HAL
open science

Lubrification par la phase gazeuse : tribochimie des additifs phosphorés et boratés

David Philippon

To cite this version:

David Philippon. Lubrification par la phase gazeuse : tribochimie des additifs phosphorés et boratés. Matériaux. Ecole Centrale de Lyon, 2007. Français. NNT : . tel-00280892

HAL Id: tel-00280892

https://theses.hal.science/tel-00280892

Submitted on 20 May 2008

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.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

N° d'ordre : **2007-26** Année 2007

THESE

présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR**

Spécialité : GENIE DES MATERIAUX

par

David PHILIPPON

Ingénieur I.S.T.I.L.

Lubrification par la phase gazeuse : tribochimie des additifs phosphorés et boratés

---

soutenue le 5 octobre 2007

Commission d'examen:

Antonella ROSSI	examinateur
Maria-Isabel DE BARROS BOUCHET	co-encadrant de thèse
Alain BOUFFET	examinateur
Christophe GEANTET	rapporteur
Olivier LERASLE	encadrant industriel
Jean-Michel MARTIN	directeur de thèse
Pierre MONTMITONNET	rapporteur
Maurice ROMAND	président du Jury

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

« Il est bien des choses qui ne paraissent impossibles que tant qu'on ne las a pas tentées »

André Gide

à la mémoire de mon père
à ma famille
à Chelo

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration étroite entre le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon et le Centre de Recherche de Solaize (CReS) de TOTAL.

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Michel Martin, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe pendant ces trois années, pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de cette thèse et pour m'avoir permis de travailler librement avec des outils très performants.

Un grand merci à Isabel pour avoir co-encadré ce travail, pour son implication et pour avoir pris le temps de lire et critiquer constructivement mon manuscrit (pendant les vacances !). Merci aussi pour ta gentillesse, je suis heureux d'avoir été ton premier doctorant !

Je tiens à remercier Messieurs Christophe Geantet et Pierre Montmitonnet, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce mémoire. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury, en particulier au président Maurice Romand, pour m'avoir donner l'envie, il y a quelques années d'aller jusqu'ici. Un remerciement particulier pour Antonella Rossi, pour l'effort d'avoir lu ma thèse (en français !).

Je tiens à remercier également Elise Gresser et Olivier Lerasle du CReS pour avoir encadrer ce travail, qui ont fait en sorte que l'aspect confidentiel ne nuise pas à mes recherches. Je remercie également les autres membres du CReS qui ont collaboré à cette étude, en particulier à Alain Bouffet pour ses remarques très importantes dans l'avancée du sujet et pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Un merci tout particulier à Thierry Le Mogne, pour m'avoir confié son « bébé » (tribomètre), j'espère en avoir pris soin. Merci pour tes conseils sur le plan pratique et scientifique, et pour ta générosité. Un grand merci également à Béatrice et son œil magique derrière le microscope. Un merci également aux deux ingénieurs, Benoît et Mathieu, sans qui le tribomètre n'aurait jamais fonctionné. Merci aux autres membres de l'équipe, en particulier Fabrice, mon voisin de bureau et de quartier, pour ses conseils et son aide durant mon monitorat, et aussi pour son humour décapant ! Merci à Michel pour m'avoir définitivement convaincu d'aller à Séville…

Vient maintenant le moment de remercier tous les thésards qui ont partagé quelques années avec moi. Un grand merci à tous mes co-bureau qui se sont succédés : Merci Anton pour la coloc, le co-bureau et le co-rollaire au Parc de la Tête d'Or, comme tu dirais « c'est magnifique ». Merci à Maxime, mon petit frère, ton arrivée a illuminé le bureau! (Vive les brioches). Delphine : 2,5 ans à se supporter, c'est pas mal tout de même! Merci aussi à tous les autres co-bureau : Aleksandra, Marlène, Lucile. Merci également à Johny et Christine (mes Libanais préférés), Mélanie, Mathilde, Charles, Mathieu co-coincheur, Pierre-Henri, Pierre, Josselin, Cédric, Fabrice, Maxime, Caroline, Mohamed, Radek, Julien, Gérard, Juliette, toute l' « équipe de foot », … et tous ceux que j'ai pu oublier mais que mon cœur n'oubliera pas…
Merci à Micky, mon grand frère de science et ami pour toujours.

Muchas gracias a Chelo, por haberme ayudado cada día, por su paciencia, su apoyo y todo lo que me ha aportado durante estos años. Te vullc!

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **9**

CHAPITRE I - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **13**

1. INTRODUCTION 15
2. LUBRIFICATION DANS LES BOITES DE VITESSES 15
   2.1. Description de la boîte de vitesses *15*
   2.2. Lubrification dans les engrenages *18*
   2.3. Lubrifiants de transmission *20*
3. MECANISMES D'ACTION DES ADDITIFS BORATES 25
   3.1. Borates inorganiques : triborates de potassium *25*
   3.2. Borates organiques *27*
   3.3. Solutions micellaires de borates : interactions entre les additifs *29*
4. MECANISMES D'ACTION DES ADDITIFS PHOSPHORES 30
   4.1. Mécanismes d'action des phosphates *30*
   4.2. Phosphites *32*
   4.3. Récapitulatif *34*
5. SIMULATION DES MECANISMES D'ACTION DES ADDITIFS PAR LA PHASE GAZEUSE 34
   5.1. Synthèse *34*
   5.2. Tribométrie UHV *35*
   5.3. Lubrification en phase gazeuse *35*
6. RECAPITULATIF 36

CHAPITRE II - FORMATION ET CARACTERISATION DES TRIBOFILMS **43**

1. INTRODUCTION 45
2. FORMATION DES TRIBOFILMS 45
   2.1. Tribofilms en phase liquide *45*
   2.2. Tribofilms en phase gazeuse *47*
   2.3. Analyse in situ et ex situ *49*
3. CARACTERISATION DES TRIBOFILMS 50
   3.1. Analyses Auger et XPS *50*
   3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) *51*
   3.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) *52*
   3.4. Usinage de lame mince par procédé « Focus Ion Beam » (FIB) *52*
   3.5. Récapitulatif *53*
4. CONDITIONS EXPERIMENTALES 53
   4.1. Choix des matériaux *53*
   4.2. Géométrie de contact *54*
   4.3. Choix des conditions de sollicitations *55*
   4.4. Choix des molécules modèles *56*

CHAPITRE III - LUBRIFICATION PAR LA PHASE GAZEUSE : TRIBOCHIMIE DES ADDITIFS BORATES **59**

1. INTRODUCTION 61
2. DEMARCHE EXPERIMENTALE : SIMULATION PAR LA PHASE GAZEUSE 61
3. LUBRIFICATION EN PHASE LIQUIDE 62
4. LUBRIFICATION EN PHASE GAZEUSE 64
   4.1. Comportement tribologique de l'acier 100C6 sous ultravide *64*
   4.2. Lubrification par le triméthylborate en phase gazeuse *66*
   4.3. Lubrification par les alcanes en phase gazeuse *68*
   4.4. Simulation par la phase gazeuse d'un additif dilué dans une base lubrifiante *70*
5. TRIBOFILMS OBTENUS SOUS TRIMETHYLBORATE GAZEUX 73
   5.1. Formation du tribofilm : aspect cinétique *73*
   5.2. Mise en évidence du tribofilm par microscopie optique *75*
   5.3. Analyses chimiques du tribofilm *77*
6. EFFET DE LA TEMPERATURE 88
   6.1. Effet de la température sur le frottement *88*
   6.2. Analyse chimique du tribofilm *89*

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

7. CONCLUSION 91

CHAPITRE IV - TRIBOCHIMIE DES PHOSPHORES : MISE EN EVIDENCE DU PHOSPHURE DE FER 95

1. INTRODUCTION 97
2. COMPARAISON ENTRE LES PHOSPHATES ET LES PHOSPHITES 97
2.1. Analyse tribologique 97
2.2. Interprétation à partir de l'adsorption 98
2.3. Comparaison des caractéristiques chimiques des tribofilms phosphorés 102
2.4. Cas du tribofilm formé en phase liquide 105
3. ETUDE DU PHOSPHURE DE FER FORME DANS LE TRIBOFILM A PARTIR DU PHOSPHITE 107
3.1. Morphologie du tribofilm 107
3.2. Analyses EDX du tribofilm 111
3.3. Analyses XPS in situ du tribofilm 113
4. INTERPRETATION DES RESULTATS A PARTIR DE LA THEORIE DE LA DURETE CHIMIQUE 114
4.1. Principe HSAB 115
4.2. Application à la tribochimie 118
4.3. Interprétation de la tribochimie des phosphores en phase gazeuse grâce à la théorie HSAB 119
5. CONCLUSION 122

CHAPITRE V - PHOSPHURE DE FER : MECANISME DE FORMATION ET PROPRIETES TRIBOLOGIQUES 127

1. INTRODUCTION 129
2. REACTIVITE DES PHOSPHITES SUR LES ACIERS 129
2.1. Réactivité du TMPi sur les surfaces - Généralités 129
2.2. Réactivité du TMPi sur l'acier 100C6 132
3. MECANISME DE FORMATION DU PHOSPHURE DE FER 135
3.1. Mise en évidence du phosphure de fer par l'analyse AES in situ 135
3.2. Effet de la température sur la formation du phosphure de fer 137
3.3. Mécanisme de formation du phosphure de fer 139
3.4. Formation de phosphure de fer sur les surfaces nouvelles 143
4. PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU TRIBOFILM DE PHOSPHURE DE FER 146
4.1. Propriétés des phosphures de fer 146
4.2. Mise au point de l'expérience 147
4.3. Résultats 148
5. CONCLUSION 153

CHAPITRE VI - MELANGES BINAIRES : INTERACTIONS ENTRE LES ADDITIFS 157

CONCLUSIONS GENERALES 161

ANNEXES 165

CALCUL DES PRESSIONS ET DES RAYONS DE CONTACT A PARTIR DE LA THEORIE DE HERTZ 167
1.1. Contact sphère/plan 167
1.2. Contact cylindre/plan 168
SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS (XPS) ET SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER (AES) 169
2.1. Spectroscopie des photoélectrons 170
2.2. Spectroscopie des électrons Auger (AES) 173
LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 176
3.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET) 176
3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 178

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

INTRODUCTION GENERALE

La formulation des lubrifiants pour l'automobile, que se soit pour le moteur ou pour d'autres organes comme la boîte de vitesses, demande une maîtrise de l'additivation, c'est-à-dire du choix de la base et des additifs qui conduisent au résultat optimal. Dans une boîte de vitesses, le lubrifiant a deux rôles importants. Le premier est de limiter le frottement indésirable d'une part pour limiter les pertes d'énergie lors du transfert de mouvement du moteur vers les roues et ainsi de baisser la consommation en carburant, et, d'autre part d'éviter une usure trop importante des organes de transmission. Le second rôle est d'induire un maximum de confort lors du changement de vitesses.

Le critère le plus important qui conditionne le choix d'un additif par rapport à un autre est son efficacité vis-à-vis des propriétés lubrifiantes recherchées, cependant il doit également répondre aux contraintes environnementales de plus en plus sévères tant par rapport au choix de la nature chimique des additifs que des doses utilisées. Il est donc primordial de maîtriser un maximum de paramètres lors de la formulation d'un lubrifiant, et en particulier lors de la formulation d'un package d'additifs. Il est nécessaire de connaître très précisément le mode d'action de chaque additif individuellement mais également ses interactions (synergies ou antagonismes du point de vue tribologique) avec les autres additifs du package. En général, un lubrifiant, avant sa commercialisation, doit passer un certain nombre de tests normalisés pour être validé du point de vue technique et environnemental, puis être validé sur un banc moteur. Cette procédure est, en général, longue et coûteuse. Pour limiter le taux d'échec, il est nécessaire de disposer de nombreux outils pour orienter les formulateurs dans la composition d'un lubrifiant. Pour cela, il existe de nombreux tests tribologiques de laboratoire pour évaluer les performances d'un additif ainsi que de nombreuses techniques d'analyses pour déterminer la nature chimique des composés formés qui sont à l'origine de ces performances. Cependant, toutes ces techniques d'analyses permettent difficilement de déterminer le mécanisme d'action de l'additif car ce sont des analyses *post mortem*. Elles conduisent tout au plus à des mécanismes hypothétiques. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de mettre en place des outils performants donnant accès aux mécanismes d'action des additifs.

Le présent travail, réalisé en coopération avec le Centre de Recherche de Solaize (CReS, Total), s'inscrit dans cette démarche, et plus précisément dans l'utilisation des outils de tribologie sous ultravide pour simuler l'action des additifs et comprendre leurs mécanismes d'action. L'approche originale présentée dans ce manuscrit consiste à simuler l'action des additifs en régime de frottement limite par la phase gazeuse. Une première thèse [1] a utilisé cette approche pour comprendre l'action des additifs lors du laminage à froid. Dans le cadre de ce travail de thèse, la lubrification en phase gazeuse couplée avec des analyses chimiques *in situ* s'avère être un outil très puissant pour la compréhension des mécanismes d'action des additifs.

Le présent manuscrit comporte six chapitres :

1 - Le premier chapitre a pour but de situer l'étude dans son contexte scientifique et industriel. Dans un premier temps, les notions générales de lubrification seront abordées, les différents additifs utilisés dans les transmissions seront détaillés ainsi que les conditions de sollicitation. Nous présenterons ensuite l'état d'avancement sur les mécanismes d'action des additifs, en particulier des additifs boratés et phosphorés. Enfin, nous introduirons la démarche expérimentale qui consiste à simuler expérimentalement l'action d'un ou plusieurs additifs en introduisant sous ultravide une molécule « simple » en phase gazeuse, puis d'analyser *in situ* la nature chimique du tribofilm formé en présence de cette phase gazeuse.

2 - Le deuxième chapitre présente les différents tribomètres utilisés pour les essais réalisés en phase liquide et en phase gazeuse. Il décrit également les techniques d'analyses utilisées pour

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

déterminer la nature des tribofilms formés. On insistera sur la description du tribomètre dit « Tribomètre à Environnement Contrôlé » dédié aux essais en phase gazeuse ainsi que sur les analyses *in situ*.

3 - Le troisième chapitre a pour but de valider la démarche expérimentale. Dans un premier temps des essais en phase gazeuse seront comparés avec des essais sous ultravide pour montrer l'action de la molécule simulant l'additif sur le frottement. Par ailleurs, l'influence de la nature du gaz sur le frottement sera caractérisée en comparant l'action du triméthylborate (simulant un additif) et de l'éthane (simulant une base). Les essais en phase gazeuse seront comparés avec des essais en phase liquide (huile de base + additif). Dans un deuxième temps, nous essayerons de relier les propriétés tribologiques observées avec la formation de tribofilm. Nous détaillerons plus particulièrement la nature chimique du tribofilm formé en réalisant des analyses *ex situ* sur le tribofilm obtenu en phase gazeuse.

4 - Le quatrième chapitre a pour but de comparer l'action des additifs phosphorés et en particulier la différence entre un phosphate et un phosphite. Dans un premier temps, les différences entre les formes phosphate et phosphite des additifs phosphorés vont être mises en évidence par une approche expérimentale en phase gazeuse en choisissant deux molécules modèles qui sont le triméthylphosphate et le triméthylphosphite. Une fois les différences de propriétés tribologiques et de nature chimique des tribofilms mises en évidence, nous insisterons sur la nature chimique, plus originale, du tribofilm obtenu avec les phosphites essentiellement composé de phosphure de fer. Puis nous tenterons d'expliquer avec le modèle de la dureté chimique, cette différence de comportement entre les phosphates et les phosphites.

5 - Le cinquième chapitre a pour but de mettre en évidence le mécanisme possible de formation du phosphure de fer en présence de phosphite. Dans un premier temps, des essais d'adsorption de triméthylphosphite sur les surfaces en acier vont permettrent de caractériser la réactivité de cette molécule vis-à-vis des surfaces métalliques et oxydées. Dans un deuxième temps, des analyses *in situ* du tribofilm permettront de déterminer plus précisément le mécanisme de décomposition du triméthylphosphite sous l'effet du frottement. Enfin, nous déterminerons les propriétés réductrices de frottement du phosphure de fer grâce à des essais tribologiques sous ultravide réalisés sur le tribofilm précédemment formé en phase gazeuse.

6 - Le sixième chapitre est consacré à l'étude de l'interaction entre les additifs de lubrification. *Ce chapitre étant confidentiel, il ne sera pas détaillé dans la suite.*

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CHAPITRE I - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

1. INTRODUCTION 15
2. LUBRIFICATION DANS LES BOITES DE VITESSES 15
2.1. Description de la boîte de vitesses *15*
2.1.1. Fonctionnement d'une boîte de vitesse 15
2.1.2. Le synchroniseur 16
2.1.3. Les engrenages 17
2.2. Lubrification dans les engrenages *18*
2.2.1. Régimes de lubrification 18
2.2.2. Régimes de lubrification au niveau des engrenages 19
2.3. Lubrifiants de transmission *20*
2.3.1. Les bases 20
2.3.2. Les additifs 21
3. MECANISMES D'ACTION DES ADDITIFS BORATES 25
3.1. Borates inorganiques : triborates de potassium *25*
3.1.1. Propriétés tribologiques 25
3.1.2. Caractéristiques physiques 26
3.1.3. Nature et mécanismes de formation des tribofilms 26
3.2. Borates organiques *27*
3.2.1. Esters de borate 27
3.2.2. Stabilité des borates 28
3.2.3. Borates soufrés 29
3.3. Solutions micellaires de borates : interactions entre les additifs *29*
3.3.1. Propriétés AU des borates de calcium (CB) 29
3.3.2. Interactions avec les autres additifs 29
4. MECANISMES D'ACTION DES ADDITIFS PHOSPHORES 30
4.1. Mécanismes d'action des phosphates *30*
4.1.1. Théorie du « polissage chimique » 30
4.1.2. Théorie du « phosphate de fer » 31
4.2. Phosphites *32*
4.2.1. Renforcement des propriétés EP/AU par les phosphites 32
4.2.2. Effet de la longueur de chaîne sur les propriétés AU/EP 32
4.2.3. Action des phosphites sur le frottement 33
4.3. Récapitulatif *34*
5. SIMULATION DES MECANISMES D'ACTION DES ADDITIFS PAR LA PHASE GAZEUSE 34
5.1. Synthèse *34*
5.2. Tribométrie UHV *35*
5.3. Lubrification en phase gazeuse *35*
6. RECAPITULATIF 36

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

1. Introduction

La lubrification dans les boîtes de vitesses doit répondre à deux objectifs : d'une part elle doit assurer une durée de vie optimale à chaque organe mécanique qui la compose et d'autre part elle doit permettre un passage de vitesse efficace et sans choc. La lubrification des principaux organes d'une boîte de vitesses couvre toute la gamme des régimes de lubrification, cependant les régimes mixte et surtout limite sont ceux qui génèrent l'essentiel du frottement. L'optimisation des formulations de lubrifiants pour transmissions est donc primordiale pour satisfaire le conducteur et rendre la conduite agréable. En particulier, le choix des additifs à incorporer dans une formulation doit être fait de manière très cohérente. Une connaissance parfaite de leurs modes d'action ainsi que leurs interactions avec les autres additifs et l'huile de base est nécessaire pour orienter les choix des formulateurs.

Le but de cette partie est d'introduire une démarche expérimentale originale permettant de mieux appréhender ces aspects. Auparavant, nous décrirons le contexte de l'étude en commençant par des généralités sur le fonctionnement des boîtes de vitesses, les organes mécaniques importants et en particulier les engrenages. Après avoir introduit les différents régimes de lubrification, nous verrons la composition des formulations utilisées comme lubrifiants de transmission et nous décrirons de manière plus précise les mécanismes d'action des additifs qui ont déjà été proposés dans la littérature.

2. Lubrification dans les boîtes de vitesses

La boîte de vitesses est un des éléments les plus importants de la transmission automobile. Elle permet au conducteur de choisir à tout moment le rapport de démultiplication le plus adapté pour transmettre le mouvement du moteur aux roues. C'est un élément qui vient s'interposer entre le moteur et les roues. Afin de satisfaire le client, les constructeurs cherchent à rendre le passage de vitesse le plus souple possible. Les organes de transmission sont des systèmes complexes de friction dans lesquels le design de chaque élément ainsi que le choix du lubrifiant sont primordiaux.

2.1. Description de la boîte de vitesses

2.1.1. Fonctionnement d'une boîte de vitesse

Tout d'abord il est nécessaire de comprendre, d'un point de vue mécanique, le fonctionnement globale d'une boîte de vitesses afin d'optimiser par la suite le choix des formulations lubrifiantes.

Les boîtes de vitesses les plus courantes sont dites à pignons toujours en prise (Figure I-1). Elles font intervenir trois arbres : l'arbre primaire (ou arbre d'entrée), l'arbre intermédiaire et l'arbre secondaire (ou arbre de sortie). L'arbre intermédiaire n'intervient que pour la marche arrière. Il contient un pignon qui va coulisser et s'intercaler entre un pignon de l'arbre primaire et un pignon de l'arbre secondaire d'où la marche inversée. C'est le seul pignon qui n'est pas toujours en prise. L'arbre primaire est relié au moteur par l'intermédiaire du disque d'embrayage et l'arbre secondaire est relié aux roues par l'intermédiaire du différentiel et des transmissions homocinétiques. Les pignons de l'arbre primaire sont solidaires de celui-ci et leur nombre est identique au nombre de vitesses du véhicule. Les pignons de l'arbre secondaire sont dits fous (non solidaire de l'arbre) et entraînés en permanence par ceux de l'arbre primaire. L'arbre primaire et l'arbre secondaire sont rendus solidaires lorsqu'un pignon fou est rendu solidaire à l'arbre secondaire. Cette action est assurée par un

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

synchroniseur et un crabot (ou baladeur). Le crabot est lié en rotation à l'arbre secondaire et peut coulisser axialement sur celui-ci par l'intermédiaire de cannelures sous l'action de la fourchette qui est contrôlée par le levier de vitesse. L'accouplement entre le crabot et le pignon rend solidaire le pignon fou avec l'arbre secondaire et rend donc solidaire les deux arbres, ce qui assure le passage de la vitesse.

Actuellement le nombre de rapport d'une boîte de vitesse est compris entre 4 et 6. Le rapport R correspond à la division de la vitesse de l'arbre d'entrée (relié au moteur) avec l'arbre de sortie (relié au pont). Donc si R=2, l'arbre d'entrée tournera deux fois plus vite que l'arbre de sortie. Ce sont les engrenages qui imposent la vitesse entre l'arbre d'entrée et l'arbre de sortie.

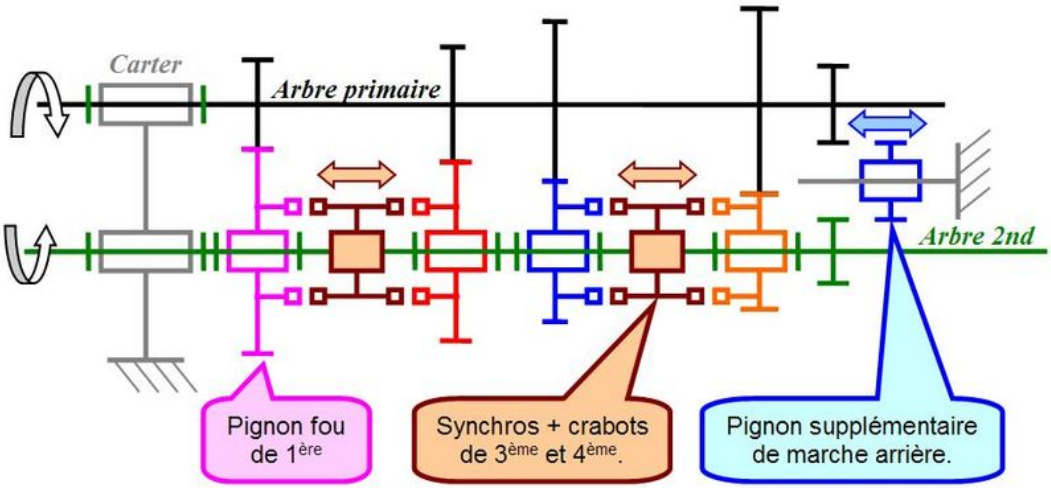


Figure I-1 : Représentation schématique d'une boîte de vitesses manuelle contemporaine.

Les organes de transmission sont donc des systèmes complexes de friction dans lesquels le rôle du lubrifiant sera primordial. Son rôle est de maintenir tout au long de la durée de vie de la boîte de vitesse une qualité du passage de vitesse.

On peut définir deux types de frottement suivant les organes considérés : il peut être en effet indésirable notamment au niveau des engrenages mais il est capital au niveau du synchroniseur.

2.1.2. Le synchroniseur

Le synchroniseur (Figure I-2) comprend un moyeu (4) lié en tout sens à son arbre, un baladeur (2) à denture droite inférieure qui coulisse sur le moyeu par l'intermédiaire de cannelures et sous l'action du conducteur (pommeau de vitesses), un anneau de synchronisation (3) et enfin d'un pignon fou (1) comportant une denture latérale à crabots.

Lors de l'action du conducteur sur le levier de vitesse, le baladeur du synchroniseur est poussé axialement et entraîne le moyeu. Le cône femelle du moyeu vient en contact avec le cône male du pignon fou. Par friction des cônes, le pignon et le moyeu égalisent leurs vitesses (synchronisation). Et lorsque les vitesses sont devenues identiques, l'anneau de synchronisation vient engrener ses crabots sur ceux du pignon fou.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

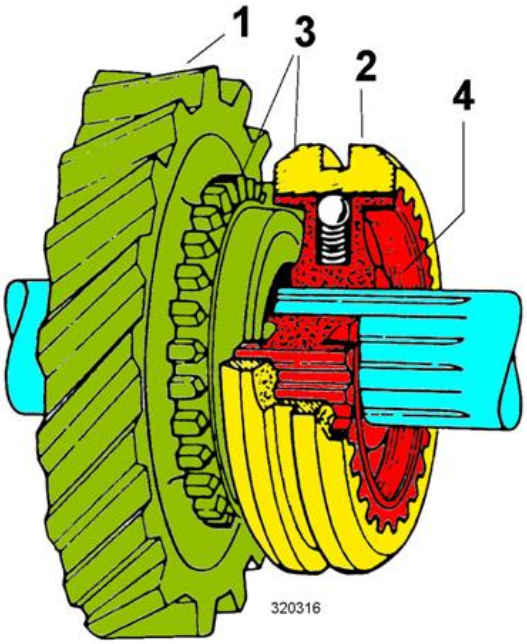


Figure I-2 : Synchroniseur à friction. (1) Pignon fou. (2) Baladeur. (3) Anneau de synchronisation. (4) Moyeu.

Le frottement au niveau du synchroniseur a une fonction capitale. Il doit être suffisamment important au moment de la synchronisation (égalisation des vitesses) pour que celle-ci se fasse rapidement mais il doit aussi être assez faible dans d'autres parties du synchroniseur afin que l'accouplage entre les éléments se déroule sans instabilités. La maîtrise du coefficient de frottement au niveau des synchroniseurs permet d'obtenir un passage de vitesse souple et efficace [1, 2].

2.1.3. Les engrenages

Comme on l'a vu précédemment, les engrenages ont pour fonction de transmettre le mouvement de rotation de l'arbre primaire à l'arbre secondaire. Il existe différents types d'engrenages :

- à denture périphérique qui peut être :
  - droite (parallèle à l'axe de rotation des pignons)
  - hélicoïdale (profil partielle d'une hélice)
  - à spirale
  - à chevrons
- à denture latérale : ce sont des crabots (petites dents à entrée biseautée dont le grand nombre facilite l'engrènement).
- à de deux types de denture, latérale et périphérique
- pourvus d'une denture intérieure (couronne).

Pour les engrenages à denture droite, il y a une bonne transmission de l'effort car la force est perpendiculaire à la dent. Par contre le fonctionnement est bruyant (chocs) et l'usure importante. Pour la denture hélicoïdale, l'action des dents se trouve inclinée et se décompose en deux actions : une force d'entraînement en rotation et une poussée axiale parasitaire. Donc dans ce cas la transmission est silencieuse et sans jeu mais le rendement est plus faible.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Le passage de vitesse s'effectue par accouplement d'un pignon lié à l'arbre primaire et d'un pignon lié à l'arbre secondaire. Si le pignon est à denture droite, l'accouplement se fait par engrènement de la denture extérieure. Pour cela l'un des deux pignons doit se déplacer sur l'arbre avec lequel il est en rotation, c'est un baladeur. Si le pignon est à denture hélicoïdale, l'engrènement extérieur est difficile, les pignons à engrener sont donc en prise constante. L'un des deux pignons est monté fou sur son arbre. L'accouplement se fait en emboîtant un moyeu baladeur. L'engrènement se fait latéralement par des crabots.

Le frottement au niveau des engrenages est plutôt qualifié de frottement indésirable car il peut d'une part engendrer des dégradations au niveau des dents des pignons et d'autre part il contribue à la diminution du rendement.

Dans la suite de l'étude, nous nous focaliserons sur les problèmes de lubrification au niveau des engrenages. En effet, des travaux ont déjà été menés sur les synchroniseurs [1, 2].

2.2. Lubrification dans les engrenages

2.2.1. Régimes de lubrification

Lorsque deux surfaces lubrifiées sont en frottement, il existe trois régimes de lubrification décrit par Stribeck (1902). Ces régimes dépendent de la charge appliquée, de la vitesse de glissement des deux surfaces, de la viscosité du lubrifiant, de la géométrie du contact et de l'état de rugosité des surfaces. La Figure I-3 représente une courbe de Stribeck schématisée décrivant l'évolution du coefficient de frottement μ entre deux surfaces en contact sous une charge N, glissant à une vitesse V et avec un lubrifiant de viscosité η. Cette courbe permet de définir les trois régimes de lubrification suivant l'épaisseur du film (d) de lubrifiant par rapport à la rugosité des surfaces (R).

