriétés intrinsèques des dispersions de NTCs sont modifiées à la suite du broyage, de la purification, de la formulation mais à ce stade nous ne sommes pas en mesure d'apporter des éléments de réponses concernant le mécanisme de lubrification des NTCs. Toutefois, ces analyses ont permis de définir de nouveaux axes de recherche : l'alumine peut-elle influencer le frottement ? L'oxygène possède t-il un rôle dans le mécanisme de réduction de l'usure ? L'état d'agrégation semble être un facteur important mais dans quelle mesure ? Dans la suite de ce travail de recherche nous allons essayer d'apporter des éléments de réponse à ces diverses interrogations afin de progresser dans la compréhension du mécanisme de lubrification des NTCs en régime limite. Pour cela, nous allons plus particulièrement nous focaliser sur l'analyse des interactions entre nanotubes et surfaces.

4.3 Interaction des nanotubes avec la surface

4.3.1 Topographie des films de transfert et Analyse de surface

Topographie de la trace d'usure

Les traces de frottement obtenues à la suite de tests tribologiques lubrifiés avec de l'huile de base seule ainsi qu'avec la dispersion optimale ont été observées par microscopie optique et microscopie à balayage. La figure 4.18 illustre ces observations. Avec l'huile de base seule, un film de transfert noir est visible sur le plan (a_1). L'image topographique (a_2) présente une surface inhomogène de 180 μm de largeur et d'importantes rayures. En revanche, le plan ayant frotté avec le lubrifiant contenant des NTCs com-

porte peu de rayure et sa largeur de $88\ \mu\text{m}$ est nettement plus faible. Les clichés MEB en contraste chimique (non représentés) ne mettent pas en évidence la présence d'un film limite. Toutefois, les clichés microscopiques ont été réalisés sur des surfaces nettoyées à l'heptane. Ce nettoyage est nécessaire pour la clarté des observations, particulièrement en MEB afin d'éviter les problèmes de charge.

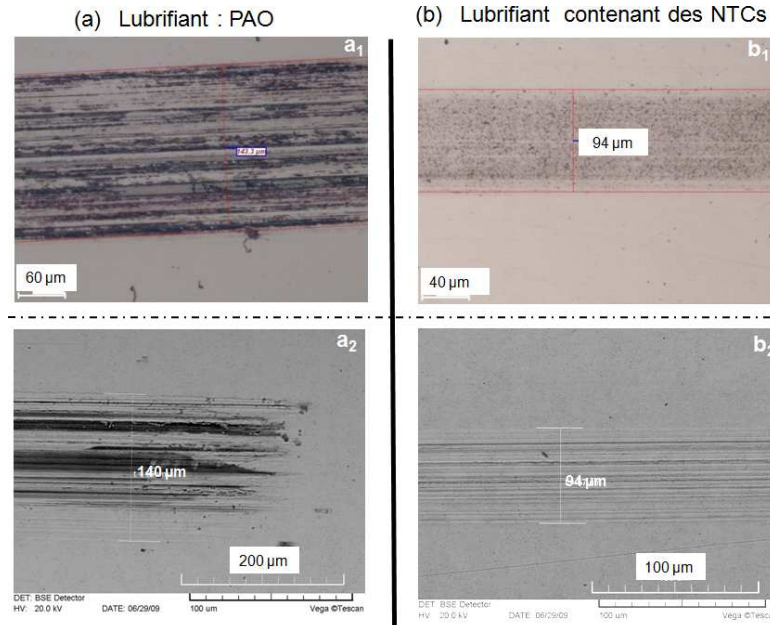


FIG. 4.18 – Observation microscopique des traces d'usure obtenues sur le plan à la suite d'un essai de frottement acier/acier lubrifié par de la PAO (a) et le lubrifiant optimal (b) en régime limite. (a_1 - b_1) Images optiques (a_2 - b_2) Images topographiques (obtenus en MEB - détecteur SE)

Pour s'affranchir des additifs du package, dans la suite de cette étude nous avons analysé les traces d'usure réalisées avec le lubrifiant contenant 0,1% de NTCs, NP, broyés 16h sans additifs. Le P-Exp a montré que ce lubrifiant bien que moins performant que le lubrifiant optimal, donnait des propriétés tribologiques intéressantes .

Analyses de surface

Des analyses par spectroscopie de photoélectrons ont été menées sur la trace de frottement à l'issue de tests tribologiques afin d'obtenir des informations sur la nature chimique d'espèces éventuellement présentes en extrême surface et sur la nature des liaisons entre ces éléments. Le spectromètre XPS utilisé est un Quantera SXM. La profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm, l'aire d'analyse est de $20\ \mu\text{m}$ et le seuil de détection est de 0,5% atomique. Les spectres XPS de la trace d'usure et du substrat vierge (utilisé comme référence) sont présentés dans la figure 4.19. Les pics détectés, dans les deux cas, témoignent de la présence de carbone, de fer et d'oxygène. Le tableau 4.4 présente les concentrations atomiques des différents éléments.

Ces analyses nous donnent les indications suivantes :

- La présence de carbone dans la trace d'usure est majoritairement due à une couche de carbone de contamination en surface de l'échantillon. (Tableau 4.4)

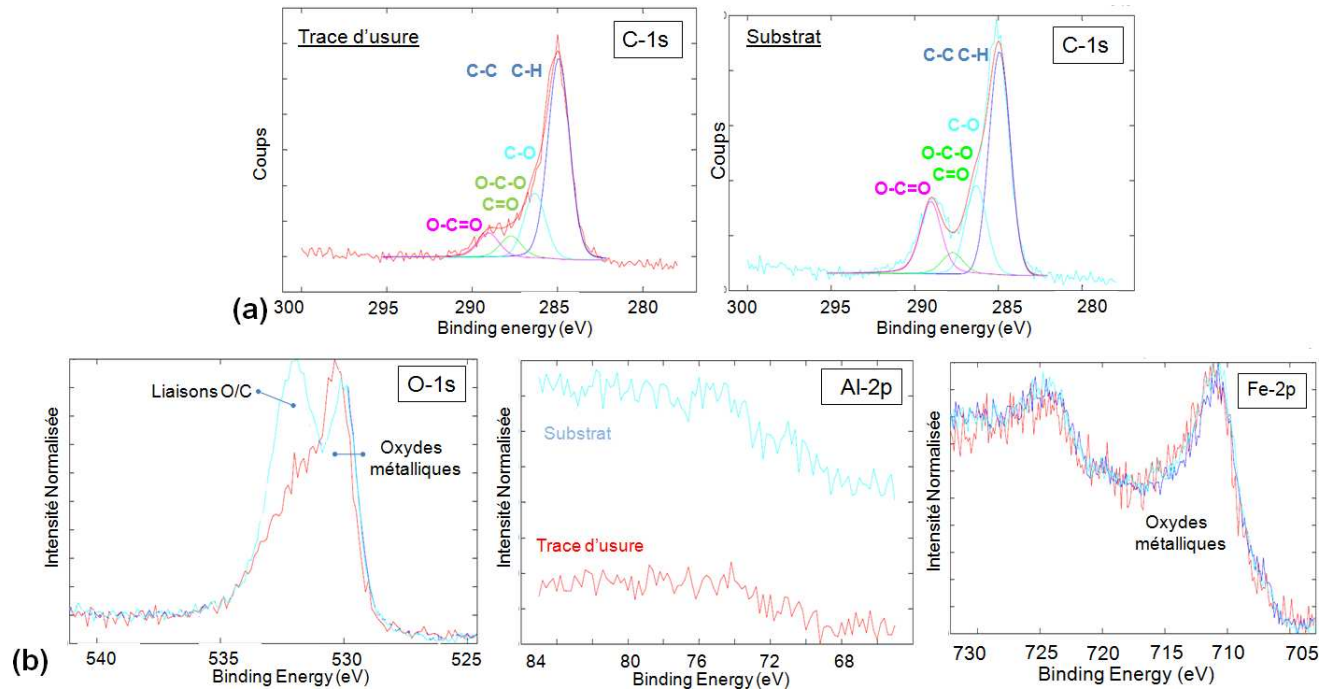


FIG. 4.19 – Analyses XPS d’une trace de frottement issue d’un essai tribologique lubrifié par une dispersion de NTCs. Une analyse du substrat vierge est présentée comme référence. (a) Décomposition des spectres du carbone C1s. (b) Spectres de l’oxygène, de l’aluminium et du fer obtenus sur la trace d’usure (rouge) et le substrat (bleu).

| Trace analysée | Elément C | Elément O | Elément Fe |
|----------------|-----------|-----------|------------|
| Trace d’usure | 56,8 % | 34,0 % | 9,2 % |
| Référence | 41,7 % | 43,9 % | 14,4% |

TAB. 4.4 – Comparaison des proportions relatives de C, O et Fe pour une trace d’usure issue d’un test tribologique lubrifié avec la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF. Une zone du support en acier vierge est prise comme référence

- Aucun film chimisorbé ne se forme en surface (figure 4.19(b)).
- L’aluminium du catalyseur n’est pas détecté en surface.

Une étude comparative a été menée entre la trace de frottement lubrifiée avec de la PAO6 et celle de la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF. Pour cela, des analyses par spectroscopie d’électron Auger ont été conduites. Cette technique a été préférée à l’XPS puisqu’elle pouvait être réalisée au sein du laboratoire. En effet, le spectromètre Auger du laboratoire utilise un canon à électrons à émission de champ (FEG-1000VG) opérant à 5kV et un analyseur Thermo électron 250 i. La taille du faisceau est de 1 μm ce qui permet une analyse localisée dans la trace d’usure. Les spectres Auger sont illustrés sur la figure 4.20. Globalement aucune différence d’ordre chimique n’est mise en évidence entre les deux traces de frottement étudiées, toutefois, on peut reporter une proportion de carbone plus importante dans la trace d’usure issue du test de frottement lubrifié avec la dispersion de NTCs. D’un point de vue quantitatif la présence de carbone est légèrement plus importante avec le lubrifiant contenant des NTCs et, la présence de fer est plus importante sur la trace obtenue avec la PAO.

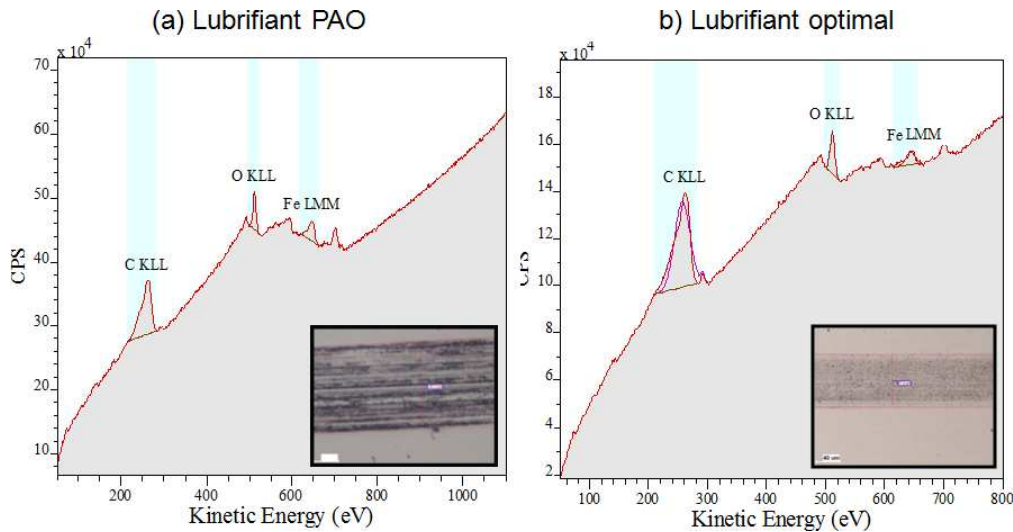


FIG. 4.20 – Spectre Auger de l’extrême surface de la trace d’usure issue d’un test de frottement sous une pression de 1,1GPa lubrifié par de la PAO (a) et celle lubrifiée avec la dispersion de 0,1% NTCs, NP, 16h (b)

La conclusion de ces analyses est que les traces issues du frottement des deux lubrifiants, huile de base seule et dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF, ne présentent pas de grande différence chimique en extrême surface. Toutefois, une proportion plus importante en carbone à quelque fois été mise en évidence. Ces résultats ne nous donnant pas d’information sur un éventuel mécanisme de lubrification, nous avons mené des analyses en « profondeur ».

4.3.2 Nature de l’interface entre le film et le substrat - Analyse de profondeur

Afin de comprendre la façon dont les NTCs contribuent à réduire le frottement et l’usure, nous avons mené des investigations en profondeur des traces d’usure. Pour ce faire, une lame mince a été prélevée en coupe transverse de notre échantillon plan dans la trace de frottement, par usinage de précision par faisceau ionique (Focused Ion Beam, FIB), c’est à dire un microscope électronique à balayage couplé à une colonne ionique. Cette opération a été réalisée à Grenoble avec l’aide de la société SERMA Technology. L’emplacement choisi pour le prélèvement de la lame mince se situe au centre de la trace d’usure. Cette localisation est stratégique puisqu’à cet endroit la zone est la mieux lubrifiée pendant le test de frottement par rapport à l’extrémité de la trace. Une portion du tribofilm sur son substrat d’acier est usinée par un faisceau d’ions (Ga+) puis extraite de l’ensemble de l’échantillon. La lame obtenue mesure 40 μm de long, sur 10 μm de hauteur. Son épaisseur est inférieure à 100 nm pour permettre son observation en microscopie électronique en transmission.

Nous avons effectué deux lames FIB, l’une sur une trace d’usure issue d’un test tribologique lubrifié avec l’huile de base seule, la seconde issue d’un test de frottement lubrifié avec la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF. Les conditions expérimentales sont les mêmes pour chacun des tests : 1,1GPa, vitesse 3,5 mm/s et amplitude 3 mm.

Dans un premier temps, nous avons observé ces lames avec un microscope électronique en transmission (LEO 912). Ce microscope étant équipé d'un filtre oméga dans la colonne, nous avons également eu recours à la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) en mode imagerie filtrée et en mode spectroscopie pour l'examen local des éléments contenus dans les traces d'usure. Le détecteur de rayon X monté sur ce TEM a permis de réaliser des analyses complémentaires dispersives en énergie de rayon X (EDX Energy Dispersive X-ray). Dans un deuxième temps, nous avons étudié les lames minces avec un microscope JEOL 2010 muni d'un filament à effet de champ (Field Emission Gun), alimenté par une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope permet d'effectuer des observations à haute résolution jusqu'à l'échelle atomique.

Analyse de la trace d'usure issue du test de frottement effectué en présence de PAO

La figure 4.21 est une image de la lame, dans la direction transverse du substrat. On y distingue la trace d'usure sur le substrat en acier recouvert de deux couches protectrices¹. A plus fort grandissement trois couches sont nettement distinguées. La première, dans le coin inférieur droit, correspond au substrat en acier. La trace d'usure correspond à la couche d'environ 10 nm de large sur cette image, comprise entre le substrat en acier et les couches protectrices.

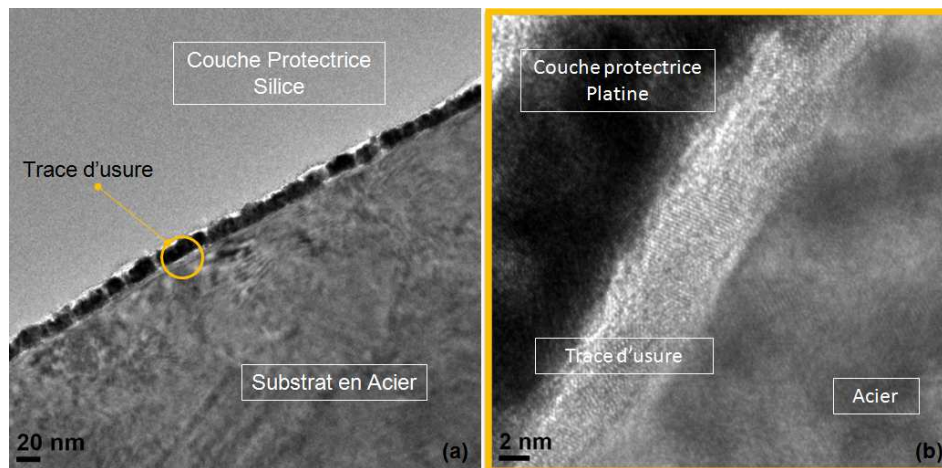


FIG. 4.21 – (a) Image TEM d'une section de la lame FIB. La trace d'usure observée est formée à la suite d'un test de frottement acier/acier lubrifié par l'huile de base en régime limite de lubrification. (b) Image réalisée à plus fort grandissement.

Sur le cliché correspondant au fort grossissement (b), la trace d'usure se révèle assez homogène en terme de contraste. Ceci indique qu'il y a peu de différence d'épaisseur, de composition ou de cristallinité. L'épaisseur du film limite varie de 10 nm à 20 nm le long de la trace d'usure.

L'analyse X dispersive en énergie du tribofilme donne sa composition élémentaire. Les éléments carbone, fer et oxygène sont présents. L'élément carbone peut provenir de la trace d'usure, plus précisément de l'huile PAO mais également de la contamination sous le faisceau d'électrons. La différenciation du carbone de contamination avec le carbone d'intérêt est la principale difficulté liée à cette étude.

¹Ces couches protectrices de silice et platine proviennent du procédé de fabrication de la coupe

La trace d'usure issue d'un essai de frottement lubrifié par de l'huile de base seule est formée d'une couche d'oxyde. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse Auger.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la zone spécifique de la trace d'usure en augmentant le grandissement jusqu'à l'échelle atomique. L'image MET haute résolution obtenue est illustrée sur la figure 4.22. Le substrat en acier est sombre. La trace d'usure occupe la partie centrale. Une transformée de Fourier effectuée sur la zone du substrat montre que les atomes dans le substrat en acier sont organisés en une structure cubique (image dans l'encadré vert). La distance inter-réticulaire mesurée à partir des transformées de Fourier de zones nettes, est proche de la valeur théorique de la distance dans le fer α ($d_{110} = 2,027\text{\AA}$). Dans l'acier, seul le fer et le chrome sont mis en évidence par l'analyse EDX (non-représentée).

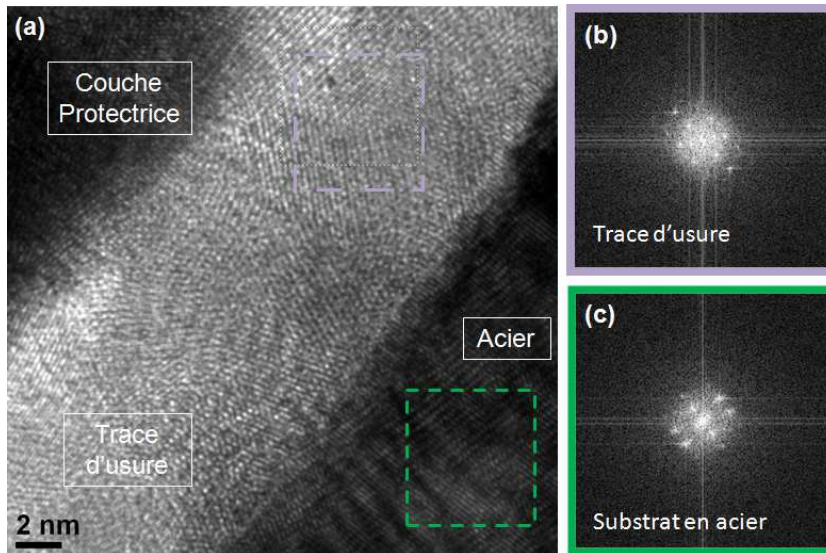


FIG. 4.22 – (a) Image haute résolution (HRTEM) de la lame FIB prélevée sur la trace d'usure d'un test de frottement lubrifié par de la PAO. (b) Transformée de Fourier d'une zone de la trace d'usure (zone violette) (c) Transformée de Fourier d'une zone du substrat (zone verte)

Les plans atomiques dans la trace d'usure sont visibles. Des zones cristallines de tailles variables sont identifiables. Les clichés de diffraction électronique obtenus (encadré violet) évoquent des structures cubiques ou hexagonales, qui peuvent être caractéristiques de l'hématite (réseau hexagonal), la goethite (réseau hexagonal), la magnétite (réseau cubique) ou maghémite (réseau cubique), formes d'oxydes de fer potentiellement observables sur les traces d'usure obtenues à la suite d'un test lubrifié avec de la PAO [107] [21] [47]. Les paramètres de maille et les distances inter-réticulaires de toutes ces structures étant très proches les unes des autres il est difficile de trancher en faveur de l'une de ces formes d'oxyde. De plus, les réseaux cristallins exploitables sont souvent perturbés par de nombreux défauts, source d'incertitude importante dans l'analyse des transformées de Fourier.

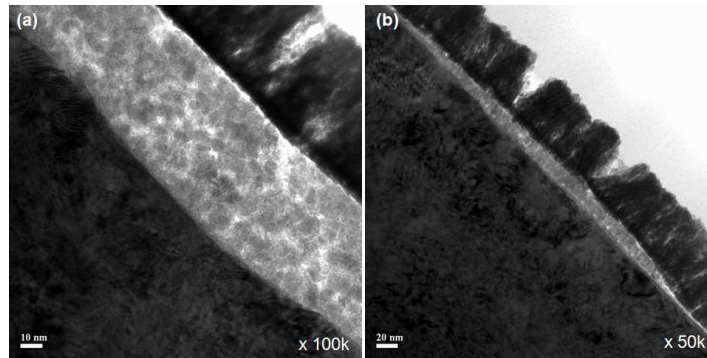


FIG. 4.23 – Image TEM de la lame FIB prélevée dans la trace de frottement issue du test lubrifié par la dispersion de NTCs en régime limite. (a) Zone épaisse (b) Zone mince

Analyse de la trace d'usure issue du test de frottement lubrifié par la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF

Les observations effectuées en TEM classique (figure 4.23) sur la lame FIB de la trace d'usure obtenue avec le lubrifiant contenant des NTCs traduisent la présence d'un « film de transfert hétérogène » en terme de contraste ce qui peut indiquer des différences d'épaisseur, de composition ou encore de cristallinité. **On observe des épaisseurs de film variables de 20 nm, zone mince (b), à 60nm zone épaisse (a).** L'obtention d'une couche d'oxyde aussi importante est surprenante. L'analyse EDX du tribofilm donne sa composition électronique moyenne. Les éléments carbone, fer et oxygène sont présents sur toute la longueur de la lame (figure 4.24). La détection des atomes de cuivre est due au support de la lame. L'élément carbone peut provenir de l'huile PAO, de la contamination sous le faisceau d'électrons ou des nanotubes.

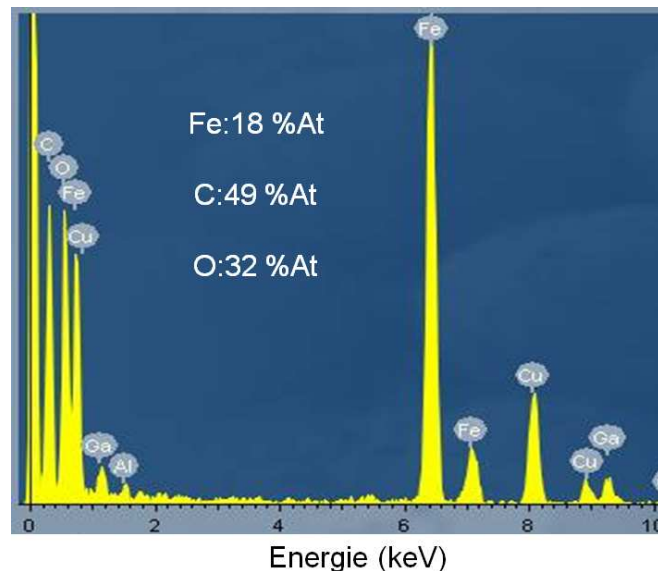


FIG. 4.24 – Spectre EDX réalisé sur une trace d'usure obtenue à l'issu d'un test de frottement acier/acier lubrifié avec la dispersion de NTCs en régime limite.

Une analyse complète en perte d'énergie a été conduite dans une zone épaisse, représentative de la trace d'usure. L'image en champ clair présenté à la figure 4.25(a)

illustre la structure hétérogène du film. Le cliché de diffraction obtenu sur cette zone présente des anneaux concentriques (anneaux Debye-Sherrer) témoignant d'un matériau polycristallin. De façon générale, l'analyse détaillée de la structure cristallographique est limitée pour les raisons explicitées ci-dessus.

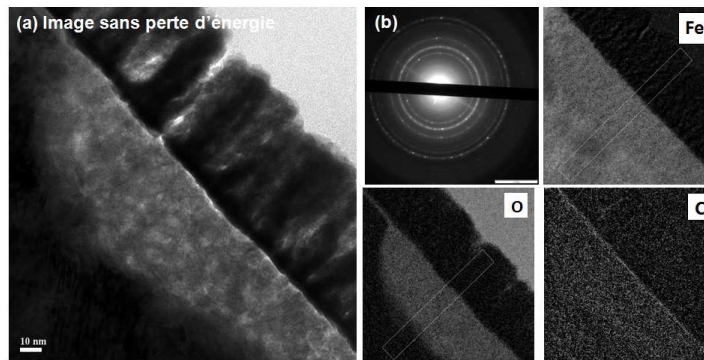


FIG. 4.25 – Observation au MET filtré en énergie de la lame prélevée dans la trace d'usure issue du test de frottement lubrifié avec la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF. (a) Image au « zéro loss » (b) Diffraction électronique (c) Image en spectroscopie électronique - Cartographie élémentaire des éléments O, Fe, et C.