- Le **régime hydrodynamique** correspond à un film épais et continu qui sépare complètement les deux surfaces en frottement, il n'y pas de contact entre les aspérités. Dans ce régime, l'usure et le coefficient de frottement sont faibles.
- Le **régime limite** est atteint lorsque les vitesses sont faibles ou lorsque les conditions de contact deviennent sévères (forte charge, rugosité importante). Le film n'est plus suffisamment épais, ce sont alors les aspérités qui supportent la totalité de la charge. Dans ce régime, l'usure et le coefficient de frottement sont importants.
- Le **régime mixte** est un régime intermédiaire entre le régime hydrodynamique et le régime limite. Le film d'huile n'est plus suffisamment épais par rapport à la rugosité pour éviter les contacts entre aspérités. Le film est ainsi discontinu et c'est à la fois le film et les aspérités qui supportent les charges.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

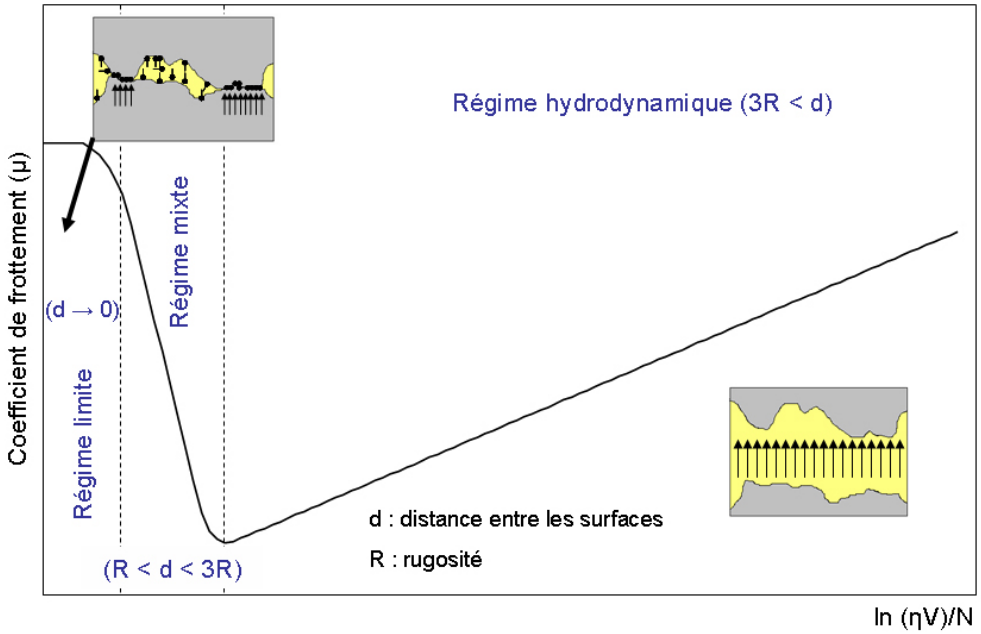


Figure I-3 : Courbe de Stribeck.

2.2.2. Régimes de lubrification au niveau des engrenages

Quand deux dents de pignons s'engrènent, il existe deux types de mouvements : roulement et glissement. La vitesse est maximale en début d'engrènement et en fin d'engrènement alors qu'elle est nulle au niveau du primitif (centre du flanc de la dent). Les conditions de lubrification les plus défavorables sont au niveau du début et de la fin de l'engrènement à cause de l'impact lors de l'engrènement et des hautes températures générées par les vitesses importantes (Figure I-4) [3].

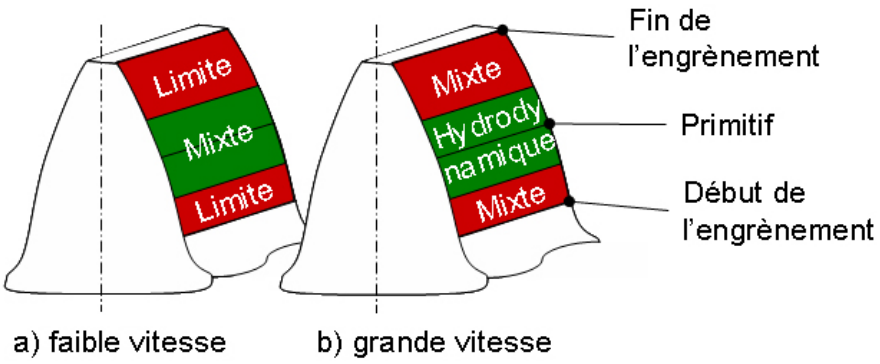


Figure I-4 : Zones de frottement sur les flancs de dents d'engrenages sous forte pression de contact. (a) Faible vitesse (vitesse circonférentielle jusqu'à 5 m/s). (b) Grande vitesse (vitesse circonférentielle élevée).

Pour des vitesses circonférentielles importantes, on sera en présence d'un régime hydrodynamique au centre du flanc et d'un régime mixte au niveau du début et de fin d'engrènement là où les conditions sont les plus sévères. Lorsque la vitesse circonférentielle diminue les régimes de lubrification changent : au centre du flanc le régime passe de l'hydrodynamique au mixte et du mixte au limite en début et fin d'engrènement.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Le rôle du lubrifiant va alors être double suivant les conditions, d'une part il va permettre de former le film d'huile en régime hydrodynamique et d'autre part de former un film chimique protecteur appelé tribofilm en régime limite

Dans le régime hydrodynamique, la viscosité du lubrifiant joue un rôle important sur l'épaisseur du film. Le choix de l'huile de base et de sa viscosité aura alors un impact important. Dans le cas du régime limite, étant donné qu'il n'y a plus ou peu de lubrifiant dans le contact, son rôle n'est plus que de refroidir les surfaces et d'alimenter le contact en additifs de lubrification. Ces additifs sont aptes à former des tribofilms protecteurs sur les surfaces frottantes.

2.3. Lubrifiants de transmission

La formulation des lubrifiants va être conditionnée par leur fonction. Un lubrifiant de transmission aura une composition différente d'un lubrifiant moteur car les sollicitations et l'environnement dans le contact sont différents. Cependant, les lubrifiants sont toujours composés d'un constituant principal, l'huile de base, qui apporte le pouvoir lubrifiant. L'ajout d'additifs de fonction améliore les performances des bases.

2.3.1. Les bases

Les bases se classent selon deux catégories : les bases minérales et les bases synthétiques [4]. Les bases minérales sont extraites des coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole brut. Les bases synthétiques sont obtenues par synthèses chimiques telles que la polymérisation ou l'addition d'un produit sur un autre (estérification, alkylation, …).

a) Bases minérales

Les huiles minérales sont un mélange d'hydrocarbures de structures et de masses différentes (de 20 à 70 atomes de carbone par chaîne) ainsi qu'une quantité d'impuretés résiduelles oxygénées, azotées et soufrées. La nature de ces hydrocarbures peut être :

- **paraffinique,** hydrocarbures saturés linéairement ou ramifiés, caractérisés par une grande stabilité à l'oxydation, un indice de viscosité élevé, une faible agressivité vis-à-vis des élastomères mais un pouvoir solvant limité et un point de congélation relativement élevé.

- **naphtènique,** hydrocarbures saturés cycliques et ramifiés, moins stables à l'oxydation, possédant des indices de viscosité faibles, agressifs vis-à-vis des élastomères mais ayant un bon pouvoir solvant et de très bonnes caractéristiques d'écoulement à basses températures.

- **aromatique,** hydrocarbures insaturés cycliques, très denses, peu stables à l'oxydation, très agressifs vis-à-vis des élastomères et ayant des indices de viscosité très faibles voire négatifs. De plus ces composés sont dangereux envers les milieux naturels et pour la santé des utilisateurs. On cherche donc à les éliminer.

En général, toutes les bases contiennent un mélange des trois composés cités auparavant, mais l'un est majoritaire sur les autres.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

b) Bases synthétiques

Il existe une très grande variété de bases synthétiques. Celles ayant fait l'objet de développements commerciaux dans l'automobile sont :

- les **hydrocarbures de synthèse**, en grande majorité des polyalphaoléfines ou PAO (Figure I-5). Leur structure chimique présente une grande analogie avec les meilleurs hydrocarbures contenus dans les huiles minérales. Les PAO sont désignées par un chiffre indiquant leur viscosité cinématique en mm^2/s à 100°C : PAO 4, PAO 6, PAO 100. Ces produits sont entièrement isoparaffiniques (ramifiés) et contiennent très peu d'impuretés. Elles sont très résistantes à la thermo-oxydation, peu volatiles par rapport aux huiles minérales, neutres vis-à-vis des élastomères mais ont un faible pouvoir solvant ce qui constitue un handicap pour la solubilité des additifs.

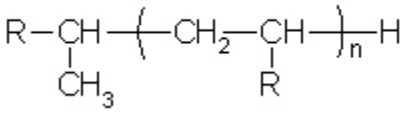


Figure I-5 : Structure chimique de la PAO (avec n = 3, 4 ou >4 pour les PAO visqueuses.

- les **esters** qui sont obtenus par réaction de mono/polyalcools issus de la pétrochimie avec des mono/polyacides organiques. Ils ont une bonne aptitude à la biodégradabilité. Il existe trois types d'esters : diesters (esters d'acides), esters de néopolyols et esters complexes (visqueux).

- les **polyglycols** qui sont des polymères linéaires fabriqués à partir d'oxydes d'éthylène ou de propylène. Ils possèdent un bon pouvoir lubrifiant, un indice de viscosité élevé, un bas point d'écoulement, sont peu toxiques et biodégradables. Par contre ils peuvent être très corrosifs vis-à-vis de métaux ferreux, des joints acryliques, des peintures, vernis, …

c) Huiles de transmission

En général, les transmissions manuelles sont lubrifiées avec des huiles extrême pression qui sont de plus en plus multigrades [5]. Elles sont constituées d'huiles de base plus visqueuses que celles utilisées pour la fabrication d'huiles de moteur. Le plus souvent ces bases sont d'origine minérale, mais la tendance actuelle est l'utilisation accrue de bases synthétiques de type PAO pour les raisons suivantes : suppression des vidanges, stabilité thermique, résistance à l'oxydation. Afin d'améliorer encore les propriétés de ces bases, on leur ajoute :

- des polymères améliorant de viscosité (huiles multigrades)
- des « paquets » d'additifs de performance (additifs multifonctionnels EP) avec des teneurs comprises entre 2,5% et 7,5%.
- des additifs complémentaires (additifs modificateurs de frottement)

2.3.2. Les additifs

Les additifs pour lubrifiants sont des composés chimiques (organiques, minéraux ou organométalliques) ajoutés aux huiles de base soit pour renforcer certaines de leurs propriétés intrinsèques (point d'écoulement, viscosité, résistance à l'oxydation, propriétés antiusure et

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

antifriction) soit pour leur apporter des propriétés qu'elles ne possèdent pas (détergence, pouvoir dispersif, alcalinité, anti-corrosion, extrême pression). Ils peuvent aussi corriger les défauts apportés par d'autres additifs (antimousse) [5-7]. La teneur en additifs peut aller de 1% à 25% massique selon les cas. Ces additifs peuvent agir soit chimiquement soit physiquement à différents endroits, au niveau des surfaces (AU, EP) ou dans la masse (anti-oxydant).

a) Les additifs de packages de performance

Les packages de performance renferment principalement des additifs extrême-pression (EP) et antiusure (AU). Ce sont des additifs employés pour former un film protecteur sur les surfaces métalliques afin de palier les défaillances de l'huile de base dans des conditions de fonctionnement extrêmes. Ils sont employés dans des taux de quelques pourcents.

Additifs anti-usure (AU)

Les additifs AU réagissent chimiquement avec le métal au niveau des contacts entre aspérités. Ils forment des composés organométalliques qui protègent les surfaces de l'usure adhésive et du grippage. La composante AU dans les huiles de transmission est le plus généralement apportée par des composés phosphorés (Tableau I-1) tels que :

- les **phosphates** (ou esters phosphates) dérivant de l'acide phosphorique
- les **phosphites** dérivant de l'acide phosphoreux
- les phosphates d'amines issues d'amines secondaires ou primaires
- les phosphonates, phosphinates dérivant des acides phosphonique et phosphinique
- les phosphoramidates qui sont des composés phosphoazotés

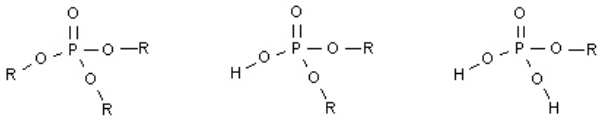
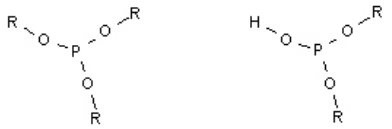
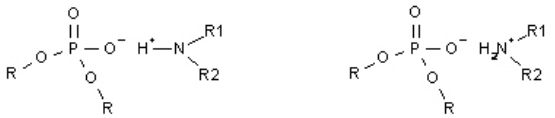
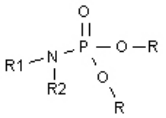
Composés phosphorés	Structure chimique
Phosphates	
Phosphites	
Phosphonates, phosphinates	
Phosphates d'amines	
Phosphoramidates	

Tableau I-1 : Additifs phosphorés utilisés dans les lubrifiants.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

L'efficacité AU de ces additifs va dépendre du type d'essai utilisé ainsi que de la nature de l'huile de base. Les principaux paramètres agissant sur la différence d'efficacité de ces produits sont :

- la facilité de rupture des molécules au niveau des liaisons P–N, C–O–P, C–P
- la force de l'acide dont ils dérivent (acide phosphorique > acide phosphoreux > acide phosphonique > acide phosphinique)
- les facteurs stériques liés à la structure des chaînes hydrocarbonés (R)

Certains de ces additifs ont en plus de bonnes propriétés de réduction de frottement comme les phosphates d'amines qui permettent de supprimer les phénomènes de stick-slip.

Les additifs organométalliques tels que les **dithiophosphates de zinc (Zndtp)** sont à la fois AU et anti-oxydant. Leurs propriétés vont dépendre largement de la nature des alcools utilisés pour leurs préparations.

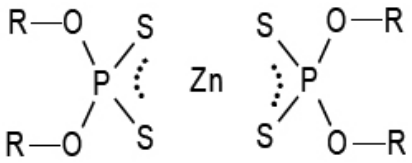


Figure I-6 : Molécule de Zndtp.

Additifs extême-pression (EP)

Les additifs extrême-pression (EP) sont beaucoup plus réactifs chimiquement vis-à-vis des surfaces métalliques que les additifs AU. Les additifs EP les plus actifs sont les **organosoufrés** et les organochlorés. Sous l'effet de fortes températures dues à un frottement métal-métal sévère (forte charge), ces composés libèrent du soufre et du chlore à l'état natif qui vont réagir avec les métaux pour donner des sulfures ou chlorures métalliques. Ces deux composés ont été largement utilisés mais depuis 1990, pour des raisons environnementales et techniques, on essaie de limiter leur utilisation. On leur associe de plus en plus des composés phosphorés ou thiophosphorés, des détergents calciques, des esters complexes, des triborates de potassium.

Les propriétés EP des composés soufrés vont dépendre de plusieurs paramètres dont :

- le nombre d'atomes de soufre consécutifs dans la molécule
- la nature et la taille des chaînes hydrocarbonées liées aux atomes de soufre
- le degré de ramification des atomes de carbone liés aux atomes de soufre

Les additifs soufrés les plus fréquemment employés sont les monosulfures, disulfures et polysulfures d'alkyles ou aryles, les corps gras soufrés, les trithiones (Tableau I-2) :

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Composés soufrés	Structure chimique
Sulfures	R–S–R R–S–S–R R–(S)$_n$–R
Esters d'acides gras insaturés soufrés	CH_3–(CH_2)$_n$–CH(S)–CH–(CH_2)$_n$–C(=O)–O–R
Trithiones	R2, R1, C=C, S, S, C=S

Tableau I-2 : Additifs soufrés utilisés dans les lubrifiants.

Les autres additifs EP utilisés avec les additifs soufrés sont les **additifs boratés**. Ceux-ci peuvent se présenter sous diverses formes inorganiques et organiques :

- émulsion : borates de potassium, borates de sodium
- nanoparticules : borates de zinc, borates de fer
- micelles : borates de calcium
- esters de borate (composés organiques)

Les packages de performance renferment d'autres additifs à faible dose tels que des additifs destinés à améliorer le comportement de l'huile vis-à-vis de la corrosion des métaux et de la stabilité du frottement.

Additifs antirouille (anti-rust additives)

Les additifs antirouille sont essentiellement des composés oxygénés et/ou azotés. Les composés oxygénés sont des acides carboxyliques à longues chaînes et leurs esters. Ils agissent en formant des films hydrophobes par adsorption physique sur les surfaces à protéger. Les principaux représentants de cette famille sont les acides gras naturels (acide oléique, monoesters de polyols), les alkénylsucciniques, les acides mono ou dicarboxyliques aromatiques, les phénols alkylés par l'acide oléique. Les composés azotés sont représentés par les amines grasses et leurs dérivés (amides, imidazolines), celles-ci sont adsorbées chimiquement sur la surface.

Additifs anticorrosifs (corrosion inhibitors)

Ils sont surtout utiles pour la protection des métaux cuivreux très sensibles à la corrosion par les additifs soufrés. On utilise des composés soufrés/azotés dont le rôle est de piéger le soufre libéré à température modérée.

Additifs d'onctuosité

Ce sont des additifs qui améliorent soit les propriétés de frottement des lubrifiants, en réduisant les pertes par frottement (réducteur de frottement) ou en supprimant le phénomène de frottement saccadé ou *stick slip* (modificateur de frottement, *friction modifiers*), soit la capacité de charge ou résistance à la pression des films de lubrifiants (AU ou EP). Ce sont des additifs qui agissent sur deux types de propriétés : ils réduisent le coefficient de frottement en régime limite et mixte, et ils contribuent à la lutte contre l'usure adhésive des surfaces.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Cependant leur efficacité se dégrade au dessus de 150°C (contrairement aux additifs AU et EP). Ces additifs d'onctuosité sont des composés organiques polaires dérivant de corps gras. Ils s'adsorbent physiquement ou chimiquement sur la surface et inter-réagissent avec leurs voisins pour formés une couche organique d'une rigidité assimilable à celle d'un solide. Ils perdent cependant leur efficacité vers 100-150°C (température de fusion ou de désorption de ces films). Les principaux représentants de ce type d'additifs sont des alcools, esters, amines, amides et acides gras (nombre d'atomes de carbone supérieur à 12).

Le produit le plus représentatif dans la catégorie des modificateurs de frottement est l'oléamide.

b) Additifs complémentaires

D'autres additifs complémentaires sont ajoutés aux paquets de performance afin de corriger certains défauts des huiles de base ou pour améliorer leurs propriétés :

- additifs antimousse sous forme de silicones ou de polyméthacrylates d'alkyles.
- additifs abaisseurs de point de congélation
- additifs réducteurs de frottement (cf. additifs d'onctuosité) ajoutés dans certaines formules pour économiser l'énergie. Certains composés phosphorés ou boratés du paquet EP/AU possèdent cette propriété.
- améliorant d'indices de viscosité (pouvoir épaississant avec la température)
- les détergents (évitent les phénomènes d'encrassement au niveau des surfaces)

3. Mécanismes d'action des additifs boratés

En 1976, Adams a breveté un additif EP à base d'une dispersion de triborate de potassium [8] qui est utilisé actuellement dans les lubrifiants de transmission. Les borates sont considérés en premier lieu comme des additifs EP. Ils vont pouvoir agir dans des conditions très sévères de fonctionnement : vitesses de glissement élevées, températures importantes, dégagement de chaleur important. Il existe des borates organiques et des borates inorganiques. Les borates inorganiques peuvent se trouver sous forme d'émulsions (borates de potassium, borates de sodium), sous forme de nanoparticules (borates de zinc, borates de fer) et sous forme de micelles (borates de calcium). Les borates peuvent également avoir des propriétés de réduction de frottement ainsi que des propriétés contre l'écaillage et le piquage (pitting) des engrenages.

3.1. Borates inorganiques : triborates de potassium

3.1.1. Propriétés tribologiques

Les triborates de potassium, $K_2O(B_2O_3)_3$, sont les borates inorganiques les plus utilisés mais il existe d'autres formes de borates inorganiques comme les borates de sodium. Ils sont utilisés comme additifs de lubrification dans des environnements sévères (comme les engrenages). En effet, les triborates de potassium en dispersion dans une huile de base minérale ont montré d'excellentes capacités de charge, de bonnes propriétés anti-usure, une bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation par rapport aux additifs traditionnels (soufre/phosphore) [9]. Ces additifs boratés se sont imposés comme une nouvelle technologie vis-à-vis des additifs EP conventionnels à base de soufre ou de chlore. L'amélioration des additifs à base soufre a permis de faire fonctionner des engrenages dans

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

des conditions beaucoup plus sévères, cependant le soufre contenu dans ces additifs EP a pour conséquence une instabilité et une corrosion importante des organes lubrifiés [10]. En effet, comparés aux composés soufrés, les borates ne sont pas corrosifs à haute température et n'attaquent pas les joints élastomères (même à plus haute température de l'ordre de 120°C) [9]. D'autre part, les propriétés EP des borates sont, dans certains cas, meilleures quand la viscosité du lubrifiant est plus faible [11]. Comme l'impact d'une diminution de la viscosité a pour effet une réduction de la consommation de carburant, une meilleure stabilité à l'oxydation du lubrifiant et une température de fonctionnement plus basse, cela a pour conséquence des durées de vie des lubrifiants plus longues et donc des intervalles de vidange plus espacés.

Les propriétés spécifiques de ces borates de potassium ont été évaluées sur des tests normalisés pour les lubrifiants de transmission : test de Timken, Falex EP, machine 4 billes pour la capacité de charge (EP), test FZG, la 4 billes « usure » pour l'anti-usure ainsi que des tests spécifiques pour la corrosion et la stabilité thermique.

3.1.2. Caractéristiques physiques

Ces additifs borates, en dispersion dans l'huile de base, se présentent sous la forme de petites sphères amorphes d'une taille moyenne de 1 µm [9], ce qui est différent des dispersions de graphite ou de MoS_2 présentant des formes larges et irrégulières. Cette petite taille et cette faible densité des dispersions boratées évitent les problèmes d'instabilité lors du stockage comme c'est le cas pour les dispersions solides plus traditionnelles.

3.1.3. Nature et mécanismes de formation des tribofilms

Les tribofilms obtenus par Adams avec les borates de potassium ont été analysés avec différentes techniques : Electron Probe Microanalysis (EPMA), Auger Electron Spectroscopy (AES), Electron Spectroscopy Chemical Analysis (ESCA), Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS) et X-ray Diffraction (XRD).

A partir de ces analyses, un mécanisme possible de formation des tribofilms avec les borates a été avancé [12]. Contrairement aux autres additifs, les borates forment un film « non sacrificiel », c'est-à-dire que les surfaces frottantes ne jouent pas un rôle direct dans la formation du tribofilm mais elles peuvent cependant la catalyser. Lors du frottement entre les surfaces, il s'établit une différence de potentiel, les particules ioniques chargées et dispersées, comme les borates de potassium, migrent vers les surfaces et se déposent pour former un tribofilm. Ce mécanisme a été confirmé par électrophorèse d'une huile avec des borates comparée avec une huile possédant un additif phosphore/soufre [13]. Cette technique a montré que la surface de la cathode (polarisation négative) était recouverte d'un film boraté, ce qui n'est pas le cas avec l'additif phosphore/soufre. Le processus décrit par Adams est l'électrodéposition du borate.

La cohésion de ce film est assurée par des liaisons hydrogène établies entre les groupes hydroxyles des molécules de borates et la couche d'oxyde de fer plus ou moins hydratée (Figure I-7).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

3.2. Borates organiques

Les additifs boratés organiques sont étudiés depuis les années 60. Les borates organiques existent sous forme d'esters de borate (qui ne contiennent que l'élément bore) mais aussi sous forme d'esters de borate combinés avec d'autres éléments (soufre, azote).

3.2.1. Esters de borate

Les propriétés extrême pression du tribenzylborate (TBB) ont été mises en évidence par Kreuz et al. [14]. Cette caractéristique a été reliée avec la formation d'un tribofilm de quelques centaines de nanomètres, de structure hétérogène contenant à la fois une phase organique et une phase inorganique. La phase inorganique est un mélange d'oxyde de bore et d'oxyde de fer (ferroborate), le tout ayant une structure amorphe. La phase organique n'a pas été identifiée. La caractéristique principale de ces tribofilms est la dureté Knopp importante mesurée dans les zones de film par rapport aux zones sans film. Cette haute valeur de dureté du tribofilm borate semble en opposition avec les mécanismes EP des additifs traditionnels comme le soufre (formation d'un tribofilm sacrificiel). D'autre part la quantité de bore dans le film augmente avec la sévérité du contact (température, charge, vitesse, durée de l'essai plus importante) ce qui est en accord avec l'effet EP.

Des essais de frottement réalisés avec le tridocecylborate ont montré les propriétés EP (haute capacité de charge), l'effet anti-usure et réducteur de frottement de ce composé [15]. Des analyses en chromatographie en phase gazeuse ont confirmé que la molécule boratée se décompose au niveau des groupes alkyles et libère des alcanes et des alcènes. Cependant les analyses XPS n'ont pas montré la formation d'oxyde de bore ou d'acide borique dans le tribofilm, le bore est donc sous forme organique en surface ce qui favorise l'action tribologique sur le frottement et l'usure. L'effet de la longueur de chaîne des borates sur les propriétés tribologiques a été étudié [16]. Plus les chaînes sont longues, plus l'usure et le coefficient de frottement sont faibles, et plus grande est la capacité de charge. Il semble que le ratio C/B dans le film soit relié à ces propriétés, plus celui-ci est élevé, meilleures sont les propriétés.

A partir d'analyses XPS d'un tribofilm obtenu avec un mélange de triméthylborate (TMB) et de succinimide (molécule azotée), Shirahama [17] a fait l'hypothèse d'un mécanisme induisant la formation d'un film de bore-oxyde de fer (Figure I-7). Les propriétés du film (EP et AW) sont meilleures dans le cas d'un mélange TMB/succinimide que dans le cas du TMB utilisé seul, cependant, il n'y pas d'azote détecté dans le tribofilm. Le succinimide semble jouer un rôle important dans la formation du film de bore/oxyde de fer. En fait, il a pour rôle de stabiliser le TMB.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

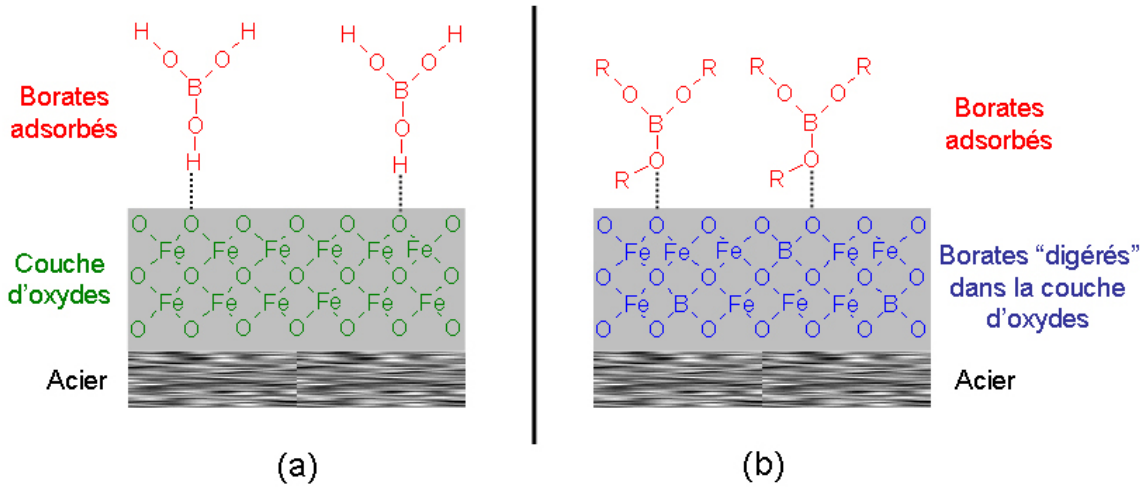


Figure I-7 : Mécanisme simplifié selon (a) Adams [12] et selon (b) Shirahama [17].

3.2.2. Stabilité des borates

Les études précédentes ont montrés les propriétés intéressantes des esters de borates : propriétés EP et AW, bonne stabilité à l'oxydation, compatibilité avec les joints élastomères, non-toxicité, pas de « mauvaise odeur ». Cependant ils ont un point faible, ils sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse à cause de la lacune électronique du bore. Au contact de l'humidité, il se forme des cristaux d'acide borique qui sont très abrasifs et insolubles et qui vont aussi générer la perte de bore effectif pour la lubrification. On peut noter cependant que des études ont montré que de l'acide borique déposé sur la surface de matériaux avaient de très bonnes propriétés lubrifiantes [18, 19].

Pour stabiliser la molécule de borate, des solutions ont été apportées. La lacune électronique du bore étant à l'origine de l'hydrolyse de celui-ci, l'association d'un élément donneur d'électron comme l'azote va stabiliser le bore. De plus, en favorisant la formation d'une molécule cyclique, on va améliorer cette stabilité. C'est ce qui a été fait en substituant un groupe méthoxy (-O-R) par un groupe amino-éthyl (Figure I-8) ce qui va induire la formation d'une molécule cyclique stable [20, 21]. Ces molécules peuvent toutefois poser des problèmes de dissolution dans le lubrifiant ou augmenter sa viscosité.

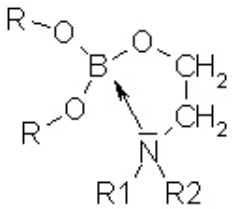


Figure I-8 : Stabilisation des borates par une amine, formation d'une molécule cyclique [20, 21].

Dong et Cheng [22] ont montré que l'acide carboxylique de glycérine borate-octadecylamine (composé de bore/azote) pouvait former un tribofilm composé de nitrure de bore (BN) et de borure de fer (Fe_2B et FeB). Cependant, la formation de BN dans le tribofilm n'a été observée que dans le cas de conditions sévères (forte charge) alors que pour des conditions modérées, seules les présences d'esters de borate ou d'oxyde de bore sont détectées [23]. Le mécanisme proposé par Yao est le suivant : sous l'impact des exo-électrons formés sous l'effet du frottement, la molécule borate/azote va se dissocier, les atomes de bore et d'azote vont se

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

combiner pour former du BN. Ces BN formés sont de structure hexagonale et sont orientés de manière privilégiée dans le sens du frottement [2].

Sur la même base, des borates azotés ont été synthétisés en ajoutant un groupe imide conduisant à la formation d'une molécule cyclique à 6 atomes conduisant à une stabilité encore plus importante [24]. Les films formés sont essentiellement composés d'oxyde de bore (analyse XPS) à l'origine des propriétés tribologiques et de borate résiduel, quelques traces de BN sont aussi détectables. Ces films ont montrés des propriétés réductrices de frottement et AW supérieures à celles du Zndtp.

3.2.3. Borates soufrés

Baldwin et al. ont étudié les propriétés anti-usure du trimercaptoethylborate (composé soufre/borate) [25]. Ils ont trouvé que le tribofilm est composé de sulfures et de borates divalents liés à la surface. L'effet anti-usure a été attribué essentiellement aux sulfures, les borates jouant un rôle dans la stabilité du film. Les analyses XPS effectuées sur les tribofilms ont montré que le bore serait lié directement avec le fer et deux groupes hydroxyles ou avec deux oxygènes.

En général, la combinaison bore/soufre se fait plutôt par un mélange d'additifs boratés avec des additifs soufrés. La tendance actuelle est de remplacer une partie du soufre par du bore pour des raisons écologiques [26].

3.3. Solutions micellaires de borates : interactions entre les additifs

3.3.1. Propriétés AU des borates de calcium (CB)

Une autre forme de borates inorganiques sous forme de micelles a été étudiée : les borates de calcium [27]. En régime limite, ces additifs forment des films amorphes de « verres de borates » (B_2O_3, CaO, Fe_2O_3) qui par leurs propriétés rhéologiques préservent les surfaces de l'usure. Ces tribofilms boratés limitent l'abrasion des surfaces en « digérant » les oxydes de fer [28].

3.3.2. Interactions avec les autres additifs

Les interactions des CB avec des additifs largement utilisés ont été étudiées. Pour cela des mélanges binaires CB/Zndtp ou CB/Modtc [29-32] et ternaires CB/Zndtp/Modtc ont été envisagés [33]. Pour tous les mélanges, le tribofilm est composé d'un verre de borate. En présence de Zndtp, on a un verre de borophosphate avec un film plus riche en borate à la surface et plus riche en phosphate quand on s'approche de la surface métallique. Dans le cas du mélange borate/Modtc, on identifie difficilement un verre de borate. Dans les cas des mélanges borate/Modtc, les propriétés AU sont légèrement moins bonnes alors que dans le cas des mélanges ternaires, les propriétés AU sont très bonnes et les valeurs de frottement très faibles. Les interactions observées ont pu être interprétées avec le principe de dureté chimique de Pearson [34, 35].

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

4. Mécanismes d'action des additifs phosphorés

De nombreux additifs phosphorés ont été testés seuls ou en mélange avec d'autres additifs. Les additifs organophosphorés seuls ou en association avec du soufre ont essentiellement des propriétés anti-usure. Avec les dialkyldithiophosphates de zinc (Zndtp), ce sont les additifs AU les plus utilisés dans les lubrifiants de transmission. Nous nous intéresserons ici uniquement aux mécanismes d'action des additifs organophosphorés. Nous laisserons de côtés les additifs organométalliques (Zndtp) qui ont fait l'objet de nombreuses publications [36].

Les additifs organophosphorés apportent les propriétés AU et pour certains d'entre eux des propriétés de réduction de frottement (phosphate d'amine) et de modificateur de frottement (phosphite). Les mécanismes d'action des **phosphates** sont assez complexes et ont fait l'objet de nombreuses publications. Les plus anciennes attribuent l'effet AU à la formation de phosphure de fer, puis à celle d'un eutectique de fer-phosphure de fer à bas point de fusion qui en recouvrant les surfaces est responsable d'un polissage chimique. Cette idée a ensuite laissé place à la formation de divers phosphates organiques et inorganiques sur les surfaces frottées. Ces films ont une faible résistance au cisaillement et leur structure poreuse retient le lubrifiant. On dit qu'ils sont autolubrifiants. D'autres auteurs ont montré que l'effet anti-usure était du à la présence d'impuretés acides. Si les phosphates et dithiophosphates (Zndtp) ont largement été étudiés, les autres additifs tels que les **phosphites** ont fait l'objet de moins d'études bien qu'ils soient également utilisés dans les formulations actuelles.

4.1. Mécanismes d'action des phosphates

Les mécanismes d'action des additifs phosphates (EP ou AU) ont été étudiés en utilisant des alkyl ou aryl phosphates. Le tricresylphosphate (TCP) a été le plus utilisé. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action de cet additif.

4.1.1. Théorie du « polissage chimique »

Beeck et al. ont proposé un premier mécanisme d'action des phosphates : théorie du « polissage chimique » ou encore « chemical polishing theory » [37] qui a été remise en question par la suite. Une usure minimale a été relevée pour une concentration optimale de TCP (1.5% en masse) dans une huile de base [37]. En effet, l'utilisation du TCP à plus forte concentration a une action corrosive et donc usante. Beeck a expliqué cette concentration optimale avec la théorie selon laquelle la réaction du TCP avec le fer métallique conduit à la formation d'un eutectique à bas point de fusion de fer/phosphure de fer (Fe_3P), avec la composition suivante : 10% de phosphore, 3.5% de carbone et 86.5% de fer. A cause de cet eutectique, un processus de polissage chimique, permettant une meilleure répartition de la charge sur toute la surface, réduit l'usure. Cet eutectique n'a cependant pas été mis en évidence par des analyses chimiques.

La résistance au grippage des arylphosphates (TCP) et des alkylphosphate (Tributylphosphate TBP) a été comparée via des essais de Timken (EP). Les arylphosphates montrent des propriétés de résistance au grippage bien supérieures à celles des alkylphosphates. Les surfaces usées observées après les tests montrent un état de surface beaucoup plus lisse dans le cas des aryles que des alkyles, ce qui va dans le sens d'un « polissage chimique ». Des analyses élémentaires ont été faites par microanalyse X. Dans le film formé avec le TCP, la quantité de phosphore augmente alors que l'oxygène augmente faiblement. L'auteur a relié ce résultat à la formation de phosphure de fer [38] malgré le fait que le produit n'a pas pu être détecté.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Barcroft [39] a étudié l'activité des additifs en utilisant une méthode plus originale : un fil en métal, baignant dans une base additivitée, est chauffé à haute température par effet Joule. L'évolution de la résistance du fil permet de déterminer la formation d'un film ou non. Un fil en acier inoxydable plongé dans un mélange d'une base avec du TCP conduit à la formation de Fe_2P (diffraction X) sous forme de film mince (< 500Å). Les mêmes essais avec un additif soufré ont conduit à la formation de film bien plus épais.

4.1.2. Théorie du « phosphate de fer »

La plupart des autres études vont à l'encontre de la théorie du « polissage chimique ». En particulier, les expériences de Godfrey [40] ont montré, par diffraction X, que les films formés avec le TCP sont composés d'un mélange de phosphate ferrique $FePO_4$ et de ses formes hydratées $FePO_4$, H_2O. En revanche, ces analyses n'ont pas mis en évidence la présence de phosphure de fer. L'aspect des traces ainsi que les valeurs de frottement obtenues avec le TCP ont été comparés avec ceux obtenus pour une de pâte de phosphate ferrique et de phosphure de fer (Fe_2P) en mélange dans une huile de base minérale. Aussi bien l'aspect des traces que les valeurs de frottement sont corrélés avec ceux de la pâte de $FePO_4$ (Figure I-9). En revanche, l'effet anti-usure du TCP est toujours relié à un optimum de concentration, les plus fortes concentrations conduisant plutôt à un effet corrosif (comme la théorie du « polissage chimique » l'indiquait).

Gauthier et al. ont montré, par analyses XPS et Auger, que les films étaient composés à la fois de phosphates de fer et de phosphates organiques [41]. En effet, des zones « marron » sont composées de phosphates inorganiques $Fe_3(PO_4)_2$ et des zones « bleues » sont composées de phosphates organiques $(PO_4C_xH_y)_n$. Durant le test de frottement, la première étape est la formation de phosphate de fer qui induit une forte usure (corrosive). Ensuite une seconde phase apparaît via la formation de polyphosphates qui vont à leur tour s'user à la place du matériau.

Des analyses en ToF-SIMS ont aussi montré la formation de polyphosphates de fer [42]. Les mêmes conclusions ont été obtenues avec un ester d'acide phosphorique [43] : adsorption du phosphate au niveau de la double liaison et formation de phosphate de fer et aussi de phosphate organique.

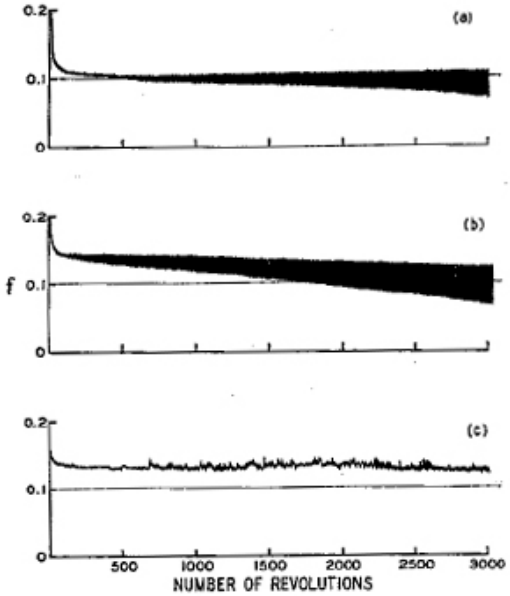


Figure I-9 : Coefficient de frottement mesuré dans un contact acier/acier lubrifié par : (a) TCP ; (b) pâte de $FePO_4.2H_2O$ dans une huile de base ; (c) pâte de Fe_2P dans une huile de base [40].

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

4.2. Phosphites

Les phosphites possèdent des propriétés AU proches de celles de phosphates. Les phosphites sont utilisés dans les lubrifiants de transmission, en général en association avec les additifs soufrés. Ils servent de réducteur, ils captent les atomes de soufres libérés par les additifs soufrés. Ils ont souvent fait l'objet d'études lorsqu'ils sont en interaction avec d'autres additifs

4.2.1. Renforcement des propriétés EP/AU par les phosphites

Les tribofilms formés avec le dibutylphosphite (DBPi) affichent de bonnes propriétés de capacité de charge (EP). La nature des films formés a été mise en évidence par XPS, ils sont composés de phosphites de fer et de phosphates de fer [44]. Les performances du lubrifiant à base de DBPi sont renforcées par l'addition d'un additif soufré. Des scratch tests ont d'ailleurs confirmé une meilleure adhésion du film S/P (50/50 en masse).

Les mêmes observations ont été faites en utilisant des tests Falex et 4-billes [45]. Le pouvoir antiusure d'une paraffine liquide additivée avec de l'oléfine sulfuré (SO) est amélioré en ajoutant du DBPi notamment si la quantité de phosphore est supérieure à celle de soufre. Le film riche en phosphore ainsi que la couche d'oxyde joue un rôle anti-usure important, l'épaisseur du film joue sur l'activité AU et cette couche sert de réservoir au lubrifiant.

Des films thermiques avec le DBPi ont été synthétisés (2h à 180°C dans une huile paraffinique) sous air et sous azote. Leurs propriétés tribologiques ont été évaluées par un test de frottement [46, 47]. Les films mixtes formés sous oxygène sont les plus efficaces en terme d'usure. Ils sont composés de sulfure de fer, sulfate de fer et phosphite de fer. Un ratio S/P = 55 conduit aux films les plus épais. Les films formés sous azote sont plus épais et ont une durée de vie plus importante par rapport à ceux obtenus sous oxygène. En ajoutant un additif soufré avec un ratio S/P = 55, les propriétés anti-usure du tribofilm sont améliorées malgré une épaisseur qui reste plus faible que celle mesurée avec le DBPi seul.

SO combiné avec le TCP (qui a un effet moins AU que SO) montre l'effet AU du sulfure de fer formé. Mais si SO est combiné avec le DBPi (plus AU que SO), alors l'effet AU de SO est masqué au profit de son effet corrosif [45]. En fait, suivant les conditions d'essai et donc suivant la température générée, le DBPi peut soit entrer en compétition avec le SO lors de la réaction avec le fer (à basse température), soit au contraire catalyser l'action du soufre (haute température).

4.2.2. Effet de la longueur de chaîne sur les propriétés AU/EP

De récentes études ont montré que l'efficacité AU ou EP des phosphites dépend du poids moléculaire de l'additif [48]. Les phosphites avec des chaînes carbonées plus courtes comme le dibutylphosphite (DBPi) protègent mieux la surface de l'usure que les phosphites avec des chaînes carbonées plus longues comme le dilaurylphosphite (DLPi). Les analyses chimiques (XPS) du tribofilm montrent la présence de deux pics de phosphore (Figure I-10), l'un a été attribué à du phosphate de fer (134 eV) et l'autre à du phosphure de fer (129 eV). Cependant, en XPS, l'énergie de liaison du phosphure de fer (129 eV) et du phosphore atomique (130 eV) sont relativement proches, la nature de ce composé n'est pas claire. Les autres phosphites (de masses plus importantes) montrent seulement des traces de ce « phosphure de fer ». L'épaisseur de ce film est d'environ 100 nm. Ce nouveau composé pourrait être à l'origine des meilleures propriétés tribologiques observées dans ces conditions (Test FZG). L'effet de la base a aussi été étudié. Les résultats précédents ont été obtenus avec une huile de base minérale paraffine. Dans une base naphtène, on observe des traces de phosphure de fer avec le

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

DBPi et pas du tout avec le DLPi, et par ailleurs quasiment pas de phosphore. La polarité de l'huile de base entre en compétition avec la molécule de phosphite au niveau de l'adsorption en surface.

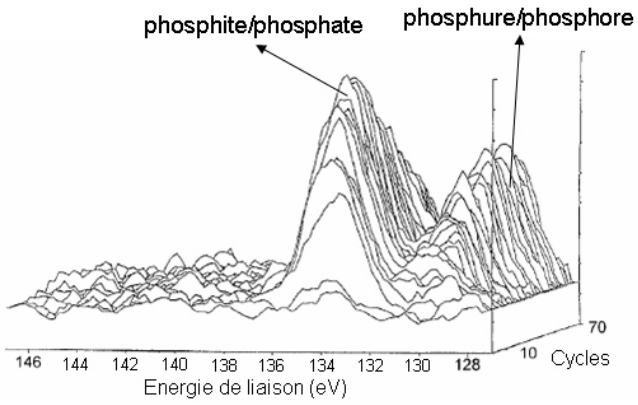


Figure I-10 : Spectre XPS d'un tribofilm obtenu avec un mélange de DBPi avec une huile minérale [48].

4.2.3. Action des phosphites sur le frottement

Les additifs phosphites sont également employés comme modificateurs de frottement [1]. Le rôle « modificateur de frottement » des phosphites est en général renforcé par l'addition d'autres modificateurs comme les dérivés azotés d'acide gras. Leur rôle dans les huiles de transmission est d'éviter les phénomènes de « broutements ». Ils agissent en s'adsorbant physiquement ou chimiquement sur la surface d'oxyde via la fonction phosphite (partie polaire). Les interactions entre les chaînes carbonées, qui vont se positionner verticalement par rapport à la surface, vont former des « tapis » selon le modèle de Hardy [49]. Ces « tapis moléculaires » vont diminuer le frottement en protégeant les surfaces de l'usure adhésive et en créant une interface avec un cisaillement faible. Un optimum d'efficacité a été relevé pour des chaînes à 18 carbones.

Ce type de mécanisme est efficace à basse température, car si les températures augmentent, les molécules se désorbent de la surface, laissant place à l'action des additifs EP ou AU. De même, si les pressions de contact augmentent, ce « tapis » va être balayé. Les résultats obtenus dans la partie 4.2.2 par Riga et al. [48] pourraient être expliqués par un autre mode d'action des phosphites qui reste à déterminer.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

4.3. Récapitulatif

Le Tableau I-3 résume les principaux mécanismes d'action des additifs phosphorés et borates mis en évidence dans la littérature.

Additif	Mécanisme
Borates inorganiques	- Formation d'un tribofilm borate « non sacrificiel » par un processus « d'électrodéposition »
Borates organiques	- Tribofilm composé d'une phase organique et inorganique - Digestion des borates par la couche d'oxydes
Phosphates	- Tribofilm composé de phosphates de fer (phosphate inorganique) et de polyphosphates organiques
Phosphites	- Adsorption sur les surfaces via la fonction phosphite et formation de tapis moléculaire (conditions peu sévères). Formation de phosphites de fer (conditions plus sévères) et d'un composé semblable à du phosphure de fer (non déterminé)

Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des mécanismes d'action des additifs borates et phosphorés.

5. Simulation des mécanismes d'action des additifs par la phase gazeuse

5.1. Synthèse

Les tests tribologiques utilisés couramment permettent de caractériser précisément les propriétés (EP, AU, …) d'un additif ou d'un mélange d'additifs, par contre ils ne donnent pas d'informations sur les mécanismes. En revanche, ces tests sont très bien adaptés pour valider une formulation en vue d'essais moteurs qui permettront de lancer un processus de mise sur le marché.

Les réactions tribochimiques sont des réactions très complexes. L'utilisation des techniques d'analyses s'est rapidement avérée primordiale pour déterminer la nature des films formés sous l'effet du frottement et d'en dégager les mécanismes possibles à l'origine de ces tribofilms. Comme nous l'avons vu précédemment, beaucoup de techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer la composition chimique des tribofilms : XPS, Auger, EPMA, ToF-SIMS, … Des approches dites multi-techniques permettent une caractérisation précise et complémentaire des tribofilms formés et l'utilisation de nouvelles techniques comme l'usinage de lames minces par procédé FIB (Focused Ion Beam) permettent de mieux apprécier la structure du tribofilm [50].

Divers mécanismes ont été proposés dans la littérature pour décrire l'action des additifs borates et phosphorés. Ils existent cependant des contradictions entre les différentes théories.

Concernant les borates, toutes s'accordent à dire que le mécanisme d'action des borates est différent de celui des autres additifs EP (soufre). On a formation d'un film « non sacrificiel ». Par contre la composition du film n'est pas complètement connue et diverge selon les auteurs. Certains indiquent la formation de borates B_2O_3 et d'autres pas, d'autres études indiquent la formation d'autres composés tels que BN, Fe_2B, FeB, BC, …

Dans le cas des additifs phosphorés, si toutes les théories convergent vers celle du « phosphate de fer », il reste cependant de nombreuses questions concernant les différence

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

entre les mécanismes d'actions des phosphates et des phosphites qui a priori ne conduisent pas aux mêmes tribofilms et certainement à des propriétés différentes. Il est donc nécessaire de préciser les mécanismes de chacun de ces additifs. Par ailleurs, on a vu, du point de vue des propriétés tribologiques, les effets synergiques ou antagonistes des phosphites combinés avec le soufre et le phosphore. Cependant les interactions entre additifs sont encore mal maîtrisées et assez imprévisibles. La littérature montre donc l'importance de connaître le mécanisme d'action d'un additif seul dans une base lubrifiante mais également en mélange avec d'autres additifs.

Cependant, il est difficile d'avoir un accès à ces mécanismes. En général, on a accès seulement à la nature chimique plus ou moins exacte des produits issus des réactions tribologiques par des analyses *post mortem* (après l'essai). A partir de ces données, des mécanismes possibles sont établis. Hors, pour comprendre un mécanisme, il est important d'avoir accès à chacune des étapes qui le composent !

Des nouveaux moyens d'étude utilisant la tribologie sous ultravide (UHV) ont permis de progresser dans la compréhension des mécanismes tribochimiques.

5.2. Tribométrie UHV

Initialement, les tribomètres UHV ont été utilisés pour étudier le frottement sur des métaux atomiquement propres c'est-à-dire sans oxydes et sans contaminants. Ils sont également utilisés pour étudier les couches lubrifiantes telles que les couches DLC et MoS_2 [51] car ils permettent de reproduire l'environnement spatial, c'est-à-dire un vide très poussé ($<10^{-7}$ hPa).

Ils permettent également l'utilisation de techniques d'analyses *in situ* grâce aux enceintes ultravide (UHV). Ceci permet une analyse des surfaces de frottement « propre » sans contamination possible dûe au contact avec l'air ambiant ou avec des solvants. La technique consiste à venir frotter, sous UHV, sur un film (de Zndtp par exemple) établi antérieurement en phase liquide [36]. Ce type d'étude permet de suivre *in situ* l'évolution chimique du tribofilm et permet de comprendre le comportement du tribofilm à un instant donné. Car en effet, dans un contact réel, même si en régime limite il n'y pas de lubrifiant dans le contact, quand une zone est hors contact elle est réalimentée en additifs par le lubrifiant [52, 53]. Ces essais de frottement couplés à de l'analyse *in situ* permettent à la fois de comprendre une partie du mécanisme mais aussi de comprendre les processus qui gèrent les propriétés tribologiques des films [36, 50, 52-57]. Cependant ce type d'essai ne donne pas non plus directement accès aux mécanismes d'action des additifs, car sous UHV, la molécule d'additif n'est plus présente, il y a seulement le tribofilm. On ne simule pas la réalimentation du contact en additifs.

5.3. Lubrification en phase gazeuse

Afin d'avoir accès directement aux mécanismes d'action des additifs, c'est-à-dire aux réactions tribochimiques en régime limite, Boehm a proposé un modèle expérimental basé sur la lubrification en phase gazeuse [58-62]. En régime de lubrification limite, le frottement se fait au niveau des aspérités de surface. Il n'y a plus de lubrifiant, ce sont les additifs adsorbés en surface, qui sous l'effet du frottement réagissent avec les surfaces pour former des tribofilms protecteurs. Dans ce régime-là, peu importe le moyen par lequel les additifs s'adsorbent en surface, le plus important pour que la lubrification soit efficace, est leur présence au niveau des surfaces. La démarche proposée par Boehm est d'amener ces additifs par la phase gaz jusqu'aux surfaces. Afin de contrôler au mieux la surface, celle-ci est maintenue sous UVH avant l'introduction de l'additif en phase gazeuse. Car en effet, le temps de formation d'une monocouche sous UVH est long (supérieur à 1 jour). Ainsi, il est

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

possible de contrôler l'état chimique des surfaces maintenues sous UHV. De plus, ce sont en général des surfaces « propres », et on peut par la suite faire adsorber des molécules spécifiques en phase gaz de manière très contrôlée [63]. Ensuite, quand le gaz est introduit dans l'enceinte, on réalise un essai de frottement. Les travaux de Mori ont montré qu'une surface « fraîche » crée lors d'un essai de frottement est très réactive vis-à-vis des espèces environnantes, même à température ambiante, et a un rôle important dans la formation des tribofilms [64-69]. Un tel essai en phase gaz permet à n'importe quel moment de l'essai de frottement, de stopper celui-ci et d'analyser la trace formée. Il suffit en effet de pomper le gaz introduit, aucun nettoyage par des solvants n'est nécessaire. L'inconvénient de cette technique réside dans la difficulté d'amener en phase gaz une molécule d'additif. Les additifs sont en général des molécules de masses moléculaires importantes et donc ayant des pressions de vapeur saturante très faibles (< 0.1 hPa). Pour remédier à cet obstacle, les molécules d'additif sont remplacées par des molécules modèles de faibles masses moléculaires mais ayant la même fonction chimique que l'additif.

Dans les travaux de Boehm [58], la chambre de tribométrie et la chambre d'analyse sont une seule et même chambre. Or les conditions de fonctionnement des sources d'électrons ou de photons (utilisées pour l'analyse) requièrent des qualités de vide très poussées ($<10^{-7}$ hPa). Comme le précise Boehm, le pompage des molécules avant l'analyse est nécessaire et relativement long (1 à 12 heures) pour atteindre des pressions suffisamment faibles (ce temps dépend de la pression de gaz introduit et de sa nature). Donc les surfaces ne sont pas observées directement après le frottement, elles peuvent donc subir des modifications dues essentiellement aux molécules présentes dans l'enceinte. La démarche expérimentale suivie dans le cadre de cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de Boehm. La différence va se faire au niveau du dispositif expérimental. La chambre d'analyse et la chambre de tribomérie (tribomètre UHV) seront deux chambres séparées. La chambre d'analyse sera donc en permanence sous UHV (10^{-9} - 10^{-10} hPa), aucun temps d'attente ne sera donc nécessaire. Le transfert des échantillons du tribomètre à l'analyse se fera par l'intermédiaire d'une troisième enceinte sous UHV permettant ainsi une isolation totale de la chambre d'analyse. Le pompage des gaz introduits dans le tribomètre avant transfert dans la chambre intermédiaire est assez rapide, entre 15 et 30 minutes, pour atteindre un vide autorisant le transfert. En résumé, le temps entre la fin d'un essai en phase gaz et l'analyse chimique est de l'ordre de 30 minutes maximum.

La possibilité de travailler dans une chambre d'analyse restant en permanence sous UHV a permis d'utiliser des outils d'analyse plus évolués : utilisation d'un canon à électron de type FEG (Field Electron Gun) c'est-à-dire un canon à électrons à pointe à effet de champ. Ce type de canon permet d'avoir une brillance plus importante que le canon à électrons de type canon thermoélectronique LEG (Low Emittance Gun). De même une source monochromatique permettant une meilleure résolution sera utilisée pour les analyses XPS.

6. Récapitulatif

La compréhension des mécanismes d'action des additifs de lubrification ainsi que des interactions qui existent entre ces additifs est nécessaire à l'industrie de la formulation. La formulation d'un lubrifiant de transmission peut contenir jusqu'à 20 additifs. La conception et la validation d'une formulation peuvent alors s'avérer longues et coûteuses. Les formulateurs ont besoin de connaissances plus précises sur les mécanismes de chaque additif d'une part pour pouvoir optimiser les formulations actuelles et d'autre part pour être capable de répondre aux législations sur l'environnement de plus en plus drastiques. Une technique originale pour comprendre ces mécanismes et ces interactions des additifs a été développée. Un tribomètre sous UVH, raccordé à un système d'analyse chimique *in situ* a été conçu au LTDS. La

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

démarche expérimentale consiste à simuler en phase gazeuse, avec des molécules simples simulant la fonction chimique des additifs, l'action de ces additifs en régime limite. Dans la suite, nous exposerons les outils expérimentaux utilisés pour réaliser ces essais ainsi que les conditions de sollicitation choisies pour s'approcher des conditions de frottement dans un système d'engrenage de boîte de vitesses.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Références bibliographiques du chapitre I

[1] P. Malosse, *Contribution des modificateurs de frottement à la lubrification des transmissions manuelles : une approche multi-échelles*. 2002, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[2] R. Ladavière, *Interactions entre additifs de lubrification et matériaux lors de la synchronisation dans une boite de vitesses*. 2000, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[3] G. Lechner, H. Naunheimer, *Automotive transmissions - Fundamentals, selection, design and application*, ed. Springer. 1999.

[4] J. Ayel, *Lubrifiants - Constitutions*. Technique de l'Ingénieur, traité Génie mécanique. Vol. BM 5341. 1997. 1-21.

[5] J. Ayel, and M. Born, *Lubrifiants et fluides pour l'automobile*, ed. Technip. 1998.

[6] J. Ayel, *Lubrifiants - Additifs à action chimique*. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie Mécanique. Vol. BM 5343. 2001. 1-18.

[7] J. Ayel, *Lubrifiants - Additifs à action physique ou physiologique*. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie Mécanique. Vol. BM 5344. 2002. 1-18.

[8] J. H. Adams. 1976, 3,997,454: United States Patent.

[9] J. H. Adams, *Borate - A new generation EP Gear lubricant,* Lubrication Engineering,1977, 33(5), 241-246.

[10] J.A. Norton, J.R. Dickey, *Thermal and oxidation stability of heavy duty industrial gear oils,* Lubrication Engineering,1967, 23(8), 314-324.

[11] J. H. Adams, *Conservation potential with borate gear lubricant,* Lubrication Engineering,1978, 34(1), 2-14.

[12] J. H. Adams, and D. Godfrey, *Borate gear lubricant - EP film analysis and performance,* Lubrication Engineering,1981, 37(1), 16-21.

[13] M.F. Morizur, O. Teysset, *Antiwear actions of additives in solid dispersion,* Lubrication Science,1992, 4(4), 277-298.

[14] K. L. Kreuz, R. S. Fein, M. Dundy, *EP films from borate lubricants,* ASLE Transactions,1967, 10, 67-76.

[15] W. Liu, Q. Xue, X. Zhang, C. Huang, *The performance and antiwear mechanim of tridodecyl borate as an oil additve,* Journal of the STLE,1991, 48(6), 475-479.

[16] W. Liu, Q. Xue, X. Zhang, H. Wang, *Effect of molecular structure of organic borates on their friction and wear properties,* Lubrication Science,1993, 6(1), 41-49.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

[17] S. Shirahima, M. Hirata, *The effects of engine oil additives on valve train wear,* Lubrication Science,1989, 1(4), 365-384.

[18] Erdemir, A., *Tribological properties of boric acid and boric-acid-forming surfaces. Part I: Crystal chemistry and mechanism of self-lubrication of boric acid,* Lubrication Engineering,1991, 47(3), 168-173.

[19] A. Erdemir, G.R. Fenske, R.A. Erck, F.A. Nichols and D.E. Busch, *Tribological properties of boric acid and boric-acid-forming surfaces. Part II: Mechanisms of formation and self-lubrication of boric acid films on boron- and boric oxide-containing surfaces,* Lubrication Engineering,1991, 47(3), 179-184.

[20] J. Yao, J. Dong, *Improvement of hydrolytic stability of borate esters used as lubricant additives,* Lubrication Engineering,1995, 51(6), 475-479.

[21] J. Yao, D. Junxiu, *The hydrolytic stability of borated used as oil additives,* Lubrication Science,1995, 7(4), 379-385.

[22] J. Dong, and L. Chen. *Study on performance and action mechanism of B-N antiwear additive*. in *International Symposium of Tribochemistry*. 1989. Lanzhou, China.

[23] J. Yao, *Antiwear function and mechanism of borate containing nitrogen,* Tribology International,1997, 30, 387.

[24] Z. Zheng, G. Shen, Y. Wan, L. Cao, X. Xu, Q. YUe, T. Sun, *Synthesis, hydrolytic stability and tribological properties of novel borte esters containing nitrogen as lubricant additives,* Wear,1998, 222, 135-144.

[25] Baldwin, B.A., *Relative antiwear efficiency of boron and sulfur surface species,* Wear,1977, 45, 345-353.

[26] K.G. Stanulov, H.N.H., G.S. Cholakov, *An opportunity for partial replacement of phosphates and dithiophosphates in EP packages with boron-containing additives,* Tribology International,1998, 31(5), 257-263.

[27] Inoue, K., *Calcium borate overbased metallic detergent,* Lubrication Engineering,1993, 49(4), 263-268.

[28] V. Normand, J.M. Martin, L. Ponsonnet, K. Inoue, *Micellar calcium borate as an antiwear additive,* Tribology Letters,1998, 5, 235-242.

[29] J.M. Martin, C.G., K. Varlot, B. Vacher, J. Igarashi, *Synergitic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach,* Tribology Letters,2000, 8, 193-201.

[30] K. Varlot, J.M. Martin, C. Grossiord, R. Vargiolu, B. Vacher, K. Inoue, *A dual-analysis approach in tribochemistry: application to ZDDP/calcium borate additive interactions,* Tribology Letters,1999, 6, 181-189.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

[31] K. Varlot, J.M.M., B. Vacher, K. Inoue, *Tribochemical interactions between micellar calcium borate and ZDDP: evidence for borophosphate tribofilm by EELS,* Lubrication at the Frontier/D. Dowson et al. (Editors),1999, 433-438.

[32] K. Varlot, J.M.M., C. Grossiord, R. Vargiolu, B. Vacher, K. Inoue, *X-ray absorption study of antiwear films generated from ZDDP and borate micelles,* Wear,2001, 249, 1029-1035.

[33] C. Grossiord, J.M. Martin, K. Varlot, B. Vacher, Th. Le Mogne, Y. Yamada, *Tribochemical interactions between Zndtp, Modtc and calcium borate,* Tribology Letters,2000, 8, 203-212.

[34] R.G. Pearson, *Chemical hardness*. 1st ed. 1995, Weinheim: WILEY-VCH. 198.