Afin de connaître la répartition spatiale des éléments présents dans la trace d'usure, nous avons procédé à une cartographie chimique avec le mode imagerie filtrée. Nous avons utilisé la méthode des trois fenêtres qui consiste à réaliser trois images filtrées avec des fentes de même largeur. Deux images sont enregistrées avant le seuil afin d'extrapoler le bruit de fond pixel par pixel. Plusieurs « fits » sont possibles en fonction de la forme du spectre. Nous avons utilisé un « fit » classique par une loi puissance. Une troisième image est enregistrée sur le seuil. On lui soustrait l'extrapolation du fond continu pour obtenir alors le signal provenant uniquement du seuil d'ionisation. Cette procédure a été appliquée pour l'oxygène ($E_O = 544eV$), le fer ($E_{Fe} = 718,6eV$) et le carbone ($E_C = 284eV$). Les images en microscopie en transmission, filtrées en énergie, permettent de cartographier la répartition latérale d'un élément, moyennée sur l'épaisseur de la section de l'échantillon. Les cartographies spectroscopiques obtenues, figure 4.25 montrent un film riche en oxyde de fer. Le carbone lui n'est pas ou peu identifié et peut être confondu avec du carbone de contamination. Ce même type d'analyse est réitéré sur différentes zones de la lame où l'on retrouve les mêmes résultats : mise en évidence d'une structure nanocristalline, distribution homogène d'oxyde de fer en profondeur et le long de la trace d'usure, absence de nanotubes de carbone au sein de la trace.

L'image MET haute résolution de la figure 4.26 représente la zone d'intérêt à plus fort grandissement. Un contraste important différencie le substrat métallique sombre du tribofilm plus clair. Le substrat en acier est situé en bas de l'image. La trace d'usure occupe la partie centrale. Elle présente une structure particulière. En effet, plusieurs particules cristallines de formes sphériques se distinguent. Les domaines de cohérence de ces objets ont des tailles de l'ordre de 7 à 8 nm. Ceci témoigne d'une structure nanocristalline de la trace d'usure. L'analyse EDX réalisée avec une taille de faisceau de 1 nm sur une nanoparticule montre la présence d'oxygène et de fer. Le spectre est présenté figure 4.26(b).

Afin de mieux identifier la nature de ces particules nous avons réalisé une étude EELS sur une nanoparticule. La figure 4.27(a) présente une image HRTEM d'une nanoparti-

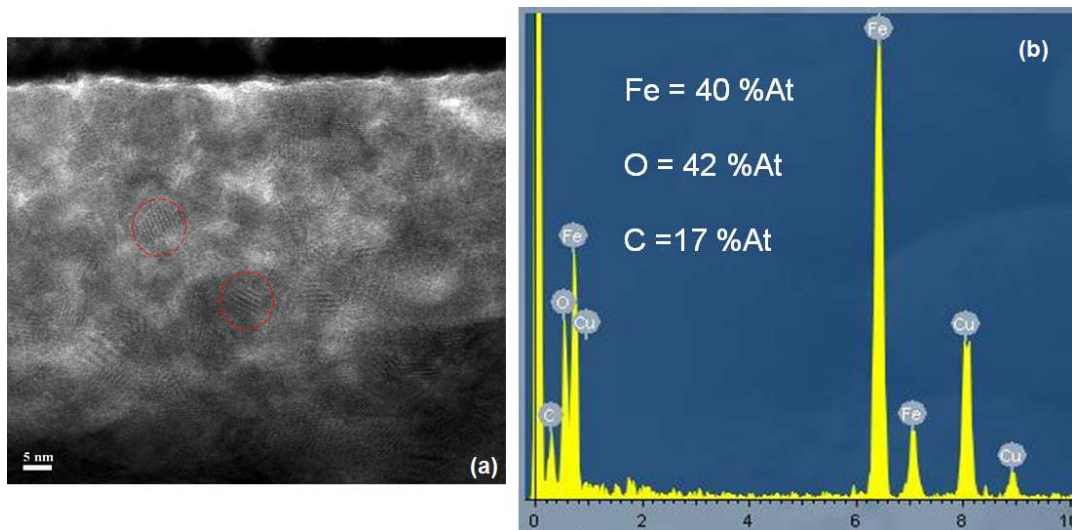


FIG. 4.26 – (a) Images HRTEM de la lame FIB prélevée sur la trace d’usure. Le film limite observé est formé de plusieurs nanoparticules, quelques une d’entre elles sont identifiées en rouge. (b) Spectre EDX associé à une nanoparticule.

cule isolée et la transformée de Fourier associée. Elle semble correspondre à une structure cubique. Sur la figure 4.27(b) est présenté le spectre EELS de cette particule acquis avec une taille de sonde approximative de 5nm. A partir de ce spectre, nous pouvons déterminer un ratio O/Fe égal à $1,51 \pm 0,11$. Ce ratio peut convenir avec la composition d’un oxyde de type Fe_2O_3 (O/Fe=1,5), tel que l’hématite ou la maghémite, ou Fe_3O_4 (O/Fe=1,33), tel que la magnétite. Plusieurs mesures EELS ont été conduites sur des nanoparticules similaires. La moyenne du ratio O/Fe calculée sur trois particules est de $1,1 \pm 0,97$ ce qui ne permet pas de discriminer la structure de ces oxydes. Malheureusement les difficultés liées à ces analyses et la diversité de ces mesures ne nous permettent pas d’identifier la forme des oxydes de fer de façon rigoureuse. Néanmoins, au regard des spectres de pertes d’énergie issus de la littérature pour le Fe_2O_3 et pour le Fe (figure 4.27) et du ratio O/Fe calculé, l’oxyde de fer de la nanoparticule de la figure 4.27 précisément peut être attribué à une structure de type Fe_2O_3 .

Afin de caractériser la trace d’usure dans son épaisseur et estimer cette épaisseur, un profil AES a été réalisé en couplant des phases d’abrasion ionique et des phases d’acquisition de spectres (figure 4.28). Les intensités relatives des pics effectuées à chaque étape permettent de tracer l’évolution de la composition de la couche d’oxyde dans l’épaisseur. La contribution du carbone disparaît après 10 secondes d’abrasion, signe qu’il est présent en faible quantité et témoigne du fait qu’il provient de la contamination par l’air. Ceci confirme que le film de transfert ne contient pas de carbone bien qu’il soit issu d’un contact tribologique lubrifié avec de la PAO et des nanotubes de carbone. La contribution de l’oxygène disparaît après 1000 secondes d’abrasion signifiant que l’ordre de grandeur de la couche d’oxyde est approximativement de 100nm. Pour cela, nous utilisons comme référence le temps d’abrasion (soit $\approx 40s$) nécessaire à l’élimination de la couche d’oxyde native sur le substrat d’acier vierge dont l’épaisseur est d’environ 4nm. Ce résultat est en accord avec les observations TEM qui nous avaient permis d’estimer une épaisseur moyenne de film de transfert de l’ordre de 60nm.

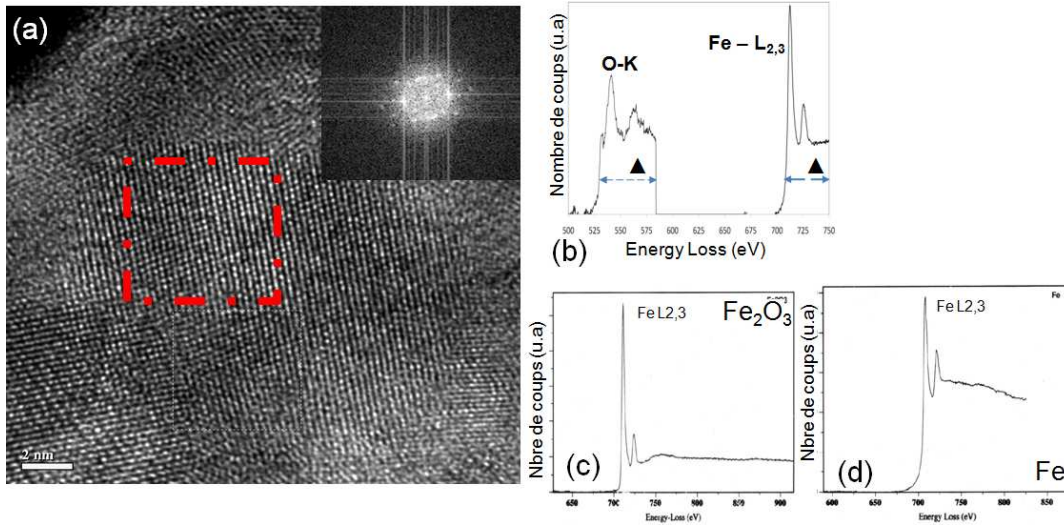


FIG. 4.27 – Etude TEM d’une nanoparticule issue du film de transfert. (a) Image haute résolution avec le diffractogramme correspondant. (b) Spectre EELS associé, acquis avec une taille de sonde de 5 nm. (c)-(d) Spectres de perte d’énergie du fer et de l’oxyde métallique Fe_2O_3 . Le rapport L3/L2 des seuils L2,3 change avec le degré d’oxydation.

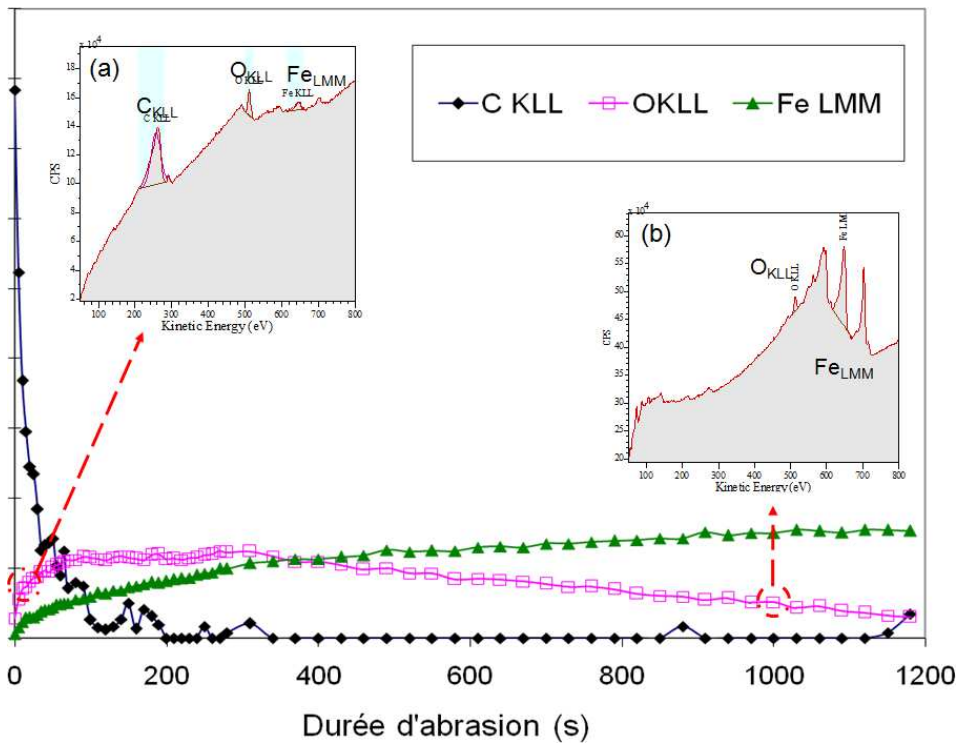


FIG. 4.28 – Profil AES réalisé au centre de la trace d’usure. (a) Spectre Auger, associé à un temps d’abrasion faible, caractéristique de l’oxyde (b) Spectre Auger, associé à un temps d’abrasion élevé, caractéristique du substrat en acier.

Il est rare et surprenant d’obtenir une telle épaisseur de couche d’oxyde. La question qui se pose naturellement est de savoir d’où peut provenir l’oxygène contribuant à la formation de cette couche. Le test de frottement réalisé en contact bille/plan est lubrifié par un liquide. Dans ces conditions le contact n’est pas alimenté par l’oxygène de l’air. Ce point est vérifié sur le profil AES de la trace d’usure issue du test de frottement

avec de la PAO effectué dans les mêmes conditions. L'épaisseur de la couche d'oxyde a été évaluée à ≈ 20 nm. Cette valeur est nettement plus faible et prouve que dans ces conditions d'essai il n'y a effectivement pas de perturbation par l'air ambiant. La couche d'oxyde issue du test de frottement de la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF est 4 fois supérieure à celle de la PAO et à celle de la dispersion contenant les NTCs **purifiés**. Ce résultat est intéressant puisque lors de l'étude des paramètres influents, nous avons mis en évidence un ratio O/C plus élevé pour les NTCs **NP**, cette supériorité était attribuée à la présence des supports catalytiques et éventuellement à des liaisons hydroxydes. Ces espèces pourraient contribuer à la formation de cette couche d'oxyde. On retrouve des épaisseurs de couche d'oxyde équivalentes aux mesures effectuées à partir des lames FIB soit $\text{épaisseur}_{PAO} \leq \text{épaisseur}_{NTCs-NP}$.

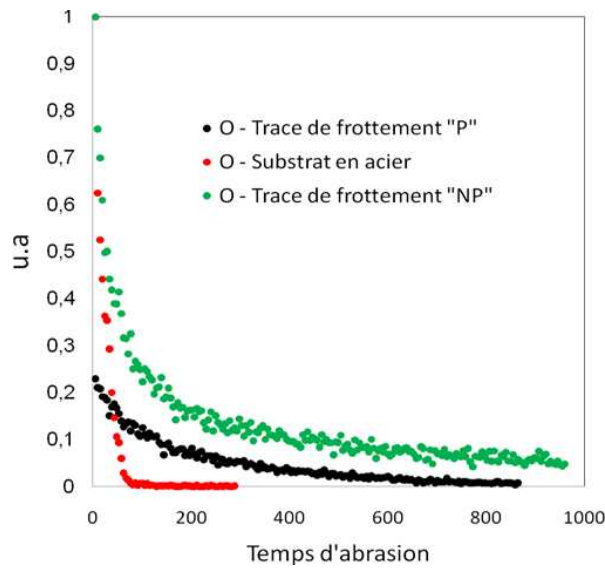


FIG. 4.29 – Profils SIMS de l'élément O obtenus sur des traces d'usure issues de tests de frottement lubrifiés avec des dispersions contenant des NTCs Purifiés d'une part et des NTCs Non-Purifiés d'autre part. La référence représente le profil de la couche d'oxyde native du substrat en acier vierge.

Nous avons conduit des profils SIMS sur les traces de frottement obtenues à partir du lubrifiant de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF et le lubrifiant contenant 0,1% de NTCs purifiés broyés 16h afin de confirmer les différences observées entre les couches d'oxydes obtenues avec les tubes P et NP. Pour ce faire, nous avons suivi l'élément oxygène. La figure 4.29 présente les profils normalisés de l'élément d'intérêt oxygène de masse atomique 16. La référence est prise sur la couche d'oxyde native sur le substrat d'acier vierge. Ces profils obtenus sur les deux traces d'usure confirment que la couche d'oxyde issue de la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF est plus importante étant donné que l'élément O est présent en plus grande quantité sur la trace d'usure issue du lubrifiant contenant les NTCs **NP** (● vert). La précision de ces analyses n'est pas suffisante pour déterminer une épaisseur de couche.

Le tableau 4.5 synthétise les épaisseurs de couche d'oxyde déterminées avec les différents outils analytiques.

| Techniques analytiques | Lubrifiant PAO seule | Lubrifiant contenant des NTCs NP | Lubrifiant contenant des NTCs P | Couche d'oxyde native |
|------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| TEM (FIB) | $\approx 20\text{nm}$ | $\approx 60\text{nm}$ | ** | |
| Profil AES | $\approx 10\text{nm}$ | $\approx 100\text{nm}$ | $\approx 20\text{nm}$ | $\approx 5\text{nm}$ |
| SIMS | | $e_{NP} > e_P$ | | |

TAB. 4.5 – Comparaison de l'épaisseur des couches d'oxyde pour trois différentes traces d'usure obtenues à l'issue de tests de frottement réalisés avec l'huile de base seule et deux dispersions de NTCs. Les épaisseurs sont évaluées avec différentes techniques analytiques. (** : mesure non réalisée)

4.3.3 Analyse des particules d'usures

Pour être analysées également en Microscopie Electronique à Transmission, les particules d'usure issues du test lubrifié par le nanolubrifiant sont collectées sur le pion à la suite du test de frottement, sous 1,1GPa.

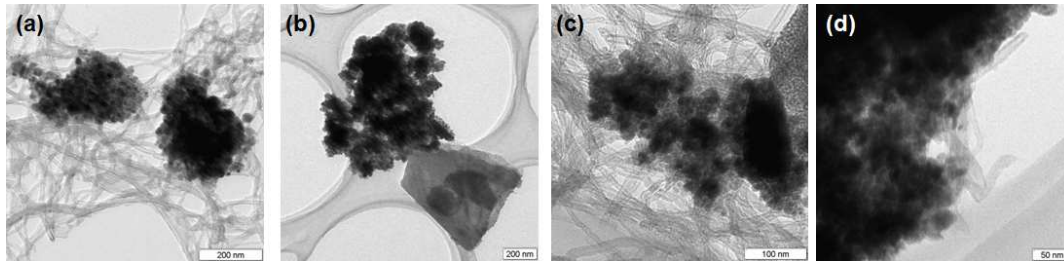


FIG. 4.30 – Clichés TEM de débris d'usure collectés sur le pion ou le plan obtenus à la suite d'un test tribologique avec le nanolubrifiant.

Les débris d'usure issus du test avec le lubrifiant contenant des NTCs NP à hauteur de 0,1%wt forment des « plaquettes » dispersées dans un réseau de NTCs. Un échantillon représentatif est présenté sur la figure 4.30. Le taux de compacité du réseau de NTCs semble inchangé. Les plaquettes possèdent des tailles variables de 200 nm à 500 nm de long. Des analyses EDX réalisées sur celles-ci permettent de présumer de la présence d'oxyde de fer. Une étude complète en perte d'énergie est présentée sur la figure 4.31. L'image (a) représente une « plaquette » dispersée dans un réseau de NTCs en imagerie conventionnelle. Le diffractogramme correspondant à ce débris est en (b). Les anneaux concentriques sont le reflet de débris polycristallins. Les images EFTEM associées (c à f) représentent les cartographies élémentaires des éléments Aluminium, Oxygène, Fer et Carbone. On en conclut que les anneaux peuvent être attribués à de l'alumine, aux oxydes de fer et à la forme graphitique du carbone. En effet, des spectres EELS (figure 4.32) réalisés sur le seuil K du carbone en différents points du débris d'usure mettent clairement en évidence la présence de NTCs au sein de la particule d'usure. Le spectre réalisé sur la « plaquette » est bruité, ce qui témoigne d'une faible quantité de carbone dans cette zone. L'étude en HRTEM n'a pu être effectuée mais elle paraît indispensable pour identifier la structure de l'oxyde de fer. La présence de particules d'alumine est clairement observable. Cela est constaté à de nombreuses reprises comme en témoignent les images (b) et (c) de la figure 4.30.

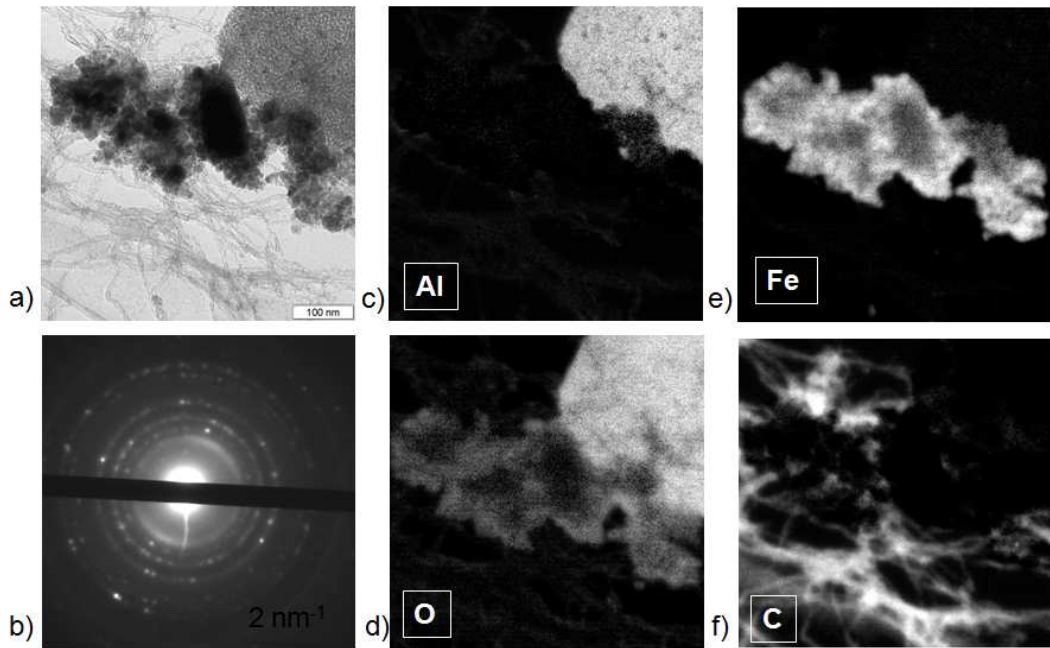


FIG. 4.31 – Observation au MET filtré en énergie de débris d’usure collectés à la suite d’un test de frottement. (a) Image au « zéro loss », sans perte (b) Diffraction électronique (c-f) Image en spectroscopie électronique - Cartographie élémentaire des éléments Al, O, Fe et C.

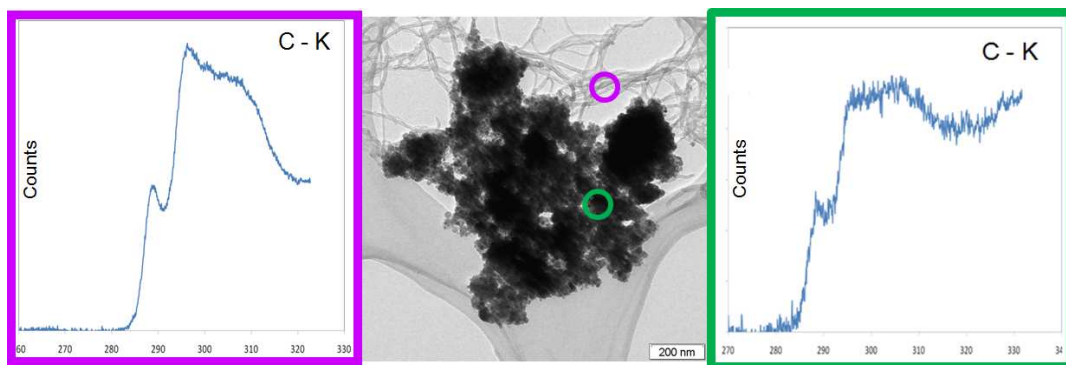


FIG. 4.32 – Image TEM d’un débris d’usure et spectres EELS au seuil CK associé à des NTCs et à la « plaquette ».

4.3.4 Synthèse des observations et analyses effectuées

Les nombreuses analyses physico-chimiques (MEB, XPS, AES et MET+EELS) ont été effectuées sur les traces d’usure des surfaces ainsi que les débris d’usure. Ceci a permis d’apporter des éléments de compréhension sur le mode d’action des NTCs dans un contact tribologique en régime limite :

- * La réduction du frottement et / ou de l’usure n’est pas associée à la formation d’un « tribofilm » chimisorbé ou physisorbé.

- * Les NTCs ne restent pas dans le contact tribologique à l’issue d’un test de frottement. Ils sont exclusivement observés au sein des particules d’usure.

- * Une grande majorité des NTCs conservent leur structure graphitique à l’issue

du test de frottement. Une diminution de leur rapport d'aspect est parfois observée.

- * Les supports catalytiques sont retrouvés au sein des particules d'usure.

- * La trace d'usure sur le plan est composée d'un empilement de **nanoparticules** d'oxyde de fer.

- * La couche d'oxyde est obtenue à la surface du plan.

- * La couche d'oxyde obtenue à la suite d'un test effectué avec la dispersion de NTCs NP, est nettement plus épaisse que celle obtenue avec l'huile de base seule ou un lubrifiant contenant des NTCs P.

- * L'oxygène, ou plus précisément l'oxyde de fer, semble être un élément clé dans le mécanisme de lubrification des NTCs. C'est l'unique espèce chimique analysée à l'issue du test de frottement.

4.4 Discussions

Le contact frottant de deux surfaces en acier lubrifié avec l'huile de base seule en régime limite mène à une usure prononcée et un coefficient de frottement élevé. Une réduction de l'usure et du frottement de manière plus ou moins importante selon l'évolution de chaque paramètre se produit avec l'ajout d'une poudre de NTCs, NP, broyés 16h à la PAO.

Les traces d'usure obtenues à la suite des tests de frottement ne présentent aucun signe d'adsorption de NTCs à la surface du disque ou de la bille. Ce n'est donc pas via la formation d'un film limite chimisorbé ou physisorbé que les NTCs agissent au sein du contact.

Les traces d'usure sont composées essentiellement d'oxydes de fer. Lorsqu'il n'y a pas de NTCs, la surface s'use puis s'oxyde en formant une couche « homogène d'oxyde de fer » d'épaisseur de 20 nm, cette couche d'oxyde est supposée être de l'hématite. En présence de NTCs NP la couche d'oxyde est nettement plus épaisse, de l'ordre de 60 nm. Elle est formée de particules d'oxyde de fer nanométriques.

Etant donné que seuls les NTCs **NP** possèdent des propriétés AW d'après le P-Exp et que cette couche particulière d'oxyde de fer est obtenue uniquement avec ce type de NTCs, nous pouvons supposer que la réduction de l'usure est liée à la formation de la couche d'oxyde nanoparticulaires. Une question est toutefois inéluctable : d'où provient l'oxygène permettant la croissance de cette couche d'oxyde ? Cette couche d'oxyde peut-elle contribuer à la réduction du frottement ? La dureté de cette couche nanoparticulaire peut-elle influencer les performances en frottement ? Nous avons reporté dans le paragraphe précédent la présence de groupement hydroxyle dans la poudre de NTCs NP ainsi qu'un ratio O/C important avec les NTCs NP. Cette importante couche d'oxyde pourrait éventuellement être formée grâce à la présence de NTCs NP, vecteur d'oxygène, dans le contact. La présence de liaison -OH au sein des agrégats de NTCs a été mise en

évidence et est attribuée possiblement soit à la présence d' H_2O dans la poudre soit, à l'oxydation des NTCs pendant l'étape de broyage soit à la présence de groupements hydroxyde en surface de l'oxyde d'aluminium par hydratation ou encore à la combinaison des trois.