[35] R.G. Pearson, *Hard and soft acid base,* Journal of American Chemical Society,1963, 85(22), 3533.

[36] C. Minfray, *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*. 2004, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[37] O. Beeck, J.W. Givens and E.C. Williams, *On the mechanism of boundary lubrication II. Wear prevention by addition agents,* Proceedings of Royal Society of London, Series A,1940, 177, 103-118.

[38] Y. Yamamoto, F. Hirano, *Scuffing resistance of phosphate esters,* Wear,1978, 50, 343-348.

[39] F.T. Barcroft, *A technique for investigating reactions between EP additives and metal surfaces at high temperatures,* Wear,1960, 3, 440-453.

[40] D. Godfrey, *The lubrication mechanism of tricresyl phosphate on steel,* ASLE Transactions,1965, 8, 1-11.

[41] A. Gauthier, H. Montes, J.M. Georges, *Boundary lubrication with tricresylphosphate (TCP). Importance of corrosive wear,* ASLE Transactions,1981, 25(4), 445-455.

[42] A. Murase, and T. Ohmori, *ToF-SIMS analysis of phosphate-type lubricant additives adsorbed on friction surfaces of ferrous materials,* Surface and Interface Analysis,2001, 31, 93-98.

[43] K. Matsumoto, *Surface chemical and tribological investigations of phosphorus-containing lubricant additives*. 2003, Thèse, Swiss Federal Institute of Technology: Zurich.

[44] X. Fang, W. Liu, Y. Qiao, Q. Xue, H. Dang, *Industrial gear oil - a study of the interaction of antiwear and extreme-pressure additives,* Tribology International,1993, 26, 395-398.

[45] H. Xia, *A study on the antiwear behaviour of S-P-type gear oil additives in four-ball and falex machines,* Wear,1986, 112, 355-361.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

[46] W. Liu, L. Hu and Z. Zhang, *Friction and wear of the film formed in the immersion test of oil containing antiwear and extreme pressure additives,* Thin Solid Films,1995, 271, 88-91.

[47] W. Liu, and Q. Xue, *Friction and wear of the film formed in an oil immersion test under a nitrogen atmosphere,* Thin Solid Films,1997, 295, 19-23.

[48] A. Riga, J. Cahoon and W.R. Pistillo, *Organophosphorus chemistry structure and performance relationships in FZG gear tests,* Tribology Letters,2000, 9(3-4), 219-225.

[49] W.B. Hardy, I. Doubleday, *Boundary lubrication - The paraffin series,* Proceeding of the Royal Society, London, Series A,1922, 100, 550-574.

[50] C. Minfray, J.M. Martin, C. Esnouf, T. Le Mogne, R. Kersting, B. Hagenhoff, *A multi-technique approach of tribofilm characterisation,* Thin Solid Films,2004, 447-448, 272-277.

[51] C. Donnet, J. Fontaine, Th. Le Mogne, M. Belin, C. Héau, J.P. Terrat, F. Vaux and G. Pont, *Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology,* Surface and Coatings Technology,1999, 120-121, 548-554.

[52] J.M. Martin, C. Grossiord, Th. Le Mogne, J. Igarashi, *Transfert films and friction under boundary lubrication,* Wear,1999, 242, 107-115.

[53] C. Grossiord, *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène*. 1998, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[54] C. Minfray, Th. Le Mogne, A.A. Lubrecht, J.M. Martin, *Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes,* Tribology Letters,2006, 21(1), 67-78.

[55] J. M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, Th. Palermo, *Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films,* Tribology Letters,1996, 2(3), 313-326.

[56] C. Grossiord, K. Varlot, J. -M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf, K. Inoue, *MoS2 single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate,* Tribology International,1998, 31(12), 737-743.

[57] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, Th. Palermo, *UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates,* Tribology Letters,1999, 6, 171-179.

[58] J.M. Martin, Th. Le Mogne, M. Boehm, C. Grossiord, *Tribochemistry in the analytical UHV tribometer,* Tribology International,1999, 32, 617-626.

[59] M. Boehm, Th. Le Mogne, J.M. Martin, H.M. Dunlop and G. Hauret. *Experimental modelling of boundary lubrication using an ultra high vacuum tribometer*. in *Leeds-Lyon symposium*. 1998. Lyon, France.

[60] M. Boehm, *Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrification lors du laminage à froid*. 1998, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

[61] M. Boehm, J.M. Martin, C. Grossiord and Th. Le Mogne, *Modelling tribochemical reactions of additives by gas-phase lubrication,* Tribology Letters,2001, 11(2), 83-90.

[62] M. Boehm, C. Grossiord, Th. Le Mogne and J.M. Martin, *Un tribomètre analytique sous ultra-vide et son application à la tribochimie du laminage,* La Revue de la Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux,Février 2001.

[63] Buckley, D.H., *Inflence of chemisorbed films of various gases on adhesion and friction of tungsten,* Journal of Applied Physics,1968, 39(9), 4224-4233.

[64] P. Cong, and S. Mori, *Tribochemical effects on tribological properties of self-mated zirconia ceramic in HFC-134a gas,* Tribology Letters,2004, 17(2), 261-267.

[65] S. Mori, M. Suginoya and Y. Tamai, *Chemisorption of organic compounds on a clean aluminium surface prepared by cutting under high vacuum,* ASLE Transactions,1982, 25(2), 261-266.

[66] S. Mori, *Adsorption of benzene on the fresh steel surface formed by cutting under high vacuum,* Applied Surface Science,1987, 27, 401-410.

[67] S. Mori, and Y. Imaizumi, *Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions,* Tribology Transactions,1988, 31(4), 449-453.

[68] S. Mori, and M. Yoshida, *Decomposition of aromatic compounds on cut nickel surface,* STLE Transactions,1988a, 31(1), 128-132.

[69] S. Mori. *Tribochemical activity of nascent metal surfaces*. in *International Tribology Conference*. 1995. Yokohama.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CHAPITRE II - FORMATION ET CARACTERISATION DES TRIBOFILMS

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

1. INTRODUCTION 45
2. FORMATION DES TRIBOFILMS 45
2.1. Tribofilms en phase liquide *45*
2.1.1. Le tribomètre Cameron-Plint 45
2.1.2. Le tribomètre linéaire 46
2.2. Tribofilms en phase gazeuse *47*
2.3. Analyse in situ et ex situ *49*
3. CARACTERISATION DES TRIBOFILMS 50
3.1. Analyses Auger et XPS *50*
3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) *51*
3.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) *52*
3.4. Usinage de lame mince par procédé « Focus Ion Beam » (FIB) *52*
3.5. Récapitulatif *53*
4. CONDITIONS EXPERIMENTALES 53
4.1. Choix des matériaux *53*
4.2. Géométrie de contact *54*
4.3. Choix des conditions de sollicitations *55*
4.4. Choix des molécules modèles *56*

1. Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour former les tribofilms en phase gazeuse. Nous décrirons par ailleurs les tribomètres qui ont été utilisés pour réaliser certaines expériences en phase liquide. Ensuite, nous décrirons les différentes techniques utilisées pour caractériser la nature chimique et la morphologie des tribofilms obtenus. Enfin nous exposerons les conditions d'essais choisis pour représenter au mieux un contact au niveau des engrenages d'une boîtes de vitesses.

2. Formation des tribofilms

2.1. Tribofilms en phase liquide

Des essais tribologiques ont été réalisés sur des tribomètres utilisant des lubrifiants en phase liquide dans le but de valider notre simulation expérimentale en phase gazeuse. Deux tribomètres ont été utilisés : un tribomètre classique Cameron-Plint et un tribomètre linéaire récemment développé au le laboratoire.

2.1.1. Le tribomètre Cameron-Plint

Le tribomètre Cameron-Plint est un tribomètre alternatif qui peut être utilisé soit en configuration cylindre/plan soit bille/plan. Nous l'utiliserons dans la version cylindre/plan. Durant l'essai, le cylindre, fixé sur un bras mobile, glisse sur un plan fixe. Le bras mobile est fixé à un moteur dont on peut faire varier la fréquence de rotation. Le plan est fixé à l'intérieur d'un bac rempli par le lubrifiant étudié. Ce lubrifiant peut être chauffé à l'aide d'une résistance et la température est mesurée par un thermocouple (Figure II-1).

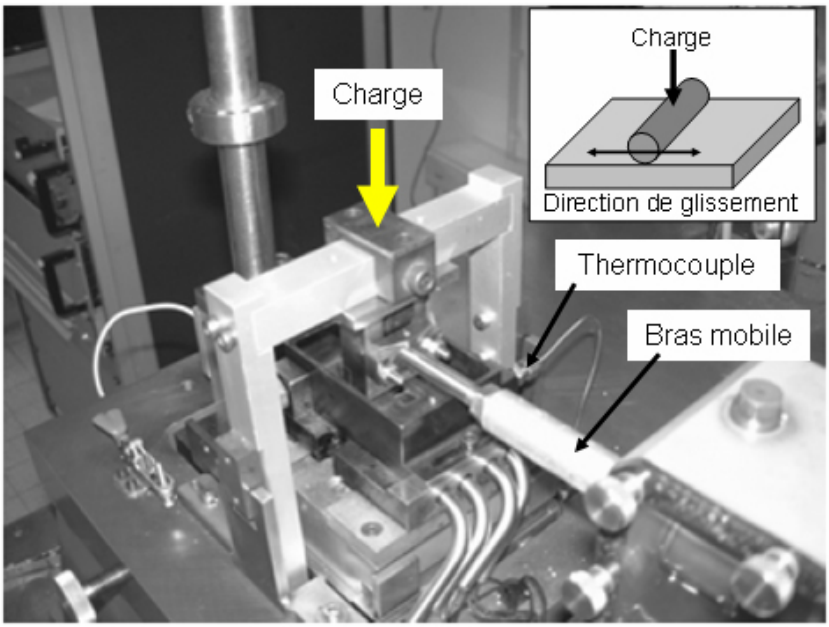


Figure II-1 : Vue détaillée de la zone du contact du tribomètre Cameron-Plint.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Du fait que le mouvement du bras est induit par un moteur avec came, la vitesse du cylindre en bout de bras n'est pas constante au cours d'un cycle [1], elle est sinusoïdale et s'annule aux deux extrémités de la trace. Pour remédier à ce problème, un nouveau tribomètre « linéaire » a été développé au laboratoire [2].

2.1.2. Le tribomètre linéaire

Ce tribomètre, comme son nom l'indique est piloté par un moteur linéaire (Figure II-2). En effet, celui-ci induit le mouvement au bras qui maintient le porte-échantillon. Le plan est fixe à l'intérieur d'un bac rempli de lubrifiant (Figure II-3). Ce bac peut être chauffé par des résistances et également refroidi par une circulation d'azote liquide. On peut étudier tous les types de contact par un simple changement de porte-échantillon : bille/plan, pion/plan, cylindre/plan, …

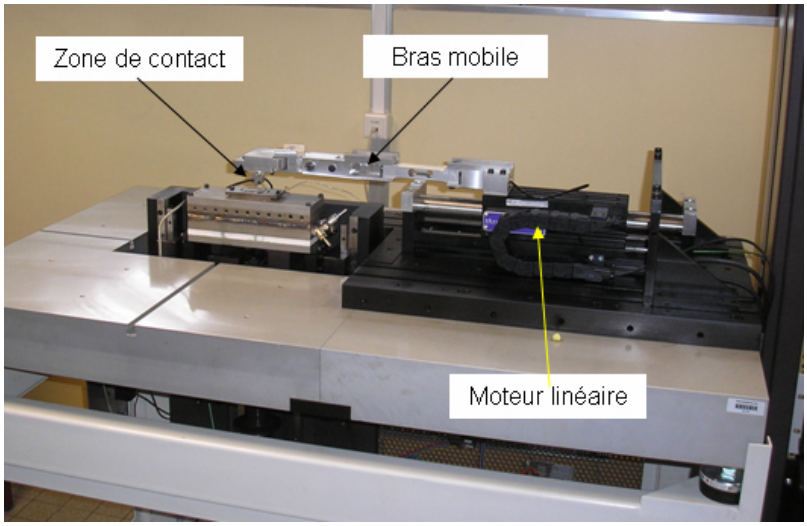


Figure II-2 : Vue générale du tribomètre linéaire.

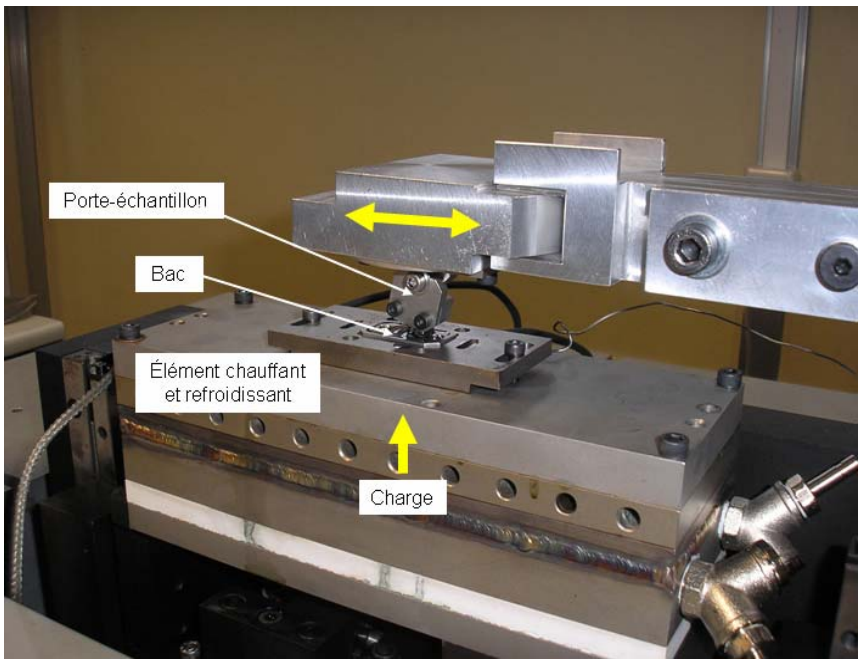


Figure II-3 : Vue détaillée de la zone de contact du tribomètre linéaire.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Le Tableau II-1 compare les conditions de fonctionnement du tribomètre Cameron-Plint et ceux du tribomètre linéaire.

	Cameron-Plint	Tribomètre linéaire
Charge	20 → 450 N	1 → 1000 N
Mouvement	Linéaire réciproque, vitesse non constante sur un cycle	Linéaire réciproque, vitesse constante sur un cycle
Vitesse	Fréquence de 1 → 70 Hz	0.1 mm/s → 1 m/s
Longueur de trace	2 → 15 mm	0.1 → 4 mm
Température	Ambiante → 600°C	- 100°C → 500°C
Type de contact	Cylindre/plan Bille/plan	Cylindre/plan Bille/plan Plan/plan

Tableau II-1 : Conditions de fonctionnement du tribomètre Cameron-Plint et du tribomètre linéaire.

2.2. Tribofilms en phase gazeuse

Le tribomètre utilisé pour les essais de frottement en phase gazeuse est le Tribomètre à Environnement Contrôlé (TEC). Ce tribomètre a évolué durant la thèse. En effet, à la fin de la deuxième année, il a été connecté à un système d'analyses chimiques (voir Partie II.2.3), permettant ainsi de réaliser des analyses *in situ*. Le TEC dans sa version initiale (uniquement la chambre de tribométrie) est présenté sur la Figure II-4.

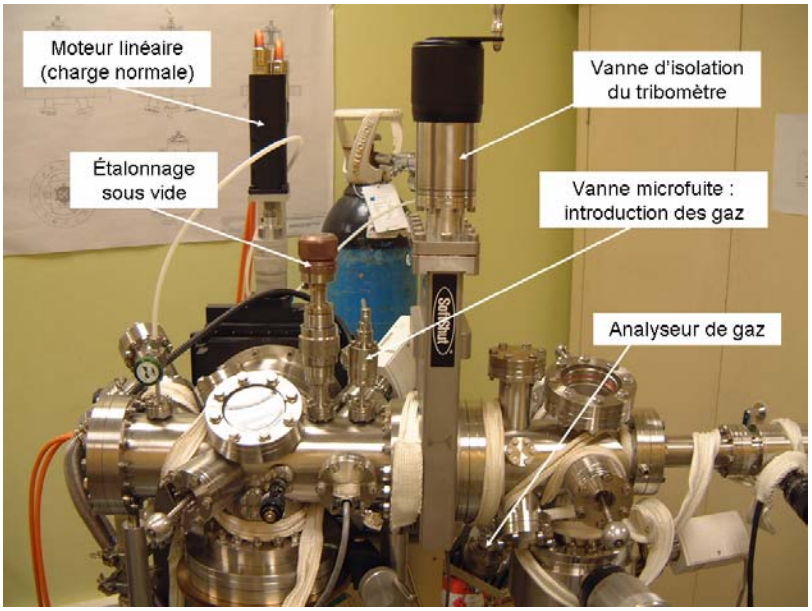


Figure II-4 : Vue générale du Tribomètre à Environnement Contrôlé (TEC)

Ce tribomètre développé au LTDS est un tribomètre alternatif utilisant une configuration pion/plan (la zone du pion en contact avec le plan est de géométrie sphérique). Durant les essais, le pion, fixé sur une canne qui décrit un mouvement alternatif, glisse sur le plan qui est fixe (Figure II-5). La mise en charge du contact se fait par l'intermédiaire du pion. L'application de la charge se fait automatiquement grâce à un moteur linéaire. La valeur de la

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

charge normale peut être ajustée durant l'essai. C'est également un moteur linéaire qui induit le mouvement alternatif du pion Les mesures de l'effort normal et de l'effort tangentiel se font par le biais de capteurs optiques. En effet, le plan est fixé sur un système de deux lames métalliques qui se déforment sous l'effet de l'application d'une charge normale. Cette déformation est mesurée par un capteur optique qui a été au préalable étalonné en fonction de la force. De même, l'ensemble, plan et système de mesure de l'effort normal, est fixé sur un bilame qui, sous l'effet du frottement, va se déformer. Cette déformation permet, via un capteur optique, de mesurer l'effort tangentiel.

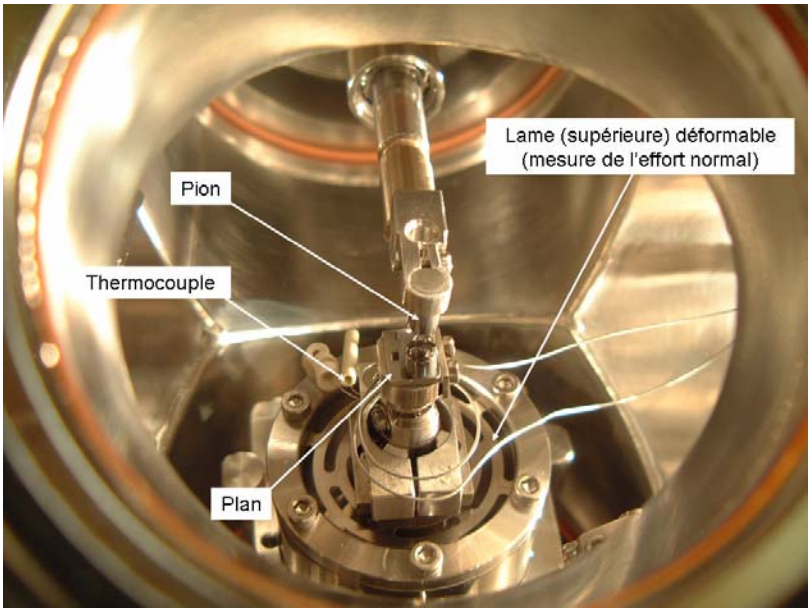


Figure II-5 : Vue détaillée du contact pion/plan du TEC.

Un thermocouple fixé au niveau du plan permet de mesurer la température du plan durant l'essai de frottement. Un système de chauffage positionné sous le plan permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 600°C sans affecter le système de mesure des déplacements par les capteurs optiques.

Le système pion/plan ainsi que les différents systèmes de mesure sont placés dans une chambre à ultravide où un vide de l'ordre de 10^{-8} hPa peut être généré grâce à un système de pompes primaires (pompes à palette, pompes sèches) et de pompes à ultravide (pompes turbomoléculaires). Cette chambre est également adaptée à l'introduction de gaz jusqu'à une pression de 2000 hPa soit deux fois la pression atmosphérique. Cette dernière caractéristique va nous permettre d'étudier la lubrification en phase gazeuse. La valeur de la pression qui règne dans la chambre de tribométrie du TEC est contrôlée par l'intermédiaire de 3 jauges à membrane. Ce type de jauge permet une mesure très précise de la pression et cela indépendamment de la nature du gaz présent dans la chambre. Chacune des jauges couvrent un domaine bien défini de pression : 10^{-5} - 10^{-1}, 2.10^{-1} - 2000 et 0.01 - 100 hPa. Une jauge à cathode froide permet de mesurer les valeurs de pression inférieures à 10^{-5} hPa. Un analyseur de gaz résiduel est également intégré au tribomètre afin de pouvoir contrôler la pureté des gaz introduits dans la chambre et aussi de contrôler la qualité du vide régnant dans la chambre. Un analyseur de gaz peut travailler dans une gamme de pression allant de 10^{-4} à 10^{-13} hPa pour un système de collection équipé d'un multiplicateur d'électrons. En conséquence, les gaz introduits ne seront analysés qu'en fonctionnement dynamique (c'est-à-dire lorsque le gaz est introduit tout en maintenant le pompage dans le TEC) et pour des pressions inférieures à 10^{-4} hPa.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Voici un résumé des différentes conditions de fonctionnement du TEC :

Charge	0.1 → 5 N
Mouvement	Linéaire réciproque
Vitesse	0.005 → 10 mm/s
Longueur de trace	0.05 → 5 mm
Température du plan	20°C à 600°C (bientôt → -100°C)
Pression dans l'enceinte	10^{-9} → 2000 hPa
Dimension - plan - pion	 12x10x2 mm Ø=6 mm, Ø sphère=16 mm ajustable

Tableau II-2 : Conditions de fonctionnement du TEC.

2.3. Analyse *in situ* et *ex situ*

Au cours de cette thèse, le TEC a été raccordé au système d'analyses chimiques (décrit dans ce qui suit) (Figure II-6 et Figure II-7) et cela dans le but de pouvoir réaliser des analyses *in situ* des tribofilms obtenus, c'est-à-dire des analyses des tribofilms formés après frottement et sans passage à l'air. Dans un premier temps, seules des analyses *ex situ* ont été réalisées du fait que le TEC n'était pas raccordé au système d'analyses chimiques. Dans un second temps, le raccordement du TEC au système d'analyses a permis de réaliser des analyses *in situ*. Dans ce dernier cas, l'échantillon n'est donc jamais en contact avec l'air. Les analyses AES et XPS sont des analyses d'extrême surface (quelques nm), cela veut dire que quelques monocouches s'adsorbant en surface (lors de la contamination par l'air) peuvent faire écran au signal provenant du tribofilm lors de l'analyse voire même modifier la nature chimique du film probablement en l'oxydant d'où l'importance du système d'analyse *in situ*.

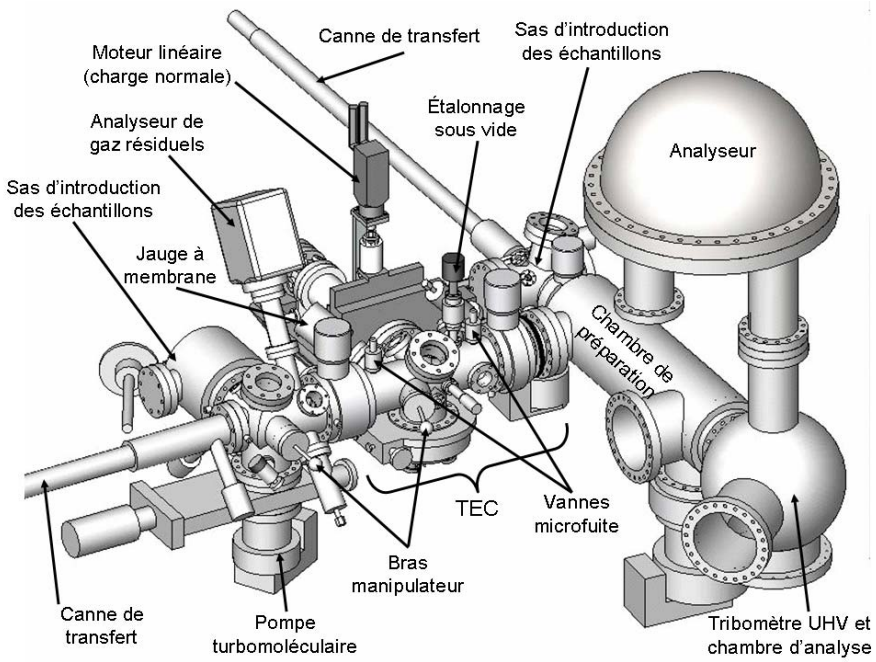


Figure II-6 : Schéma du système d'analyse *in-situ* (TEC et analyse chimique).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

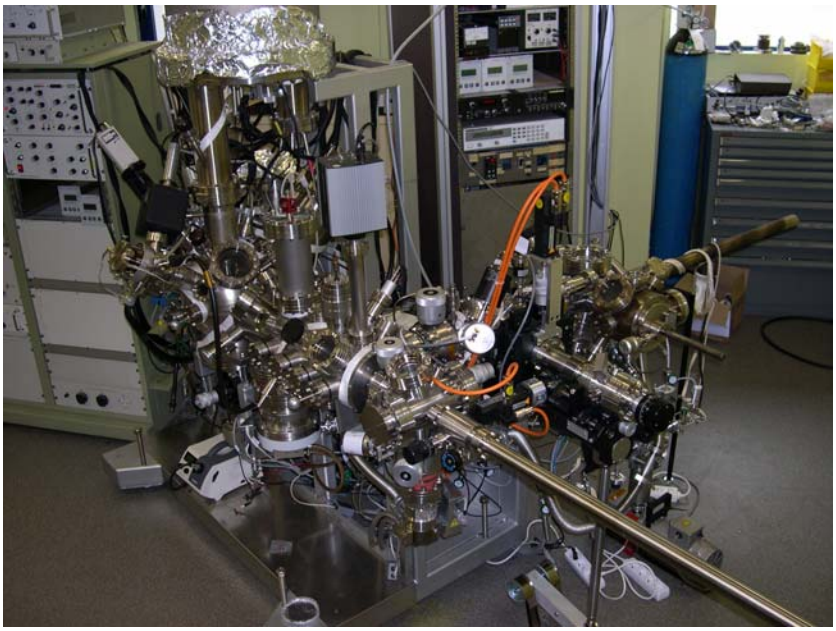


Figure II-7 : Photo du TEC raccordé au système d'analyses chimiques.

3. Caractérisation des tribofilms

Les principes de chaque technique sont explicités de manière plus détaillée dans les Annexes 2 et 3.

3.1. Analyses Auger et XPS

La spectroscopie des électrons Auger ou AES (Auger Electron Spectroscopy) et la spectroscopie des photoélectrons ou XPS (X- ray Photoelectron Spectroscopy) sont des techniques d'analyses d'extrême surface. Ces deux techniques sont basées sur l'interaction de particules incidentes avec la matière avec pour conséquence la naissance de nouvelles particules qui sont caractéristiques de la nature chimique du matériau en extrême surface. Dans le cas de l'AES, des électrons bombardent la surface et des électrons Auger sont alors émis par la surface. Dans le cas de l'XPS, des photons X bombardent la surface et des photoélectrons sont émis. Dans les deux cas, les électrons émis sont détectés et leurs énergies cinétiques sont mesurées. La profondeur d'analyse est liée au libre parcours moyen des électrons Auger et des photoélectrons émis dans le matériau. C'est la distance moyenne parcourue par un électron sans perdre d'énergie. Pour ces deux techniques, la profondeur d'analyse est au maximum de 10 nm suivant l'élément considéré (Figure II-8).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

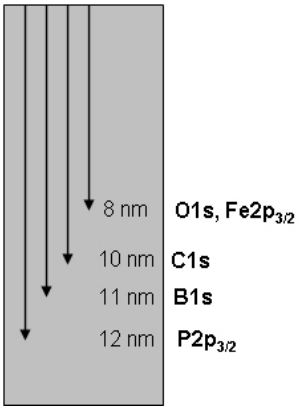


Figure II-8 : Profondeur d'analyse en XPS suivant les niveaux de cœur considérés (pour θ=0, θ angle de détection, détecteur perpendiculaire à la surface).

En spectroscopie Auger, le faisceau d'électrons bombardant la surface peut être focalisé jusqu'à 0,1 µm dans le cas du canon à émission de champs (*FEG1000*) dont est équipé le système d'analyses du LTDS. Le faisceau de photons X (Al Kα) bombardant la surface peut avoir une taille minimale de l'ordre de 200 x 200 µm et est monochromatique. Le rayonnement X est focalisable jusqu'à 80 µm à l'aide du jeu de lentilles dont dispose l'analyseur *VG ESCALAB 220i* mais avec l'inconvénient de réduire la brillance du faisceau et donc le signal. Les analyses XPS de cette étude ont été faites avec la focalisation minimale de la source monochromatique soit une zone d'analyse d'environ 200x200 µm. Les analyses Auger donnent une bonne résolution spatiale par rapport à l'XPS. En revanche, les analyses XPS sont sensibles à l'environnement chimique de l'élément analysé, c'est-à-dire qu'elles donnent des renseignements sur les liaisons chimiques de l'atome considéré. D'autre part elles permettent une analyse semi-quantitative plus précise (5% d'erreur contre 20% en AES). En revanche, les temps d'acquisition en XPS sont beaucoup plus longs qu'en AES. Cela est dû d'une part à la taille du faisceau utilisé et d'autre part à la faible épaisseur des tribofilms analysés. Le traitement des spectres XPS se fait avec le logiciel *Avantage (Thermo)*. Pour la quantification, l'aire sous les pics est déterminée après soustraction du fond continu de type Shirley [3] et les sections efficaces d'ionisation utilisées pour l'analyse quantitative ont été calculées par Scofield [4].

3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La technique de Microscopie à Balayage Electronique (MEB) consiste au balayage d'une surface avec un faisceau d'électrons très fin accélérés avec une énergie de 20kV (dans notre cas). Ces électrons vont produirent différentes interactions. Le MEB *Tescan Vega 5136XM* du LTDS dispose de deux détecteurs. Un détecteur d'électrons secondaires (SE), électrons de faibles énergies, résultant de chocs inélastiques avec les électrons du matériau. A cause de leur faible énergie, seuls ceux proches de la surface peuvent s'échapper et être détectés. Ils donneront une information essentiellement sur la topographie de la surface. Un détecteur en électrons rétrodiffusés (BSE), électrons d'énergie « comparables » aux électrons incidents, résultant d'interactions élastiques avec le noyau (avec un angle de déviation important) ou avec le nuage électronique (avec faible angle de déviation) et peu de perte d'énergie. Ils donneront une image dont le contraste varie avec le nombre atomique des espèces en surface.

L'interaction des électrons incidents avec le matériau donne aussi lieu à l'émission de photons X caractéristiques des éléments constituant le matériau. La microsonde EDX (Energy Dispersive X-ray) *Rontec Quantax QX1* permet de reconstruire les spectres. L'analyse EDX a

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

une résolution spatiale et une profondeur d'analyse de l'ordre du µm. Ce système permet aussi de faire des cartographies en éléments chimiques.

3.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le Microscope Electronique à Transmission (MET) a principalement été utilisé pour observer et analyser une lame mince obtenue par procédé FIB (voir ci-dessous) ainsi que des débris d'usure. Le MET utilisé est le *JEOL 2010 FEG* (tension d'accélération 200kV) équipé d'un canon à effet de champ ainsi que des systèmes d'analyse X et EELS (perte d'énergie) permettant de faire de la haute résolution.

En mode image, un faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité et la nature chimique, les électrons vont être diffusés. Le détecteur étant placé dans le plan image, on peut observer une image de la zone irradiée. L'imagerie haute résolution permet, via l'interférence entre plusieurs faisceaux transmis, de produire des images permettant de mettre en évidence les rangées atomiques de l'objet dans le cas d'un matériau cristallin.

Seule l'analyse EDX a été utilisée dans notre cas pour mettre en évidence la nature des films observés en TEM.

3.4. Usinage de lame mince par procédé « Focus Ion Beam » (FIB)

Le procédé d'usinage par FIB (Focused Ion Beam) permet de préparer des échantillons en coupe transverse pour analyse par MET. Il sert par ailleurs à la préparation de circuits électroniques ainsi qu'à la micro gravure. L'instrument utilisé ressemble à un MET à l'exception du faisceau d'électrons qui est remplacé par un faisceau d'ions gallium Ga^+. Ces ions sont accélérés et focalisés sur l'échantillon à usiner. Cette technique permet d'extraire des lames très minces de l'ordre de 100 nm (Figure II-9). On obtient ainsi des lames de 20 µm de longueur par 5 µm de hauteur et 100 nm d'épaisseur.

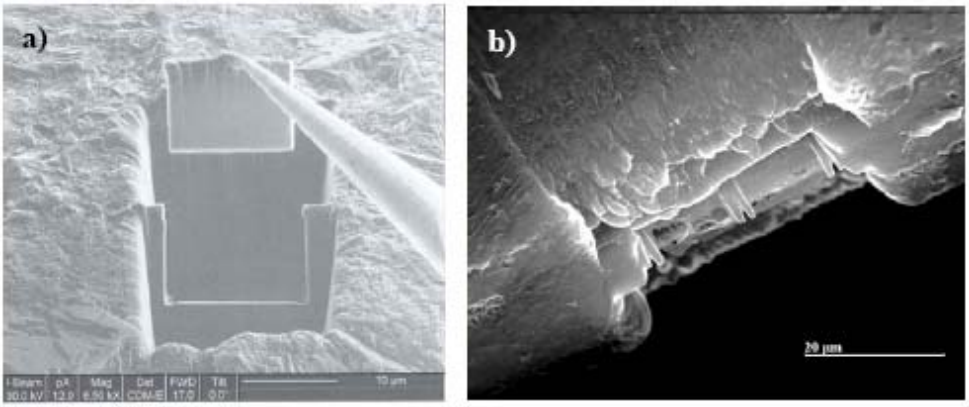


Figure II-9 : Extraction d'une lame FIB [1].

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

3.5. Récapitulatif

Le Tableau II-3 récapitule les caractéristiques de chaque type d'analyse.

Technique	Principe	Informations obtenues	Profondeur d'analyse	Résolution spatiale
AES	e⁻ e⁻Auger	- Eléments chimiques - Environnement chimique quelquefois - Semi-quantification (20% erreur)	1 à 10nm	0.5 µm avec le FEG
XPS	hv photo e⁻	- Eléments chimiques - Environnement chimique - Semi-quantification (5% erreur)	1 à 10 nm	250 x 250 µm
EDX	e⁻ hv	- Eléments chimiques	- 1 µm (MEB) - Epaisseur de la lame FIB (TEM)	1 µm

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif des différentes techniques d'analyse de surface utilisées.

4. Conditions expérimentales

4.1. Choix des matériaux

Le choix des matériaux pour les essais en phase gazeuse est conditionné par l'application aux lubrifiants pour transmission. Les matériaux utilisés pour les organes de transmission sont très divers. Les matériaux les plus rencontrés sont des anneaux en laiton ou en acier revêtus de molybdène, en laiton pur, en alliage d'aluminium, en alliage fritté (bronze, acier, laiton), avec un revêtement de carbone. Le contre-matériau (c'est-à-dire composant le cône du pignon) est généralement en acier carbonitruré ou en acier revêtu de molybdène.

Les matériaux utilisés pour les engrenages sont en général des aciers au carbone faiblement alliés du type 27 CD4, 27 MC5 qui subiront un traitement de durcissement superficiel par carbonitruration. Pour les engrenages devant faire face à des niveaux de contraintes plus élevés, on augmentera l'épaisseur de la couche superficielle en choisissant une cémentation sur un acier de type 16 NCD.

Le matériau choisi pour les essais est un acier de roulement 100C6 aussi appelé AISI 52100. La composition chimique de ce matériau est donnée dans le Tableau II-4. Les échantillons en acier sont traités thermiquement de sorte à présenter une dureté de 848 HV_{1000} (Tableau II-5). Les propriétés tribologiques de cet acier dans l'ultravide ont l'avantage d'être bien connues [5].

Élément	Fe	C	Cr	Mn	Si
% massique	96.9	1.04	1.45	0.35	0.27

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

Matériau	Dureté	Module d'Young E (GPa)	Coefficient de Poisson ν
Acier AISI 52100	848 HV_{1000}	210	0.29

Tableau II-5 : Caractéristiques mécaniques de l'acier 100C6.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

4.2. Géométrie de contact

Le contact « dent/dent » entre deux pignons d'engrenage dans une boîte de vitesse est assimilable à un contact cylindre/cylindre [6]. La zone de contact linéique présente un profil de pression parabolique sur toute le ligne de contact. La pression de contact maximale au centre est de l'ordre de 1 GPa et peut aller jusqu'à 1.5 GPa (Figure II-10).

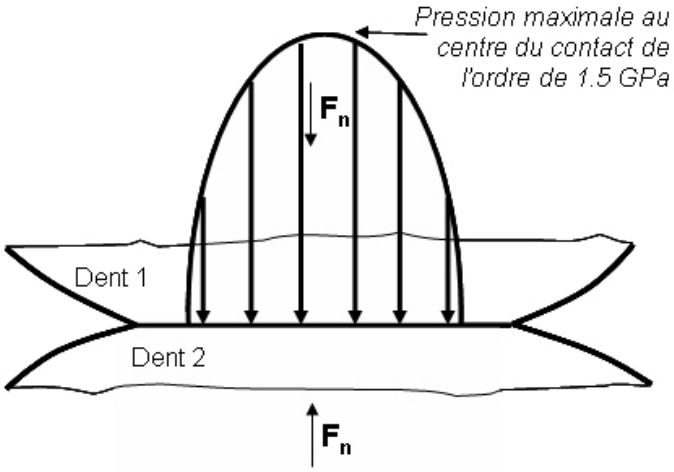


Figure II-10 : Profil de pression dans le contact dent/dent au niveau des engrenages d'une boîte de transmission

En terme de géométrie de contact, pour les essais de laboratoire le contact cylindre/plan est le plus représentatif car il permet aussi d'avoir un profil de pression parabolique sur toute la ligne de contact. Au niveau du laboratoire, le tribomètre Cameron-Plint et le tribomètre linéaire permettent d'utiliser cette géométrie. Cependant, l'alignement du contact, c'est-à-dire l'alignement de la génératrice du cylindre avec le plan, est assez délicat. Etant donné que la majorité de nos essais vont se dérouler sous environnement contrôlé dans le TEC, la mise en place du contact sera alors difficile à visualiser. Un contact sphère/plan permet aussi d'avoir un profil de pression parabolique à la différence que le contact est ponctuel. Ce type de contact présente surtout l'avantage de ne pas poser de problème d'alignement. On l'utilisera donc pour les essais en phase gazeuse.

Les charges à appliquer en fonction du niveau de pression de contact choisi sont calculées à partie de la théorie de Hertz [7]. Les formules issues de la théorie de Hertz sont décrites dans l'Annexe 1. Le TEC ne permet pas d'appliquer des charges normales supérieure à 5 N. La pression de contact peut être ajustée en modifiant le rayon de la sphère. Pour l'acier 100C6, pour obtenir une pression de 1.5 GPa avec une force inférieure à 5 N, le rayon de la sphère doit être inférieur à 2 mm ce qui correspond à une largeur de contact inférieure à 80 µm. Hors la zone d'analyse en XPS obtenue avec le monochromateur est de l'ordre de 250 µm. Il faut donc trouver un bon compromis entre la largeur de trace pour l'analyse et la pression de contact pour se rapprocher des conditions réelles. Une charge de 3.5 N a été choisie, permettant ainsi d'obtenir une pression de contact de 520 MPa et une largeur de contact de 114 µm (le rayon du pion étant alors de 8 mm).

Dans le cas du contact cylindre/plan, pour atteindre la même pression de contact il faut appliquer une charge de 132 N (le rayon du cylindre est 3 mm et sa génératrice 6 mm).

Les géométries du pion, du cylindre et du plan sont précisées sur la Figure II-11. Chaque échantillon a été poli avec des papiers de polissage par ordre de grain décroissant (P800, P1200, P2500 et P4000 pour le plan, P2500 et P4000 pour le pion et le cyclindre) puis avec

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

des solutions diamantées de 3 et 1 µm, donnant une rugosité Ra d'environ 25 nm. Avant chaque essai, les échantillons sont dégraissés à l'heptane puis rincés au propan-2-ol.

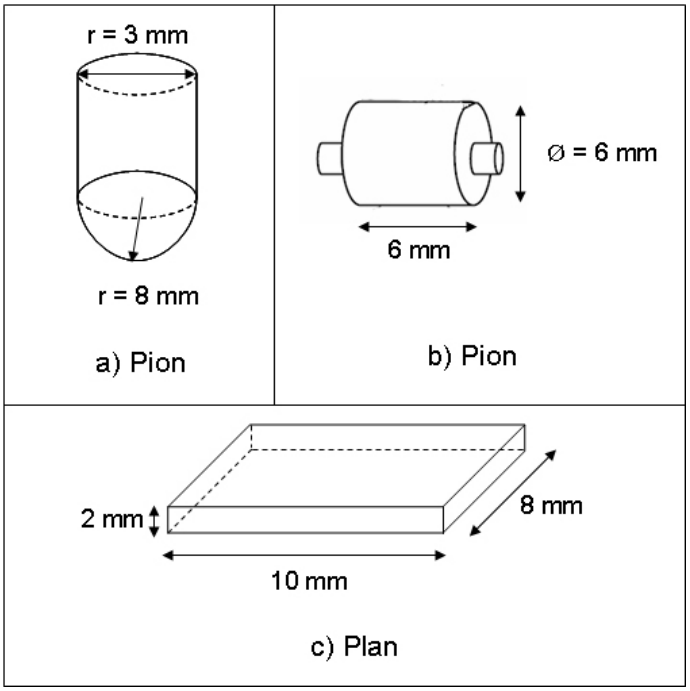


Figure II-11 : Géométrie des échantillons : pion et plan.

4.3. Choix des conditions de sollicitations

Les températures qui règnent dans une boîte de vitesses sont relativement faibles comparées aux températures dans le moteur. La température en masse du lubrifiant est de l'ordre de 80°C en fonctionnement. Au niveau des surfaces et du contact, la température de peau est de l'ordre de 100°C. Les essais sous gaz seront fait à deux températures : 30°C (ambiante) et 100°C (température en masse du lubrifiant dans une boîte de vitesse).

Différentes pressions de gaz seront utilisées pour quantifier la cinétique de formation des films : 10^{-5} hPa, 10^{-2} hPa et environ 1 hPa. La vitesse de glissement choisie est de 0,5 mm/s avec une longueur de trace de 2 mm.

Charge	3.5 N équivalent à $P_{Hertz\ max}$ = 520 MPa
Vitesse	0.5 mm/s
Longueur de trace	2 mm
Température du plan	30°C et 100°C
Pression dans l'enceinte	10^{-5}, 10^{-2} et 1 hPa environ (pression de vapeur saturante des produits)
Dimension - plan - pion	 12x10x2 mm Ø=6 mm, Ø sphère=16 mm

Tableau II-6 : Conditions d'essais choisies pour générer les tribofilms en phase gaz avec le TEC.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

4.4. Choix des molécules modèles

Le choix des molécules servant de modèle s'est fait sur la base des additifs utilisés actuellement dans les lubrifiants de transmission ainsi que les priorités actuelles des formulateurs (Total). Plusieurs contraintes vont conditionner le choix de ces molécules « modèles ». Tout d'abord, du fait de la phase gazeuse, on va choisir des molécules ayant une pression de vapeur saturante relativement faible et donc facilement vaporisable sous vide. Il s'agit en général de molécules ayant des faibles masses moléculaires. Le but est d'amener ces molécules à la surface des matériaux étudiés. Plus la pression de gaz introduite sera élevée, plus la saturation des surfaces sera importante. Une surface saturée induira des cinétiques de formation des tribofilms plus rapides.

Le deuxième point important est la fonction chimique de la molécule « modèle ». Il faut choisir des molécules qui ont une fonction chimique similaire à celles des additifs.

Les additifs qui ont été simulés dans le TEC sont les additifs borates, phosphorés, azotés ainsi que l'huile de base. Cependant, il est également possible de simuler des composés comme les composés soufrés, les alcools et les acides carboxyliques. Les molécules choisies pour chaque additif sont récapitulées dans le Tableau II-7. Le plus important est de conserver une structure identique pour chaque molécule à partir du moment où cela est possible. La structure choisie est la structure triméthyl. Toutes les molécules ont été fournies par Aldrich avec une pureté supérieure à 99%. Chaque produit va être introduit en phase gazeuse à différentes pressions (10^{-5}, 10^{-2} et à la pression maximale). La pression maximale étant limitée par la pression de vapeur saturante à une température donnée. En général, on se trouvera toujours en dessous de la pression de vapeur saturante théorique. Comme l'indique le Tableau II-7., toutes les molécules choisies existent sous forme liquide dans les conditions normales de pression et de température sauf l'éthane qui est naturellement à l'état gazeux. Afin d'introduire un gaz aussi pur que possible, une procédure a été employée pour purifier la vapeur des produits injectée dans le TEC. Chaque produit à l'état liquide subit trois cycles de purification. Chaque cycle consiste à geler le produit en plongeant le réservoir en acier qui le contient dans de l'azote liquide pendant 10 minutes, de faire un vide primaire au dessus du composé solidifié et ensuite de le laisser évaporer en l'isolant du pompage. L'utilisation de l'analyseur de gaz en mode dynamique (c'est-à-dire introduction du gaz et pompage simultanés) avec une pression de 10^{-5} hPa permet de vérifier l'introduction correcte du gaz (Figure II-12). Lors de l'introduction du TMB dans le TEC, on détecte ses principaux pics (104, 89, 74 et 59 g/mol) ainsi que des pollutions par l'eau (18 g/mol) et par l'huile de la pompe à palette utilisée pour la purification du TMB (pics autour de 30 et 43 g/mol).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Additifs	Molécules	Structure	Pression de vapeur saturante
Boraté	Triméthylborate (TMB)		172 hPa (25°C)
Phosphoré	Triméthylphosphate (TMPa)		1.1 hPa (25°C)
	Triméthylphosphite (TMPi)		22.6 hPa (20°C)
Azoté	Propylamine		421 hPa (25°C)
	N-méthylformamide		30.4 hPa (100°C)
PAO	Ethane (2 carbones)	CH_3-CH_3	38300 hPa (21°C)
	Heptane (7 carbones)		53 hPa (20°C)
	Dodécane (12 carbone)		1.3 hPa (48°C)

Tableau II-7 : Molécules choisies pour la simulation en phase gazeuse.

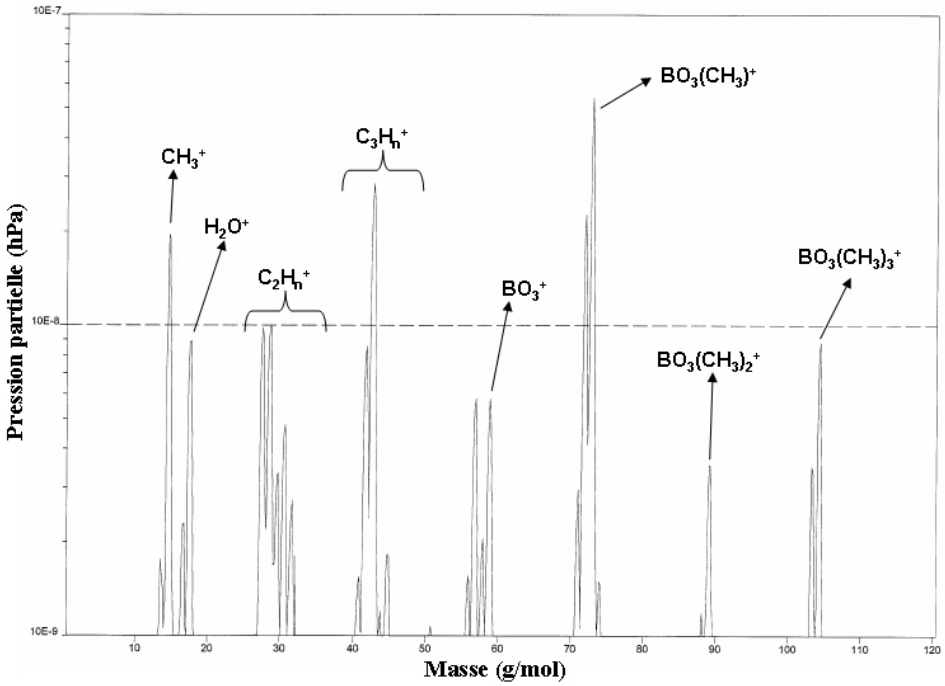


Figure II-12 : Spectre de masse obtenu après introduction de TMB à 10^{-5} hPa dans le TEC.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Références bibliographiques du chapitre II

[1] C. Minfray, *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*. 2004, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[2] M. Guibert, B. Nauleau, P. Kapsa and E. Rigaud, *Design and manufacturing of a reciprocating linear tribometer,* 15ème Journées Francophones de Tribologie : tribologie & couplages multi-physiques, JFT 2006, LILLE, 22-24 mai,2006.

[3] Shirley, D.A., *High-resolution X-ray photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold,* Physical Review,1972, B5, 4709.

[4] Scofield, J.H., *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV,* Journal of Electron Spectroscopy,1976, 8, 129.

[5] J.M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, Th. Palermo, *Adsorption and friction in the UHV tribometer,* Tribology Letters,1997, 3, 87-94.

[6] G. Lechner, H. Naunheimer, *Automotive transmissions - Fundamentals, selection, design and application*, ed. Springer. 1999.

[7] Johnson, K.L., *Contact mechanics*, ed. C.U. Press. 1985.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CHAPITRE III - LUBRIFICATION PAR LA PHASE GAZEUSE : TRIBOCHIMIE DES ADDITIFS BORATES

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

1. INTRODUCTION 61
2. DEMARCHE EXPERIMENTALE : SIMULATION PAR LA PHASE GAZEUSE 61
3. LUBRIFICATION EN PHASE LIQUIDE 62
4. LUBRIFICATION EN PHASE GAZEUSE 64
4.1. Comportement tribologique de l'acier 100C6 sous ultravide *64*
4.2. Lubrification par le triméthylborate en phase gazeuse *66*
4.3. Lubrification par les alcanes en phase gazeuse *68*
4.4. Simulation par la phase gazeuse d'un additif dilué dans une base lubrifiante *70*
5. TRIBOFILMS OBTENUS SOUS TRIMETHYLBORATE GAZEUX 73
5.1. Formation du tribofilm : aspect cinétique *73*
5.2. Mise en évidence du tribofilm par microscopie optique *75*
5.3. Analyses chimiques du tribofilm *77*
5.3.1 Analyses chimiques de la couche d'oxyde de l'acier 100C6 77
5.3.2 Analyses chimiques des tribofilm en Auger 79
5.3.3. Analyses chimiques des tribofilm en XPS 83
6. EFFET DE LA TEMPERATURE 88
6.1. Effet de la température sur le frottement *88*
6.2. Analyse chimique du tribofilm *89*
7. CONCLUSION 91

1. Introduction

Le but de cette partie est de valider la démarche expérimentale consistant à simuler, par la lubrification en phase gazeuse, l'action des additifs de lubrification en régime limite. Pour cela, nous avons choisi le triméthylborate (TMB) comme molécule simulant les additifs borates. Après avoir rappelé la démarche expérimentale, des essais de frottement en phase gazeuse avec le TMB vont être réalisés en introduisant cette molécule sous UHV. La comparaison des résultats entre la phase gazeuse et la phase liquide ainsi que la comparaison avec d'autres molécules moins « actives » permettront de valider la démarche expérimentale. Après avoir défini les conditions expérimentales optimales pour former un tribofilm, celui-ci sera mis en évidence par des observations optiques et analytiques. Nous étudierons la nature chimique de ce tribofilm et comparerons les résultats avec les données de la littérature.

2. Démarche expérimentale : simulation par la phase gazeuse

Dans le chapitre I, on a vu que, suivant le régime de lubrification, l'action des additifs de lubrification peut être variable. En régime hydrodynamique, il s'établit un film d'huile suffisamment épais pour séparer les surfaces en contact. Dans ce régime, les additifs ont un rôle secondaire, c'est l'huile de base qui assure la lubrification du contact. En régime limite et mixte, le film d'huile n'est plus suffisamment épais pour séparer les deux surfaces en contact, celui-ci est quasiment sec, on a alors des contacts sévères entre les aspérités des deux surfaces. Ce sont alors les additifs de lubrification qui se sont adsorbés en surface qui agissent. Sous l'effet du frottement et via des réactions tribochimiques, des tribofilms se forment et ainsi protégent les surfaces contre l'usure et l'adhésion. Dans ce régime là, l'huile de base joue un rôle secondaire sur le frottement. En revanche, elle sert de fluide caloporteur et de réservoir à additifs afin d'alimenter en continu les surfaces lorsque celles-ci sont hors du contact. En effet, hors contact, les additifs peuvent de nouveau s'adsorber sur les surfaces « fraîchement formées ». En résumé, ce qui est important pour que les tribofilms se forment, c'est d'une part la présence de molécules d'additifs adsorbées (physiquement ou chimiquement) sur les surfaces et d'autre part l'action mécanique du frottement pour déclencher les réactions tribochimiques.

C'est ce régime de lubrification que nous allons simuler par la lubrification en phase gazeuse. En plaçant deux surfaces sous UHV et en introduisant ensuite un ou plusieurs gaz bien spécifiques, ceux-ci vont venir s'adsorber sur les surfaces, à condition que les pressions de gaz soient suffisamment importantes. Puis en mettant ces deux surfaces en contact et en mouvement l'une part rapport à l'autre, nous serons alors dans des conditions très proches du régime de lubrification limite c'est à dire de frottement entre deux surfaces sur lesquelles les additifs se sont adsorbés et en absence de la base liquide. De plus, à chaque passage, si la longueur de débattement est bien choisie, les surfaces en frottement « verront » le gaz modélisant l'additif et seront donc réalimentées en additifs (Figure III-1). En général, dans les conditions réelles, l'environnement des organes sollicités est l'air et non pas le vide. Cependant, si on considère que les surfaces en frottement hors du contact baignent dans le lubrifiant, elles ne sont donc pas en contact avec l'air, mais elles peuvent à la rigueur être en contact avec les molécules de l'air dissoutes dans le lubrifiant.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

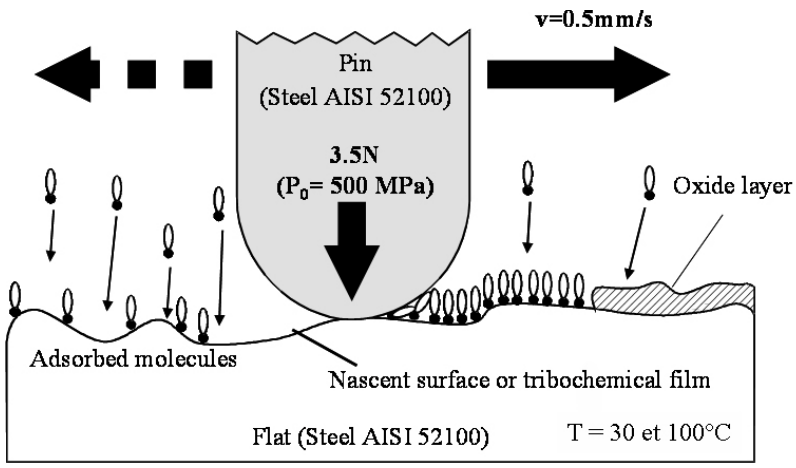


Figure III-1 : Simulation du régime limite par la lubrification en phase gazeuse.

Les avantages d'une telle approche sont :

- ✓ simplification du système tribochimique : simulation d'une seule fonction chimique par l'introduction contrôlée d'un seul gaz
- ✓ évaluation des interactions (antagonismes et synergies) entre les additifs par l'introduction d'un mélange de deux ou plusieurs gaz
- ✓ évaluation des compétitions entre additifs au niveau des surfaces par l'introduction différée de plusieurs gaz
- ✓ simulation des concentrations en additifs par le contrôle des pressions partielles des gaz introduits
- ✓ analyses des tribofilms sans « nettoyage » du lubrifiant résiduel par des solvants (avantage par rapport à la phase liquide), pas de dénaturation ou de masquage du tribofilm par les produits de « nettoyage »

Cette technique présente toutefois des inconvénients :

- ✓ seules des molécules de faibles poids moléculaires peuvent être introduites sous UHV
- ✓ désorption des molécules de faibles poids moléculaires plus aisée à haute température à cause de leurs températures d'ébullition relativement basses
- ✓ les cinétiques de formation des tribofilms en phase gazeuse sont plus lentes qu'en phase liquide

Dans la suite, cette démarche expérimentale va être validée avec un gaz simulant l'action des additifs borates en régime limite.

3. Lubrification en phase liquide

Avant de réaliser les essais en phase gazeuse, l'action tribologique des additifs borates est évaluée en lubrification en phase liquide avec des essais sur le tribomètre Cameron-Plint. La molécule boratée qui a été choisie est le tributylborate (TBB, Figure III-2). Le TBB est diluée dans une PAO4 (TOTAL) à 4,2% en masse soit une concentration en bore de 0,2% en masse. C'est typiquement le type de concentration utilisée dans la littérature avec les borates organiques [1].

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

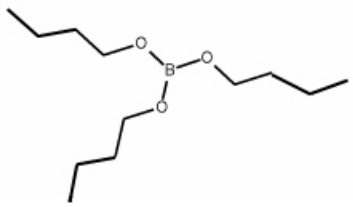


Figure III-2 : Molécule de tributylborate (TBB).

Les conditions de contact appliquées sont celles énoncées dans le Chapitre II : F=132 N ($P_{Hertz\ max}$ = 520 MPa). Les tests ont été réalisés avec une fréquence du moteur de 1 Hz soit une vitesse moyenne de 0,01 m/s. Deux températures d'essais sont testées : 30°C (ambiante) et 100°C. Il s'agit ici de la température en masse du lubrifiant. Pour mettre en évidence l'action du TBB, des essais avec la PAO4 seule sont réalisés à 30°C. Les courbes de frottement obtenues sont tracées sur la Figure III-3.

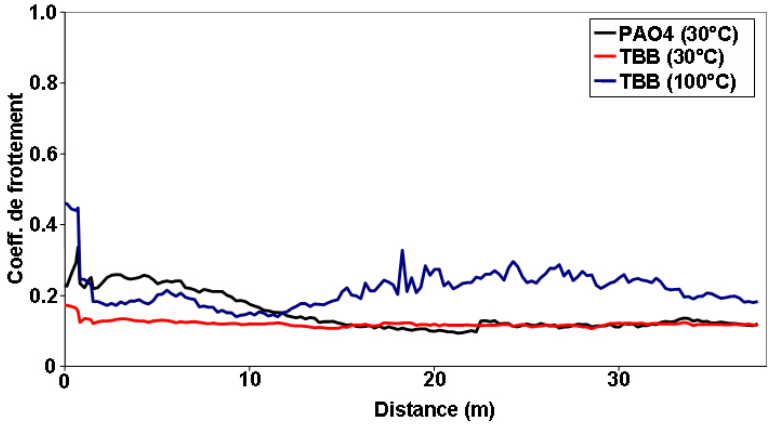


Figure III-3 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par le cylindre lors d'un essai Cameron-Plint pour la PAO4 seule, PAO4/TBB à 30 et 100°C.

Le coefficient de frottement obtenu à 30°C avec le TBB se stabilise très rapidement autour d'une valeur de 0,12 alors qu'avec la PAO4 seule, dans les mêmes conditions, il se stabilise à la même valeur mais seulement après une longue période (15 mètres) où le coefficient est de l'ordre de 0,22. Ce résultat est semblable à ceux obtenus par Liu [1, 2] avec le tridodécylborate (TDB) $(C_{12}H_{25}O)_3B$ pour les mêmes concentrations dans le tétradecane sur un test de Timken. Pour le tétradécane seul, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0,15 et avec le TDB il est de l'ordre de 0,12, cette valeur dépend à la fois de la concentration et de la charge appliquée ainsi que de la structure de la molécule borate utilisée (longueur et symétrie des chaînes, …) [2].

Les résultats de frottement obtenus à 100°C (Figure III-3) avec le TBB donnent un coefficient de frottement autour de 0,19 en début d'essai avant d'atteindre des valeurs supérieures à 0,20 après une distance de frottement supérieure à 10 m. Cette augmentation du frottement s'explique par une possible dégradation du TBB au-delà d'un certain temps à cette température plus élevée.

Les images en microscopie optique des traces obtenues sur le plan pour chacun des essais précédents sont présentées sur la Figure III-4. Les traces sur les cylindres sont plus difficiles à observer en microscopie optique compte tenu de la courbure.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

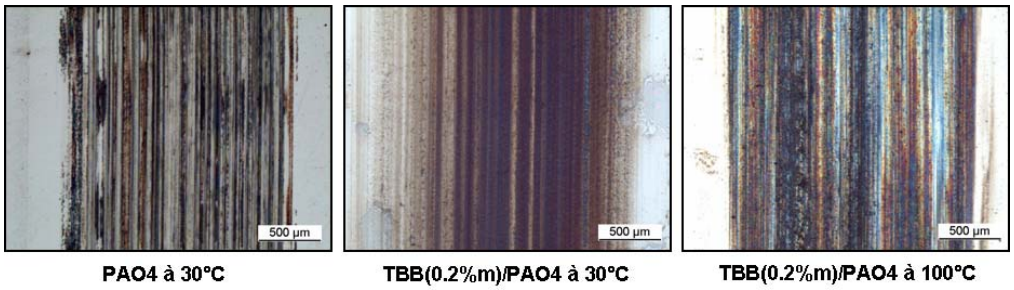


Figure III-4 : Photos en microscopie optique des traces obtenues sur le plan avec les essais Cameron-Plint pour la PAO4 seule et les mélanges PAO4/TBB à 30°C et 100°C.