La littérature fait état d'une forme d'oxyde de fer noir contribuant aux bonnes propriétés AW des nanolubrifiants. Martin [45] a étudié un nanolubrifiant à base d'oignons de carbone dispersés dans de la PAO. Il attribue les performances anti-usure des oignons de carbone à la formation pendant le frottement d'un film de carbone amorphe, formé par la destruction des oignons sous la pression de contact. Ce film emprisonne les débris d'usure d'oxyde de fer, de forme probable maghémite ou magnétite. Les débris d'usure ainsi emprisonnés ne peuvent plus évoluer vers la forme stable de l'oxyde, l'hématite qui abrase la surface. Restant sous la forme Fe_3O_4 , moins abrasive que l'hématite, les particules d'usure n'usent plus la surface. De plus, Martin utilise les résultats de Ito and al. [48] qui ont mis en évidence les bonnes performances tribologiques d'un dépôt de magnétite Fe_3O_4 en régime limite de lubrification pour relier les performances tribologiques des oignons à la présence de magnétite dans la couche de carbone amorphe.

Matsumoto [47] reporte également, à la suite d'un essai de frottement lubrifié avec une dispersion de nanoparticules de Nitrure de Bore dans la PAO, la formation d'une couche mixte d'oxyde de fer et de BN. Cette couche mixte serait à l'origine de la réduction du niveau d'usure. L'oxyde de fer, de forme nanométrique, est déterminé comme étant de structure maghémite $\gamma - Fe_2O_3$ et semble être à l'origine de la réduction de l'usure. Yuansheng [109] reporte également que des nano-particules de type Fe_3O_4 dispersées dans une matrice de carbure de fer permettent de réduire le frottement.

Dans notre cas, attribuer la forme des oxydes de fer formés à de la maghémite $\gamma - Fe_2O_3$ ou de la magnétite Fe_3O_4 sans analyses supplémentaires serait anticipé. Toutefois la forme hématite, signe d'une usure importante, n'est pas observée car l'oxyde de fer obtenu n'est pas de couleur rouge. Aucune phase de carbone amorphe n'a été mise en évidence. A l'issue des tests les substances actives, les NTCs, sont retrouvées dans les débris d'usure, une grande majorité a été identifiée comme étant de structure graphitique. L'alumine, principale source d'oxygène est également retrouvée « intacte » dans les débris d'usure. Toutefois, des similitudes avec ces études sont indéniables. L'identification de la forme des oxydes de fer ainsi que des mesures de dureté de la couche d'oxyde sont deux des « pistes » de recherche à poursuivre pour accéder à la compréhension du mécanisme de lubrification des NTCs en régime limite.

Odonera [39] se base sur une simulation numérique d'un contact fer/fer pour attribuer les propriétés réductrices de frottement des fullerènes à la formation de carbures de fer. Sous la pression de contact, les fullerènes se détruisent et forment une couche de carbone amorphe. Une réaction chimique entre la surface et cette couche de carbone permet alors la formation de carbure de fer. Comparativement, il a étudié les propriétés tribologiques de fullerènes fonctionnalisés avec des groupements OH, des $C_{60}(OH)_{24}$ [110]. La destruction des fullerènes sous la pression de contact est également prédite. Néanmoins, il suppose une réduction de frottement plus importante avec la présence des groupements OH. Cette étude n'est pas menée de façon approfondie et ne nous permet pas d'avancer véritablement dans la compréhension du mécanisme de lubrification des NTCs. Toutefois, il est intéressant de retrouver via une simulation numérique que la fonc-

tionnalisation des C_{60} avec des groupements -OH semble améliorer leurs performances tribologiques. En effet, il est reporté dans ce travail la présence de groupement hydroxyle dans la poudre de NTCs. Une troisième piste de recherche, fondée exclusivement sur les résultats de la littérature, peut consister en l'étude des propriétés lubrifiantes de NTCs fonctionnalisés -COOH ou -OH.

Finalement, dans la mesure où toutes ces études ont été menées avec la même huile de base, la PAO, nous pouvons légitimement nous poser la question du rôle de cette base dans les propriétés lubrifiantes des dispersions et peut être même de ses propriétés tribologiques sous pression élevée. La PAO est une base complexe et, une étude plus approfondie paraît être essentielle pour maîtriser la lubrification en régime limite via les nanoparticules.

4.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les propriétés tribologiques de nanotubes de carbone dispersés dans une huile PAO en régime limite. Leurs propriétés diffèrent suivant les caractéristiques intrinsèques des nanotubes mais également suivant les conditions expérimentales. Ainsi, le taux de pureté des tubes influence essentiellement les propriétés réductrices d'usure. Le broyage des nanotubes, quant à lui, possède une influence positive à la fois sur les propriétés tribologiques et sur l'état de dispersion des NTCs. L'ajout des additifs usuels de lubrification contribue à améliorer nettement les résultats tribologiques. Avec ces dispersions dites « formulées » les niveaux de frottement et d'usure observés sont compétitifs avec ceux de l'huile moteur contenant les additifs tribologiques que l'on souhaite remplacer. Une faible concentration en nanotubes semble suffisante pour assurer une alimentation régulière du contact en NTCs. Enfin, la pression de contact exercée pendant l'essai de frottement influence ces propriétés.

D'après ces résultats, les nanotubes broyés 16h Non-Purifiés dispersés dans une huile de type G08ss à hauteur de 0,1% massique permettent d'obtenir le meilleur compromis frottement / usure. Dès les premiers instants du frottement et à température ambiante, les NTCs semblent agir au sein du contact pour réduire le frottement ainsi que l'usure des surfaces. Les niveaux atteints sont prometteurs. L'optimisation de l'état de dispersion pourrait permettre d'améliorer la reproductibilité des résultats. Ainsi le nanolubrifiant pourrait devenir compétitif.

L'impact des paramètres concentration, pureté, broyage et formulation sur les propriétés intrinsèques des NTCs a été étudié par l'intermédiaire d'analyses physico-chimiques. Les surfaces endommagées ont également été expertisées. En combinant les conclusions de ces deux analyses et les études présentées dans la littérature nous avons pu élaborer d'éventuelles pistes de recherche pouvant permettre d'accéder à la compréhension du mécanisme d'action des NTCs en régime limite. Ces pistes de recherche sont fondées principalement sur des hypothèses issues de la littérature :

- La première consiste en l'identification de la structure de l'oxyde de fer présent dans la trace d'usure et peut éventuellement expliquer la réduction de l'usure.

- La seconde considère la dureté de cette couche d'oxyde de fer et pourrait permettre d'expliquer la réduction du frottement.
- La troisième met en jeu une fonctionnalisation des NTCs.
- Finalement, l'étude approfondie des propriétés tribologiques de l'huile de base apporterait également des éléments de réponse.

Chapitre 5

Le comportement tribologique des dispersions de NTCs en régime EHD

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 5.1 Mécanisme de formation des films lubrifiants | 124 |
| 5.1.1 Formation du film lubrifiant de la PAO en roulement pur | 124 |
| 5.1.2 Influence des NTCs sur la formation du film lubrifiant | 127 |
| 5.1.3 L'alimentation du contact en NTCs | 130 |
| 5.1.4 Propagation transitoire des NTCs au sein du contact | 132 |
| 5.2 Performances tribologiques en régime EHD | 133 |
| 5.2.1 Mise en place de l'expérience | 133 |
| 5.2.2 Résultats en frottement de dispersions de NTCs | 135 |
| 5.3 Comportement rhéologique sous pression des NTCs | 136 |
| 5.3.1 Loi de comportement rhéologique | 136 |
| 5.3.2 Viscosité des dispersions sous pression | 137 |
| 5.4 Mécanisme de lubrification des NTCs en régime EHD | 138 |
| 5.4.1 Modélisation des phénomènes intervenant dans le convergent | 138 |
| 5.4.2 Influence du cisaillement sur la formulation des films | 139 |
| 5.4.3 Réduction du frottement et de l'usure par les NTCs | 140 |
| 5.5 Conclusions | 142 |

En régime de lubrification mixte et élastohydrodynamique la rhéologie du lubrifiant influence les performances tribologiques. Nous avons choisi d'étudier le paramètre concentration, paramètre qui est le plus important vis à vis des variations de viscosité. Dans un premier temps, nous allons analyser les épaisseurs de film obtenues avec différents nanolubrifiants, de comportements rhéologiques différents, puis expliciter le mode de propagation des NTCs dans le contact. Cela nous permettra d'étudier le mécanisme de formation des films lubrifiants. Ensuite nous examinerons les performances en frottement et en usure des nanolubrifiants.

Pendant l'essai tribologique le comportement rhéologique du lubrifiant est dépendant du cisaillement et de la pression. Le comportement rhéologique des dispersions de NTCs sous pression sera analysé avant la proposition d'un mécanisme de réduction du frottement pour les dispersions de NTCs.

5.1 Mécanisme de formation des films lubrifiants

L'étude rhéologique des dispersions de NTCs du chapitre 3 a montré que les NTCs contribuent à un effet épaississant pour des concentrations supérieures à 0,5%. Nous allons étudier l'impact des NTCs sur l'épaisseur de film lubrifiant puis discuter le mode de propagation des NTCs à travers le convergent, zone clé pour appréhender l'alimentation du contact. Les additifs de lubrification du package étant connus pour modifier l'épaisseur du film, nous avons étudié des dispersions NF afin de s'affranchir de leurs effets et quantifier l'impact des NTCs uniquement. Dans le cas des dispersions NF, la concentration peut influencer l'épaisseur du film par le biais de la viscosité du lubrifiant et de l'alimentation du contact. Nous avons donc étudié les dispersions suivantes : 0,01%, 0,1% et 0,5% pour avoir un échantillon représentatif des dispersions étudiées. Leurs viscosités sont répertoriées au tableau 5.1. Afin d'être en accord avec les résultats du PE et pour optimiser la taille des agrégats, cette étude concerne uniquement les NTCs broyés 16h - NP. Ces essais sont réalisés avec le tribomètre IRIS qui permet une visualisation du contact et de la zone de convergent au cours de l'essai tribologique.

| Concentration (Wt%) | (0) PAO6 | 0,01% | 0,1% | 0,5% |
|----------------------------|----------|-------|------|------|
| Viscosité ($mPa.s^{-1}$) | 53 | 52 | 54 | 66 |

TAB. 5.1 – Viscosité dynamique des dispersions étudiées à $T= 23^{\circ}C$ sous un cisaillement de $1000 s^{-1}$

5.1.1 Formation du film lubrifiant de la PAO en roulement pur

La figure 5.1 présente les images interférométriques d'un contact sphère/plan chargé sous 15N. La première image présente un contact statique sec, le contact de Hertz est délimité en ligne discontinue. La figure 5.1(b) présente ce même contact lubrifié avec l'huile de base PAO6 en roulement pur à la vitesse moyenne d'entraînement U_e de 0,02m/s. Le contact est alimenté en lubrifiant par la zone d'entrée. La couleur dans la zone centrale a changé en raison de la présence du film lubrifiant. En sortie, un ménisque d'air, en bleu, est visible dans la zone de cavitation.

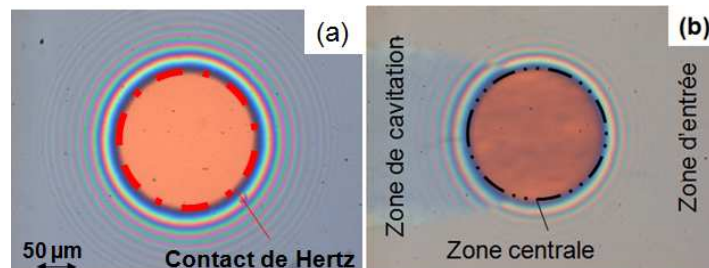


FIG. 5.1 – Interférogrammes du contact.

(a) Pour un contact statique sec.

(b) En roulement pur avec de la PAO, $U_e=20$ mm/s

Les caractérisations d'épaisseurs s'effectuent en roulement pur car cette cinématique de contact permet une comparaison avec les prédictions théoriques de Hamrock-Dowson [111] dans le cas de la PAO. Hamrock et Dowson ($HetD$) ont établi les équations d'épaisseurs de film d'huile pour des contacts ponctuels en régime élastohydrodynamique. Dans

nos conditions d'étude, l'épaisseur de film h_c dans la zone centrale dépend de la vitesse d'entraînement et de la viscosité par une loi puissance d'exposant $2/3$:

$$h_c \propto (\eta \times U_e)^{0,67} \alpha^{0,53} \quad (5.1)$$

avec η la viscosité et α le coefficient de piezo-viscosité.

En premier lieu, nous avons réalisé une calibration d'épaisseur avec la PAO en suivant cette loi de *HetD*. La figure 5.2 présente l'évolution de l'épaisseur de film d'huile de la base seule en fonction de la vitesse d'entraînement. La droite expérimentale est obtenue en fittant les points expérimentaux de la PAO avec l'équation d'*HetD*. Aux fortes vitesses d'entraînement $\geq 0,02\text{m/s}$, on obtient une évolution classique en régime EHD c'est à dire que l'épaisseur de film varie linéairement avec la vitesse d'entraînement en échelle logarithmique. Pour les faibles vitesses d'entraînement $\leq 0,02\text{m/s}$, un léger écart à la loi d'Hamrock-Dowson est obtenu, les épaisseurs de films sont inférieures à celles prédites. On peut supposer l'existence d'une transition entre un régime EHD et un régime mixte où le fluide ne peut plus être considéré comme un milieu homogène et continu. La théorie de EHD n'est donc plus applicable. En effet cette théorie est fondée sur l'étude de film complet. Or pour les faibles vitesses d'entraînement les épaisseurs de films sont faibles et le rapport $\frac{h}{\sigma_s}$, tel qu'il est défini au chapitre 2, tend vers 0,5 signifiant que le film est dit « mince ». Dans ces conditions, les aspérités sont susceptibles d'être en contact et la théorie de l'EHD n'est plus applicable.

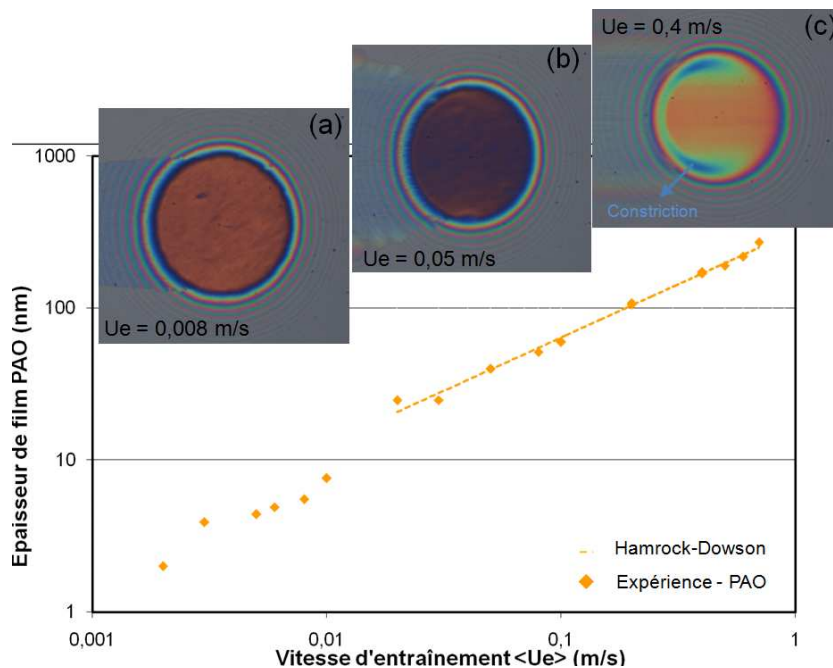


FIG. 5.2 – Evolution de l'épaisseur de film de PAO en fonction de la vitesse d'entraînement et comparaison avec la théorie de Hamrock-Dowson. Les interférogrammes associés aux vitesses d'entraînement 0,008, 0,04 et 0,4 m/s sont présentés sur les inserts a, b, et c respectivement.

Les interférogrammes associés à cet essai sont représentés au dessus des points expérimentaux. Pour les exploiter il est nécessaire d'analyser la distribution de la pression dans un contact EHD (figure 5.3). Quand les surfaces sont en mouvement en présence d'un

fluide piezo-visqueux le profil de pression est modifié par rapport à un contact statique hertzien. Il résulte des effets combinés de l'entraînement et de la présence d'un film lubrifiant piezovisqueux. En conséquence, la pression hydrodynamique dans le convergent est plus faible que la pression de Hertz comme le montre la figure 5.3. Sur cette figure sont représentés le profil de pression hydrodynamique et le profil de l'épaisseur de film lubrifiant dans un contact EHD. Dans le contact, (i) pour la zone d'entrée $x < -b$, la pression hydrodynamique est générée grâce au convergent du contact (ii) pour $-b < x < +b$, zone de haute pression où les surfaces sont presque planes et parallèles et le profil de pression proche de celui de Hertz et (iii) pour la zone de sortie $x > b$, la pression décroît rapidement et la cavitation apparaît.

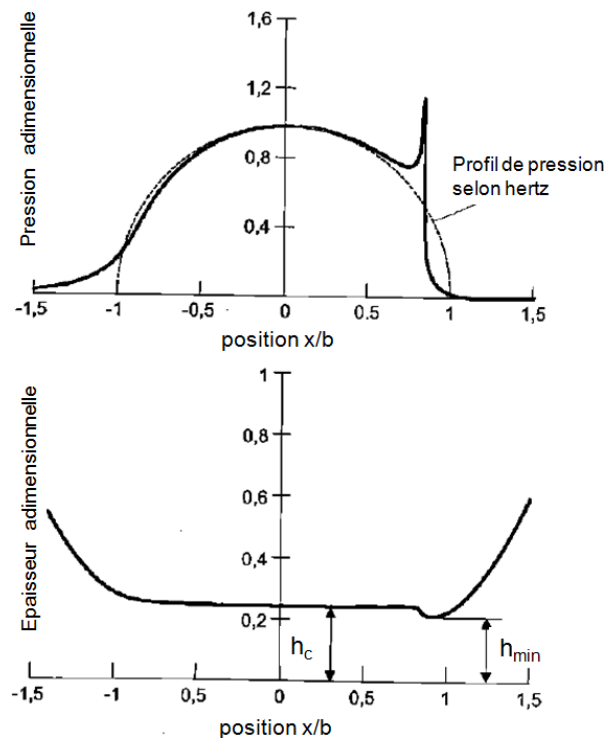


FIG. 5.3 – Distribution de la pression hydrodynamique (a) et profil de l'épaisseur du film lubrifiant (b) dans un contact EHD linéique en fonction de la position relative par rapport à la largeur du contact x/b [112]

L'interférogramme associé à une faible vitesse d'entraînement, figure 5.2 (a) montre que l'épaisseur de film est très faible (inférieure à 10 nm), la teinte de la zone centrale se rapproche de celle d'un contact statique, le régime limite est atteint. Dans ce régime la répartition de pression de contact est homogène, la déformation correspond à la zone de Hertz. Aux fortes vitesses de roulement, l'interférogramme présente une couleur jaune signe d'un film plus épais (c) ; le régime de lubrification est l'EHD. Le lubrifiant piezovisqueux subit dans ce régime une brutale augmentation de sa viscosité à son entrée dans le contact et une chute rapide jusqu'à la viscosité à la pression atmosphérique à sa sortie du contact. La zone de constriction, en forme de fer à cheval, est caractéristique de ce régime et représente une réduction locale de l'épaisseur. Elle apparaît pour satisfaire la conservation du débit à travers le contact. L'interférogramme central (b), obtenu à $0,04m/s$, présente la transition du régime mixte vers le régime EHD : la constriction est moins visible.

5.1.2 Influence des NTCs sur la formation du film lubrifiant

Au chapitre 2, nous avons montré que la mesure de l'épaisseur de film était à relier à l'indice de réfraction du milieu. Dans cette étude, nous faisons l'hypothèse que l'indice de réfraction est inchangé du fait de la faible épaisseur des parois de NTCs.

Les mesures d'épaisseur de film ont été réalisées sur les différentes suspensions de nanotubes. La figure 5.4 illustre un interférogramme de contact lubrifié par une dispersion de 0,1% de nanotubes. Sur cet interférogramme on observe que le contact est hétérogène en épaisseur avec des tâches bleues dans la zone de haute pression. En se fondant sur la calibration d'épaisseur réalisée au préalable (explicité au chapitre 2), la teinte bleu traduit une épaisseur de film plus importante attribuée au passage des agrégats de NTCs. Ces derniers sont également visibles dans la zone de convergent comme le montrent les flèches à la figure 5.4.

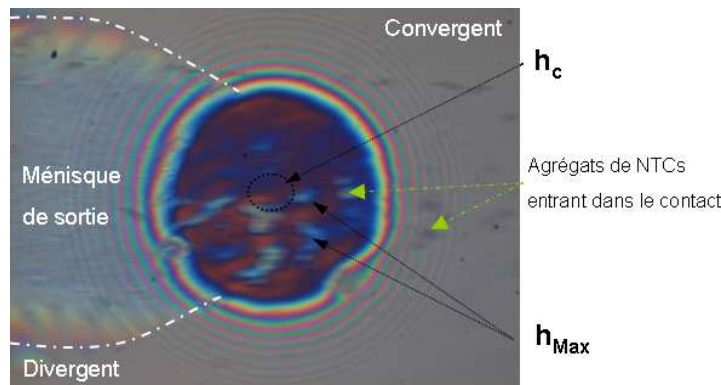


FIG. 5.4 – Interférogramme d'un contact issu du tribomètre IRIS entre une sphère et un plan visualisé par interférométrie optique pour une vitesse d'entraînement et une dispersion de 0,1% de NTCs, $U_e=40\text{mm/s}$

Pour évaluer au mieux l'impact des nanotubes de carbone sur l'épaisseur de film, nous avons défini deux épaisseurs :

- une épaisseur centrale h_c , correspondant à l'épaisseur moyenne au centre du contact
- une épaisseur maximale h_{max} , correspondant à une épaisseur prise lorsque des agrégats de nanotubes traversent le contact.

Les dispersions de faibles concentrations en NTCs

Les courbes de la figure 5.5 montrent la dépendance de l'épaisseur de film à la vitesse d'entraînement pour des dispersions de 0,01% (a) et 0,1%wt (b) en NTCs. Les interférogrammes associés aux essais sont figurés au dessus des courbes. Les épaisseurs h_c et h_{max} sont symbolisées respectivement par un triangle Δ et une croix \times . La dépendance de l'huile de base est également représentée (\diamond Rouge) pour évaluer l'impact des nanotubes de carbone sur l'épaisseur du film.

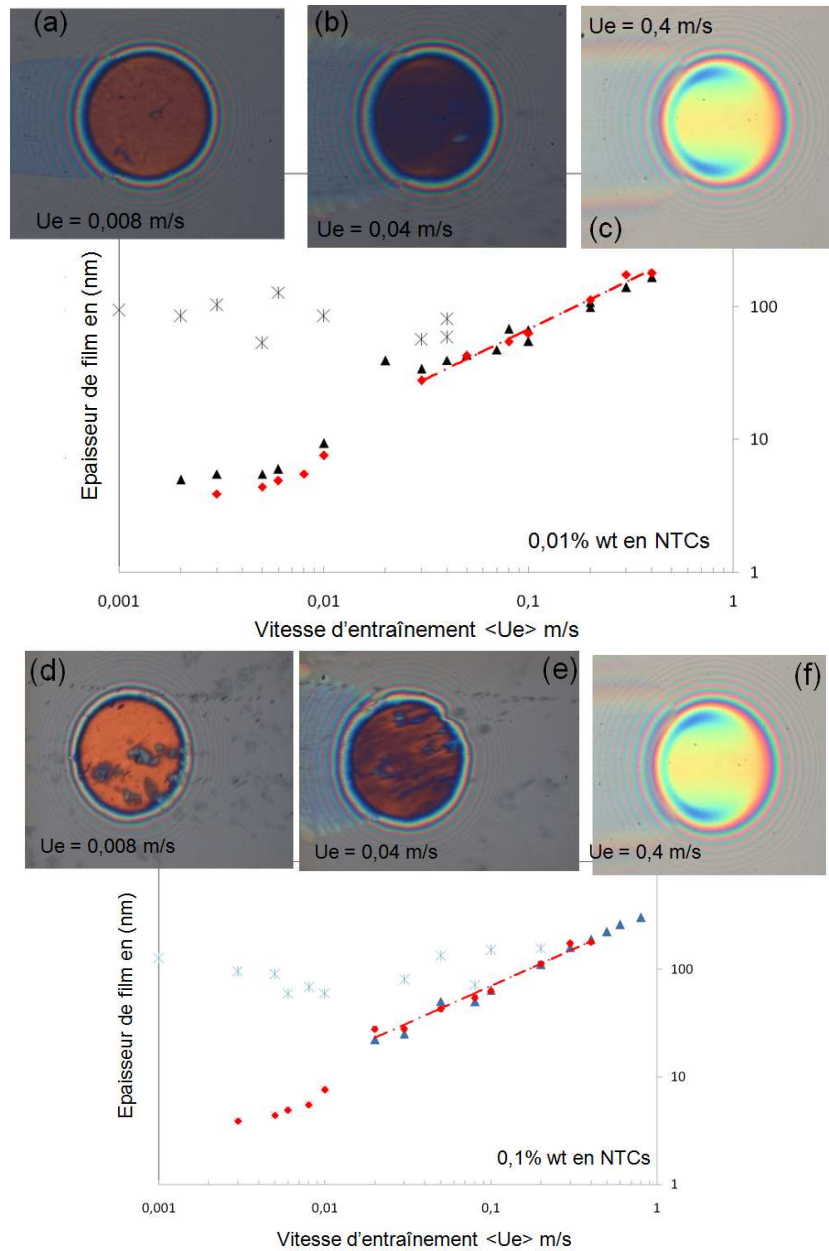


FIG. 5.5 – Evolution des mesures d'épaisseur de film (\times : h_{max} et Δ : h_C) en fonction de la vitesse d'entraînement et comparaison avec l'huile de base pour différentes concentrations de NTCs : 0,01% ; 0,1%. Sur chacune des courbes sont présentés les interférogrammes obtenus avec une faible vitesse d'entraînement (a-d) caractéristique du régime mixte, avec une vitesse d'entraînement représentative de la transition du régime mixte et EHD (b-e) et finalement une vitesse correspondant au régime EHD (c-f).

Le passage des agrégats de NTCs dans le contact est moins visible lors de l'étude de la dispersion de 0,01% en NTCs. Ce phénomène est constaté sur les interférogrammes associés aux essais. Les zones de couleur bleu, traduisant la présence d'un agrégat dans le contact, sont moins nombreuses sur les interférogrammes a, b et c que sur ceux de la figure d, e et f.

Au regard de l'évolution des épaisseurs de film des suspensions de 0,1% et 0,01% de la figure 5.5(a) et (b), deux domaines sont distingués. Le premier domaine est limité aux

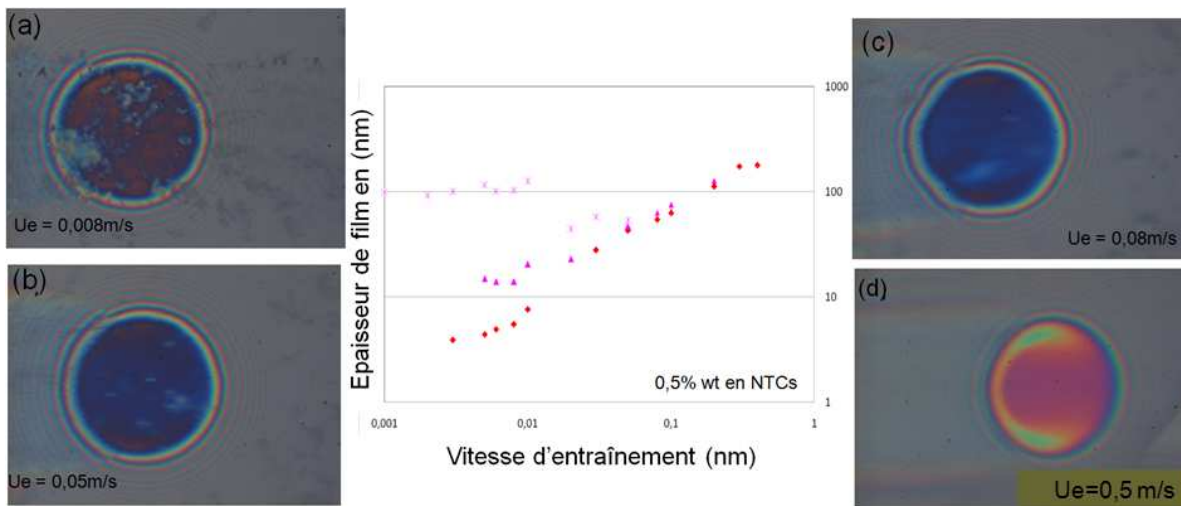


FIG. 5.6 – Evolution des mesures d'épaisseur de film (\times : h_{max} et Δ : h_C) en fonction de la vitesse d'entraînement et comparaison avec l'huile de base pour la concentration de 0,5% de NTCs

valeurs de vitesses de roulement supérieures à 40 mm.s^{-1} pour chacune des dispersions. Il caractérise une évolution classique en régime EHD où l'épaisseur de film augmente en loi puissance d'exposant $2/3$ avec la vitesse d'entraînement. L'épaisseur de film des dispersions de nanotubes est du même ordre de grandeur que celui de la PAO, pour les deux concentrations. En régime EHD, l'épaisseur de film dépend de la viscosité de l'huile en loi puissance conformément à l'équation 5.1. Nous avons mesuré des viscosités de même ordre de grandeur pour la PAO et les dispersions de 0,1% et 0,01% sous fort cisaillement. Il n'est donc pas surprenant que les épaisseurs des films des lubrifiants de faibles concentrations soient comparables.

Pour les vitesses de roulement inférieures à 40 mm.s^{-1} , un deuxième domaine de formation du film lubrifiant est mis en évidence (figure 5.5). Dans ce domaine, les épaisseurs de films obtenues pour ces deux concentrations sont ponctuellement perturbées par le passage transitoire d'agrégats. L'épaisseur h_{max} tend vers un maxima de 100 nm pour ces deux concentrations. **Une influence des nanotubes de carbone sur l'épaisseur du film est visible pour des vitesses d'entraînement inférieures à 40 mm.s^{-1} .**

Les dispersions de fortes concentrations en NTCS

La dépendance de l'épaisseur de film à la vitesse d'entraînement pour la dispersion de 0,5%wt (b) en NTCs est représentée sur la figure 5.6. Les interférogrammes associés aux vitesses de 0,008 ; 0,05 ; 0,08 et 0,5 m/s sont représentés de part et d'autre de la courbe.

Les tendances observées sont celles obtenues pour les dispersions de faibles concentrations soit : un premier domaine de formation de film $\geq 0,04 \text{ m.s}^{-1}$ puis un deuxième domaine pour $Ue \leq 0,04 \text{ m.s}^{-1}$.

Dans le premier domaine, l'épaisseur de film augmente linéairement avec la vitesse d'entraînement ce qui semble en accord avec la théorie de l'EHD et est supérieure à celle obtenue avec la PAO6. Toutefois, l'épaisseur attendue pour un fluide homogène de vis-

cosité $66mPa.s^{-1}$, d'après H et D devrait être supérieure. A titre d'exemple pour 0,2 m/s il est attendu une épaisseur de ≈ 154 nm or, nous obtenons une épaisseur de ≈ 94 nm. L'interférogramme (d) de la figure 5.6, obtenu pour une vitesse de 0,4m/s, présente une poche d'air à l'entrée du contact. Ce phénomène apparaît lorsque la quantité de lubrifiant disponible à l'entrée du contact n'est pas suffisante pour l'alimenter. Il s'agit de « sous-alimentation du contact ». La figure 5.7 présente un second interférogramme obtenu en sous alimentation, le ménisque d'air (symbolisé par les flèches) est observé à l'entrée du contact. Ce phénomène induit une diminution de l'épaisseur théorique. Les problèmes d'alimentation traités dans la littérature sont complexes. Ils dépendent notamment de la forme et de la position du ménisque d'entrée, de la viscosité du lubrifiant, des conditions cinématiques.

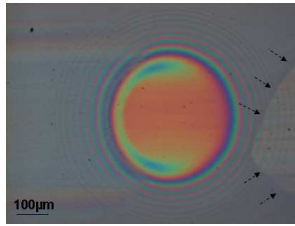


FIG. 5.7 – Contact visualisé par interférométrie optique en condition de sous-alimentation. Le lubrifiant est une dispersion de 0,5% de NTCs broyés 16h. $Ue = 0,4m.s^{-1}$

Dans ce cas, la sous-alimentation du contact semble être reliée à l'hétérogénéité de la dispersion de 0,5%. Il n'est pas détecté pour les autres dispersions. De plus, ce résultat est cohérent avec l'étude faite au chapitre 3. La dispersion de 0,5% de NTCs possède un état d'agglomération complexe, enchevêtré. Dans ce travail, nous nous limiterons à l'hypothèse que ces défauts d'alimentation entraînent une diminution de l'épaisseur de film, expliquant le résultat obtenu avec la suspension à 0,5% de NTC. Pour éviter au mieux la perturbation des mesures d'épaisseur de film avec cette dispersion le contact a été réalimenté à de nombreuses reprises.

Dans le deuxième domaine, défini pour des vitesses inférieures à 40mm/s, l'épaisseur de film n'est plus homogène dans le contact. Elle est perturbée par le passage transitoire des agrégats. L'épaisseur h_{max} tend vers un maxima de 100 nm indépendamment de la vitesse d'entraînement. Le passage des agrégats a une légère incidence sur l'épaisseur centrale de film h_c , qui est légèrement supérieure à celle obtenue avec la PAO6 seule. Ces tendances sont celles observées pour des faibles concentrations en NTCs. **Cela nous incite à penser d'une part, que la taille des agrégats se propageant au sein d'un contact semble être indépendante de la concentration en nanotubes, d'autre part que la taille maximale de ces agrégats est limitée à 100nm.**

5.1.3 L'alimentation du contact en NTCs

Des études concernant le comportement de dispersions solides constituées de particules de diamètre comprise entre 20 nm et 1 μ m dans un contact [113] [114] [115] [116] soulignent l'importance des conditions cinématiques du contact, vis à vis des

mécanismes de formation des films lubrifiants. En roulement pur, pour des faibles vitesses d'entraînement (aux alentours de 2mm/s), les particules individuelles sont entraînées dans le contact. En fonction de leurs propriétés élastoplastiques et de leur affinité avec les surfaces, ces particules peuvent être déformées plastiquement et former un film mince sur la surface. Aux vitesses d'entraînement plus élevées, les particules sont éjectées du contact et/ou le contournent : le nombre de particules se propageant dans le contact diminue. Ces résultats expérimentaux sont expliqués par une analyse de ligne de flux et de reflux à l'entrée d'un contact EHD [114] [115]. En effet, Spikes a mis en évidence que l'écoulement à l'entrée d'un contact EHD était divisé en deux régions : une première région où le flux de particules est entraîné dans le contact et, une autre zone dite de reflux où une partie des particules est éjectée de l'entrée du contact. Ceci est représenté sur la figure 5.8. La zone A est la zone de reflux où les particules sont éjectées de l'entrée du contact. Dans la zone B la probabilité que les particules soient entraînées dans le contact est élevée. La limite entre ces deux zones se situe au point S dit de « stagnation » des particules. A faible vitesse de roulement, la zone B est très étendue ce qui assure un flux de particules important à l'entrée du contact. Une augmentation de la vitesse va provoquer une extension de la zone A de reflux au détriment de la zone B. Le nombre de particules alors susceptibles de pénétrer dans le contact diminue.

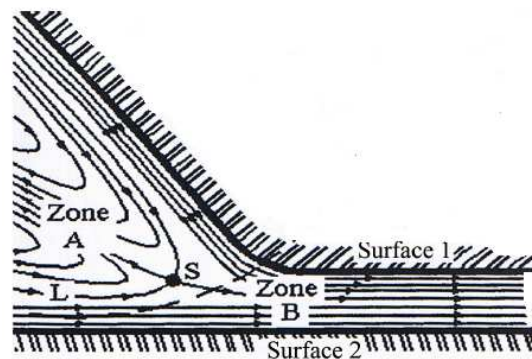


FIG. 5.8 – Lignes de flux dans un contact EHD en roulement pur [117]

Cette analyse tend à expliquer les résultats observés dans ce travail sur les dispersions de NTCs : pour des vitesses d'entraînement inférieures à 40mm/s, les agrégats de NTCs se propagent dans le contact alors que pour des vitesses supérieures à 40mm/s ces derniers ne sont pas détectés. Cependant, une augmentation de l'épaisseur avec la vitesse d'entraînement contribue également à masquer la détection des agrégats : aux fortes vitesses d'entraînement, l'épaisseur est supérieure à 100nm et les agrégats ne sont plus visualisés. Les observations microscopiques montrent que des agrégats d'épaisseur supérieure à 100nm sont présents dans les dispersions. Ces agrégats n'ont pas été visualisés au sein du contact. Ceci nous incite à penser que seuls les agrégats possédant une taille ≤ 100 nm parviennent au niveau du convergent et plus précisément au niveau de la zone B (figure 5.8) alors que ceux possédant une taille ≥ 100 nm sont chassés du contact ; ils se situent préférentiellement dans la zone A. **Le convergent du contact, pilotant les épaisseurs de film, semble s'apparenter à un filtre en agrégat sélectionnant les particules par leur taille.**

Au cours de l'essai tribologique, les agrégats de nanotubes de carbone traversent effec-

tivement le contact et contribuent à épaissir de façon transitoire le film tribologique aux faibles vitesses d'entraînement uniquement. Il semble que l'épaisseur de film maximale atteinte soit approximativement de 100nm, cette épaisseur est contrôlée par le convergent qui joue le rôle d'un filtre à particules.

5.1.4 Propagation transitoire des NTCs au sein du contact

Les NTCs sont inertes chimiquement et leur adsorption à la surface semble improbable. De plus, les épaisseurs de film mesurées en fonction du temps à vitesse constante sont similaires. Ceci tend à confirmer que les NTCs ne s'adsorbent pas à la surface. La visualisation in-situ du contact permet d'observer la propagation des NTCs au sein du contact : lors du passage d'un agrégat dans le contact une sur-épaisseur transitoire attribuée au passage d'un agrégat se propage linéairement au sein du contact (figure 5.9).

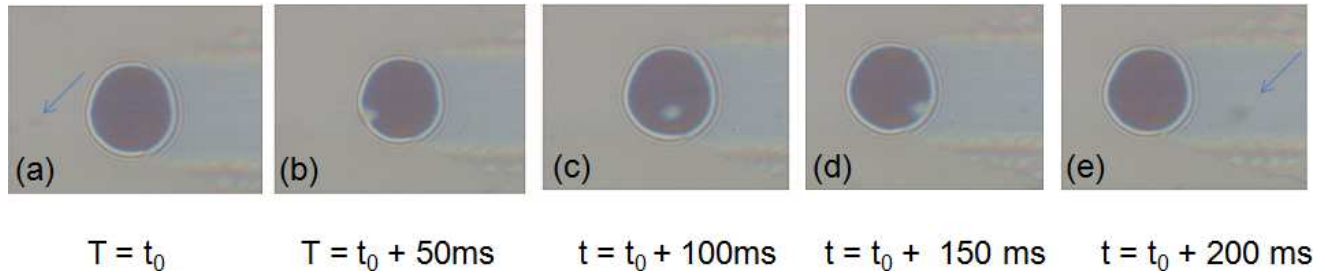


FIG. 5.9 – Interférogrammes d'une dispersion de 0,1% en NTCs présentant la propagation linéaire d'un agrégat de NTCs au sein du contact. $U_e = 19 \text{ mm/s}$

Il est possible de mesurer sa vitesse de propagation comme le montre la figure 5.10 pour deux vitesses d'entraînement des solides : 19 mm/s (a) puis 58 mm/s (b). La dispersion étudiée contient 0,5% de NTCs broyés 16h.

Il est observé que la vitesse moyenne des agrégats de NTCs est plus faible que celle des deux surfaces en mouvement. De plus, les agrégats de NTCs semblent légèrement plus lents dans la première partie du contact que dans la deuxième. Ces phénomènes semblent indépendants de la vitesse d'entraînement. A l'extérieur du contact, dans la zone $\leq -120 \mu\text{m}$ ou $\geq 120\mu\text{m}$ les agrégats contournent le contact avec une vitesse du même ordre de grandeur que les agrégats le traversant. La zone de contact possède un diamètre $\approx 228 \mu\text{m}$.

Peu de détermination de vitesses locales de propagation sont reportées dans la littérature. Néanmoins, on peut citer les travaux de Spikes [115] qui, par microscopie à fluorescence en roulement pur, révèlent une hétérogénéité des vitesses de lubrifiant au sein du contact : en effet, le lubrifiant est dans un premier temps ralenti dans la première moitié du contact avant d'être accéléré dans la deuxième moitié. Meunier [118] mentionne un ralentissement d'une poche de lubrifiant formée pour des conditions alternatives lors du point de rebroussement. Ces auteurs, sans interpréter formellement leurs observations, se réfèrent soit aux propriétés viscoélastiques du lubrifiant sous pression, soit à un phénomène de glissement à la paroi. Dans ce contexte, nos travaux semblent montrer que la surépaisseur transitoire au sein du contact, signature du passage des agrégats se propage à une vitesse inférieure à la vitesse d'entraînement. L'hypothèse

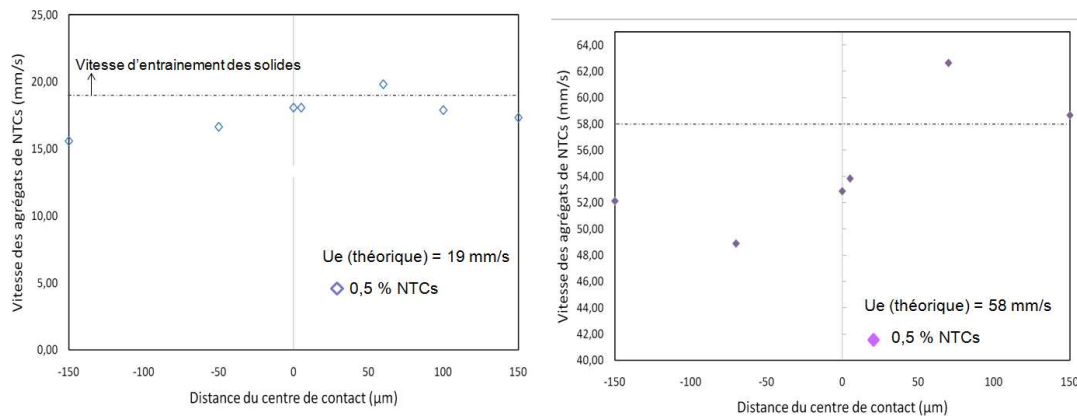


FIG. 5.10 – Evolution de la vitesse des agrégats de NTCs à travers le contact pour deux vitesses d'entraînement : (a) 19 mm/s et (b) 58 mm/s

d'un effet visqueux par conséquent amortissant, du fluide sous pression peut être envisagée pour expliquer la diminution de la vitesse de propagation des NTCs par rapport à la vitesse d'entraînement.

5.2 Performances tribologiques en régime EHD

Afin d'identifier l'action tribologique des NTCs en terme de frottement et d'usure en régime de lubrification EHD, des essais ont été réalisés sur la PAO et les dispersions 0,01%, 0,1% et 0,5%. Afin de s'affranchir des effets des additifs, ces essais concernent uniquement les NTCs broyés 16h-NP-NF.

5.2.1 Mise en place de l'expérience

Les essais de frottement sont réalisés sous une charge constante de 15N qui équivaut, dans le contact verre/acier, à une pression moyenne de 380 MPa. La vitesse d'entraînement est maintenue constante à 0,02 m/s. Cette vitesse a été choisie, d'une part pour s'affranchir des phénomènes de sous alimentation observés avec la dispersion de 0,5% de NTCs aux vitesses d'entraînement élevées, et d'autre part pour être dans la gamme dans laquelle (i) des agrégats de NTC se propagent dans le contact et (ii) le film lubrifiant moyen central est épaissi. A cette vitesse, correspondent des épaisseurs de film comprises entre 20 et 40 nm, en fonction de la viscosité de la dispersion.

On applique ensuite par palier une différence de vitesse entre les deux solides pour générer un cisaillement du fluide jusqu'à une condition proche du glissement pur ($SRR=100\%$). L'augmentation du cisaillement provoque une augmentation du coefficient de frottement.

De Vincente a montré [113] que le coefficient de frottement calculé à partir de la mesure de couple résistant dans un contact en roulement-glissement résulte de deux contributions : une première, inversement proportionnelle à l'épaisseur du film lubrifiant, est relative à l'écoulement de Couette. Il s'agira de la composante de glissement du frottement.

$$\tau_{couette}(x) = \pm \frac{U_g \eta}{h_c} \quad (5.2)$$

avec U_g : vitesse de glissement ($m.s^{-1}$) ou $U_s = |U_{bille} - U_{disque}|$
 h_c : l'épaisseur du film lubrifiant (m)
 η : viscosité sous pression du lubrifiant ($Pa.s^{-1}$)

Une seconde, dépendante du gradient de pression, est relative à l'écoulement de Poiseuille.

$$\tau_{poiseuille}(x) = -\frac{h_c}{2} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5.3)$$

Il s'agit de la composante de roulement du frottement.

La contrainte de cisaillement dans le contact, peut alors s'écrire :

$$\tau(x) = -\frac{h_c}{2} \frac{\partial p}{\partial x} \pm \frac{V_g \eta}{h_c} \quad (5.4)$$

La réalisation de deux expériences à vitesse d'entraînement constante mais en inversant le sens du glissement permet d'obtenir la valeur de deux contraintes de cisaillement, respectivement :

$$\tau_1(x) = -\frac{h_c}{2} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{V_g \eta}{h_c} \quad (5.5)$$

et

$$\tau_2(x) = -\frac{h_c}{2} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{V_g \eta}{h_c} \quad (5.6)$$

Ces deux valeurs permettent de différencier la composante de Poiseuille due au roulement de celle de Couette due au glissement :

$$\int_l^0 ((\tau_1(x) + \tau_2(x))) dx = 2F_{roulement}$$

et

$$\int_l^0 ((\tau_1(x) - \tau_2(x))) dx = 2F_{glissement}$$

Sous charge normale constante (w), il est alors possible de déterminer le coefficient de frottement dû au glissement et celui dû au roulement dans le contact :

$$\mu_{glissement} = F_{glissement}/w$$

et

$$\mu_{roulement} = F_{roulement}/w$$

La composante de roulement est faible par rapport à celle dû glissement. Nous détaillerons dans la suite de l'étude les résultats de frottement dû au glissement uniquement.

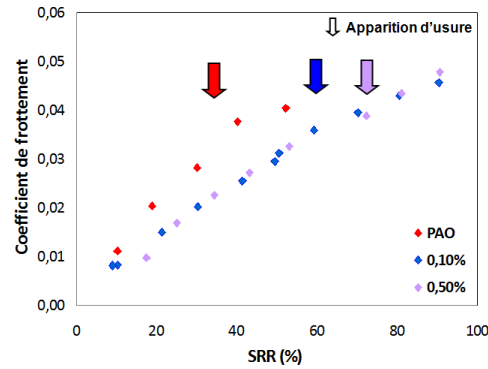


FIG. 5.11 – (a) Evolution de frottement des nanolubrifiants 0,1%-NP-NF-16h et 0,5%-NP-NF-16h. Les conditions tribologiques sont $P_{\max}=385\text{MPa}$, $T^{\circ}\text{C}=25$ et l'épaisseur de lubrifiant au centre du contact est estimée à $\approx 20\text{nm}$ pour la PAO6 et la dispersion de 0,1% en NTCs et $\approx 35\text{nm}$ pour la dispersion de concentration 0,5% en NTCs ($Ue = 0,02\text{m/s}$)

5.2.2 Résultats en frottement de dispersions de NTCs

Les coefficients de frottement de l'huile de base et des dispersions de 0,1% et 0,5% sont illustrés sur la figure 5.11 en fonction du ratio glissement/roulement SRR. Aux faibles SRR, le frottement augmente linéairement. Cependant, la pente de la courbe obtenue avec l'huile de base seule est plus élevée que celle représentant l'évolution du frottement avec les dispersions de 0,1% et 0,5% de nanotubes. Les NTCs semblent réduire le coefficient de frottement dans cette gamme de pression. Aucune différence de réduction de frottement n'est constatée entre les suspensions de concentration de 0,1% et 0,5% de NTCs. Ce résultat avait également été observé par Chho [119] à température ambiante.

Sur la figure apparaît également le SRR critique pour lequel les premières traces d'usure sont observées. Ces valeurs sont indiquées par des flèches. L'usure des surfaces se manifeste sur les interférogrammes par des nuances de couleur. Ainsi, sur la figure 5.12 sont présentées les images interférométriques du contact tribologique bille/plan, pour chacune des dispersions étudiées et pour différentes valeurs de glissement. La première ligne correspond au lubrifiant PAO6. Le taux de glissement/roulement critique est atteint rapidement avec le lubrifiant PAO6, pour 30 %. Les traces d'usures sont clairement visibles. Sur les images obtenues avec les lubrifiants contenant des dispersions de NTCs broyés, les agrégats nanotubes de carbone sont visibles au centre du contact (en bleu foncé) et dans le convergent (gris clair). En roulement pur (SRR 0%) les épaisseurs des films obtenus avec la PAO et la dispersion à 0,1% sont comparables à cette vitesse d'entraînement, lorsqu'il n'y a pas de passage d'agrégats. Sur l'image à 0,5% l'épaisseur de film observée est supérieure à celle de la PAO en raison du passage d'un agrégat dans le contact. Alors que le niveau de frottement obtenu avec chacune des dispersions est comparable, les performances anti-usure semblent améliorées quand la concentration en nanotubes augmente. Le SRR critique est décalé vers les plus hautes valeurs avec la concentration en nanotubes. On obtient respectivement 60 et 70% pour les concentrations de 0,1% et 0,5% (figure 5.11). Toutefois lors des essais avec la concentration de 0,5% en NTCs, le contact tribologique a dû être manuellement ré-alimenté à de nombreuses reprises comparativement au lubrifiant contenant 0,1%.

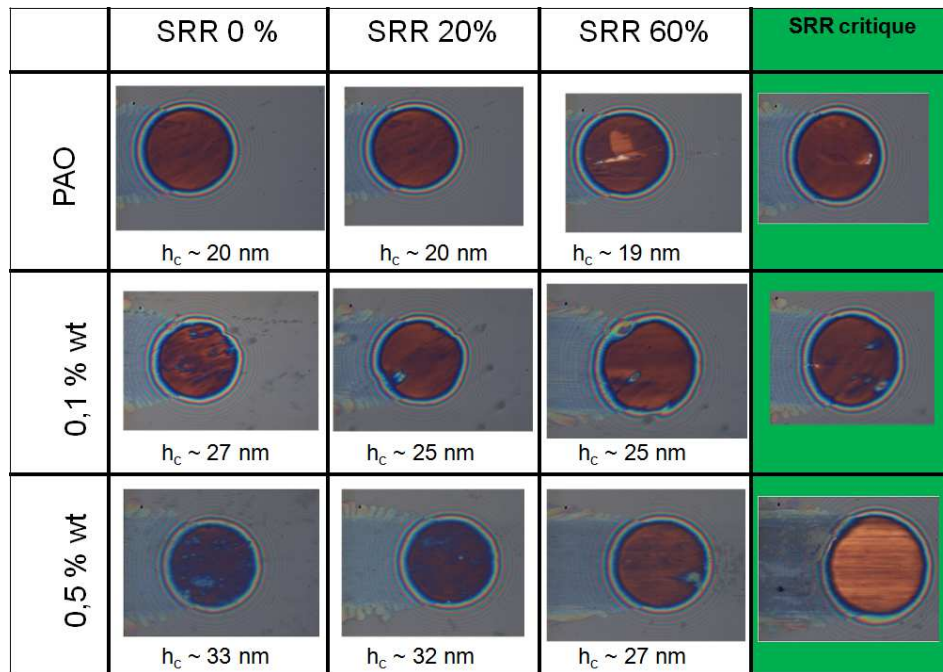


FIG. 5.12 – Interférogrammes des différentes phases du cycle issus de la cinématique de glissement pour l’huile de base et des dispersions de NTCs de 0,1% et 0,5% en NTCs. Les interférogrammes obtenus pour les taux de SRR critique sont représentés dans la dernière colonne.