La trace obtenue avec la PAO4 et les traces obtenues avec le TBB ont des aspects très différents. La trace sans additif présente de nombreuses rayures très profondes. On a un « labourage » de la matière. Les traces obtenues avec le TBB sont beaucoup moins rayées, la coloration bleu/marron met en évidence la présence d'un tribofilm. Cet aspect ressemble à celui des tribofilms obtenus avec le Zndtp [3]. En revanche, il y a peu de différences en terme de largeur de trace, celle-ci est la même pour les trois produits.

En résumé, les essais réalisés avec le TBB en phase liquide montrent qu'il y a formation d'un tribofilm même à très faible concentration en bore. Par contre, on note peu de différence au niveau des coefficients de frottement entre les essais avec la PAO4 seule et le mélange avec le TBB.

4. Lubrification en phase gazeuse

4.1. Comportement tribologique de l'acier 100C6 sous ultravide

Avant de réaliser les premiers essais en phase gazeuse, il est important de connaître le comportement de l'acier 100C6 sous UHV en terme de frottement. Des essais de frottement acier 100C6/acier 100C6 ont déjà été réalisés sous UHV [4]. La Figure III-5 présente 3 essais de frottement réalisés sous UHV (5.10^{-10} hPa) avec un couple pion/plan en acier 100C6 après différents traitements. L'essai (a) correspond au frottement entre un pion et un plan en acier en présence de la couche native d'oxyde ainsi que de la couche de contamination (par l'air). L'essai (b) correspond au frottement entre le même pion et le même plan mais après une séquence d'abrasion ionique d'une minute (Ar^+, 5 keV) qui a éliminé la couche de contamination sur le pion uniquement. L'essai (c) correspond au même couple pion/plan mais après abrasion du pion uniquement durant 20 minutes (Ar^+, 5 keV) permettant ainsi l'élimination de la couche d'oxyde native de l'acier. Pour ces deux derniers essais, le plan n'a pas été abrasé.

Les résultats de frottement sur ces trois essais indiquent que, lorsque la couche d'oxyde native est présente, on a un coefficient de frottement élevé (essais a et b) alors que lorsque celle-ci est absente, le coefficient de frottement est plus faible, aux alentours de 0,5 (correspondant à un contact fer métallique/oxyde de fer). La différence observée entre l'essai (a) et (b) provient de la couche de contamination. En effet, avant d'être éliminée mécaniquement, cette couche de contamination lubrifie en quelque sorte le contact. Lors du frottement oxydes/oxydes, malgré le fort coefficient de frottement, la couche d'oxyde reste intacte. En effet, les analyses Auger montrent la présence d'oxydes dans la trace après frottement et les images SEM et AFM montrent qu'il n'y a pas eu d'usure (Figure III-6). Ce phénomène extrêmement surprenant, un coefficient de frottement supérieur à 0,4 sans aucune

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

trace d'usure, pourrait être attribué à la création de fissures dans la couche d'oxydes, due à un frottement élevé, qui se refermeraient instantanément sous UHV étant donné l'absence d'atomes ou molécules environnants.

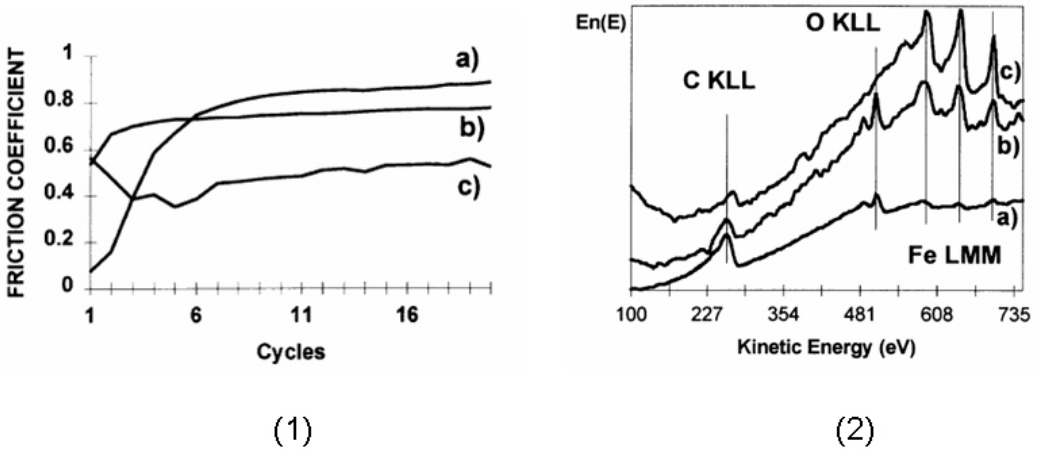


Figure III-5 : (1) Propriétés en frottement sous UHV (50 nPa) de l'acier 100C6 (AISI 52100) et (2) spectres Auger enregistrés sur le pion avant frottement d'après [4]. a) surface contaminée par l'air, b) après 1 min d'abrasion ionique avant l'essai de frottement, c) après 20 minute d'abrasion ionique avant l'essai.

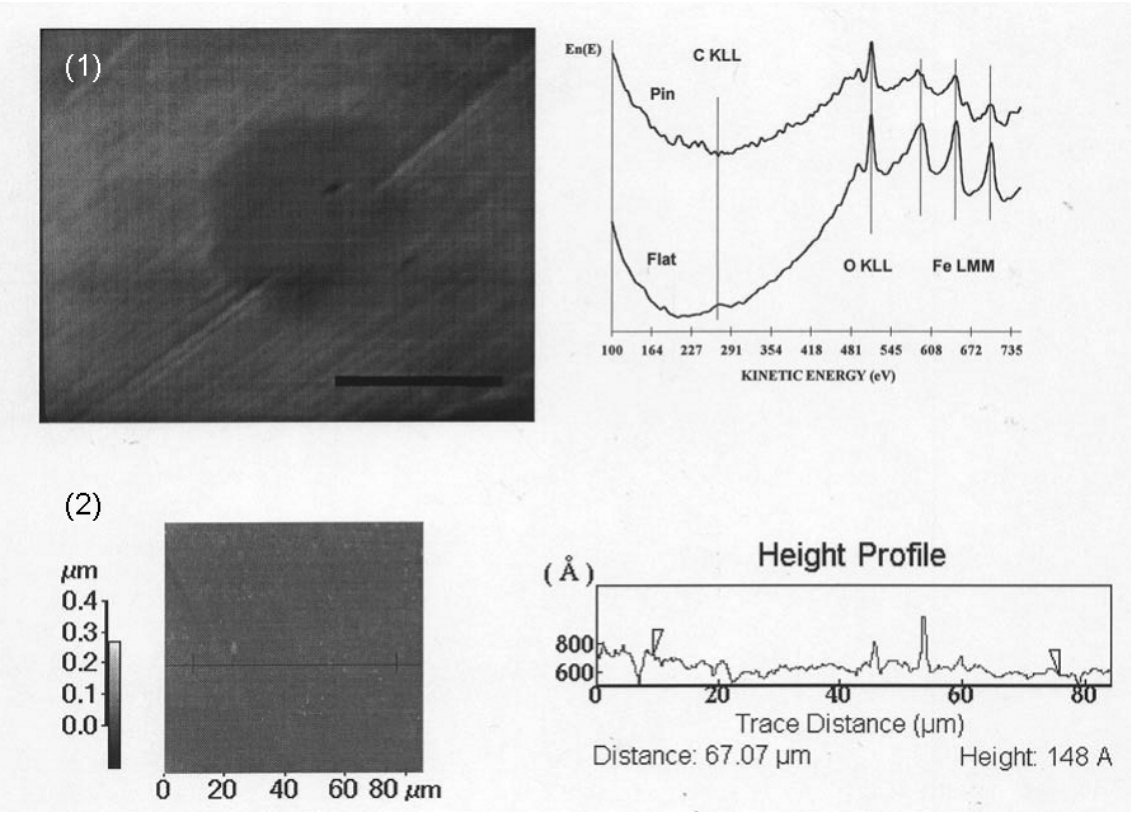


Figure III-6 : (1) Image SEM *in situ* de la trace sur le pion et (2) image AFM *ex situ* de la trace sur le plan après le test sous UHV reporté sur la Figure III-5(a).

Nous avons également réalisé des essais sous UHV (10^{-7} hPa) dans le TEC avec un contact pion/plan en acier 100C6. Les conditions de contact (Cf. Chapitre II) sont différentes de celles

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

de la Figure III-5 mais on observe le même comportement (Figure III-7) avec l'obtention d'un coefficient de frottement atteignant une valeur stabilisée de 1,6 sans induire d'usure au niveau du plan (Figure III-8).

Les essais réalisés sous UHV sont en accord avec ceux reportés dans la littérature. Le frottement des couches d'oxyde de fer sous UHV est caractérisé par une valeur de frottement importante avec une résistance exceptionnelle à l'usure de la part des couches d'oxydes. Outre ces propriétés intéressantes, ce test sous UHV nous permet d'avoir une référence pour les essais en phase gazeuse.

4.2. Lubrification par le triméthylborate en phase gazeuse

L'action lubrifiante du TMB en phase gazeuse est clairement mise en évidence sur la Figure III-7 et par comparaison entre l'aspect des traces d'usure en présence de TMB avec celles obtenues lors du frottement sous UHV (Figure III-8).

L'introduction de TMB réduit le coefficient de frottement. Pour des faibles pressions de TMB, le coefficient de frottement se stabilise après une période de 10 passages correspondant aux frottements sur la couche de contamination (comme sous UHV). Pour des pressions de TMB plus importantes (5 hPa), le coefficient de frottement se stabilise immédiatement et à une valeur très faible (0.2). Les essais réalisés dans les mêmes conditions avec du TMB pure à l'état liquide donnent des valeurs de coefficients de frottement très proches de celles obtenues en phase gazeuse à forte pression. Ce résultat valide notre méthode en montrant que la lubrification en phase gazeuse, pour des pressions de gaz élevées, est similaire à la lubrification en phase liquide.

La Figure III-7 qui présente les courbes de frottements obtenues avec le TMB à différentes pressions et en phase liquide montre que quelle que soit la pression, le coefficient de frottement se stabilise rapidement au bout d'une dizaine de passages. Le coefficient de frottement moyen est calculé avec tous les points de la courbe. Chaque essai est répété au moins 2 fois et une moyenne des coefficients moyens est calculée avec l'erreur relative (Figure III-8).

Le comportement du TMB en phase gazeuse (Figure III-8) est proche de ceux décrits dans la littérature [5]. Nous pouvons aussi définir une pression de transition à partir de laquelle on observe une forte diminution du coefficient de frottement. Pour des pressions faibles, il n'y a pas assez de molécules de TMB qui s'adsorbent sur les surfaces pour modifier le frottement, l'usure est importante, plus importante que dans le cas du frottement sous UHV. Pour des pressions plus élevées et en phase liquide, il y a suffisamment de molécules pour former un film tribochimique qui protége la surface et modifie le frottement. L'usure est moins importante mais cependant il y a plus de débris (débris de tribofilm ?). La pression de transition pour le TMB est de l'ordre de 0.5 hPa (Figure III-8). Cette valeur est supérieure à la valeur de 10^{-4} hPa trouvée pour du 1-hexanol mais proche de la valeur de 1 hPa obtenue avec le triéthyle de phosphate [5]. A travers ces résultats, l'impact de la fonction chimique sur l'action lubrifiante apparaît très clairement.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

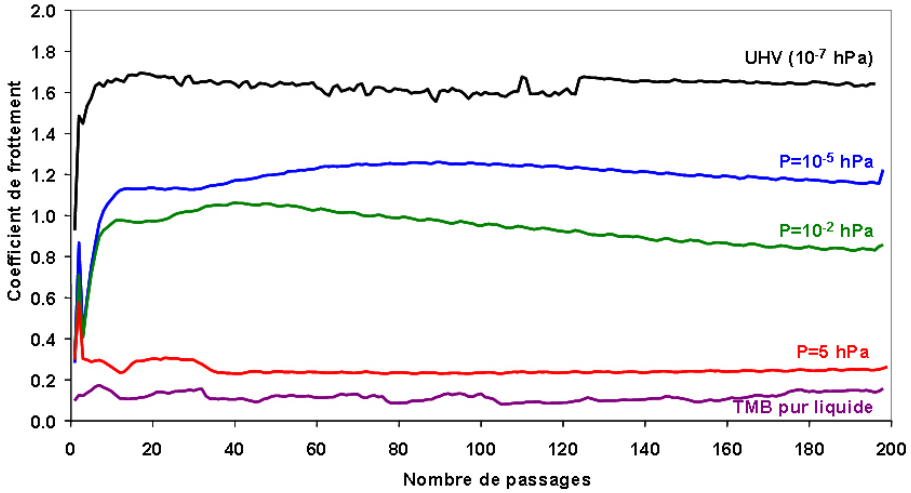


Figure III-7 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages à 30°C pour différentes pressions de TMB gazeux, pour du TMB liquide et sous UHV, dans un contact acier oxydé/acier oxydé.

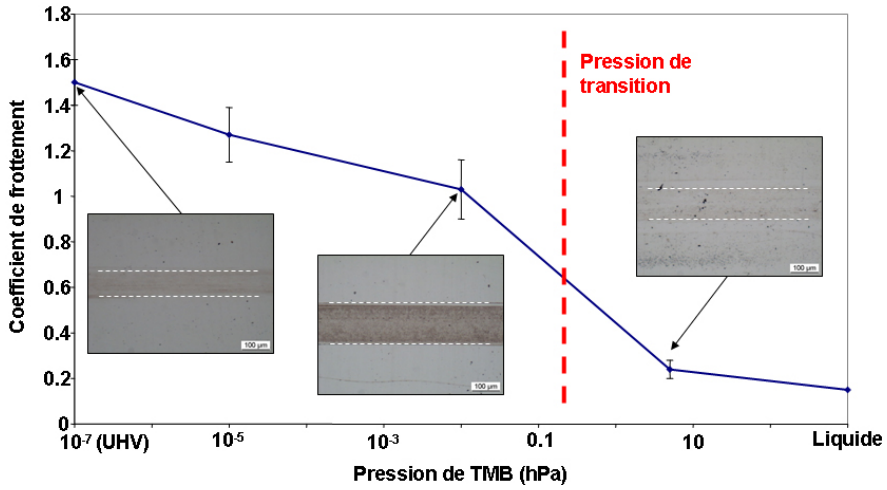


Figure III-8 : Aspect des traces de frottement sur le plan en fonction de la pression de TMB utilisé lors du test de frottement.

Il est également intéressant de comparer les courbes de frottement obtenues pour le TMB en phase gazeuse avec des essais réalisés pour de l'O_2 gazeux introduit dans un tribomètre UHV [4]. La Figure III-9 montre les courbes de frottement obtenus sous UHV (5.10^{-10} hPa) et en présence d'oxygène (0,01 hPa). D'autres essais à plus fortes pressions d'oxygène (jusqu'à 10 hPa) ont été réalisés avec un contact acier/acier [6]. Ces essais donnent des coefficients de frottement autour de 0,6 et une trace d'usure plus importante que sous UHV. En conclusion, quel que soit le gaz introduit sous UHV, les valeurs des coefficients de frottement entre deux surfaces d'acier diminuent. Dans le cas où de l'oxygène est introduit, même à forte pression de gaz, le coefficient chute vers une valeur minimale de 0.6. Dans le cas où le gaz introduit est du TMB (molécule qui simule un additif), pour la pression maximale, on a une chute du coefficient plus importante jusqu'à 0,2. Suivant la nature chimique du gaz introduit, soit on va détruire la couche d'oxyde et laisser place à de l'usure corrosive (cas avec O_2), soit on va former un tribofilm qui va protéger le matériau (cas du TMB).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Les résultats en frottement obtenus avec le TMB et comparés avec les résultats sous vide et sous oxygène mettent bien en évidence l'action lubrifiante du TMB par une réduction de la valeur du coefficient de frottement et une faible usure. La similitude des coefficients de frottement obtenus sous TMB gazeux à 5 hPa et sous TMB pure en phase liquide valide la simulation par la phase gazeuse.

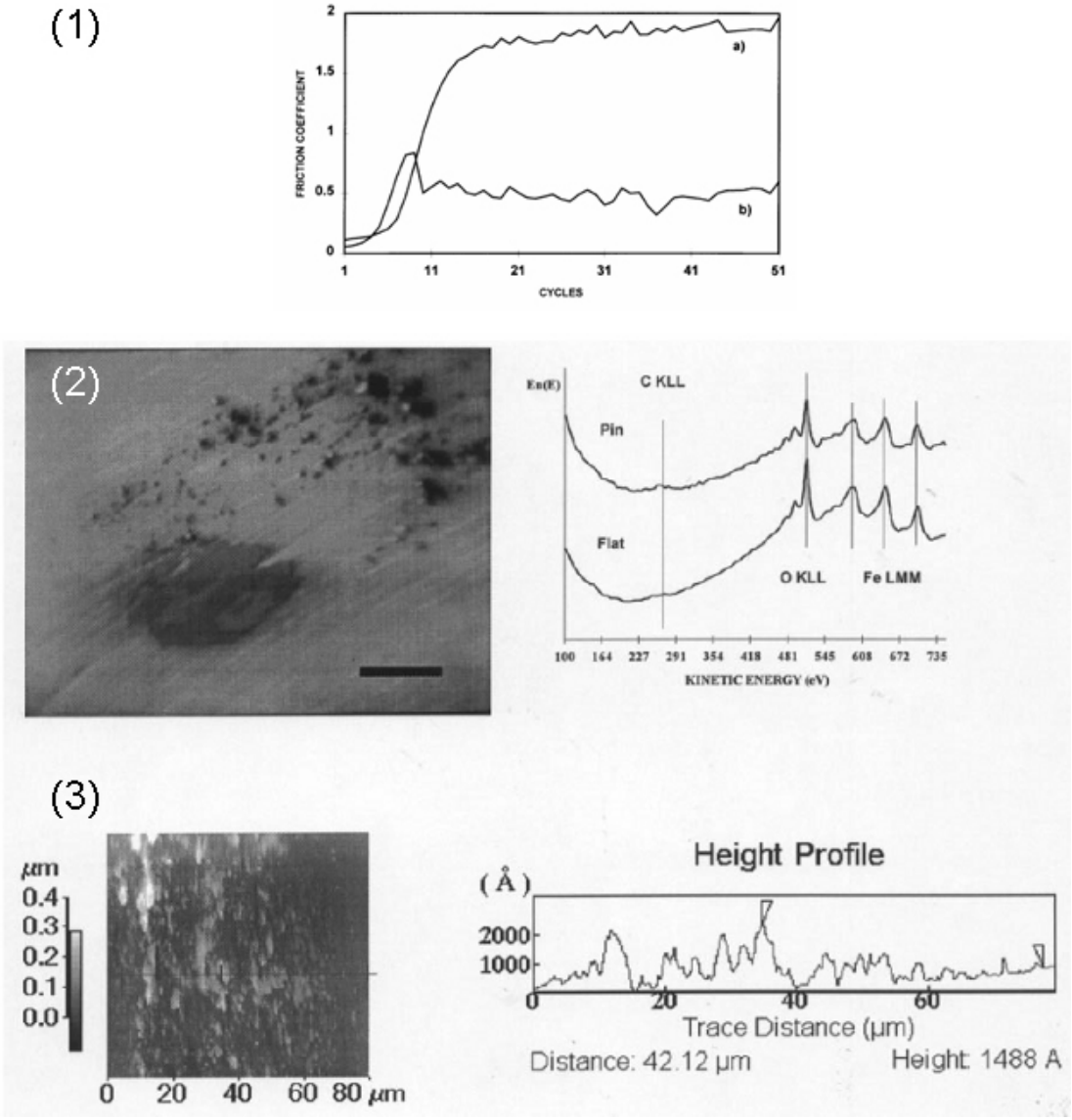


Figure III-9 : (1) Influence de la présence d'oxygène (1 Pa) sur le frottement (b) par rapport à un essai sous UHV (a). (2) Image SEM *in situ* de la trace sur le pion et (3) image AFM *ex situ* de la trace sur le plan après le test sous O_2 (b) [4].

4.3. Lubrification par les alcanes en phase gazeuse

Le frottement entre deux surfaces lubrifiées par du TMB gazeux simule l'action des additifs borates en régime limite. Dans la démarche expérimentale proposée, l'UHV sert de « vecteur » pour apporter les molécules de TMB vers les surfaces au même titre que l'huile de base sert de « vecteur » pour amener les additifs sur les surfaces en régime limite. Dans nos expériences, nous excluons l'huile de base du système. Cela se justifie par le fait, qu'en

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

régime limite, il n'y a plus de film lubrifiant au niveau du contact mais uniquement les additifs adsorbés sur les surfaces qui sous l'effet du frottement génèrent des tribofilms protecteurs. Cependant, il est possible qu'en régime de lubrification limite, des molécules d'huile de base soient adsorbées en surface, malgré l'absence de film d'huile. Il est donc intéressant de simuler aussi l'huile de base par la phase gazeuse et de quantifier ses effets sur le frottement et de comparer les résultats avec ceux obtenus dans le cas de la molécule borate.

La PAO est une huile de base neutre largement utilisée dans les lubrifiants de transmission. Il s'agit d'une chaîne carbonée comportant plusieurs ramifications elles-mêmes carbonées (Cf. chapitre II, Figure II.3). On peut donc simuler l'action de la PAO par des alcanes. On a utilisé l'éthane de formule C_2H_6 qui existe naturellement sous forme gazeuse ce qui simplifie son introduction dans le TEC. Des essais de frottement pour différentes pressions d'éthane sont réalisés dans le TEC. Comme dans le cas du TMB ou de l'oxygène, une augmentation de pression diminue le frottement. Cependant, à plus haute pression (5 hPa), l'effet lubrifiant de l'éthane est moindre que celui du TMB (Figure III-10).

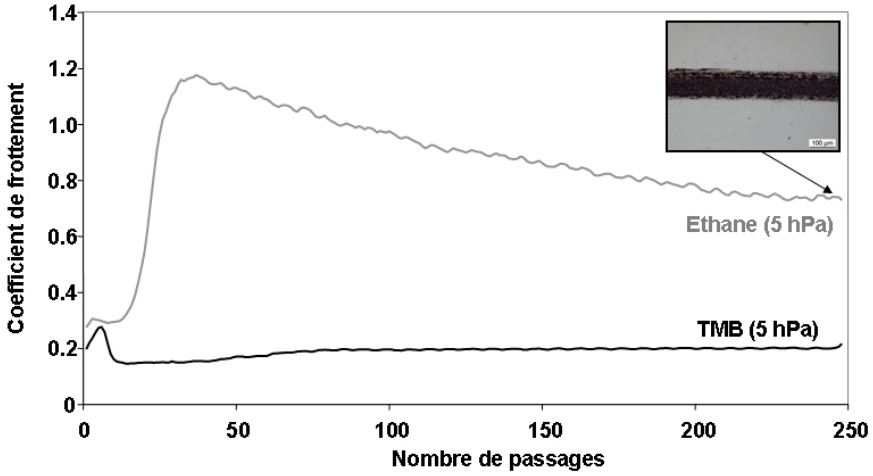


Figure III-10 : Frottement sous éthane à 5 hPa comparé avec le TMB à 30°C. Photo en microscopie optique de la trace sur le plan après frottement avec l'éthane.

La Figure III-10 compare le coefficient de frottement obtenu avec de l'éthane pur et avec du TMB pur pour des pressions de 5 hPa. Le coefficient de frottement minimal atteint avec l'éthane est de 0,8. Cette valeur est bien supérieure à celle obtenue avec le TMB (de l'ordre de 0,2) dans les mêmes conditions. La courbe de frottement de l'éthane ne montre pas une stabilisation nette du coefficient de frottement comme c'est le cas avec le TMB, celui-ci a plutôt tendance à décroître lentement avec le nombre de passages. Ce type de comportement indique qu'il n'y a pas formation de tribofilm et qu'il y a une forte usure comme l'indique la photo en microscopie optique (Figure III-10). Cet essai confirme l'hypothèse faite sur le rôle non actif, en terme de lubrification, de l'huile de base dans le régime limite. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus avec l'hexane [5] où quelle que soit la pression d'hexane introduite, le coefficient de frottement reste à une valeur autour de 0,7. Il existe donc peu de différences entre l'éthane et l'hexane, c'est-à-dire que la longueur de chaîne a peu d'impact. Pour vérifier cette affirmation, le coefficient de frottement est reporté en fonction de la longueur de chaîne sur la Figure III-11. Quatre alcanes de longueur de chaîne différente sont choisis : l'éthane (2 carbones), l'heptane (7 carbones) et le dodécane (12 carbones) ainsi que la PAO4 qui est ni plus ni moins un alcane ramifié. Les essais sont à la fois réalisés en phase liquide et en phase gazeuse. Dans le cas de la phase gazeuse, chaque produit est introduit à

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

une pression limitée par la pression de vapeur saturante, celle-ci étant d'autant plus faible que la chaîne carbonée est grande. Les résultats de la Figure III-11 montrent qu'il existe peu de différences au niveau du frottement quel que soit l'alcane utilisé, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. D'autre part le coefficient de frottement stabilisé obtenu avec l'éthane gazeux (forte pression de gaz) est proche des coefficients de frottement obtenus avec les autres alcanes en phase liquide.

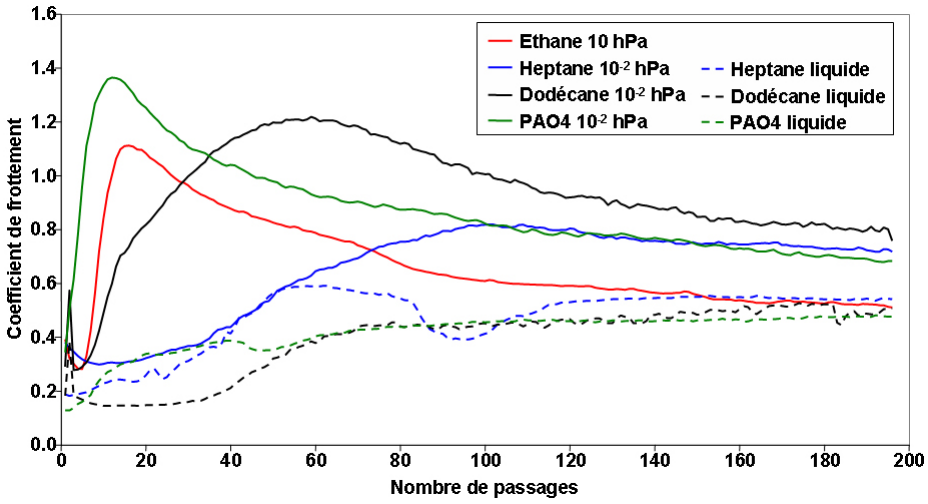


Figure III-11 : Frottement sous différents alcanes en phase gazeuse et en phase liquide à 30°C.

Dans notre modèle, la molécule d'éthane est donc bien adaptée comme molécule simulant l'huile de base. Les essais tribologiques en phase gazeuse avec les alcanes ont mis en évidence le rôle secondaire de l'huile de base en régime limite.

En résumé, dans le régime limite, les additifs s'adsorbent sur les surfaces pour former des tribofilms. L'huile de base n'a pas d'action directe sur le frottement, elle sert de support pour les additifs. Dans la simulation en phase gazeuse, l'ultravide n'a pas d'action sur le frottement, il sert de vecteur pour les gaz modèles. Néanmoins le modèle gazeux ne tient pas compte des interactions pouvant exister entre la base et les additifs.

4.4. Simulation par la phase gazeuse d'un additif dilué dans une base lubrifiante

Afin de prendre en compte l'interaction de l'huile de base avec les additifs, des essais simulant le mélange d'une base avec un additif sont réalisés en introduisant sous UHV à la fois de l'éthane et du TMB en phase gazeuse. Cinq mélanges sont étudiés avec des pourcentages en TMB croissants : 0%, 1%, 5%, 20% et 100%. Tous les essais sont réalisés avec le même plan et le même pion. Comme le TMB est la molécule la plus active du point de vue tribologique, les essais sont faits dans l'ordre des pourcentages croissants en TMB. Entre chaque essai, le mélange de gaz introduit lors de l'essai précédent est pompé et le nouveau mélange est introduit. La pression totale de gaz introduit est toujours égale à 5 hPa, le TMB est introduit en premier puis l'éthane ensuite jusqu'à l'obtention d'une pression de 5 hPa (Tableau III-1). Les différents tests tribologiques sont faits en régime stationnaire, c'est-à-dire que les gaz ne sont pas renouvelés (introduits en continu dans la chambre).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Numéro d'ordre de l'essai	Pression de TMB (1er gaz introduit)	Pression d'éthane (2nd gaz introduit)	Pression totale	% en TMB
1	0 hPa	5 hPa	5 hPa	0
2	0.05 hPa	4.95 hPa	5 hPa	1
3	0.25 hPa	4.75 hPa	5 hPa	5
4	1 hPa	4 hPa	5 hPa	20
5	5 hPa	0 hPa	5 hPa	100

Tableau III-1 : Composition des mélanges TMB/éthane introduits dans le TEC.

La Figure III-12 montre l'évolution des courbes de frottement en fonction du pourcentage en TMB mélangé avec l'éthane. Pour chaque essai il existe une première phase où le coefficient de frottement est faible. La durée (en nombre de passages) de cette phase est fonction du pourcentage de TMB ajouté à l'éthane. Elle est d'autant plus longue, que le pourcentage de TMB est important (Figure III-13). D'autre part, plus le pourcentage de TMB est grand, plus le coefficient de frottement de la période initiale est faible. Le pourcentage de TMB joue donc un double rôle à la fois sur la valeur du coefficient de frottement et sur la durée de la phase de faible frottement. La valeur du coefficient de frottement va dépendre du nombre de molécules de TMB adsorbées à la surface et la durée de vie du tribofilm va dépendre du nombre de molécules disponibles pour s'adsorber en surface. Ces paramètres dépendent donc de la quantité de TMB c'est à dire de la pression partielle de TMB (du pourcentage de TMB dans l'éthane). Les résultats indiquent que même pour les faibles pourcentages de TMB (faibles pressions partielles), les coefficients de frottement initiaux sont faibles. Le TMB est donc préférentiellement adsorbé sur les surfaces par rapport à l'éthane, cela est vrai même si nous avons introduit d'abord le TMB gazeux car lors de la réadsorption des molécules (régénération du tribofilm), il apparaît que le TMB est le plus actif. En résumé, l'éthane n'entre pas en compétition avec le TMB au niveau de l'adsorption sur les surfaces. Le mélange éthane/TMB a seulement un effet sur la durée de vie du tribofilm formé par le TMB. Plus la quantité de TMB disponible est importante, plus la durée de vie du tribofilm sera grande.