En définitive, sous des sollicitations différentes, on retrouve que les NTCs possèdent des propriétés tribologiques intéressantes puisque leur intégration dans l’huile de base permet de réduire les niveaux de frottement et d’usure des solides. Dans ces conditions de sollicitation il est retrouvé que les NTCs réduisent la friction et permettent de décaler le niveau d’usure, résultat intéressant puisqu’il permet d’élargir le domaine d’action de ces additifs. Parmi les concentrations étudiées, une concentration de 0,1% en NTCs est suffisante pour obtenir des résultats tribologiques intéressants. La visualisation du contact ne permet pas de statuer sur l’effet de la concentration, toutefois il semble que peu de différences probantes soient observées en terme d’alimentation en NTC avec ces deux concentrations. La propriété liée à l’endommagement des surfaces semble dépendante de l’état de dispersion des NTCs puisqu’un léger effet de la concentration a été évoqué.

5.3 Comportement rhéologique sous pression des NTCs

5.3.1 Loi de comportement rhéologique

Nous avons étudié le comportement sous pression des dispersions de NTCs afin de modéliser le comportement des NTCs à travers le contact. Pour conduire cette étude, nous avons opté pour une représentation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à partir des mesures de frottement du paragraphe 5.2 et des mesures d’épaisseur correspondantes. La Figure 5.13 présente le comportement des lubrifiants testés, la PAO et les dispersions de NTCs de 0,5% et 0,1%. Expérimentalement, la contrainte de glissement est déterminée à partir de la force de frottement et l’aire de contact. La pression de contact moyenne pour chacun des essais est de l’ordre de 380

MPa. Le taux de cisaillement est le rapport entre la vitesse de glissement et l'épaisseur du lubrifiant au centre du contact. Les évolutions de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement attestent d'un comportement viscoplastique des lubrifiants : en effet une variation linéaire est obtenue aux faibles taux de cisaillement puis, on devine la convergence vers un plateau en contrainte aux taux de cisaillement élevés.

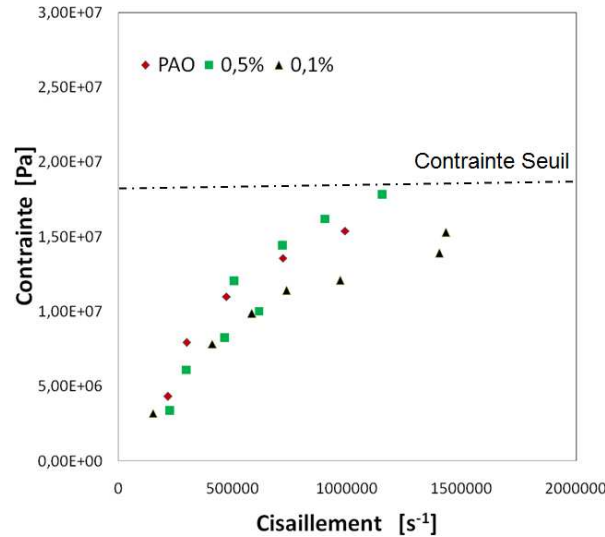


FIG. 5.13 – Loi de comportement rhéologique sous pression du lubrifiant à 20°C pour l'huile de base et des dispersions de NTCs à 0,1% et 0,5%.

5.3.2 Viscosité des dispersions sous pression

Aux faibles taux de cisaillement, nous pouvons estimer la viscosité des lubrifiants sous pression (η_{385MPa}), grâce à la détermination de la pente à l'origine des courbes de la figure 5.13. Pour faire cette estimation de viscosité sous pression, nous nous sommes positionnés dans le régime linéaire soit pour des valeurs de cisaillement inférieures à $\leq 800.10^3 s^{-1}$. Les valeurs de viscosité sous pression de l'huile de base et des nanolubrifiants sont reportées dans le tableau 5.2. On constate que la viscosité des lubrifiants augmente considérablement lorsque la pression croît. Ces valeurs semblent dépendantes de la présence de NTCs.

| Concentration (Wt%) | (0) PAO6 | 0,1% | 0,5% |
|---|--------------|--------------|--------------|
| Viscosité sous pression ($Pa.s^{-1}$) | 21 | 16 | 19 |
| Viscosité à P_{Amb} ($Pa.s^{-1}$) | 0,055 | 0,054 | 0,066 |
| Pression de contact moyenne lors du tests (MPa) | 386 | 385 | 385 |
| Coefficient de piezo-viscosité $10^9 Pa^{-1}$ | ≈ 15 | ≈ 15 | ≈ 14 |

TAB. 5.2 – Détermination expérimentale des viscosités sous pression et des coefficients de piezoviscosité sous 23°C des différents lubrifiants. Valeurs de viscosités T= 23°C, déterminées à partir des courbes obtenues avec le rhéomètre

Le lubrifiant est un fluide compressible. On observe que si la pression croît, la mobilité des molécules diminue et sa viscosité augmente. Le lubrifiant passe alors progressivement de l'état liquide à l'état solide sous l'effet de la pression, cette transition dépend aussi

de la température. Cette augmentation de la viscosité sous pression de l'huile de base seule et des nanolubrifiants n'est pas surprenante.

Les pressions de contact utilisées étant modérées, il est possible d'étudier l'évolution de la viscosité en fonction de la pression avec la loi de Barus :

$$\eta = \eta_0 * \exp(\alpha P) \quad (5.7)$$

Cette expression, où η_0 est la viscosité du lubrifiant à pression atmosphérique, P la pression en Pa, est valable à une température donnée. Cette loi empirique exponentielle s'appuie sur un paramètre déterminant, le coefficient de piezoviscosité, α , qui dépend également de la température. Nous avons utilisé la loi de Barus pour déterminer les valeurs de coefficient de piezoviscosité de l'huile de base seule et des nanolubrifiants. Ces valeurs sont calculées à partir de la pression de contact moyenne exercée pendant le test de frottement. Elles diffèrent légèrement d'un essai à l'autre. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 5.2. Très peu de valeurs de coefficient sont présentées dans la littérature et elles dépendent de la méthode de mesure utilisée. Le département tribologie du CReS a déterminé pour l'huile de base PAO6 un coefficient de piezoviscosité compris entre 15 et 20 GPa^{-1} sous 380MPa à 40 T°C. Les valeurs expérimentales déterminées dans cette étude sont donc légèrement inférieures aux valeurs de référence étant donné que le coefficient de piezo-viscosité diminue avec la température. Nous pouvons conclure qu'il y a peu d'effet des NTCs sur le coefficient de piezoviscosité de l'huile de base.

Lors de l'étude rhéologique des dispersions de NTCs, nous avons mis en évidence une augmentation de la viscosité avec la concentration en NTCs. De plus, nous avons montré que l'intégration des NTCs dans l'huile contribuait à un effet épaississant dans certaines conditions. Le phénomène épaississant est observé uniquement pour des concentrations massiques supérieures à 0,5% et disparaît avec le temps de broyage c'est à dire lorsqu'une contrainte est appliquée. Au sein du contact EHD, la viscosité sous pression de l'huile de base est identique à celles des dispersions de NTCs. Ce pouvoir épaississant n'est plus observé. Ceci est probablement dû aux conditions sévères de cisaillement régnant dans le contact. Tout comme le broyage, le cisaillement peut modifier le volume apparent de l'agrégat ce qui a pour conséquence une perte du pouvoir épaississant.

5.4 Mécanisme de lubrification des NTCs en régime EHD

5.4.1 Modélisation des phénomènes intervenant dans le convergent

Nous avons cherché à identifier les phénomènes se produisant à l'entrée du contact pour approfondir ce point. Le convergent est une zone clé pour comprendre la capacité de formation des films. Colacicco [120] a étudié le rôle de l'agrégation des suies sur la lubrification des moteurs. Il montre que la formation d'un « bouchon » à l'entrée du contact entraîne une détérioration de la lubrification du contact. Ce bouchon est dû à l'agrégation des suies dans le convergent.

Pour conduire cette étude, nous avons utilisé les coefficients de piezo-viscosité déterminés précédemment ainsi que les mesures d'épaisseur obtenues en roulement pur. Nous

avons identifié les données expérimentales aux calculs théoriques de Hamrock-Dowson pour déterminer une viscosité apparente dans le convergent vu par le contact et obtenir des informations sur les phénomènes se produisant à l'entrée du contact. Les mesures de viscosité apparente sont effectuées pour des vitesses n'entraînant pas de phénomène de sous-alimentation apparente.

Ainsi, les viscosités apparentes vues par le contact sont respectivement de 56 et $62\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ pour la PAO et la dispersion à 0,5%.

Pour la PAO, cette viscosité apparente est similaire à la viscosité η_0 déterminée par rhéométrie. Les épaisseurs de film mesurées dans le contact sont celles prédites par la théorie de Hamrock-Dowson.

Pour les dispersions à 0,5%, la viscosité apparente calculée est inférieure à la viscosité η_0 mesurée par rhéométrie. Le phénomène de sous-alimentation sévère observé pour cette concentration semble être à l'origine de cette infériorité.

La figure 5.14 met en évidence la trajectoire des agrégats ne traversant pas le contact. La zone de convergent n'est pas entièrement visible mais il semblerait que les agrégats contournent effectivement le contact. Ces agrégats doivent posséder une épaisseur supérieure à celle autorisée par le convergent soit, une épaisseur supérieure à 100nm.

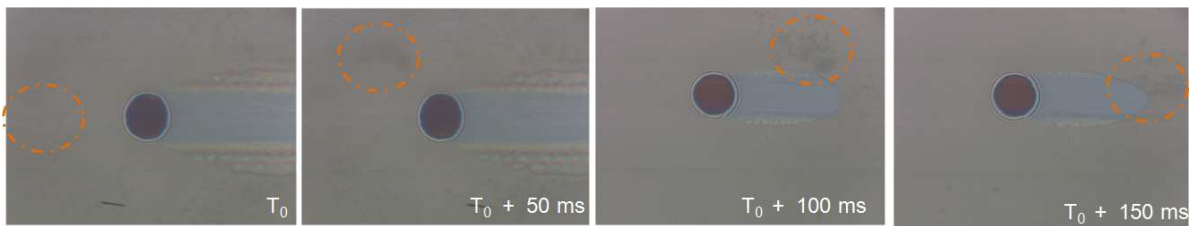


FIG. 5.14 – Interférogrammes issus de la cinématique de roulement pour une dispersion de NTCs de 0,5% en NTCs mettant en évidence le contournement de la zone de contact des gros agrégats de NTCs, symbolisés en orange

5.4.2 Influence du cisaillement sur la formulation des films

En roulement pur, nous avons observé que le convergent se comporte comme un filtre autorisant le passage des agrégats de taille inférieure à 100nm. Ces agrégats se propagent dans le contact à une vitesse légèrement inférieure à la vitesse d'entraînement des surfaces, de façon transitoire sur leur passage. Les agrégats de plus grande taille forment possiblement un bouchon à l'entrée du contact puis, contournent la zone du contact.

Lors de l'introduction de cisaillement, l'épaisseur moyenne de film lubrifiant peut être suivie en fonction de la vitesse de glissement, comme le montre la figure 5.15

Pour la PAO, l'épaisseur de film centrale reste globalement constante alors qu'elle diminue fortement pour la dispersion à 0,5% pour atteindre aux forts taux de glissement la valeur de la PAO. De plus, le passage d'agrégats dans le contact diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement, conformément aux prédictions de Spikes [114]. La figure 5.16 présente l'évolution de la fraction surfacique des agrégats dans le contact, notée ϕ_s , avec la vitesse de glissement. Cette fraction surfacique est définie comme le

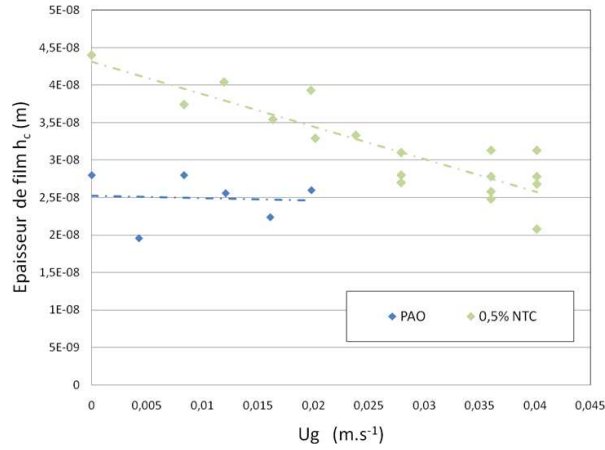


FIG. 5.15 – Evolution de l'épaisseur de film lubrifiant en fonction de la vitesse de glissement pour l'huile de base et une dispersion de 0,5% de NTCs

rapport de l'aire de contact occupée par des agrégats sur l'aire de contact totale. Le cisaillement induit une forte décroissance du nombre d'agrégats se propageant dans le contact.

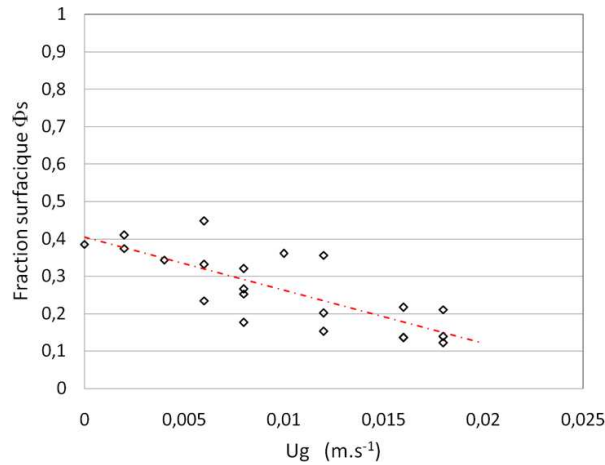


FIG. 5.16 – Evolution de la fraction surfacique des agrégats de NTCs dans le contact en fonction du taux de glissement, pendant un essai de frottement réalisé à U_e=20 mm/s

5.4.3 Réduction du frottement et de l'usure par les NTCs

Pour expliquer les performances tribologiques améliorées avec la présence de NTCs, nous avons considéré deux hypothèses.

La première hypothèse consiste à supposer qu'une partie de la charge est supportée par les agrégats de NTCs lors de leur passage dans le contact. Ceci modifie localement les gradients de pression ce qui pourrait se traduire par une diminution du frottement.

La deuxième hypothèse repose sur le comportement rhéologique sous pression des lubrifiants. En supposant que les fluides aient un comportement viscoplastique sous pression, comme le suggère la figure 5.13, nous pouvons écrire :

$$\tau_{0,5\%} = \phi_s \tau_{NTC} + (1 - \phi_s) \tau_{PAO} \quad (5.8)$$

avec τ_{PAO} la contrainte en cisaillement de l'huile de base PAO, τ_{NTC} la contrainte locale au niveau des agrégats et, $\tau_{0,5\%}$ celle de la dispersion de 0,5% de NTCs.

Si on décompose le comportement rhéologique des dispersions de NTCs (figure 5.13) en trois domaines :

Pour les très grandes valeurs de cisaillement soit, $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_{c(PAO)}$ et $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_{c(0,5\%)}$ où $\dot{\gamma}_{c(PAO)}$ et $\dot{\gamma}_{c(0,5\%)}$ sont respectivement les taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ de la PAO et de la dispersion de NTCs, les comportements rhéologiques de l'huile de base et de la dispersion de NTCs tendent vers une asymptote horizontale commune, signifiant que $\tau_{(0,5\%)}$ et $\tau_{(PAO)}$ sont constants.

Il a été reporté dans le paragraphe 1.4.2 que la fraction surfacique de NTCs dans le contact diminuait avec le taux de glissement. De ce fait, on peut considérer que $\phi_s \rightarrow 0$ pour les fortes valeurs de cisaillement et écrire l'équation 5.8 de la façon suivante :

$$\tau_{0,5\%} = \tau_{PAO} \quad (5.9)$$

Le comportement de la dispersion aux forts taux de cisaillement est gouverné par la rhéologie de la PAO

Pour les faibles taux de cisaillement, la contrainte varie linéairement et peut être exprimée de la façon suivante et, $\phi_s = 0,5$:

$$\tau_{(0,5\%)} = \eta_{p(0,5\%)} \dot{\gamma} \quad \tau_{(PAO)} = \eta_{p(PAO)} \dot{\gamma} \quad (5.10)$$

avec η_P la viscosité sous pression p. Elle est dépendante de la viscosité à la pression atmosphérique η_o et du coefficient de piezoviscosité α selon l'équation de Barus (5.7).

$$\tau_{0,5\%} = \eta_{o0,5\%} \exp^{(\alpha_{0,5\%} P)} \dot{\gamma} \quad \tau_{PAO} = \eta_{oPAO} \exp^{(\alpha_{PAO} P)} \dot{\gamma} \quad (5.11)$$

En identifiant les équations 5.8 et 5.11 on obtient

$$\tau_{0,5\%} = \eta_{o0,5\%} \exp^{(\alpha_{0,5\%} P)} \dot{\gamma} = \phi_s \tau_{NTC} + (1 - \phi_s) \eta_{oPAO} \exp^{(\alpha_{PAO} P)} \dot{\gamma} \quad (5.12)$$

Pour $\phi_s=0,5\%$ et, si on considère $\alpha_{PAO} \approx \alpha_{0,5\%}$ conformément au Tableau 5.2 on détermine :

$$\tau_{NTC} = (2\eta_{o0,5\%} - \eta_{oPAO}) \exp^{(\alpha P)} \dot{\gamma} \quad (5.13)$$

En définitive, le comportement de la dispersion de nanotubes est dominé par la présence des agrégats aux faibles taux de cisaillement. Le passage des agrégats de NTCs dans le contact induit une augmentation du taux de cisaillement critique, nécessaire pour atteindre la contrainte seuil.

Pour les cisaillements intermédiaires, la fraction surfacique pondère les deux effets précédents. De plus, on s'attend à ce que la contrainte seuil de l'agrégat soit plus faible que celle de la PAO.

5.5 Conclusions

Dans le cadre de la compréhension du mécanisme de lubrification en régime élastohydrodynamique des nanolubrifiants, nous avons concentré nos efforts sur les dispersions ayant des différences de comportements rhéologiques significatives, les dispersions de 0,1%wt et 0,5%wt.

Grâce au tribomètre IRIS, nous avons analysé le mode de propagation des NTCs au sein du contact puis modélisé le comportement du nanolubrifiant pour apporter des éléments de compréhension sur le mécanisme de lubrification du contact.

A faible concentration, les mécanismes de formation des films restent fidèles aux tendances observées avec l'huile de base seule. A forte concentration, les variations de viscosités induites par la présence des NTCs dans l'huile de base semble avoir un effet néfaste puisqu'un phénomène de sous-alimentation est observé, ayant pour impact la réduction de l'épaisseur de film. Cependant quelle que soit la concentration, la propagation des NTCs au sein du contact est visible uniquement aux faibles vitesses d'entraînement et se traduit par une augmentation transitoire de l'épaisseur de film aux environs de $\approx 100\text{nm}$, indépendamment de la concentration en NTCs. Les NTCs sont inertes chimiquement et aucune adsorption à la surface n'a été reportée.

Nous avons observé que le convergent du contact, pilotant les épaisseurs de film, s'apparente à un filtre en agrégat sélectionnant les particules par leur taille. Cette sélection empêche les agrégats de taille importante de pénétrer dans l'interface et peut expliquer l'indépendance du paramètre concentration.

Dans ces conditions de sollicitation, les NTCs possèdent également des performances tribologiques intéressantes, en terme de réduction du frottement et de l'endommagement des surfaces. Les propriétés réductrices de frottement semblent indépendantes de la concentration alors que les propriétés anti-usure semblent légèrement améliorées pour des concentrations plus élevées.

L'origine de la réduction du frottement obtenue avec le nanolubrifiant, est attribué au passage transitoire d'agrégats dans le contact. Ces agrégats de NTCs modifient le comportement rhéologique de l'huile de base sous pression en repoussant la valeur critique de cisaillement pour laquelle la contrainte seuil est atteinte : ainsi, aux faibles taux de cisaillement, les agrégats se propagent au sein du contact et gouvernent la réponse en frottement ; aux forts taux de cisaillement, les agrégats ne rentrent plus dans le contact, l'épaisseur moyenne diminue pour tendre vers celle obtenue avec la PAO et la réponse en frottement des dispersions est dominée par le comportement rhéologique sous pression de la PAO.

Conclusions et Perspectives

Le chapitre bibliographique présenté en début de manuscrit nous a permis de prendre conscience du poids de plus en plus important que représente le contexte environnemental dans les recherches menées dans le domaine de la lubrification. En raison des pressions législatives de plus en plus lourdes portant sur la limitation des substances polluantes produites par les moteurs thermiques il est devenu essentiel et vital d'intégrer ce paramètre dans les recherches portant sur les lubrifiants moteur. La composition des lubrifiants actuels se trouve fortement affectée par cette nouvelle stratégie environnementale et à travers elle, ce sont toutes les propriétés physico-chimiques, rhéologiques et tribologiques du lubrifiant qui s'en trouvent modifiées. Or la conservation de ces propriétés est quelque chose de tout à fait primordial.

Ce travail de thèse a permis de contribuer à la demande urgente de développement de nouveaux additifs de lubrification sans impact négatif sur notre environnement puisqu'il a porté sur l'évaluation du pouvoir lubrifiant de nouvelles structures tubulaires carbonées.

Cette étude ne s'est pas contentée de sonder les propriétés lubrifiantes des nanotubes de carbone en tant que tels, mais elle a évalué l'efficacité de véritables nanolubrifiants complètement formulés dans deux régimes de lubrification plus particulièrement rencontrés dans le domaine de la lubrification automobile, à savoir le régime EHD et limite. Nous nous sommes également intéressés dans ce manuscrit aux éventuelles interactions entre les NTCs et les additifs à action non tribologiques présents dans une huile moteur. Les propriétés des nanolubrifiants ont enfin été comparées à celle de lubrifiants de référence.

Outre le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone, un intérêt tout particulier a été porté aux propriétés rhéologiques de ces nanolubrifiants. De nombreux essais ont en effet été réalisés afin de comprendre le comportement des NTCs au sein de l'huile et appréhender ainsi les problèmes liés à la lubrification colloïdale. Les propriétés épaississantes des NTCs ont également été regardées de près.

Les essais tribologiques menés en régime EHD et limite ont eu pour objectif de i) s'assurer des propriétés lubrifiantes de ces structures nanoparticulaires, ii) de déterminer les paramètres (tribologiques et intrinsèques aux nanotubes) ayant la plus grande influence sur les propriétés tribologiques des nanolubrifiants, et iii) de chercher ainsi à les optimiser. Par le biais d'un ensemble de caractérisations analytiques, nous nous sommes enfin intéressés aux mécanismes d'action des nanotubes dans les deux régimes de lubrification dans lesquels nous avons travaillé.

Plus précisément, l'étude rhéologique du chapitre 3 nous a permis d'identifier l'état

d'agrégation des NTCs dans le nanolubrifiant suivant les paramètres : temps de broyage, concentration et formulation. L'accès à cette information était indispensable afin de pouvoir discuter de l'alimentation du contact tribologique par les NTCs et éventuellement identifier un mécanisme de lubrification via les nanotubes.

D'autre part, nous avons mis en exergue le caractère épaississant des NTCs, ce qui constitue un véritable atout pour leur utilisation en tant qu'additif de lubrification. En effet, pour un certain taux d'agrégation des nanotubes qui est fonction du volume apparent des agrégats, l'ajout d'un polymère VI dans le lubrifiant ne semble plus nécessaire. Cependant, cette étude nécessite d'être complétée par des essais sous hauts cisaillements des nanolubrifiants afin de véritablement évaluer les propriétés AVI des nanotubes de carbone. Ce caractère épaississant des NTCs ne semble cependant pas compatible avec les propriétés réductrices de frottement et d'usure souhaitées pour le nanolubrifiant. En effet, alors que l'obtention de cette propriété épaississante des nanotubes de carbone nécessite que le volume apparent des agrégats de NTCs soit suffisamment important, l'obtention de bonnes propriétés lubrifiantes nécessite, d'après notre étude, l'inverse.

Les résultats des essais tribologiques en régime limite de lubrification ont été présentés dans le chapitre 4. Les nanotubes de carbone sont plus performants lorsqu'ils sont utilisés avec un « package » d'additifs usuel. Une synergie additif / NTCs a été constatée. Dès les premiers instants du frottement et à température ambiante, les NTCs semblent agir au sein du contact pour réduire le frottement ainsi que l'usure des surfaces. Les niveaux atteints sont prometteurs. Toutefois, une optimisation de l'état de dispersion pourrait permettre d'améliorer la reproductibilité des résultats.

Les analyses physico-chimiques réalisées sur les surfaces endommagées ont permis de présenter et de discuter d'éventuelles pistes de recherche qui pourront permettre d'accéder à la compréhension du mécanisme d'action des NTCs en régime limite. Une relation entre les bonnes propriétés tribologiques des nanolubrifiants et la formation en cours d'essai d'une « épaisse » et inhabituelle couche d'oxyde de fer sur les surfaces a été mise en évidence. Une parfaite caractérisation de cette couche d'oxyde nanoparticulaire s'avère à présent nécessaire. L'étude de la dureté de cette dernière pourrait éventuellement permettre d'expliquer la réduction du frottement. En effet, le frottement est connu pour être plus faible sur des surfaces de duretés élevées, tel que les DLCs par exemple. La détermination exacte de la structure de l'oxyde de fer observé s'avère également nécessaire et primordiale malgré la complexité de la tâche. Cela permettrait peut être d'expliquer les propriétés anti-usure des nanotubes. En effet, il a été reporté dans la littérature que certaines variétés d'oxydes de fer et notamment les oxydes de fer dits « noirs » tels que la maghémite ou la magnétite, pouvaient présenter des propriétés réductrices de l'usure intéressantes. Enfin, le comportement de la PAO elle-même sous pression reste à ce jour assez mal connu.

Les essais en régime élastohydrodynamique (chapitre 5) ont été conduits via l'utilisation d'une instrumentation spécifique et novatrice du tribomètre IRIS qui a permis de réaliser des études sur la propagation des NTCs au sein du contact. Le passage des agrégats de NTCs au sein du contact semble être un phénomène transitoire mais suffisant pour permettre une réduction du frottement. Ces agrégats de NTCs modifient le comportement rhéologique de l'huile de base sous pression en repoussant la valeur critique de cisaillement pour lequel la contrainte seuil est atteinte. Il a été reporté que

la concentration en NTCs du nanolubrifiant n'impactait pas les performances tribologiques. Ceci s'explique par le fait que i) le convergent du contact joue le rôle de filtre et ii) un défaut d'alimentation est observé pour les dispersions non homogènes, c'est à dire les dispersions concentrées.

Cette étude, même si elle ne permet pas de répondre de manière ferme et définitive sur le pouvoir lubrifiant des NTCs, a permis de répondre à un certain nombre de questions tout en soulevant de nouvelles :

- Dans quelle mesure le pouvoir épaississant des NTCs peut-il être utilisé ?
- La formulation de nanolubrifiant ne doit-elle pas être repensée entièrement et s'articuler autour du nanotube lui-même ?
- Les performances en régime EHD sont à relier aux propriétés rhéologiques des agrégats de NTCs, celles ci ne peuvent elles pas se tarir dans le temps ? Ces propriétés seront-elles toujours observées avec un dispersant ?

Un certain nombre de points reste également à éclaircir notamment le rôle exact de la PAO dans les propriétés constatées. Une étude en température doit également être menée afin de s'assurer de la stabilité des propriétés des nanolubrifiants au cours des cycles thermiques.

Enfin, ayant évoqué le contexte environnemental dans lequel cette étude s'est positionnée, on ne peut pas occulter la question du risque sanitaire lié à l'utilisation des nanoparticules dans un lubrifiant. Même si leur confinement dans un milieu liquide leur confère une certaine innocuité, leur devenir au sein du moteur n'a jamais vraiment été étudié. Peuvent-ils détériorer les pots catalytiques ? Peut-on les retrouver dans les gaz d'échappements ? Sous quelle forme ? Ces questions sont d'un intérêt majeur pour notre société.

Annexe A

Tableau Récapitulatif des nanolubrifiants testés

Paramètres : Formulations Concentration en NTCs (%wt)
 Temps de broyage (h) Pression de contact exercée (GPa)

| Nanotubes Non-Purifiés (NP) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Dispersion Non-Formulées (NF) : PAO6 + NTCs | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1% | | | | | | 0,5% | | | | | | 1% | | | | | | | |
| 0h | | 8h | | 16h | | 0h | | 16h | | 0h | | 8h | | 16h | | 24h | | 72h | |
| 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 |

| Nanotubes Non-Purifiés (NP) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Dispersion Formulées (F) : PAO6 + NTCs + Additifs | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1% | | | | | | 0,5% | | | | | | 1% | | | | | | | |
| 0h | | 8h | | 16h | | 0h | | 16h | | 0h | | 8h | | 16h | | 24h | | 72h | |
| 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 |

| Nanotubes Purifiés (P) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Dispersion Non-Formulées (NF) : PAO6 + NTCs | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1% | | | | | | 0,5% | | | | | | 1% | | | | | | | |
| 0h | | 8h | | 16h | | 0h | | 16h | | 0h | | 8h | | 16h | | | | | |
| 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 |

| Nanotubes Purifiés (P) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Dispersion Formulées (F) : PAO6 + NTCs + Additifs | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1% | | | | | | 0,5% | | | | | | 1% | | | | | | | |
| 0h | | 8h | | 16h | | 0h | | 16h | | 0h | | 8h | | 16h | | | | | |
| 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,1 |

FIG. A.1 – Le tableau ci-dessous répertorie les différentes dispersions de NTCs étudiées lors du plan d'expérience ainsi que les conditions de pression exercées pendant le test tribologique.



Annexe B

Plan d'expérience

Une des phases de cette thèse est d'optimiser le NTC et les dispersions de NTCs pour avoir les meilleures performances tribologiques. Les paramètres regardés sont la taille, la pureté et la concentration. Les données de sortie sont l'usure et le frottement. Le travail demandé consiste à partir des données d'entrée et de sortie de voir quels sont les paramètres prépondérants, ceux qui influencent le plus les résultats tribologiques.

A) Evaluation des critères

Le tableau ci dessous répertorie tous les paramètres étudiés.

| Paramètres | | | | |
|-----------------------------|------------|----------------|-----|-----|
| Longueur (Tps de broyage h) | 0h | 8h | 16h | 72h |
| Concentration (% wt) | 0,1 | 0,5 | 1 | |
| Pression (GPa) | 0,8 | 1,1 | | |
| Pureté | Purifiés P | Non-Purifié NP | | |
| Additivation | Formulée F | Non formulé NF | | |

TAB. B.1 – Paramètres d'étude du PE

Les niveaux de frottement et d'usure sont évalués de la façon suivante :

- Frottement : Comparaison avec le frottement de l'huile de base seule (PAO6) pour les dispersions NF. Comparaison avec les résultats en frottement de l'huile moteur (G08/158A) pour les dispersions F.
- Usure : Comparaison avec le diamètre de Hertz théorique.

Résultat : Les résultats sont présentés sous forme de gain et doivent prendre des valeurs positives. Les résultats issus des graphiques sont les moyennes correspondant à ces interactions.

Objectifs : Identifier les paramètres prépondérants (tps de broyage, concentration, pression), ceux qui influencent sur les propriétés tribologiques dans le cas des dispersions formulées ET non formulées pour deux types de NTCs : Purifié et Non-Purifié. Puis identifier la dispersion optimale donnant le meilleur compromis frottement / usure.

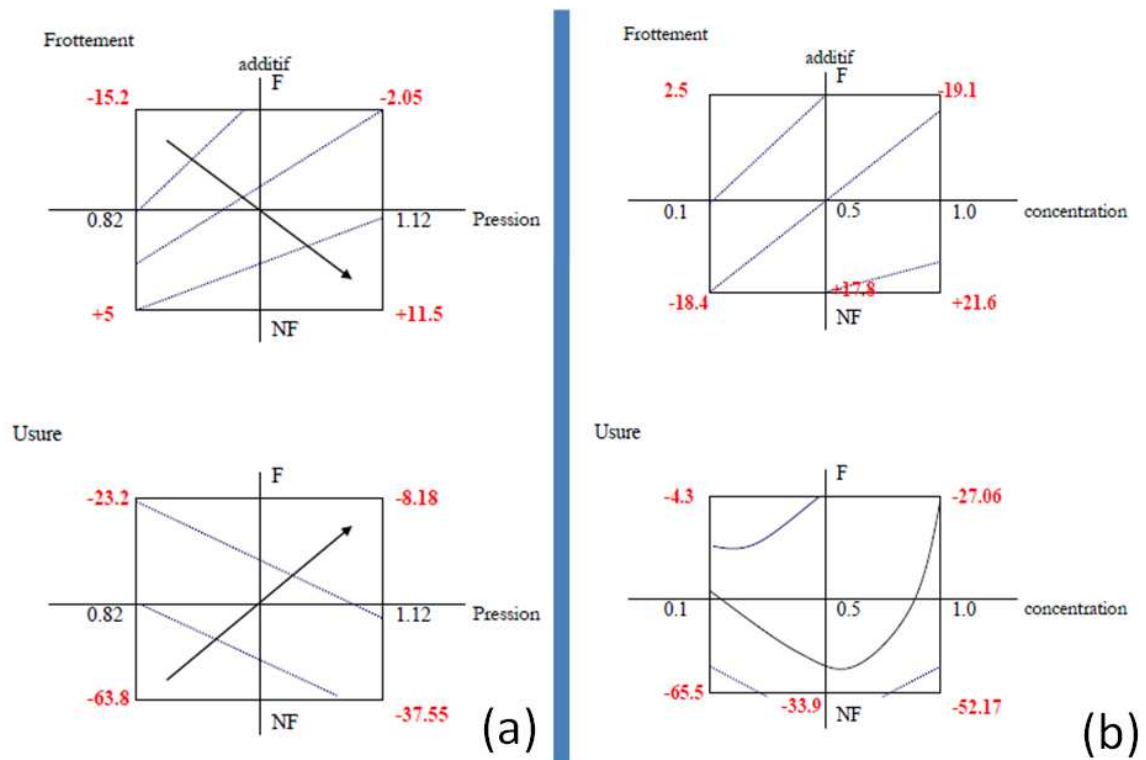


FIG. B.1 – Etude des interactions :
 (a) Pression - Additif
 (b) Concentration- Additif

B) Nanotubes Non-Purifiés

Interaction Pression x Additif (Figure B.1(a))

Frottement : Valeurs d'autant plus positives que la pression est plus élevée pour les NF
 Usure : Antinomie entre le frottement et l'usure. Valeurs positives pour des F sous pression élevée

Interaction Concentration x Additif (Figure B.1(b))

Frottement : Concentration supérieure à 0,5 associée à NF OU Concentration de 0,1 associée à F
 Usure : La tendance serait une concentration de 0,1 associée à F

Interaction Longueur x Additif (Figure B.2(a))

Frottement : La tendance serait une longueur supérieure à 8h, associée à NF
 Usure : La tendance serait une longueur supérieure à 16h associée à F

Ce qui est intéressant c'est une zone commune au frottement et à l'usure. Dans ce cas, une longueur de 16h associée à F est un bon compromis. Dans la configuration citée, le passage de 16h à 8h a plus de conséquences néfastes que le passage de 16h à 72h. On peut considérer que 16h est un seuil minimum.

Interaction Longueur x Pression (Figure B.2(b))

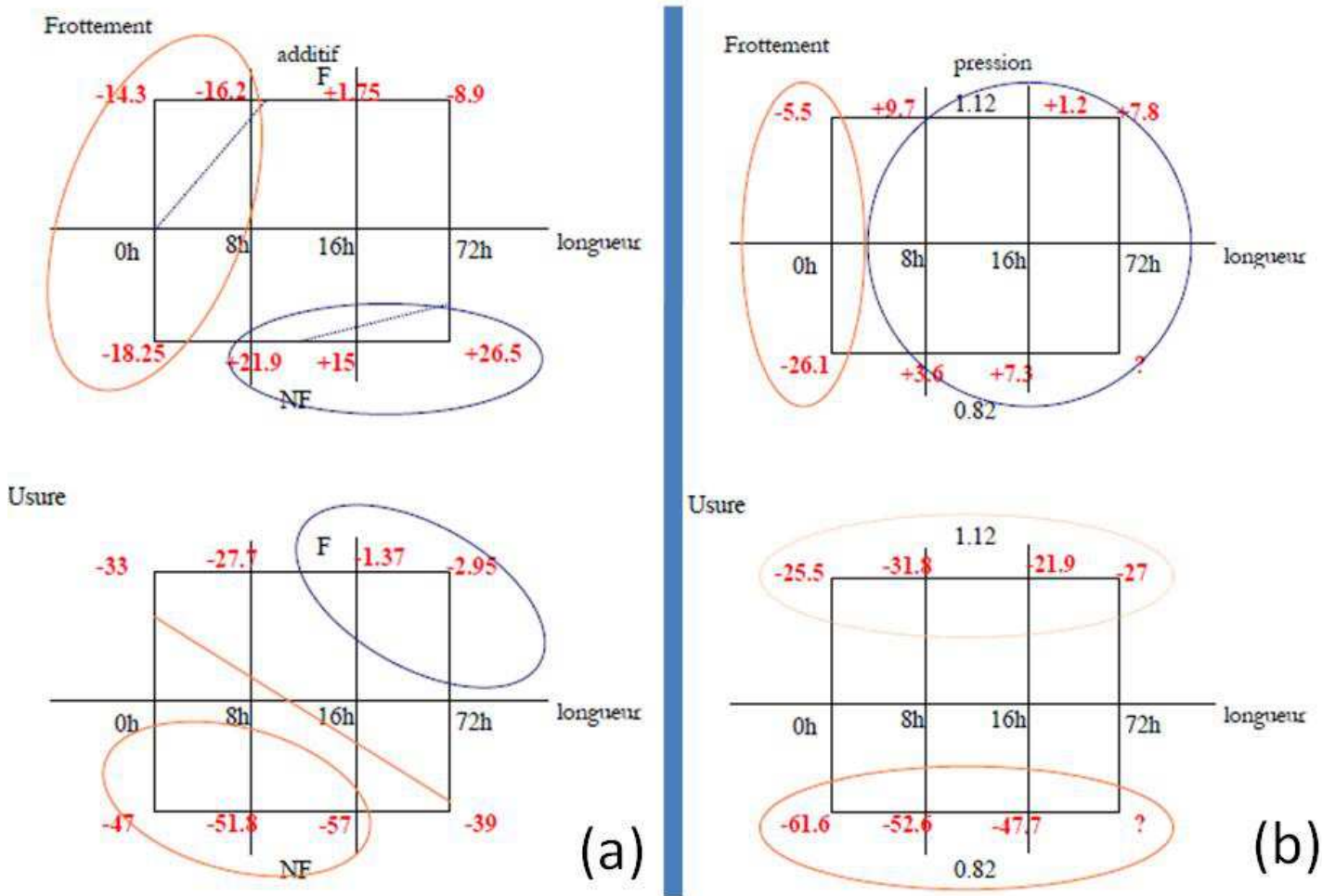


FIG. B.2 – Etude des interactions : (a) Longueur - Additif
(b) Longueur-Pression

Frottement : La tendance serait une longueur supérieur à 8h, quelque soit le pression
 Usure : La tendance serait une longueur supérieure à 72h associée à une pression de 1,1 GPa

Interaction Longueur x Concentration (Figure B.3)

Pas d'indication significative

Synthèse Graphique (Figure B.4)

Tendances antinomiques notamment avec l'additif

C) Nanotubes Purifiés

Résultats en frottement (Figure B.5)

Pour les dispersions non-additivées (Comparaison avec l'huile de base PAO6) : Une concentration de 0,5 associée à une pression de 1,1GPa donne un gain très favorable.

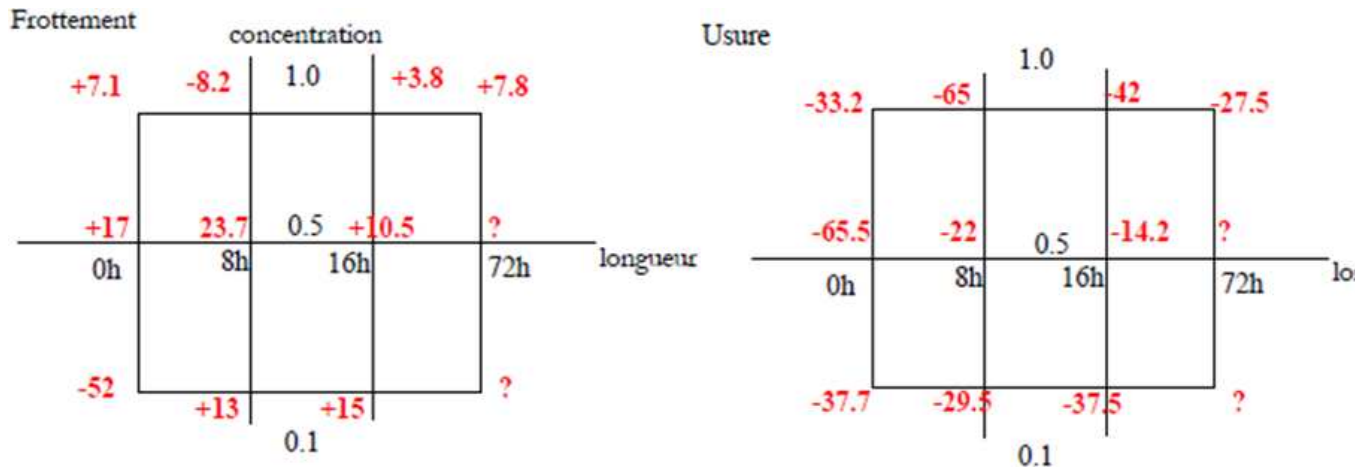


FIG. B.3 – Etude de l'interaction Longueur / Concentration

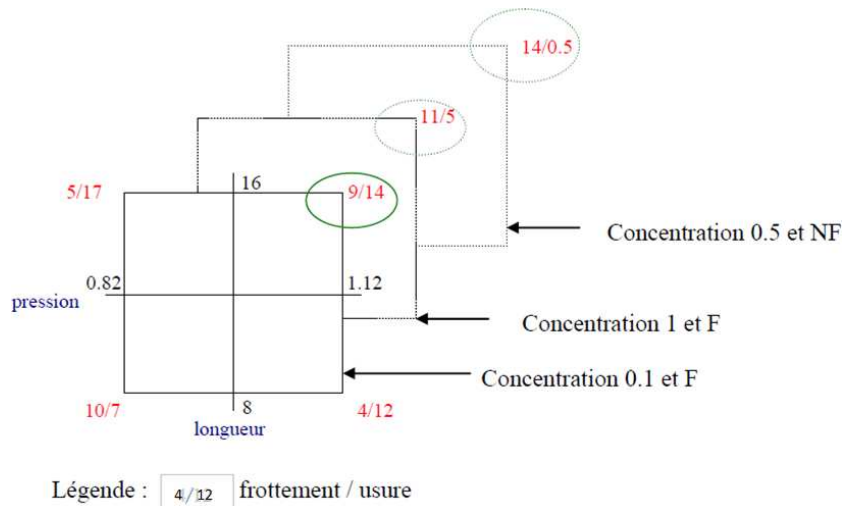


FIG. B.4 – Synthèse Graphique concernant l'étude des NP

Pour les dispersions additivées (Comparaison avec l'huile G08) : Une concentration plus faible améliore les gains quelque soit la pression. Par contre l'incertitude est améliorée quand la pression est élevée. Une faible longueur dégrade fortement le gain.

Résultats en usure (Figure B.6)

Pour les dispersions non-additivées (Comparaison avec l'huile de base PAO6) : Le gain est d'autant plus élevé que la concentration et la pression sont élevées. Une faible concentration détériore fortement la valeur du gain. Dans cette dernière situation si en plus la la pression est élevée, une petite variation de longueur a une forte incidence négative sur le gain.

Pour les dispersions additivées (Comparaison avec l'huile G08) : Dans le domaine étudié les résultats sont toujours négatifs, signifiant que les performances des nanolubrifiants ne sont jamais aussi élevées que celle de l'huile moteur. On améliore le gain dans la situation de faible longueur.

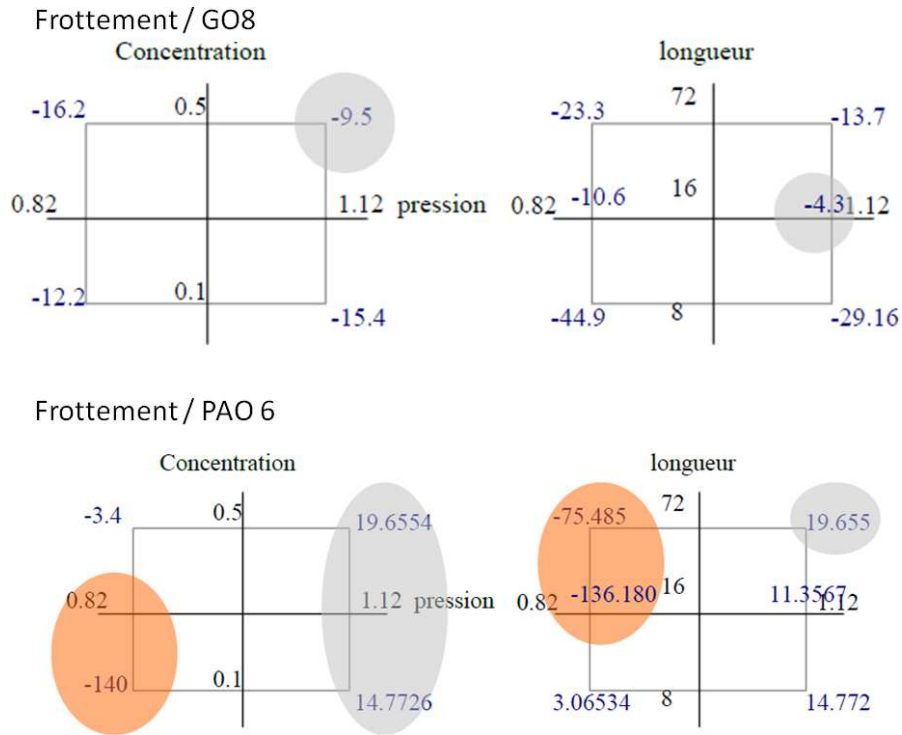


FIG. B.5 – Etude des paramètres : Pression / Longueur / Concentration sur le niveau de frottement

D) Etude Comparative Nanotubes Non-Purifiés et Nanotubes Purifiés

Dans le cas des NP les résultats sont meilleurs. L'usure est d'autant meilleure que l'on est dans le cas des dispersions « Non-Formulées ».

Analyse de l'effet de la longueur

Sur la figure B.8 on constate que la condition $n^{\circ}2$ (NP, NF, 16) donne des résultats plus intéressants. Toutefois même s'ils sont négatifs les F sont plus performants car la comparaison s'effectue avec l'huile moteur donnant déjà d'excellents résultats. La longueur intervient moins pour l'usure.

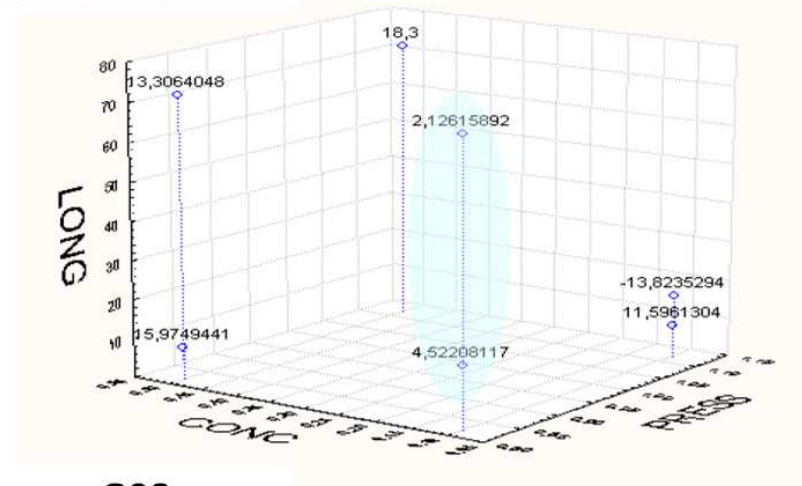
Analyse de l'effet de la pression

Sur la figure B.9 on constate que les conditions NP, NF donnent des résultats intéressants avec une pression de l'ordre de 0,8 GPa. Toutefois c'est la condition (NP, F) sous 1,1 GPa qui est la plus intéressante car ces résultats sont évalués par rapport à une huile moteur.

Analyse de l'effet de la concentration

Sur la figure B.10 on constate que les conditions NP, F donnent des résultats intéressants avec une légère amélioration si la concentration est de 0,1.

Usure : PAO6



Usure : G08

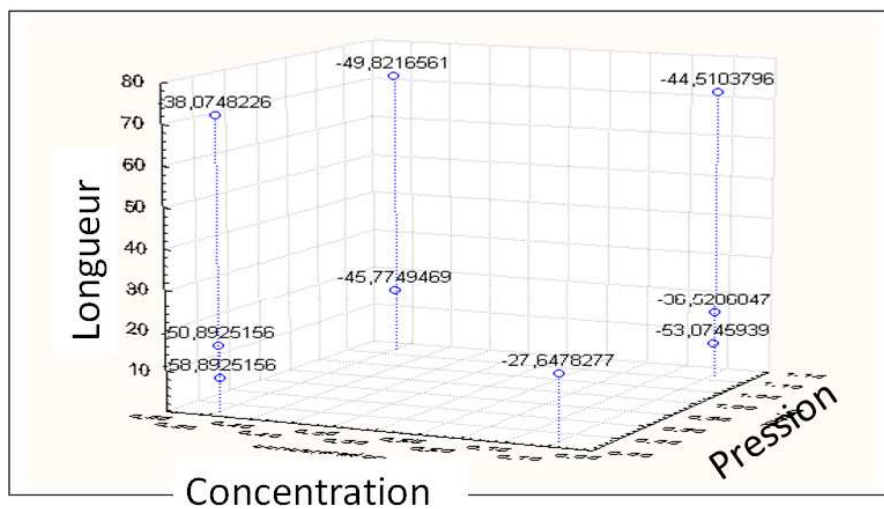


FIG. B.6 – Etude des paramètres : Pression / Longueur / Concentration sur le niveau d’usure

On effectue les moyennes des valeurs répondant aux conditions suivantes :
exemple NF-P, NF-NP, F-P,NF-P

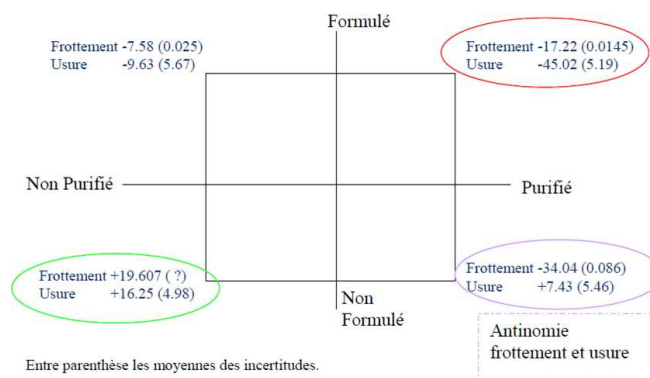


FIG. B.7 – Etude des interactions NF/F et NP/P

D) Conclusion

Les conditions F et NP sont les plus intéressantes. Le meilleur compromis est obtenu pour une longueur 16 sous une pression de 1,12. Ce compromis reste performant sous

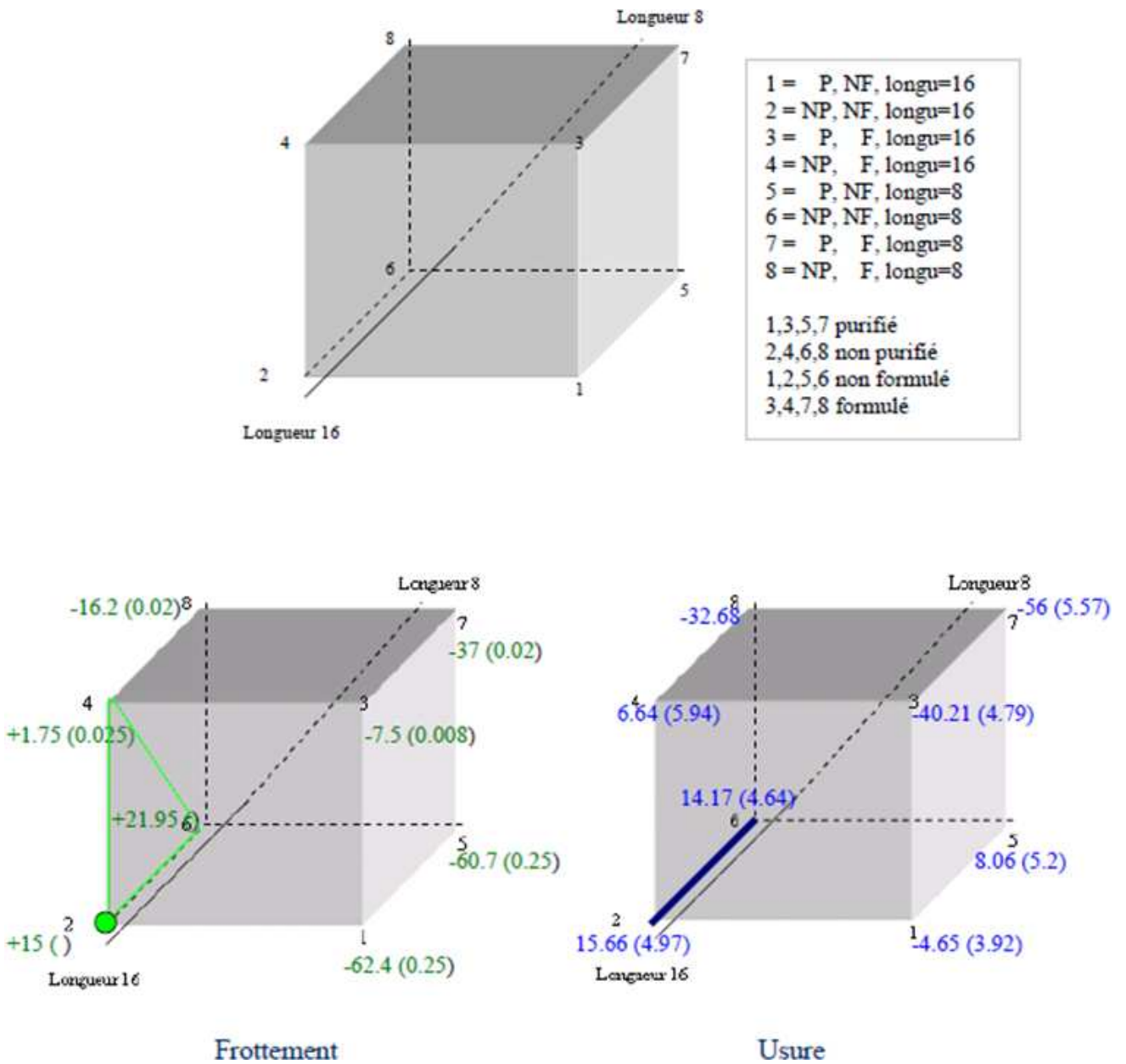


FIG. B.8 – Comparaison P / NP : Analyse du paramètre longueur

0,8 GPa.