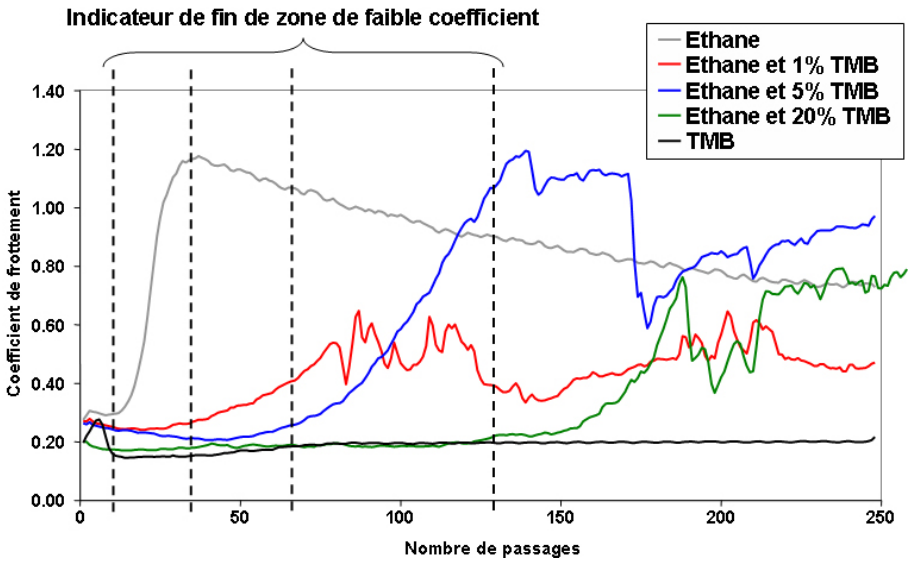


Figure III-12 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du pourcentage de TMB dans un mélange de TMB et d'éthane gazeux à 30°C (pression totale de 5 hPa).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

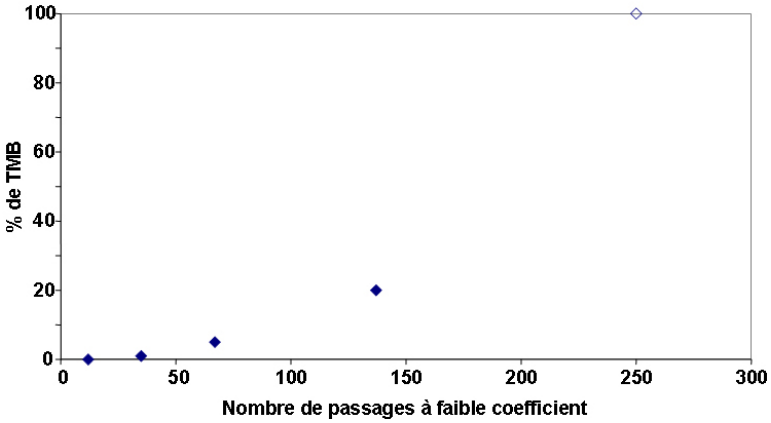


Figure III-13 : Evolution du nombre de passages à faible coefficient de frottement en fonction du pourcentage de TMB.

L'aspect des traces en fonction du pourcentage de TMB est mis en évidence par microscopie optique (Figure III-14). Les traces obtenues avec l'éthane pur et le mélange à 1% de TMB sont quasiment identiques. Elles présentent une usure très marquée avec un labourage important de la surface, il y a donc une lubrification inefficace. Les traces obtenues pour les mélanges à 5% et 20% ont une usure moins marquée mais il est difficile de mettre en évidence la formation d'un film. Lors de l'essai avec le TMB pur, on observe une trace avec très peu de rayures dans le sens du frottement et la présence d'un tribofilm au centre de la trace. Ce film semble avoir protégé efficacement le matériau contre l'usure.

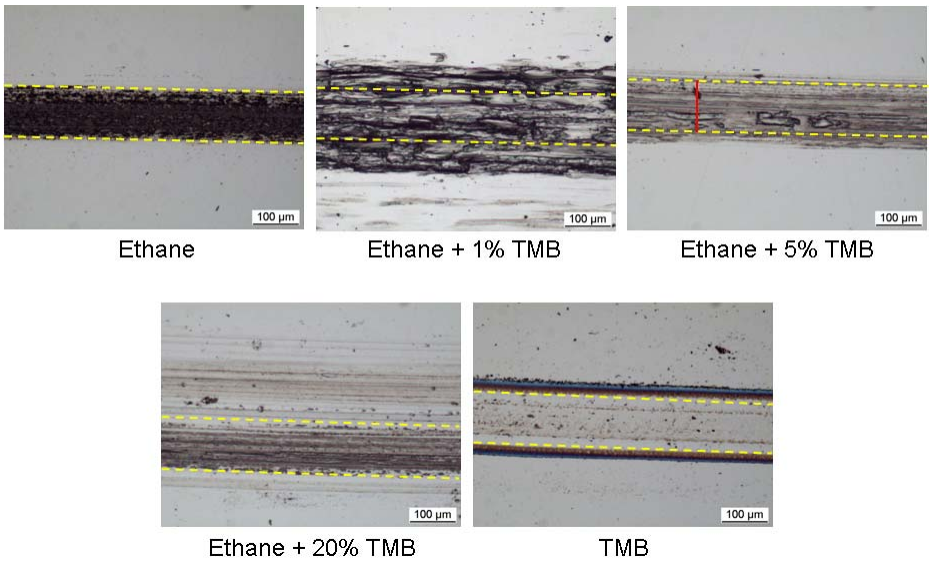


Figure III-14 : Aspect des traces de frottement sur le plan en fonction du pourcentage de TMB dans un mélange de TMB/éthane en phase gazeuse.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

5. Tribofilms obtenus sous triméthylborate gazeux

5.1. Formation du tribofilm : aspect cinétique

Les essais réalisés précédemment ont permis d'évaluer l'action lubrifiante du TMB par rapport à une molécule non active comme l'éthane. Les essais à forte pression (5 hPa) induisent la plus forte réduction de coefficient de frottement. Les observations en microscopie optique indiquent la présence d'un tribofilm au centre de la trace (Figure III-15, après 200 passages). Des analyses chimiques (AES/XPS) montrent qu'il existe en effet un tribofilm contenant du bore pour les essais de frottement reportés sur la Figure III-7 mais compte tenu de la faible quantité de tribofilm formé, il est difficile d'avoir un spectre bien résolu qui sort clairement du bruit de fond. Cela veut dire que la quantité de borate qui a réagi pour former le tribofilm est très faible.

Bien que la phase gazeuse simule la phase liquide au niveau de l'action de la molécule sur la surface, il existe cependant une différence importante au niveau de la cinétique de formation des tribofilms du fait de la différence de quantité de molécules disponibles dans la phase gazeuse par rapport à la phase liquide.

Dans le cas de la phase liquide (Chapitre III.3), le TBB a été dilué dans la PAO4 à 4,2% en masse de sorte d'obtenir un pourcentage massique en bore de 0,2%. Ce sont les pourcentages utilisés dans la littérature pour les essais avec des borates organiques en phase liquide [1, 2]. Nous allons comparer les concentrations massiques en bore pour la phase liquide et pour la phase gazeuse et en déduire les conséquences sur la cinétique de formation des tribofilms.

Pour la phase liquide, le mélange PAO4 et TBB est constitué de 4,2% en masse de TBB. Nous ferons l'approximation suivante : la densité du mélange est équivalente à la densité de la PAO4 utilisée dans les essais soit environ ρ_{PAO4} = 0,9 kg/L, on peut donc calculer la concentration massique en bore c_B à partir de la fraction massique en bore x_B = 0,002 (0,2%) :

$$c_B = \rho_{PAO4}.x_B = 1.8 g/L \qquad (1)$$

On calcule aussi cette concentration dans le cas de la lubrification en phase gazeuse lorsqu'on travaille à 5 hPa de TMB. Pour une telle pression, on assimile le TMB à un gaz parfait, on a ainsi $P.V = n_{TMB}.R.T$ avec :

P : pression de TMB (Pa)
V : volume de l'enceinte du tribomètre (m^3)
n_{TMB} : quantité de TMB introduite (mol)
R : constante des gaz parfait ($R = 8.314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$)
T : température (K)

La concentration massique en TMB c_{TMB} dans le tribomètre est :

$$c_{TMB} = \frac{m_{TMB}}{V} = \frac{n_{TMB}.M_{TMB}}{V} \qquad (2)$$

m_{TMB} : masse de TMB (kg)
M_{TMB} : masse molaire du TMB (0.104 kg/mol)

D'après l'équation des gaz parfait, la concentration c_{TMB} peut s'écrire :

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

$$c_{TMB} = \frac{n_{TMB}.M_{TMB}}{V} = \frac{P.M_{TMB}}{R.T} \quad (3)$$

T(K) = T (°C) + 273.15

La concentration massique en bore c_B s'exprime alors :

$$c_B = \frac{M_B}{M_{TMB}} c_{TMB} = \frac{P.M_B}{R.T} \quad (4)$$

Pour une pression de TMB P = 5 mbar (500 Pa), à 30°C, on a $c_B = 2.21.10^{-3}$ kg/m^3 soit $2.21.10^{-3}$ g/L.

Le rapport des concentrations en bore dans la phase liquide (1.8g/L) et dans la phase gazeuse ($2.21.10^{-3}$ g/L) est d'un facteur de 1000. Une telle différence de concentration peut expliquer la différence de cinétique de formation entre un tribofilm en phase liquide et un tribofilm en phase gazeuse. Une telle différence de concentration aura un effet sur la vitesse d'adsorption des molécules sur les surfaces en frottement et donc sur la quantité de molécules disponibles à la surface pour former le tribofilm.

Afin d'augmenter la « quantité de tribofilm », des essais de durée plus importante sont réalisés. Des essais de 800 passages permettent d'obtenir des films plus « visibles » que ceux des essais de 200 passages (Figure III-15). En effet, après 800 passages, un tribofilm d'aspect bleu/marron est bien visible en microscopie optique. La quantité de débris est devenue plus importante. Etant donnée que la largeur du tribofilm est quasiment identique à celle pour l'essai de 200 passages, la quantité de débris observée peut s'expliquer par l'usure du tribofilm et non par l'usure du matériau.

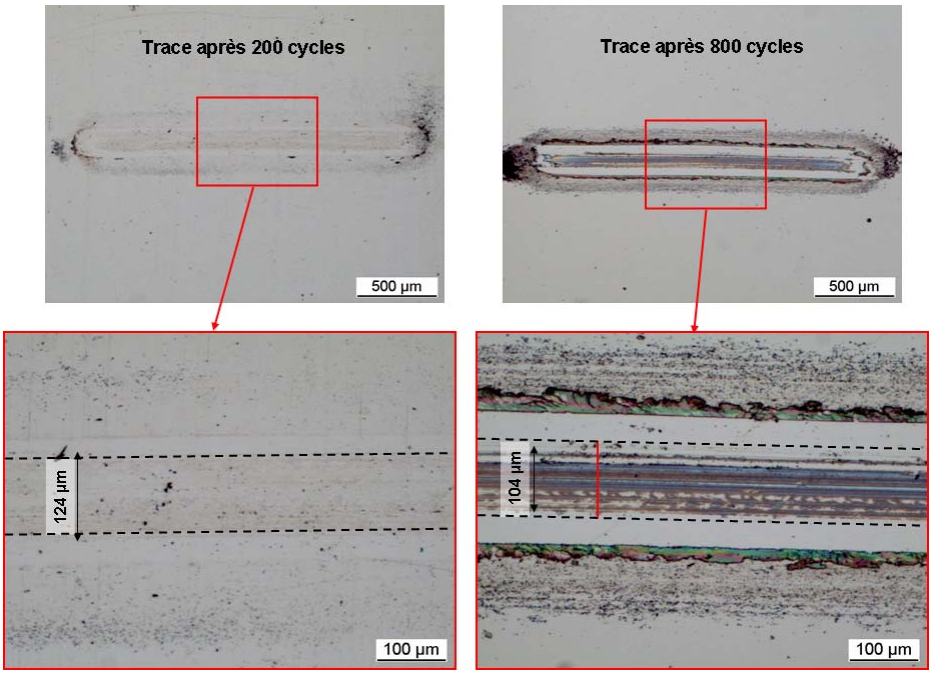


Figure III-15 : Observation en microscopie optique du tribofilm formé sous TMB après 200 passages et après 800 passages.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

5.2. Mise en évidence du tribofilm par microscopie optique

Une observation plus détaillée du tribofilm (Figure III-16) met en évidence l'hétérogénéité du film. En effet, la présence de trous indique que des zones ne contiennent pas de films. Les mêmes observations ont été faites dans la littérature [7]. La formation de ces trous est due soit à l'absence de la formation du film par endroit (absence de contact) soit à l'arrachement du film sous l'effet du frottement. Dans ce deuxième cas, cela voudrait dire que le film adhère peu à la surface. De chaque côté de la trace, avant la zone de débris, on observe la présence d'un liseré ayant un aspect assez semblable au tribofilm. La présence de ce liseré peut s'expliquer par un tassement des morceaux de film qui se sont arrachés lors du frottement. Les mêmes plaques sont observées à chaque bout de la trace sur le plan. Il existe aussi une certaine hétérogénéité au niveau des couleurs. La différence de couleur bleue/marron traduit généralement une différence d'épaisseur ou une différence de composition du film. Cela a été observé sur des tribofilms obtenus à partir d'additifs phosphatés [8]. Des analyses chimiques montrent que les zones marron correspondent à des mélanges de phosphates et d'oxyde de fer alors que les zones bleues correspondent à des polyphosphates organiques sans présence de fer.

La présence d'une rayure de polissage visible par transparence sous le tribofilm montre que le tribofilm s'est formé sur la surface et que celle-ci n'a pas été déformée mécaniquement. Si la surface initiale avait été modifiée, la rayure de polissage ne pourrait plus être visible à travers le tribofilm. Le contraste de la rayure entre le film bleu et le film marron peut traduire une différence d'épaisseur. La zone intermédiaire entre le tribofilm et la zone de débris correspond à la zone d'éjection des débris. De toute évidence cette zone n'a pas frotté car d'une part, il n'y a pas d'usure ou de rayure dans le sens du glissement et d'autre part la rayure de polissage est restée intacte dans cette zone.

La quantité abondante de débris peut expliquer la présence de nombreuses rayures dans le tribofilm. Les débris en roulant dans le contact ont pu laisser de telles marques avant d'être éjectés en grande majorité à chaque bout de la trace.

Les observations en microscopie optique donnent déjà quelques informations sur la formation du tribofilm en présence de TMB. Ce tribofilm s'est formé sous l'effet du cisaillement uniquement dans la zone de contact (dans une zone correspondant au diamètre de Hertz). Le TMB s'est déposé sur les surfaces car celles-ci ne semblent avoir subi que très peu de dégradations. Ce phénomène est en accord avec la théorie de l'électrodéposition des borates [9]. Les analyses chimiques, et plus particulièrement des profils d'analyse en profondeur permettront de confirmer cette hypothèse. On a pu mettre en évidence que le tribofilm était peu adhérent sur la surface car des plaques de tribofilm se sont détachées lors du frottement.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

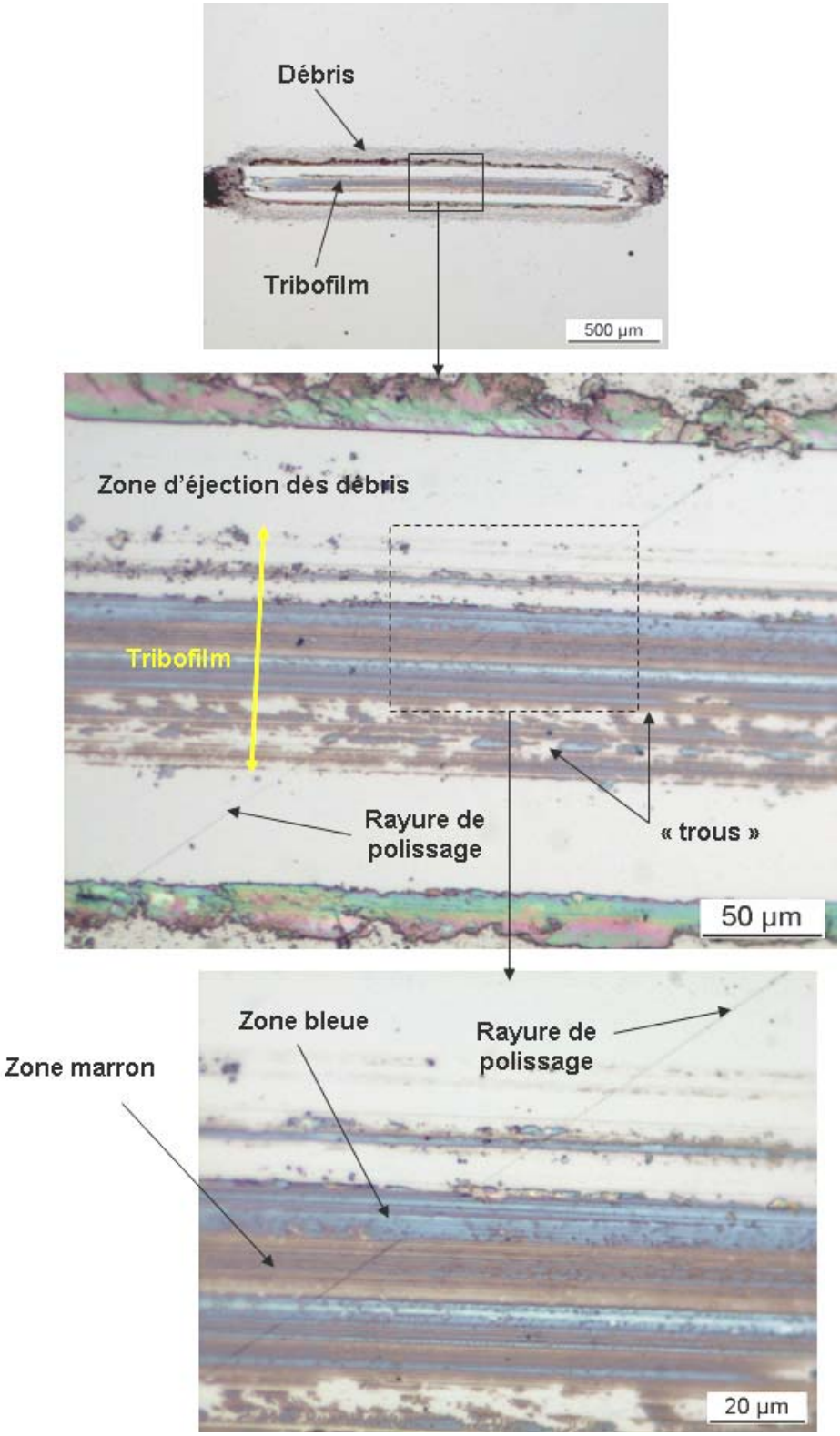


Figure III-16 : Aspect du tribofilm obtenu avec le TMB à 30°C observé par microscopie optique.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

5.3. Analyses chimiques du tribofilm

5.3.1 Analyses chimiques de la couche d'oxyde de l'acier 100C6

Avant de montrer les résultats des analyses chimiques sur le tribofilm obtenu, il est important de connaître la nature chimique de la couche d'oxyde native avant frottement. La nature chimique de cette couche d'oxyde a déjà été reportée dans la littérature [3, 4, 6]. L'acier 100C6 est essentiellement composé de fer, chrome et carbone. A l'extrême surface, il y a une couche d'oxyde de fer. En réalité, comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre III.4, il y a trois couches différentes pour un acier 100C6 passé à l'air : il y a le substrat d'acier (fer, chrome et carbone), la couche d'oxyde au dessus (fer, oxygène et chrome) et une couche de contamination (carbone). Il est assez aisé de mettre en évidence ces différents niveaux en réalisant des profils chimiques par abrasion ionique, c'est à dire qu'en combinant analyses et abrasion ionique. La Figure III-17 montre 3 spectres obtenus à différentes étapes de l'abrasion. Sans abrasion, on observe une forte contribution en oxygène et en carbone, on est en présence de la couche de contamination. Après quelques minutes d'abrasion, la contribution de carbone disparaît totalement, la couche de contamination a été enlevée. On observe alors une contribution d'oxygène et de fer correspondant à la couche d'oxydes de fer. Si on continue l'abrasion, la contribution d'oxygène disparaît petit à petit, il ne subsiste alors plus que la contribution du fer du substrat d'acier et celle du carbone très faible et légèrement décalée vers les plus grandes énergies, sans doute due au carbone sous forme de carbure dans l'acier.

La couche d'oxyde de fer présente à la surface de l'acier 100C6 a été caractérisée en XPS (Figure III-18). Les spectres correspondent à l'analyse après avoir enlevé la couche de carbone de contamination. On a déjà vu que cette couche de contamination était éliminée dès les premiers cycles de frottement et n'intervient pas dans les réactions tribochimiques. La déconvolution du pic O1s de l'oxygène met en évidence une forte contribution de l'oxyde à 530,3 eV ainsi qu'une faible contribution de Fe-OH à 531,8 eV. La déconvolution du pic $Fe2p_{3/2}$ met en évidence une contribution pour le fer métallique (706.9 eV), pour les oxydes de fer (II) à 709,0 eV et fer(III) à 710,2 eV, pour les FeOOH (712 eV) en très faible quantité. Toutes les valeurs obtenues sont en accord avec celles de la littérature [3, 10]. Au vue des analyses XPS, la couche d'oxyde de l'acier 100C6 est constituée d'oxydes de fer II et III (Fe_2O_3 et Fe_3O_4). La profondeur d'analyse de l'XPS est d'environ 10 nm, ce qui est supérieur à l'épaisseur estimée de la couche d'oxyde soit 4 nm [6], c'est pour cette raison que l'on détecte aussi la composante de fer métallique.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

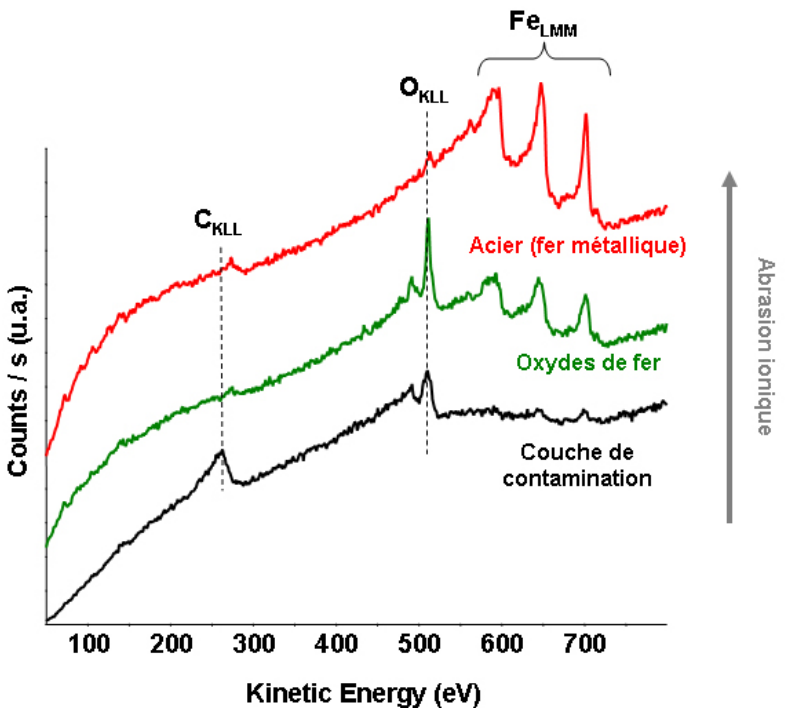
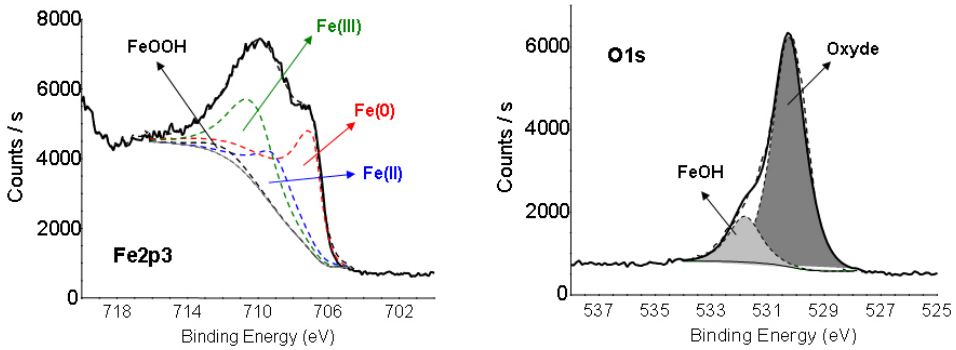


Figure III-17 : Spectres Auger obtenus à différents temps d'abrasion sur de l'acier 100C6.



Pic	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% atomique	Liaisons
O1s	530.3	1.4	49	Fe-O
01s	531.8	1.4	10	Fe-OH
$Fe2p_{3/2}$	706.9	1.2	18	Fe(0)
$Fe2p_{3/2}$	709.0	2.7	8	Fe(II)
$Fe2p_{3/2}$	710.2	2.7	14	Fe(III)
$Fe2p_{3/2}$	711.9	2.7	1	FeOOH

Figure III-18 : Spectres XPS de l'oxygène et du fer obtenus sur de l'acier 100C6 (couche d'oxydes).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

5.3.2 Analyses chimiques des tribofilms en Auger

La totalité des analyses chimiques réalisées sur les tribofilms obtenus à partir du TMB sont faites avec le TEC dans la configuration ne permettant pas de faire de l'analyse *in situ*. Cependant, la formation des tribofilms ayant eu lieu en phase gazeuse, aucun nettoyage de la trace n'est intervenu avant les analyses.

La Figure III-19 présente les spectres Auger obtenus lors du profil AES réalisé sur le tribofilm obtenu à 30°C. On observe une couche très riche en carbone à l'extrême surface qui correspond au carbone de contamination. Après quelques minutes d'abrasion ionique, cette couche disparaît au profit du tribofilm. Celui-ci est essentiellement composé d'oxygène, fer, bore et d'un peu de carbone. Au fur et à mesure de l'abrasion, c'est-à-dire que l'on se rapproche du substrat, la contribution du fer augmente et celles des autres éléments diminuent.

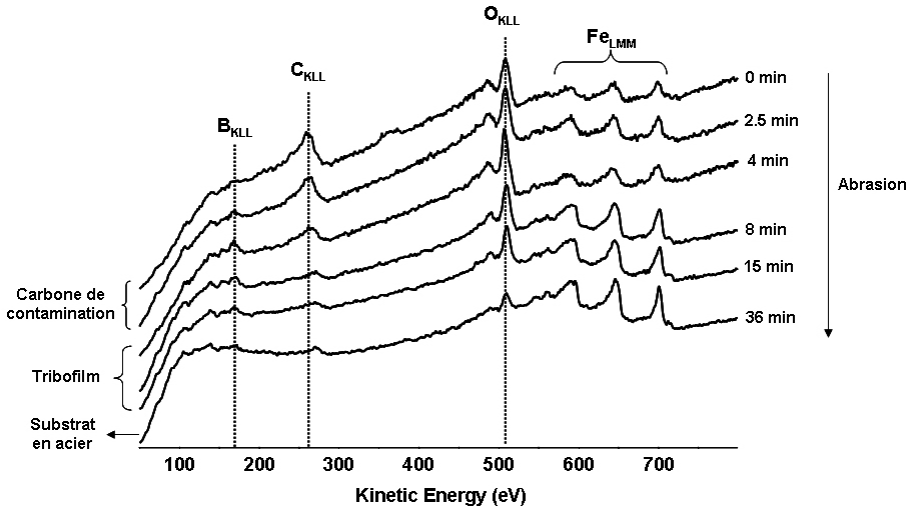


Figure III-19 : Spectres AES extraits du profil Auger réalisé dans le tribofilm de TMB à 30°C.

Pour mettre en évidence la formation du tribofilm, il est intéressant de comparer les spectres hors trace et dans la trace (Figure III-20). Dans la trace, on détecte du bore et de l'oxygène alors que les pics caractéristiques du fer sont masqués (par le tribofilm). Hors trace, on détecte toujours de l'oxygène et plus de fer mais pas de bore, il n'y a que la couche d'oxyde. Pour bien mettre en évidence la formation de ce tribofilm et les différences chimiques entre le tribofilm et la zone hors trace, un linescan Auger est réalisé transversalement à la trace obtenue (Figure III-20). Il s'agit de faire une série de spectres Auger à différents points d'une ligne traversant le tribofilm. Le tribofilm (d'aspect bleu) est plus riche en bore, oxygène et carbone que la zone hors trace. La contribution du bore plus importante dans le tribofilm montre bien l'action de la molécule sous l'effet du frottement. La contribution du fer moins importante dans le tribofilm peut s'expliquer soit par l'effet masquant du tribofilm soit par la présence de fer dans le tribofilm (sous forme métallique ou oxydée). Les composantes du carbone et de l'oxygène sont plus difficiles à interpréter car ces deux éléments peuvent à la fois provenir de l'acier et du TMB. Comme l'acier est très peu riche en carbone (1%), la contribution du carbone est apportée par la molécule de TMB dans le tribofilm. Par contre la composante oxygène peut être, quant à elle, soit sous forme d'oxydes soit sous forme de borates.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

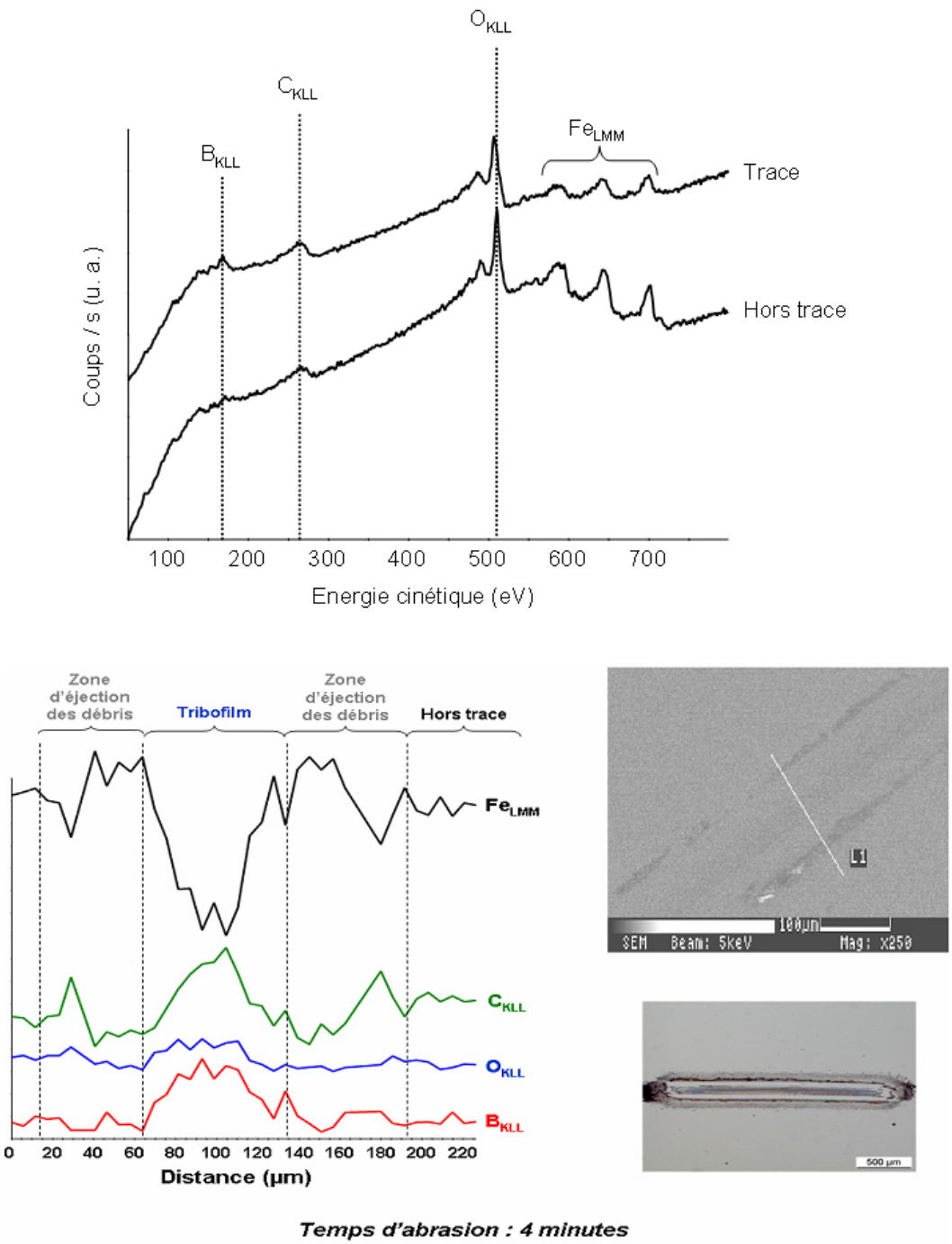


Figure III-20 : Linescan Auger de la trace de frottement obtenue avec le TMB à 30°C.