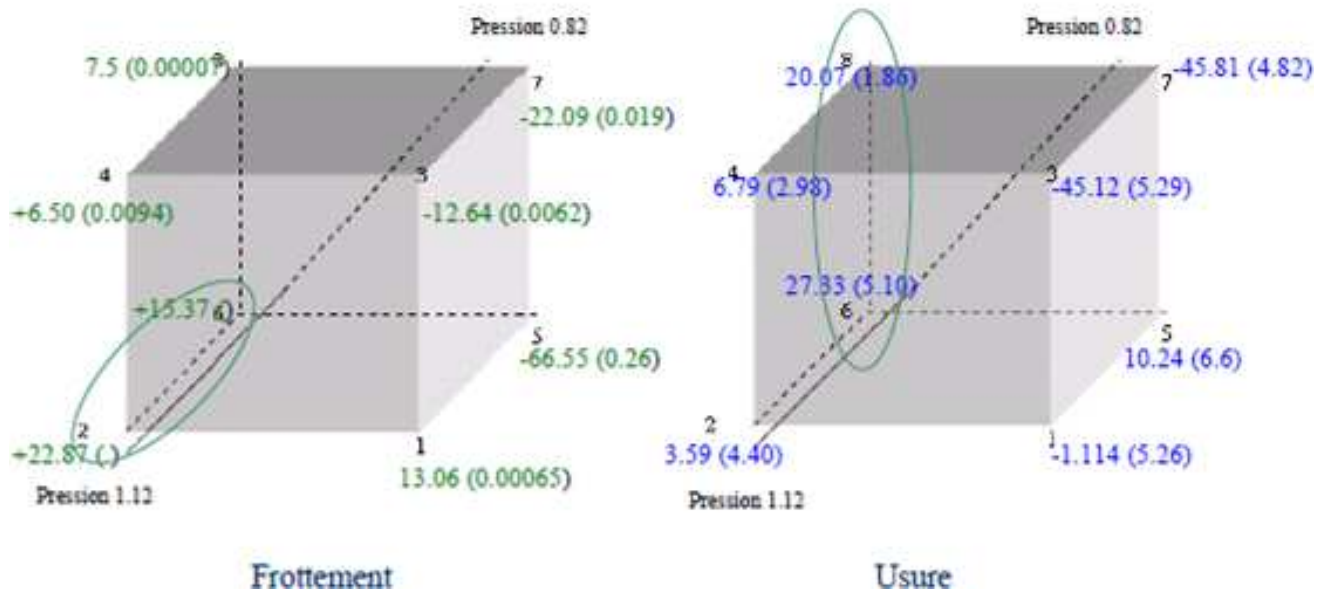
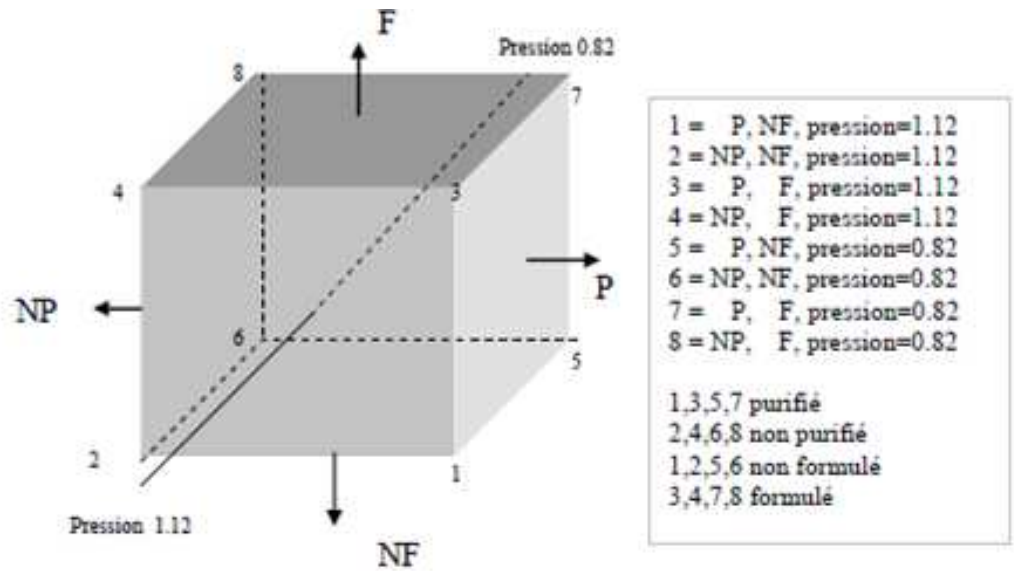


FIG. B.9 – Comparaison P / NP : Analyse du paramètre pression

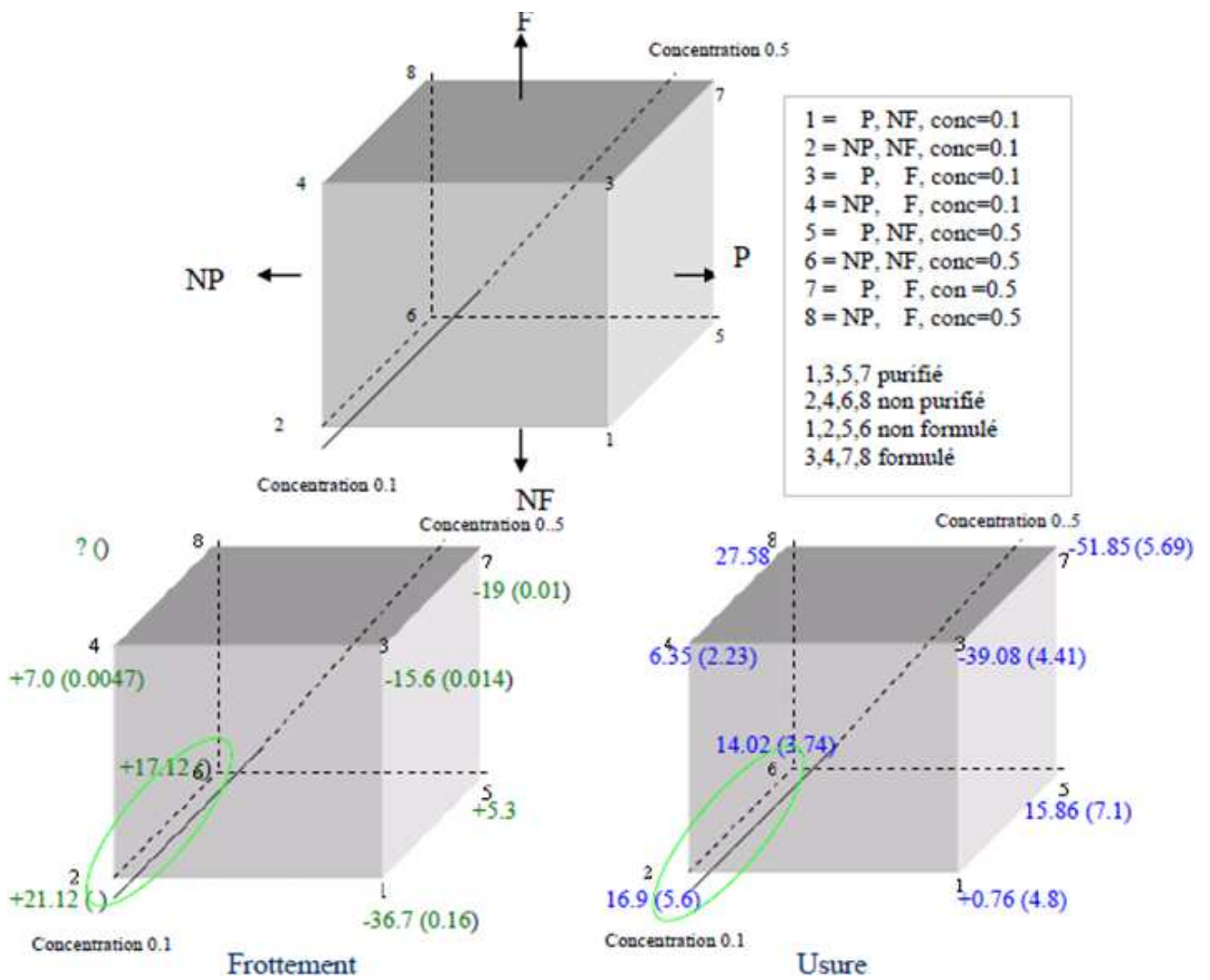


FIG. B.10 – Comparaison P / NP : Analyse du paramètre concentration



Bibliographie

- [1] Z.Yin et al. Wear, 202, 1997.
- [2] Ayel J. Lubrifiants-constitution. Technique de l'ingénieur, 5341 :1–37, 1997.
- [3] J.M. Georges. Frottement, usure et lubrification. La tribologie ou la science des surfaces. 2000.
- [4] M.Garnier J.Ayel. Possibilité des huiles de base minérale et des fluides de synthèse. Cetim, pages 1–34, 1992.
- [5] M.Born J.Ayel. Lubrifiants et fluide pour l'automobile. Technip, 1998.
- [6] F.G.Rounds. Base oil effects on fatigue life for additive blends as measured on 4-ball fatigue machine. ASLE, 21 :91–101, 1978.
- [7] Ayel J. Lubrifiants-propriétés et caractéristiques. Technique de l'ingénieur, BM5340 :1–45, 1996.
- [8] V.V.V. Stepina. Lubricants and special fluids. Tribology series, 23, 1992.
- [9] Ayel J. Lubrifiants-additifs à action chimique. Technique de l'ingénieur, BM5343 :1–18, 2001.
- [10] Ayel J. Lubrifiants-additifs à action physique ou physiologique. Technique de l'ingénieur, BM5344 :1–18, 2002.
- [11] C. Grossiord. Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 1999.
- [12] C.Grossiord and al. In situ MoS₂ formation and selective transfer from modtp films. Surface and coatings Technology, 352, 1998.
- [13] C. Minfray. Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2004.
- [14] H. Spikes. The history and mechanisms of ZDDP. Tribology Letters, 17(3) :469–489, 2004.
- [15] J.M. Martin. Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate : a chemical hardness approach. Tribology letters, 6, 1999.
- [16] P.Andersson, J.Tamminen, and C.E. Sandström. Piston ring tribology-A literature survey. VTT Research notes, 2002.
- [17] C. Plummer P. Decroly H. Kausch, N. Heymans. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. 2001.
- [18] K. Yagishita and K. Igarashi. Long drain/fuel efficient engine oils based on the zdtP substitute additive technology. In Proceedings of the JSAE 2008, 2008.
- [19] Operational performance of eco-friendly engine oils formulated with the sulfur free additiveZP. In Proceedings of the JSAE 2007.

-
- [20] T.Devlin, A.Aradi, M.Guevremont, and T. Jao. Friction and film-formation properties of oil-soluble inorganic nanoparticles. SAE International, 2008.
- [21] L. Joly-pottuz, B. Vacher, N. Ohmae, J. Martin, and T. Epicier. Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives. Tribology Letters, 30(1) :69–80, April 2008.
- [22] Y. Fujitani and al. Generation of nanoparticles of lubricating motor oil for inhalation studies. Aerosol Science and Technology, 41 :14–23, 2006.
- [23] A.H. Battez and al. Wear prevention behaviour of nanoparticle suspension under extreme pressure conditions. Wear, 263, 2007.
- [24] L. Joly-pottuz. Lubricant nanoparticles with closed structure. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2005.
- [25] J.M.Di Meglio. Colloïdes et nanosciences. Technique de l'ingénieur, J21130, 2007.
- [26] R. H Savage. Graphite lubrication. Journal of applied physics, 19, 1948.
- [27] J. Spreadborough. The frictional behaviour of graphite. Wear (Netherlands), 1962.
- [28] J.Fontaine. Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC pour la lubrification des mécanismes spatiaux. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2000.
- [29] F.Bowden and D.Tabor. The friction and lubrication of solids. Clarendon Press, 1950.
- [30] A. Grill. Tribology of diamonlike carbon and related materials : an updated review. Surface and Coatings Technology(Switzerland), 94(1) :507–513, 1997.
- [31] M. Kano, Y. Yasuda, Okamoto, and al. Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GNO). Tribology Letters, 18(2) :245–251, 2005.
- [32] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. Nature, 368, 1985.
- [33] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. De Heer. Carbon nanotubes - the route toward applications. Science, 297(5582) :787–792, 2002.
- [34] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman. Solid c60 : a new form of carbon. Nature, 347, 1990.
- [35] B. Bhushan, B. K. Gupta, G. W Van Cleef, C. Capp, and J. V Coe. Fullerene (C 60) films for solid lubrication. Tribology Transactions, 36(4) :573–580, 1993.
- [36] B. Bhushan and al. Sublimed (C 60) films for tribology. Applied physic letters, 62(25) :3253–3255, 1993.
- [37] U. D Schwarz and al. Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. i. carbon compounds. Physical Review B, 56(11) :6987–6996, 1997.
- [38] L. Joly-Pottuz, N. Matsumoto, H. Kinoshita, B. Vacher, M. Belin, G. Montagnac, J. M. Martin, and N. Ohmae. Diamond-derived carbon onions as lubricant additives. Tribology International, 41(2) :69–78, 2008.
- [39] T.Odonera and al. Computational chemistry study on tribochemistry of additive-based solid lubrication friction and film-formation properties of oil-soluble inorganic nanoparticles. In WTC-Kyoto, 2009.
- [40] D. Ugarte. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. Nature, 359 :707–709, 1992.

- [41] D. Ugarte. Onion-like graphitic particles. Carbon, 33(7) :989–993, 1995.
- [42] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Y. Mal’Kov, and V.M. Titov. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. Chemical Physics Letters, 222(4) :343–348, 1994.
- [43] M. Ozawa, H. Goto, M. Kusunoki, and E. Ōsawa. Continuously growing spiral carbon nanoparticles as the intermediates in the formation of fullerenes and nanoonions. J. Phys. Chem. B, 106(29) :7135–7138, 2002.
- [44] L.Cizaire. Lubrification limite par les nanoparticules. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [45] J.M. Martin and N. Ohmae. Nanolubricants. Wiley, June 2008.
- [46] J.M. Howe and V.P. Oleshko. Application of valence electron energy-loss spectroscopy and plasmon energy mapping for determining material properties at the nanoscale. J Electron Microsc (Tokyo), 53(4) :339–351, August 2004.
- [47] Understanding lubrication mechanism of colloidal boron nitride particles. In Proceedings of the STLE 2010.
- [48] K. Ito, J. M Martin, C. Minfray, and K. Kato. Low friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide. Tribology international, 39(12) :1538–1544, 2006.
- [49] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348) :56–58, 1991.
- [50] S.Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, 363, 1993.
- [51] D.S. Bethune, C.H. Klang, de M.S. Vries, G.Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, and R. Beyers. Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic layer walls. Nature, 363, 1993.
- [52] A.Oberlin, M.Endo, and T.Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. Journal of Crystal Growth, 32, 1976.
- [53] V. Kuznetsov M. Monthieux. who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes. Carbon, 44, 2006.
- [54] H. Amara. Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone : Simulations monte carlo dans un modèle de liaisons fortes. PhD thesis, Université Pierre et Marie-Curie, 2005.
- [55] N.Chopra, R.Luyken, K.Cherrey, V.Crespi, M.Cohen, S.Louie, and A. ettl. Science, 269, 1995.
- [56] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, and R. Smalley. Chem. Phys. Lett., 243, 1995.
- [57] D. Laplaze, P.Bernier, W.K. Maser, G.Flamant, and T.Guillard. Carbon nanotubes : the solar approach. Carbon, 252(5-6) :685–688, 1998.
- [58] M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-L. Sauvajol, A. Zahab, J. C.Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, and B. Chaudret. Versatile synthesis of individual singlewalled carbon nanotubes from nickel nanoparticles for the study of their physical properties. J. Phys. Chem., 108, 2004.

-
- [59] M.F. Fiawoo. Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des Nanotubes de carbone synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur. PhD thesis, Faculté des sciences d'orsay, 2009.
- [60] M. Marchand. Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ. PhD thesis, Faculté des sciences de l'université de Lyon, 2009.
- [61] N. Hamada, S. Shin-ichi, and O. Atsushi. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. Phys. Rev. Lett., 68(10) :1579–1581, Mar 1992.
- [62] D. Machon E.B. Barros A.L. Aguiar A. San Miguel, C. Caillier and A.G. Souza Filho. Carbon Nanotubes under High Pressure Probed by Resonance Raman Scattering. 2010.
- [63] D. Machon Ch. Caillier and A. San-Miguel. Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. Physical review, 77, 2008.
- [64] S. Le Floch G. Montagnac T. Hammoud O. Marty A. Merlen, P. Toulemonde and A. San Miguel. High pressure - high temperature synthesis of diamond from single-wall pristine and iodine doped carbon nanotube bundles. Carbon, 77.
- [65] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. Carbon nanotubes. Springer, April 2001.
- [66] S. C Tjong. Carbon Nanotube Reinforced Composites : Metal and Ceramic Matrices. Vch Pub, 2009.
- [67] A.K. Keshri, V. Singh, J.Huang, S. Seal, W. Choi, and A. Agarwal. Intermediate temperature tribological behavior of carbon nanotube reinforced plasma sprayed aluminum oxide coating. Surface and Coatings Technology, 204(11) :1847–1855, February 2010.
- [68] S. W Kim, W. S Chung, K. S Sohn, C. Y Son, and S. Lee. Improvement of wear resistance in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes. Metallurgical and Materials Transactions A, 41(2) :380–388, 2010.
- [69] T.W. Scharf, A. Neira, J.Y. Hwang, J. Tiley, and R. Banerjee. Self-lubricating carbon nanotube reinforced nickel matrix composites. Journal of Applied Physics, 106(1), 2009.
- [70] H.J. Hwang, S.L. Jung, K.H. Cho, Y.J. Kim, and H. Jang. Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes. Wear, 268(2-3) :519–525, 2010.
- [71] N. Ohmae, S. Mori, and J. M Martin. Micro and nanotribology. Amer Society of Mechanical, 2005.
- [72] B.Bhushan, B.Galasso, C.Bignardi, C.V. Nguyen, L.Dai, and L.Qu. Adhesion, friction and wear on the nanoscale of MWNT tips and SWNT and MWNT arrays. Nanotechnology, 19(12), 2008.
- [73] K. Miyoshi, K.W. Street Jr., R.L. Vander Wal, Rodney Andrews, and Ali Sayir. Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum. Tribology Letters, 19(3) :191–201, July 2005.

- [74] Y. Peng, Y. Hu, and H. Wang. Tribological behaviors of surfactant-functionalized carbon nanotubes as lubricant additive in water. Tribology Letters, 25(3) :247–253, March 2007.
- [75] K. Mylvaganam, L. C. Zhang, and K. Q. Xiao. Origin of friction in films of horizontally oriented carbon nanotubes sliding against diamond. Carbon, 47(7) :1693–1700, 2009.
- [76] P.E. Lammert P. and V.H. Crespi. Plastic déformation of carbon nanotube. Physical Reviews Letters, 81(24) :5346–5349, 1998.
- [77] G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren, and P. Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphène. Chemical Physics Letters, 326 :181–185, 2000.
- [78] B. Ni and S.B Sinnott. Tribological properties of carbon nanotube bundles predicted from atomistic simulations. Surface Science, 487(1-3) :87–96, 2001.
- [79] A. Buldum and J. P Lu. Atomic scale sliding and rolling of carbon nanotubes. Physical Review Letters, 83(24) :5050–5053, 1999.
- [80] C.S. Chen, X.H. Chen, J. HU, H. Zhang, L.S. Xu, and Z. Yang. Effetc of multi-walled carbon nanotubes on tribological properties of lubricant. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 15, 2005.
- [81] C.S. Chen, X.H. Chen, L.S. Xu, Z. Yang, and W.H. Li. Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive. Carbon, 43 :1660–1665, 2005.
- [82] G. K. Batchelor. Effect of brownian motion on bulk stress in a suspension of spherical particles. J. Fluid Mech., 83, 1977.
- [83] D. Mazuyer. Transports dans les suspensions. Cours de l’Ecole Centrale de Lyon, 2000.
- [84] A. Dorany G.R. Vakili-Nehzaad. Investigation of the effect of multiwalled carbon nanotubes on the viscosity index of lube oils cuts. Chemical Engeniering Communication, 196 :997–1007, 2009.
- [85] S.Banerjee, T.Hemray-Benny, and S.S.Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. Advanced Materials, 17, 2005.
- [86] J.L.Bahr and J.M.Tour. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. Journal of Materials Chemistry, 12, 2002.
- [87] L.Vaisman, H.D. Wagner, and G.Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science, 37, 2006.
- [88] A.Diraison and G.Blanc. Interaction entre additifs - Conséquences sur le pouvoir dispersant des lubrifiants. Note technique - CReS, 2000.
- [89] Y.Y. Won, S.P. Meeker, V. Trappe, D.A. Weitz, N.Z. Diggs, and J.I. Emert. Effect of temperature on carbon-black agglomeration in hydrocarbon liquid with adsorbed dispersant. Langmuir, 21(3) :924–932, 2005.
- [90] Y. Yang, E.A. Grulke, Z. Zhang, and G. Wu. Temperature effects on the rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions. Colloids and Surfaces - Physicochemical and Engineering Aspects, 298(3) :216–224, May 2007.

-
- [91] Iijima S Zhang M, Yudasaka M. Diameter enlargement of single-wall carbon nanotubes by oxidation. Journal of Physical Chemistry B, 108(1'ç), 2004.
- [92] M. Castignolles. Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2004.
- [93] C.Adoumbou. Rapport de master II. 2007.
- [94] L. Joly-Pottuz, J. M. Martin, B.Vacher, and J.Igarashi. Wear mechanisms of steel under boundary lubrication in presence of carbon black and graphite nano-onions particles. SAE International, 2008.
- [95] A. R. Payne. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanisates. part 1. Journal of Applied Polymer Science, 6(19) :57–61, 1962.
- [96] J.L.Halary F.Laupêtre. Mécanique des matériaux polymère. 2006.
- [97] R. Muller, E. Gerard, P. Dugand, P. Rempp, and Y. Gnanou. Rheological characterization of the gel point : a new interpretation. Macromolecules, 24(6) :1321–1326, 1991.
- [98] J.N.Pasquien. Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS / Silice. PhD thesis, INSA de Lyon, 2003.
- [99] C.Carrot and J.Guillet. Viscoélasticité linéaire des polymères fondus. (AM 3 620).
- [100] P.G. De Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics. 1979.
- [101] A. V Dobrynin, R. H Colby, and M. Rubinstein. Scaling theory of polyelectrolyte solutions. Macromolecules, 28(6) :1859–1871, 1995.
- [102] W.M.Kulicke and J. Klare. Angew. Makromolecul, Chemie, (84) :67, 1980.
- [103] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, and F. Brochard. Remarks on polyelectrolyte conformation. Journal de physique, 37(12) :1461–1473, 1976.
- [104] J.Y. Labour. Optimisation des lubrifiants multi-application ;choix rationnel des additifs de performances. 2000.
- [105] E.Georges. Dispersion et forces de surfaces dans les hydrocarbures. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 1999.
- [106] J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, A. Tonck, and E. Yamaguchi. Drainage of a wetting liquid : Effective slippage or polymer depletion ? Tribology Letters, 32(2) :81–90, 2008.
- [107] M.Gauvin. Approche analytique in situ du mécanisme anti-usure des phosphates de zinc. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2009.
- [108] G. Bhargava, I. Gouzman, C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan, and S.L. Bernasek. Characterization of the native surface thin film on pure polycrystalline iron : A high resolution xps and tem study. Applied Surface Science, 253(9) :4322–4329, 2007.
- [109] Yuansheng J. Shenghua L. Superlubricity of in situ generated protective layer. 2007.
- [110] T.Odonera and al. Friction of C60 and C60(OH)x : Experimental and molecular dynamics investigations. In The International Conference on Science of Friction - Japon, 2010.

- [111] E. Georges and J.M. Georges. Rheology of olefinic copolymer layers absorbed on solid surfaces. Tribology Transactions, (39) :563–570, 1996.
- [112] P. Bouré. Lubrification et usure du contact fil/outil en treilage humide. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 1999.
- [113] J.De Vincente, J.R. Stokes, and H.A. Spikes. The behavior of suspended solid particles in rolling and sliding ehl contacts. Tribology letters, (20) :273–286, 2005.
- [114] H.A. Spikes F.C. Castillo. Behaviour of colloiddally-dispersed solid particles in very thin film lubricated contacts. Thinning films and tribologicalinterfaces.
- [115] H.A. Spikes F.C. Castillo. Mechanism of action of colloidal solid dispersion. Transactions of the ASME, 125.
- [116] C. Genin. Optimisation de systèmes colloïdaux en phase aqueuse pour la lubrification en condition extrême. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2007.
- [117] Wan G.T.Y and Spikes H.A. Mechanisms of action of colloidal solid dispersions. Trans. ASME, (125) :552–557, 2003.
- [118] C. Meunier. Lubrification. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2008.
- [119] The influence of carbon nanotubes on friction reduction in elastohydrodynamic lubrication. Conference - STLE 2007.
- [120] P.Colacico. Rôle de l'agrégation des suies sur la lubrification des moteurs diesel. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 1992.

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Vue d'ensemble d'un moteur thermique et de ses principaux organes à lubrifier | 4 |
| 1.2 | La courbe de Stribeck montrant les différentes zones de l'évolution du frottement en fonction du paramètre de lubrification | 4 |
| 1.3 | Mécanisme d'action du ZnDTP basé sur le modèle de Martin [15] | 10 |
| 1.4 | Co-Polymère d'Oléfine (OCP) Ethylène-Propylène utilisé comme additif AVI | 12 |
| 1.5 | Modification irréversible de la rhéologie sous haut taux de cisaillement d'une huile formulée | 13 |
| 1.6 | Schématisation de la trajectoire d'une particule colloïdale soumise à l'agitation brownienne. Cette trajectoire est une suite de trajectoires ballistiques décrites à la vitesse V_{bal} | 15 |
| 1.7 | Schématisation de l'interaction entre deux objets colloïdaux | 16 |
| 1.8 | Représentation schématique de la structure atomique du diamant (a) et du graphite (b) | 17 |
| 1.9 | Schéma de la molécule de fullerène C_{60} | 19 |
| 1.10 | Représentation schématique de la synthèse d'oignons de carbone selon Ugarte. | 20 |
| 1.11 | Cliché TEM de nanotubes multiparois en vue longitudinale | 21 |
| 1.12 | (a) Feuille de graphène présentant le réseau hexagonal. (b) Enroulement de la feuille pour former un nanotube monofeuillet.[54] | 22 |
| 1.13 | Schéma de principe d'un CVD catalytique | 22 |
| 1.14 | Clichés de microscopie en transmission de nanotubes multifeuillets, produits par CVD, étudiés dans ce travail. Nanotube présentant un défaut de compartimentation (a) et de rectitude (b) | 23 |
| 1.15 | Shéma simplifié des modèles « Base-growth » (a) et « Tip-growth » (b) pour la synthèse des nanotubes [60] | 24 |
| 1.16 | Poudre de nanotubes de carbone à l'échelle mésoscopique (image MEB Arkéma, échelle 500 μm) | 28 |
| 1.17 | Molécule de polyisobutylène succinimide PIBSI | 29 |
| 1.18 | Démarche expérimentale | 30 |
| 2.1 | Analyse du support catalytique utilisé pour la synthèse des NTCs - Cliché MEB du support | 34 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.2 | Cliché de Microscopie Electronique en Transmission de MWNTs synthétisés par méthode CVD. | 35 |
| 2.3 | Clichés de TEM et analyses EDX associées sur de la poudre de NTCs Non-purifiés (a-b) et Purifiés (c) | 36 |
| 2.4 | Exemple de spectre EELS acquis sur un nanotube multifeuillet présentant les différentes zones d'étude d'un spectre. [92] | 37 |
| 2.5 | (a) Spectres EELS réalisés sur un nanotube multifeuillet synthétisé par Nanocyl (b) Spectres EELS de référence du graphite | 37 |
| 2.6 | Spectre XPS réalisé sur de la poudre de NTCs brute de synthèse | 38 |
| 2.7 | Mise en évidence de la complexité des dispersions de NTCs (a) Deux suspensions à 0,1% wt, l'une est additivée (F) et l'autre non (NF) (b) Suspensions à 1%wt de NTCs F et NF | 40 |
| 2.8 | Matrice d'expérience | 45 |
| 2.9 | Diagramme schématique du tribomètre IRIS (Réalisé par Mazuyer) | 47 |
| 2.10 | Principe d'interférométrie optique | 49 |
| 2.11 | (a) Image obtenue en interférométrie optique en lumière blanche pour une analyse d'épaisseur. Elle représente la zone de contact de diamètre 2a. (b) Analyse mécanique du contact déformé | 49 |
| 2.12 | Synthèse de la méthodologie utilisée | 51 |
| 3.1 | Photographies et images optiques des dispersions de NTCs pour différentes concentrations. Les images optiques sont réalisées à partir d'une goutte de solution entre une lame et une lamelle. | 55 |
| 3.2 | (a) Courbes d'écoulement - (b) Courbes de viscosité | 55 |
| 3.3 | Evolution du module G' et G'' en fonction de l'amplitude de déformation dynamique d'une suspension de NTCs/PAO pour une concentration de 0,5%wt (G' ; G''), $T=40^{\circ}\text{C}$ | 56 |
| 3.4 | (a) Courbes typiques d'effet Payne pour un élastomère chargé | 57 |
| 3.5 | Evolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation pour des concentrations croissantes : 0,1%wt - 0,5%wt - 2%wt en nanotube ($T=30^{\circ}\text{C}$ -1Hz) | 57 |
| 3.6 | (a) Effet Payne pour différents taux de charge (Module élastique) (b) Effet de la dispersion sur l'effet Payne (Module élastique) | 58 |
| 3.7 | Exemple d'évolution des modules G' et G'' pour un liquide. Exemple pris sur l'huile PDMS [98] | 59 |
| 3.8 | Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence ($=0,1\text{ Pa}$) pour des concentrations massiques croissantes : 0,1%-0,5%-1% | 59 |
| 3.9 | (a)Evolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration massique en nanotubes. (b)Représentation en échelle logarithmique. Mesures effectuées sous un cisaillement de 1000 s^{-1} à 40°C | 61 |
| 3.10 | Représentation des polymères et évolution de la viscosité selon le domaine de concentration | 61 |
| 3.11 | Observation en microscopie optique de suspension de nanotubes de carbone concentré à 0,1% wt dans la PAO6 | 63 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.12 | Evolution de la morphologie des agrégats de nanotubes non dispersés dans l'huile (a sec) en fonction du temps de broyage. Images Nanocyl | 64 |
| 3.13 | Rhéogramme des suspensions broyées contenant 1% de NTCs | 65 |
| 3.14 | Evolution de la viscosité spécifique en fonction du temps de broyage pour différente concentration | 66 |
| 3.15 | Evolution de la viscosité en fonction de la concentration (Axe log-log) | 67 |
| 3.16 | Evolution des modules dynamiques $G'(a)$ et $G''(b)$ en fonction du temps de broyage lors d'un balayage en déformation | 68 |
| 3.17 | Evolution des modules dynamiques initiaux des dispersions des nanotubes de carbone | 69 |
| 3.18 | Identification des deux types de dispersion en fonction des paramètres : concentration et temps de broyage | 69 |
| 3.19 | Evolution des modules dynamiques $G'(a)$ et $G''(b)$ pour deux températures d'études. La dispersion étudiée contient 1% de NTCs non broyés dans l'huile de base. | 70 |
| 3.20 | Variation des modules dynamiques initiaux aux deux températures d'étude 40°C et 100°C en fonction du temps de broyage | 71 |
| 3.21 | Variation de la viscosité en fonction de la température pour des suspensions non broyées. | 72 |
| 3.22 | Variation de la viscosité en fonction de la température d'une dispersion de 1% pour différents temps de broyage | 73 |
| 3.23 | Etude du comportement VI d'une suspension de 1% de nanotubes de carbone non broyée (0h). Mesure de viscosité dynamique sous un cisaillement de $1000 s^{-1}$ | 76 |
| 3.24 | Etude du comportement VI d'une suspension de 1% de nanotubes de carbone broyée 16h. Mesure de viscosité dynamique sous un cisaillement de $1000 s^{-1}$ | 77 |
| 3.25 | Evolution des modules dynamiques d'une dispersion de 1% - 0h en fonction de la concentration en polymère. Les barres d'erreurs représentent la répétabilité des essais | 78 |
| 3.26 | Influence du package de performance sur l'évolution du module dynamique à 40°. (a) Suspension non-formulée NF (b) Suspension Formulée F (Dispersions non-broyées) | 80 |
| 3.27 | Viscosité dynamique des suspensions NF et F pour deux temps de broyage 0h (a) et 16h (b) | 81 |
| 3.28 | Schéma représentant l'influence du temps de broyage | 83 |
| 3.29 | Schéma représentant l'influence de la concentration | 83 |
| 4.1 | Evolution des coefficients de frottement moyens d'un contact lubrifié avec les lubrifiants de référence, PAO6, G08-ss et l'huile moteur GO8/158A sous 0,8GPa (a) puis 1,1GPa (b) | 89 |
| 4.2 | Etude comparative du niveau d'usure réalisée sur les huiles de référence à la suite de test de frottement sous deux pressions de contact 0,8GPa et 1,1GPa | 91 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.3 | Influence de la pression sur les propriétés tribologiques d'une dispersion de NTCs 1% - 16h - NP - NF . (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus avec un contact sphère/plan lubrifié par une dispersion de NTCs, sous trois pressions de contact : 0,8 - 1,1 et 1,4 GPa. (b) Gain réalisé sur le niveau d'usure avec l'ajout de NTCs dans la base lubrifiante PAO6. | 92 |
| 4.4 | Influence des additifs sur les propriétés tribologiques des dispersions de NTCs-NP-16h-1%. (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 0,8GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions non additivées (NF) ou additivées (F). (b) Diamètres des traces d'usure observés à l'issue des tests. | 93 |
| 4.5 | Influence du temps de broyage sur les dispersions 1%-NP Non-Formulées (NF) (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 0,8GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions NF de NTCs ayant subi des temps de broyage de 0, 8, 16 et 24h. (b) Diamètres des traces d'usures observés à l'issue des tests pour chacune des dispersions étudiées. | 94 |
| 4.6 | Influence du temps de broyage sur les dispersions 1%-NP Formulées (F) (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 0,8GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions F de NTCs ayant subi différents temps de broyage. (b) Diamètre des traces d'usure observées à l'issue des tests pour chacune des dispersions. | 95 |
| 4.7 | Influence de la concentration en nanotubes sur les dispersions NF non broyées (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 1,1GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions NF de NTCs - NP - 0h de différentes concentrations. (b) Diamètre des traces d'usures observées à l'issue des tests. | 95 |
| 4.8 | Influence de la concentration en nanotubes sur les dispersions formulées F non broyées (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus sous 1,1GPa, pour un contact sphère/plan lubrifié par des dispersions F de NTCs de différentes concentrations. (b) Diamètres des traces d'usure observés à l'issue des tests. | 96 |
| 4.9 | Influence de l'étape de purification des nanotubes sur les propriétés tribologiques de dispersions NF (a) Evolution des coefficients de frottement obtenus dans un contact acier sphère/plan lubrifié par une dispersion de 0,5 % de nanotubes de carbone non purifiés (vert) puis purifiés (bleu) sous 0,8GPa (b) Diamètres moyens des traces d'usure observés à l'issue des tests tribologiques. | 97 |
| 4.10 | Analyse XPS comparative d'une poudre de NTCs Non-Purifiés (a) et Purifiés (b) | 99 |
| 4.11 | Spectres IR obtenus en ATR de poudre de NTCs Purifiés (en noir) et Non-Purifiés (en rouge). | 100 |
| 4.12 | Clichés TEM de poudres non-dispersées dans l'huile de NTCs Purifiés (P) et Non-Purifiés (NP) pour différentes échelles. Les flèches rouges indiquent la présence de particules de catalyseur. | 100 |
| 4.13 | Spectre IR réalisé par transmission sur de la poudre de NTCs non-broyée et broyée 72h | 102 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.14 | Analyse XPS de poudres de nanotubes NP broyées 16h (a) et 72h (b) . . . | 102 |
| 4.15 | Evolution du ratio O/C de différentes poudres de NTCs obtenues après analyses XPS. | 104 |
| 4.16 | (a) Ratio O/C obtenu à la suite d'une analyse SIMS sur des échantillons de poudre de NTCs NP et P (b) Spectre SIMS en ions positifs d'une poudre de NTCs après abrasion, pour des masses allant de 1 à 30 mass/u. | 105 |
| 4.17 | Observations en microscopie optique de dispersions de NTCs non broyées de différentes concentrations. Ces observations sont effectuées à partir d'une goutte de dispersion déposée entre lame et lamelle. | 105 |
| 4.18 | Observation microscopique des traces d'usure obtenues sur le plan à la suite d'un essai de frottement acier/acier lubrifié par de la PAO (a) et le lubrifiant optimal (b) en régime limite. (a_1 - b_1) Images optiques (a_2 - b_2) Images topographiques (obtenus en MEB - détecteur SE) | 107 |
| 4.19 | Analyses XPS d'une trace de frottement issue d'un essai tribologique lubrifié par une dispersion de NTCs. Une analyse du substrat vierge est présentée comme référence. (a) Décomposition des spectres du carbone C1s. (b) Spectres de l'oxygène, de l'aluminium et du fer obtenus sur la trace d'usure (rouge) et le substrat (bleu). | 108 |
| 4.20 | Spectre Auger de l'extrême surface de la trace d'usure issue d'un test de frottement sous une pression de 1,1GPa lubrifié par de la PAO (a) et celle lubrifiée avec la dispersion de 0,1% NTCs, NP, 16h (b) | 109 |
| 4.21 | (a) Image TEM d'une section de la lame FIB. La trace d'usure observée est formée à la suite d'un test de frottement acier/acier lubrifié par l'huile de base en régime limite de lubrification. (b) Image réalisée à plus fort grossissement. | 110 |
| 4.22 | (a) Image haute résolution (HRTEM) de la lame FIB prélevée sur la trace d'usure d'un test de frottement lubrifié par de la PAO. (b) Transformée de Fourier d'une zone de la trace d'usure (zone violette) (c) Transformée de Fourier d'une zone du substrat (zone verte) | 111 |
| 4.23 | Image TEM de la lame FIB prélevée dans la trace de frottement issue du test lubrifié par la dispersion de NTCs en régime limite. (a) Zone épaisse (b) Zone mince | 112 |
| 4.24 | Spectre EDX réalisé sur une trace d'usure obtenue à l'issue d'un test de frottement acier/acier lubrifié avec la dispersion de NTCs en régime limite. | 112 |
| 4.25 | Observation au MET filtré en énergie de la lame prélevée dans la trace d'usure issue du test de frottement lubrifié avec la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF. (a) Image au « zéro loss » (b) Diffraction électronique (c) Image en spectroscopie électronique - Cartographie élémentaire des éléments O, Fe, et C. | 113 |
| 4.26 | (a) Images HRTEM de la lame FIB prélevée sur la trace d'usure. Le film limite observé est formé de plusieurs nanoparticules, quelques une d'entre elles sont identifiées en rouge. (b) Spectre EDX associé à une nanoparticule. | 114 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.27 | Etude TEM d'une nanoparticule issue du film de transfert. (a) Image haute résolution avec le diffractogramme correspondant. (b) Spectre EELS associé, acquis avec une taille de sonde de 5 nm. (c)-(d) Spectres de perte d'énergie du fer et de l'oxyde métallique Fe_2O_3 . Le rapport L3/L2 des seuils L2,3 change avec le degré d'oxydation. | 115 |
| 4.28 | Profil AES réalisé au centre de la trace d'usure. (a) Spectre Auger, associé à un temps d'abrasion faible, caractéristique de l'oxyde (b) Spectre Auger, associé à un temps d'abrasion élevé, caractéristique du substrat en acier. | 115 |
| 4.29 | Profils SIMS de l'élément O obtenus sur des traces d'usure issues de tests de frottement lubrifiés avec des dispersions contenant des NTCs Purifiés d'une part et des NTCs Non-Purifiés d'autre part. La référence représente le profil de la couche d'oxyde native du substrat en acier vierge. | 116 |
| 4.30 | Clichés TEM de débris d'usure collectés sur le pion ou le plan obtenus à la suite d'un test tribologique avec le nanolubrifiant. | 117 |
| 4.31 | Observation au MET filtré en énergie de débris d'usure collectés à la suite d'un test de frottement. (a) Image au « zéro loss », sans perte (b) Diffraction électronique (c-f) Image en spectroscopie électronique - Cartographie élémentaire des éléments Al, O, Fe et C. | 118 |
| 4.32 | Image TEM d'un débris d'usure et spectres EELS au seuil CK associé à des NTCs et à la « plaquette ». | 118 |
| 5.1 | Interférogrammes du contact. (a) Pour un contact statique sec. (b) En roulement pur avec de la PAO, $U_e=20$ mm/s | 124 |
| 5.2 | Evolution de l'épaisseur de film de PAO en fonction de la vitesse d'entraînement et comparaison avec la théorie de Hamrock-Dowson. Les interférogrammes associés aux vitesses d'entraînement 0,008, 0,04 et 0,4 m/s sont présentés sur les inserts a, b, et c respectivement. | 125 |
| 5.3 | Distribution de la pression hydrodynamique (a) et profil de l'épaisseur du film lubrifiant (b) dans un contact EHD linéique en fonction de la position relative par rapport à la largeur du contact x/b [112] | 126 |
| 5.4 | Interférogramme d'un contact issu du tribomètre IRIS entre une sphère et un plan visualisé par interférométrie optique pour une vitesse d'entraînement et une dispersion de 0,1% de NTCs, $U_e=40$ mm/s | 127 |
| 5.5 | Evolution des mesures d'épaisseur de film ($\times : h_{max}$ et $\Delta : h_C$) en fonction de la vitesse d'entraînement et comparaison avec l'huile de base pour différentes concentrations de NTCs : 0,01% ; 0,1%. Sur chacune des courbes sont présentés les interférogrammes obtenus avec une faible vitesse d'entraînement (a-d) caractéristique du régime mixte, avec une vitesse d'entraînement représentative de la transition du régime mixte et EHD (b-e) et finalement une vitesse correspondant au régime EHD (c-f). | 128 |
| 5.6 | Evolution des mesures d'épaisseur de film ($\times : h_{max}$ et $\Delta : h_C$) en fonction de la vitesse d'entraînement et comparaison avec l'huile de base pour la concentration de 0,5% de NTCs | 129 |
| 5.7 | Contact visualisé par interférométrie optique en condition de sous-alimentation. Le lubrifiant est une dispersion de 0,5% de NTCs broyés 16h. $U_e = 0,4m.s^{-1}$ | 130 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.8 | Lignes de flux dans un contact EHD en roulement pur [117] | 131 |
| 5.9 | Interférogrammes d'une dispersion de 0,1% en NTCs présentant la propagation linéaire d'un agrégat de NTCs au sein du contact. $U_e = 19$ mm/s | 132 |
| 5.10 | Evolution de la vitesse des agrégats de NTCs à travers le contact pour deux vitesses d'entraînement : (a) 19 mm/s et (b) 58 mm/s | 133 |
| 5.11 | (a) Evolution de frottement des nanolubrifiants 0,1%-NP-NF-16h et 0,5%-NP-NF-16h. Les conditions tribologiques sont $P_{max}=385MPa$, $T^{\circ}C=25$ et l'épaisseur de lubrifiant au centre du contact est estimée à $\approx 20nm$ pour la PAO6 et la dispersion de 0,1% en NTCs et $\approx 35nm$ pour la dispersion de concentration 0,5% en NTCs ($U_e = 0,02m/s$) | 135 |
| 5.12 | Interférogrammes des différentes phases du cycle issus de la cinématique de glissement pour l'huile de base et des dispersions de NTCs de 0,1% et 0,5% en NTCs. Les interférogrammes obtenus pour les taux de SRR critique sont représentés dans la dernière colonne. | 136 |
| 5.13 | Loi de comportement rhéologique sous pression du lubrifiant à 20°C pour l'huile de base et des dispersions de NTCs à 0,1% et 0,5%. | 137 |
| 5.14 | Interférogrammes issus de la cinématique de roulement pour une dispersion de NTCs de 0,5% en NTCs mettant en évidence le contournement de la zone de contact des gros agrégats de NTCs, symbolisés en orange | 139 |
| 5.15 | Evolution de l'épaisseur de film lubrifiant en fonction de la vitesse de glissement pour l'huile de base et une dispersion de 0,5% de NTCs | 140 |
| 5.16 | Evolution de la fraction surfacique des agrégats de NTCs dans le contact en fonction du taux de glissement, pendant un essai de frottement réalisé à $U_e=20$ mm/s | 140 |
| A.1 | Le tableau ci-dessous répertorie les différentes dispersions de NTCs étudiées lors du plan d'expérience ainsi que les conditions de pression exercées pendant le test tribologique. | 147 |
| B.1 | Etude des interactions : (a) Pression - Additif (b) Concentration- Additif | 150 |
| B.2 | Etude des interactions : (a) Longueur - Additif (b) Longueur-Pression | 151 |
| B.3 | Etude de l'interaction Longueur / Concentration | 152 |
| B.4 | Synthèse Graphique concernant l'étude des NP | 152 |
| B.5 | Etude des paramètres : Pression / Longueur / Concentration sur le niveau de frottement | 153 |
| B.6 | Etude des paramètres : Pression / Longueur / Concentration sur le niveau d'usure | 154 |
| B.7 | Etude des interactions NF/F et NP/P | 154 |
| B.8 | Comparaison P / NP : Analyse du paramètre longueur | 155 |
| B.9 | Comparaison P / NP : Analyse du paramètre pression | 156 |
| B.10 | Comparaison P / NP : Analyse du paramètre concentration | 157 |

Liste des tableaux

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Classification API des huiles de bases | 6 |
| 1.2 | Propriétés comparées des familles d’huiles minérales et de la PAO [5] . . . | 6 |
| 1.3 | Influence de la base et des additifs sur les propriétés du lubrifiant [8] . . . | 8 |
| 2.1 | Caractéristiques de l’huile de base PAO6 | 38 |
| 2.2 | Composition de l’huile moteur G08/158A | 38 |
| 2.3 | Caractéristiques de l’huile moteur G08/158A | 38 |
| 2.4 | Caractéristiques du rhéomètre utilisé | 42 |
| 2.5 | Caractéristiques du tribomètre alternatif | 43 |
| 2.6 | Composition de l’acier 100Cr6 des billes | 44 |
| 2.7 | Valeurs de rugosité des surfaces étudiées, déterminées par mesure AFM . | 44 |
| 2.8 | Conditions de fonctionnement des essais tribologiques mis en place pour le plan d’expérience | 45 |
| 2.9 | Caractéristiques du tribomètre IRIS | 48 |
| 2.10 | Valeurs de rugosité des surfaces étudiées, déterminées par mesure AFM . | 48 |
| 3.1 | Loi de puissance de la viscosité et concentration d’enchevêtrement déterminées pour des suspensions de nanotubes de carbone. Ces valeurs sont à prendre avec précaution au vu du nombre de point étudié. | 62 |
| 3.2 | Loi de puissance de la viscosité et concentration d’enchevêtrement déterminées pour des suspensions de nanotubes de carbone pour différents temps de broyage. Ces valeurs sont approximatives puisque déterminées à partir de deux points de mesure | 67 |
| 3.3 | Caractéristique du polymère épaississant 7077W étudié | 74 |
| 3.4 | Paramètres rhéologiques du LZ7077 étudié. (x) Inférieur à la sensibilité du rhéomètre. | 75 |
| 3.5 | Composition des dispersions étudiées | 75 |
| 3.6 | Modules initiaux d’une dispersion contenant uniquement 6,1 $g.L^{-1}$ de LZ7077 et d’une dispersion formulée. | 81 |
| 4.1 | Images optiques du plan et de la bille après un test tribologique réalisé sous une pression de contact de 0,8GPa et 1,1GPa, en régime limite pour différents lubrifiants. En pointillé bleu est représenté le diamètre de Hertz théorique, en cercle rouge est localisé la trace d’usure. | 90 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.2 | Tableau des données expérimentales et de la quantification des éléments présents sur des poudres de Nanotubes, non-purifiés et purifiés, par analyse XPS. | 98 |
| 4.3 | Tableau des données expérimentales et de la quantification des éléments présents sur différentes poudres de Nanotubes par analyse XPS. | 101 |
| 4.4 | Comparaison des proportions relatives de C, O et Fe pour une trace d'usure issue d'un test tribologique lubrifié avec la dispersion de 0,1% de NTCs - NP - 16h - NF. Une zone du support en acier vierge est prise comme référence | 108 |
| 4.5 | Comparaison de l'épaisseur des couches d'oxyde pour trois différentes traces d'usure obtenues à l'issue de tests de frottement réalisés avec l'huile de base seule et deux dispersions de NTCs. Les épaisseurs sont évaluées avec différentes techniques analytiques. (** : mesure non réalisée) | 117 |
| 5.1 | Viscosité dynamique des dispersions étudiées à T= 23°C sous un cisaillement de 1000 s ⁻¹ | 124 |
| 5.2 | Détermination expérimentale des viscosités sous pression et des coefficients de piezoviscosité sous 23°C des différents lubrifiants. Valeurs de viscosités T= 23°C, déterminées à partir des courbes obtenues avec le rhéomètre | 137 |
| B.1 | Paramètres d'étude du PE | 149 |