En général, l'analyse Auger ne permet pas de déterminer l'environnement chimique d'un atome. Cependant dans quelques cas particuliers, il existe des différences d'énergies cinétiques entre deux mêmes atomes ayant des voisins différents. C'est ce qui a été mis en évidence dans le cas des tribofilms de Zndtp qui contiennent des phosphates. Il a été montré qu'en spectroscopie Auger, le pic O_{KLL} avait une énergie différente suivant si il résulte d'un phosphate ou d'un oxyde [11]. Si l'oxygène se trouve sous forme oxyde, le pic O_{KLL} se trouve vers 512 eV, s'il est sous forme phosphate, le pic O_{KLL} se trouve vers 508 eV. Nous avons examiné plus précisément la position du pic de l'oxygène hors de la trace (oxydes) et dans le tribofilm (Figure III-21). On note qu'il existe également un décalage important du pic d'oxygène dans le tribofilm vers 508 eV par rapport à 512 eV pour les autres positions hors

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

du tribofilm. L'oxygène dans le tribofilm, à priori sous forme de borate, donne lieu en AES à un pic d'énergie cinétique inférieure (508 eV) à celle de l'oxygène dans la couche d'oxyde (512 eV). Du TMB étant probablement adsorbé en surface, on observe donc un faible pic à 508 eV hors trace. De même, à l'intérieur du tribofilm, il reste des oxydes d'où le faible pic à 512 eV.

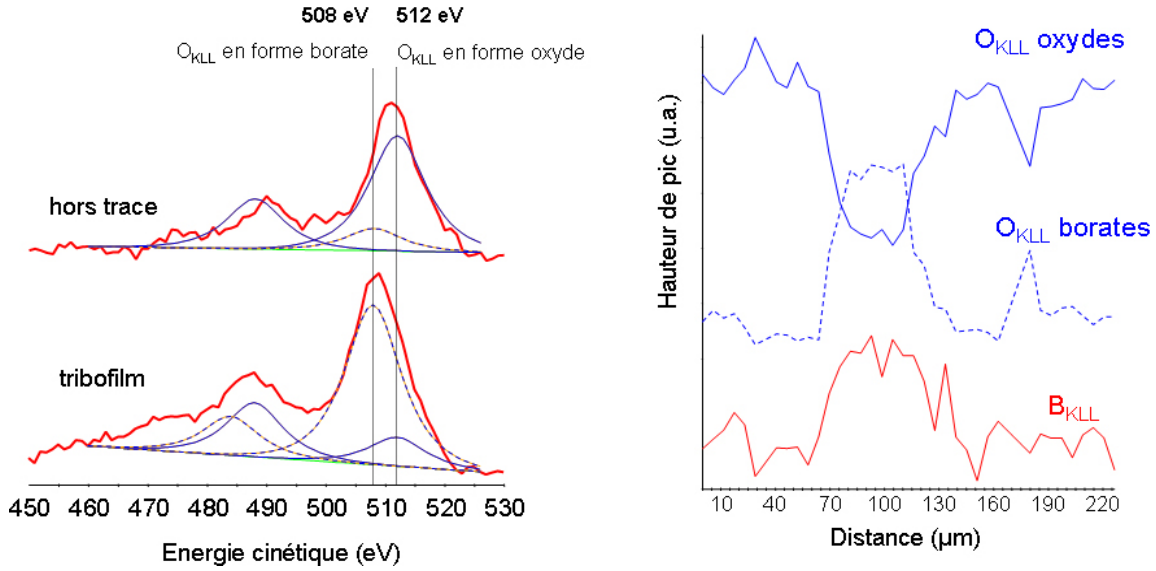


Figure III-21 : Energie du pic Auger O_{KLL} dans le tribofilm et hors trace. Linescan Auger de la trace de frottement tenant compte des deux composantes oxygène.

A partir de ces résultats, nous sommes en mesure, en analyse Auger, de déterminer les contributions des oxydes et des borates dans le tribofilm. Il est alors intéressant de suivre l'évolution de la position en énergie de ce pic en fonction de la profondeur dans le tribofilm pour avoir une information sur l'interface film/substrat. Les Figure III-22 et Figure III-23 montrent l'évolution des spectres Auger en fonction du temps d'abrasion. Sur la Figure III-23, le décalage du pic O_{KLL} vers des plus faibles énergies est bien mis en évidence jusqu'à 8 minutes d'abrasion. Au-delà de 8 minutes, le pic O_{KLL} a une énergie plus proche de 512 eV caractéristique de l'oxyde. Cela montre que le tribofilm de borate s'est formé sur la couche d'oxyde et non sur le fer métallique. La Figure III-22 montre qu'au-delà de 24 minutes d'abrasion, la quantité d'oxygène est relativement faible, le substrat d'acier a été atteint. Les premiers spectres (pour des temps d'abrasion courts) montrent des quantités relatives en carbone importantes, ce carbone est le carbone de contamination car il s'agit ici d'une analyse *ex situ*. On remarque que l'oxygène dans cette couche de contamination est plutôt sous forme d'oxyde ce qui veut dire que le passage à l'air à tendance à oxyder le film et donc modifier la nature chimique en extrême surface.

Si on fait l'hypothèse que les vitesses d'abrasion de l'oxyde de fer et du tribofilm sont proches, il est possible d'estimer l'épaisseur du tribofilm en comparant le temps nécessaire pour éliminer, par abrasion ionique, la couche d'oxyde de fer native hors trace et le temps nécessaire pour éliminer le tribofilm. L'épaisseur du tribofilm peut alors être estimée entre 10 et 20 nm.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

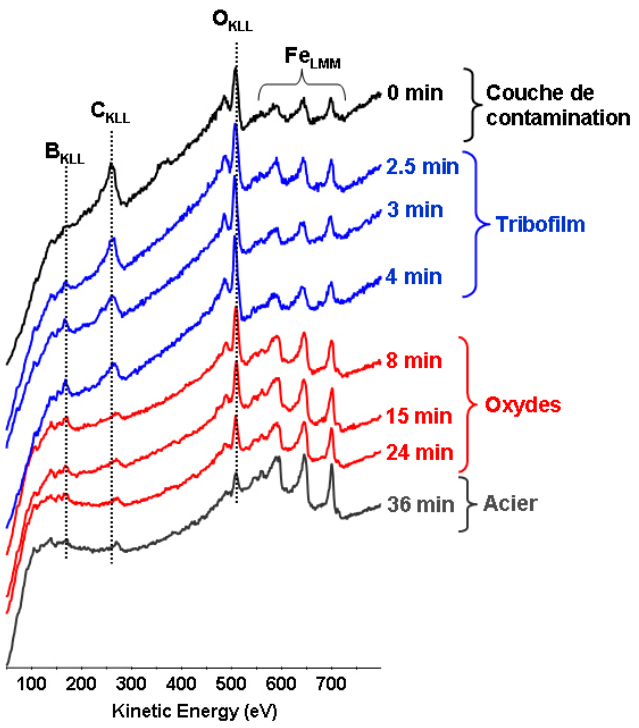


Figure III-22 : Profil Auger sur le tribofilm obtenu avec le TMB.

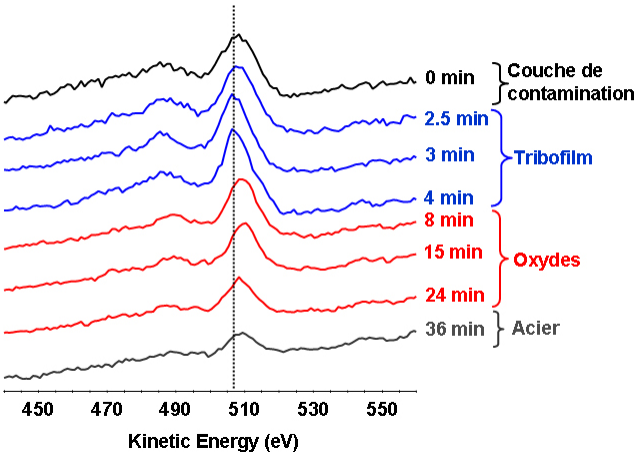


Figure III-23 : Détail du pic O_{KLL} sur le profil Auger réalisé sur le tribofilm obtenu avec le TMB.

En résumé, outre la couche de contamination en extrême surface, le tribofilm est composé de borates qui se sont formés sur la couche d'oxyde de fer. Les analyses Auger, qui sont peu sensibles à l'environnement chimique, permettent tout de même de faire la différence entre les oxydes et les borates. Par contre, les analyses Auger ne permettent pas de déterminer quels types de borates se sont formés dans le tribofilm, si ils sont restés sous la forme de TMB ou si la molécule s'est décomposée pour former des borates inorganiques. Les analyses XPS, plus sensibles à l'environnement chimique, vont permettre de répondre à cette question.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

5.3.3. Analyses chimiques des tribofilms en XPS

a) Energie de liaison du bore

La littérature révèle différentes combinaisons du bore dans les traces de frottement. Celui-ci peut exister sous différentes formes : acide borique $B(OH)_3$, oxyde de bore B_2O_3, nitrure de bore BN, borure de fer Fe_xB (x = 1~3), carbure de bore B_4C [2, 12-14]. La nature du composé obtenu est essentiellement conditionnée par la nature même de l'additif utilisé et des conditions de contact. Des analyses XPS sur les tribofilms obtenus ainsi que sur les composés purs permettent d'avoir des références pour le pic du bore B1s (Tableau III-2). Comme le montre le tableau, tous les auteurs ne s'accordent pas sur les niveaux d'énergie du B1s dans le B_2O_3 et HBO_3. Pour les composés borates du type $B(OR)_3$, les auteurs s'accordent à dire que l'énergie de liaison de l'atome bore ne va pas être affectée par la nature et la longueur des chaînes R. Il existe une contradiction cependant entre les valeurs données par Baldwin et par Liu pour ce type de composé [2, 12]. Baldwin trouve une énergie de 192.4 eV alors que Liu trouve une énergie de 191.2 eV. Les résultats obtenus par Baldwin correspondent à l'analyse des composés purs alors que Liu a fourni cette valeur à partir d'analyses après des tests d'immersion dans l'huile à 180°C.

Compound	Binding Energy (eV)
B_2O_3	193.1 [2]
$B(OH)_3$	193.0 [12]
$B(OH)_3$	192.7 [2]
$B(OCH_2CH_2SH)_3$	192.4 [12]
$B(OCH2CH2SC_6H_{13})_3$	191.2 [12]
$(C_{12}H_{25}O)_3B$	191.2 [2]
BN	189.7 [2]
Fe_2B	188.4 [2]
FeB	187.9 [2]
$B_{10}H_{14}$	187.6 [2]
B (poudre)	186.7 [12]

Tableau III-2 : Energies de liaison du niveau de coeur B1s pour quelques composés de bore [2, 12].

b) Analyses du tribofilm

Les Figure III-24 et Figure III-25 montrent les spectres haute résolution obtenus pour le carbone C1s, l'oxygène O1s, le fer $Fe2p_{3/2}$ et le bore B1s dans le tribofilm et hors trace après 4 minutes d'abrasion ionique. Chaque pic est déconvolué en contributions correspondant à un environnement spécifique de l'atome. Le Tableau III-3 résume les différents pics déterminés et le Tableau III-4 les quantifications relatives de chaque contribution.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

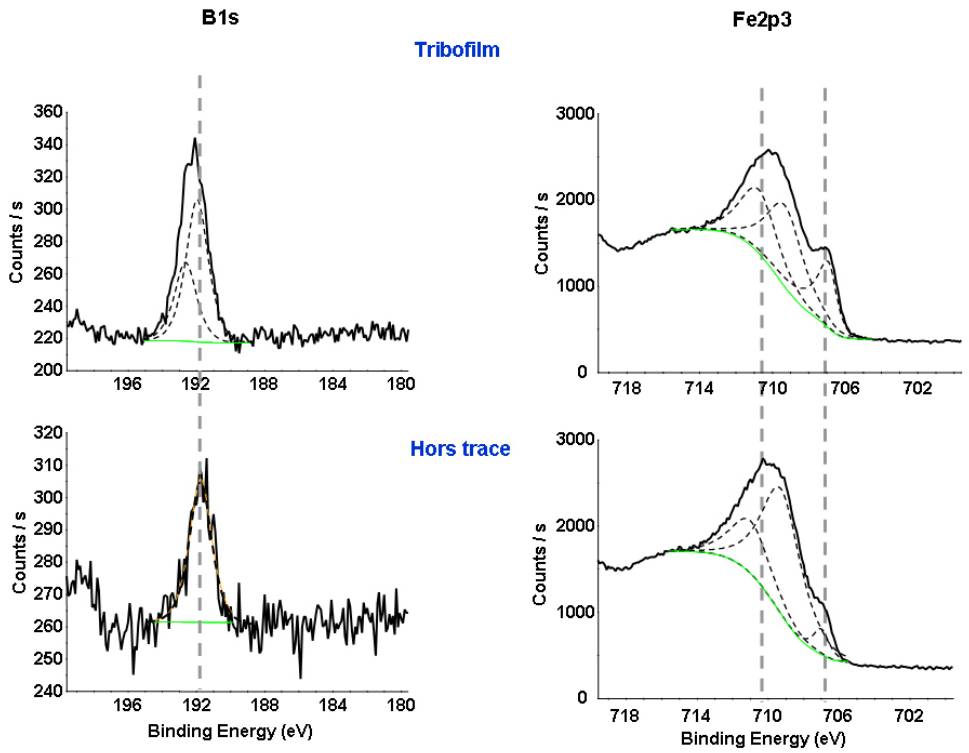


Figure III-24 : Comparaison des spectres B1s et $Fe2p_{3/2}$ dans le tribofilm et hors de la trace après 4 minutes d'abrasion pour un test avec le TMB en phase gaz à 30°C.

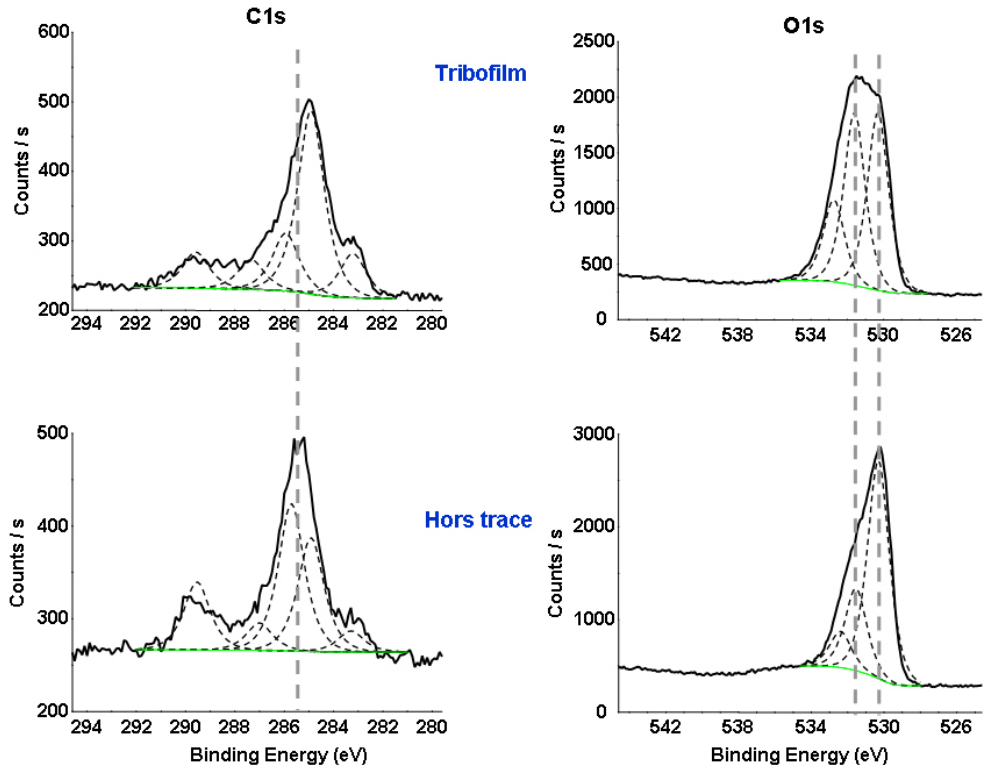


Figure III-25 : Comparaison des spectres C1s et O1s dans le tribofilm et hors de la trace après 4 minutes d'abrasion pour un test avec le TMB en phase gaz à 30°C.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Pic	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Liaison
C1s	284.8	1.3	C-C, C-H
	283.3	1.3	C-Fe (carbure de fer dans l'acier)
	286.0	1.3	C-O (dans le TMB)
	287.2	1.3	C=O (contamination)
	289.5	1.3	carbonate (de sodium)
O1s	530.3	1.5	Oxyde de fer
	531.6	1.5	C-O-B (dans le TMB)
	532.6	1.5	B-0 (oxyde de bore)
Fe2p	706.9	1.2	Fer métallique
	709.1	2.7	Oxyde de fer (II)
	710.7	2.7	Oxyde de fer (III)
B1s	192.0	1.6	B-O dans le TMB
	192.6	1.6	B-O dans l'oxyde de bore, acide borique

Tableau III-3 : Valeurs expérimentales des énergies de liaison déterminées à partir de l'analyse du tirbofilm de TMB.

Nom	Energie de liaison	Largeur à mi-hauteur (eV)	Hors trace (%at.)	Tribofilm (%at.)
carbure	283.3	1.3	1	2
C-C, C-H	284.8	1.3	5	11
C-O	285.9	1.3	6	3
TMB adsorbé	287.2	1.3	1	1
carbonate	289.5	1.3	3	2
oxyde	530.0	1.5	38	22
C-O, Fe-O-B	531.6	1.5	15	22
B-O	532.6	1.5	6	10
Fe(0)/carbure	706.9	1.2	1	4
Fe oxydes	709.1 et 710.7	2.7	20	12
B-O (TMB)	192.0	1.6	4	7
B-O (oxyde)	192.6	1.6	0	4

Tableau III-4 : Quantification XPS.

Les analyses XPS présentent deux avantages par rapport aux analyses Auger : une meilleure sensibilité à l'environnement chimique et une précision des quantifications bien meilleure (5% d'erreur). Par contre, afin d'obtenir des intensités de pics conséquentes, la taille de la zone d'analyse est bien plus grande qu'en AES soit environ 200 µm de diamètre, c'est-à-dire que dans le cas du tribofilm de TMB qui a une faible largeur, la zone analysée « déborde » en dehors du tribofilm.

Les analyses Auger ont montré que le tribofilm était recouvert d'une couche de contamination. La présence de cette couche de contamination est confirmée par les analyses XPS. En effet, les spectres obtenus sans abrasion dans le tribofilm et hors trace ne présentent pas de différences majeures. Après abrasion, on observe une évolution différente entre les spectres dans le tribofilm et hors trace. La couche de contamination analysée par XPS est essentiellement composé de bore, carbone et oxygène. On détecte aussi du fer mais en très faible quantité. Cette couche de contamination est à la fois due à la contamination par l'air (analyse *ex situ*) mais aussi due au TMB qui s'est adsorbée à la fin de l'essai. On rappelle

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

qu'à la fin de l'essai, on a enlevé le contact entre le pion et le plan puis on a pompé le TMB introduit dans le TEC. Cela veut dire que du TMB a pu s'adsorber sur les surfaces (tribofilm et hors trace). Afin d'étudier la nature du tribofilm, nous avons enlevé cette couche de contamination en abrasant l'échantillon pendant 4 minutes avant d'acquérir les spectres des Figure III-24 et Figure III-25.

En général, dans la littérature, seul le spectre du bore est utilisé pour interpréter la nature chimique du tribofilm. En effet, les spectres du carbone et de l'oxygène sont beaucoup plus difficiles à déconvoluer et apportent peu d'informations sur la nature du borate obtenu. Il est cependant très important de regarder l'évolution de ces deux pics dans l'objectif de comprendre les mécanismes de formation du tribofilm. Les Figure III-24 et Figure III-25 montrent que la déconvolution des pics O1s et C1s peut rapidement conduire à une interprétation erronée. C'est pour cela que dans un premier temps, nous allons essayer d'interpréter de manière très qualitative les différences entre les spectres réalisés dans le tribofilm et ceux hors trace. Ensuite nous essayerons, à l'aide des quantifications d'aborder la comparaison de manière plus précise.

Sans entrer dans le détail des différentes contributions, on remarque que le pic du bore B1s (Figure III-24) a une intensité plus importante dans le tribofilm et qu'il est décalé vers les plus hautes énergies. Cela signifie d'une part qu'il y a plus de bore dans le tribofilm et qu'il est sous une forme chimique différente. Comme le montre le Tableau III-2, pour les borates, plus l'énergie du pic B1s augmente, plus le borate sera de type « minéral ». On peut mettre cette observation en parallèle avec le décalage du pic C1s vers les faibles énergies dans le tribofilm (Figure III-25). Ce décalage montre que le tribofilm est plus riche en C-H qu'en C-O contrairement à ce qu'on observe hors trace. Les observations faites sur le pic B1s et C1s montrent que le TMB, sous l'effet du frottement à tendance à perdre ses groupes méthyles pour former des composés de type B_xO_y. Liu et al. ont montré en effet que la décomposition thermique et mécanique (sous frottement) des borates génère des gaz de type C_xH_{2x+2} et C_xH_{2x} [1]. Le pic d'oxygène O1s montre, pour l'analyse hors trace, un fort épaulement vers les faibles énergies (oxydes) alors que dans le tribofilm, il y a un décalage vers les plus hautes énergies (C-O ou B-O). Si on regarde le pic du fer $Fe2p_{3/2}$, il y a peu de différences entre le tribofilm et hors trace, cela veut dire qu'il y a toujours des oxydes dans le tribofilm. La composante du fer métallique est cependant plus marquée dans le tribofilm.

L'énergie du pic B1s mesurée hors trace est d'environ 192.0 eV. Vu leTableau III-3, cette valeur est proche de 192.4 eV (ester de borate). La molécule de TMB s'est donc adsorbée sur les surfaces mais n'a pas réagi avec l'oxyde de fer. Il est intéressant de comparer le spectre B1s hors trace avant et après abrasion (Figure III-26). Le pic B1s a une énergie de liaison plus grande avant abrasion qu'après. Il peut y avoir deux explications : soit l'abrasion modifie l'état chimique du bore dans le TMB adsorbé, soit le TMB adsorbé est dans un état chimique différent à l'extrême surface de la couche adsorbée. La seconde hypothèse semble la plus vraisemblable car l'échantillon est passé par l'air avant les analyses, or le TMB est extrêmement sensible à l'humidité, ce qui provoque la formation d'acide borique qui a une énergie de liaison plus grande que le TMB (192.7 eV théorique, 192.5 eV expérimentalement). Cependant l'hypothèse de la modification de l'environnement du TMB sous l'effet de l'abrasion ionique reste possible. Pour voir les effets de l'abrasion, la même expérience a été faite sur le tribofilm (Figure III-26). On compare le pic B1s du bore dans le tribofilm avant et après abrasion. Contrairement à ce qui a été observé hors trace, l'énergie de liaison du bore B1s a tendance à augmenter même si ce n'est pas très significatif.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

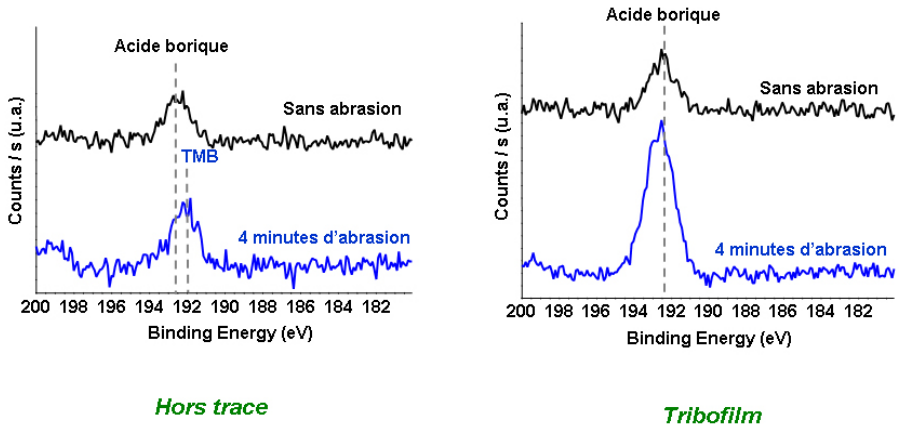


Figure III-26 : Comparaison des spectres B1s hors trace et dans le tribofilm avant et après abrasion.

Pour résumer, après l'essai de frottement, la couche de TMB qui s'est adsorbée en extrême surface forme de l'acide borique au contact de l'air. Après abrasion de cette couche d'acide borique, on trouve hors trace du TMB alors que dans le tribofilm on a un composé de type B_xO_y (borate minéral, énergie plus élevée : 192.6 eV). Lors du frottement, le TMB peut former partiellement un oxyde de bore après rupture des liaisons C-O dans la molécule de TMB et donc la libération de groupes méthyles ($-CH_3$) qui vont pouvoir s'adsorber en surface (Figure III-27). La déconvolution du pic C1s du carbone montre que dans le tribofilm, la contribution à 284.8 eV est plus importante qu'à l'extérieur au profit de la contribution à 286 eV (C-O). Aux vues des quantifications, la variation de 4% de la contribution B-O (192.6 eV) dans le tribofilm correspond à celle de 6% de la contribution C-H (284.8 eV). Cette variation correspond également à la variation de la contribution de l'oxygène à 532.6 eV (B-O). Il est également possible d'estimer à partir de la quantification quelle est la stoechiométrie probable de l'oxyde de bore détecté. Avec 4% de bore et 10% d'oxygène, le composé peut-être un diborate pentoxyde B_2O_5. Dans ce type de composé, le bore reste trigonal comme dans la molécule de TMB.

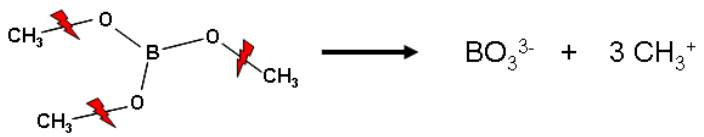


Figure III-27 : Mécanisme de décomposition de la molécule TMB sous frottement.

L'étude des quantifications des différentes contributions sur le spectre de fer Fe2p indique que le tribofilm est moins riche en oxyde que hors trace. Pour expliquer cela, on peut faire l'hypothèse de la digestion de l'oxyde de fer par les borates ou simplement considéré que le signal provenant de la couche d'oxyde est masqué par le tribofilm. La contribution du fer dans l'oxyde est d'environ 12% et celle de l'oxygène (530.3 eV) de 22% ce qui correspond à la composition de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4. La position des pics Fe2p dans le tribofilm et hors trace est identique, cela signifie qu'il n'y a pas de liaison de type Fe-B-O et qu'en conséquence, le bore n'est lié qu'à de l'oxygène.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

6. Effet de la température

6.1. Effet de la température sur le frottement

L'expérience de frottement précédente sous TMB (5 hPa) est réalisée en chauffant le plan à 100°C. Le plan et le pion sont chauffés sous UVH jusqu'à stabilisation de la température à 100°C, puis le TMB est introduit à une pression de 5 hPa avant que l'essai de frottement ne commence. L'évolution du coefficient de frottement obtenu est comparée avec l'évolution obtenue à 30°C sur la Figure III-28. Les deux essais ont été faits dans les mêmes conditions d'étalonnage du tribomètre. Les phases de frottement initiales sont identiques puis la valeur du frottement se stabilise à 0.15 pour la température de 100°C et à 0.3 pour la température de 30°C. La stabilisation à 100°C intervient 100 passages avant celle à 30°C. Il y a donc un effet de la température sur la cinétique de formation du film.

La Figure III-29 montre des images en microscopie optique du tribofilm obtenu à 100°C. L'aspect général est très différent de celui observé à 30°C (Figure III-16). Il a une couleur plus foncée qu'à 30°C, il présente moins de trous ou de rayures et surtout on note très peu de débris. La formation rapide du tribofilm (stabilisation du coefficient de frottement rapide) à 100°C évite l'usure du pion et du plan ce qui génère moins de débris. Le tribofilm obtenu à 100°C ne présente pas de « trous » comme à 30°C. Il y aurait donc une meilleure adhésion du film au substrat. L'absence de trous limite le nombre de zones avec des contacts oxydes/oxydes sévères ce qui induit une diminution du coefficient de frottement global. La diminution du coefficient de frottement peut aussi être le résultat des propriétés rhéologiques du film à cette température ou peut être due simplement à des propriétés chimiques différentes.

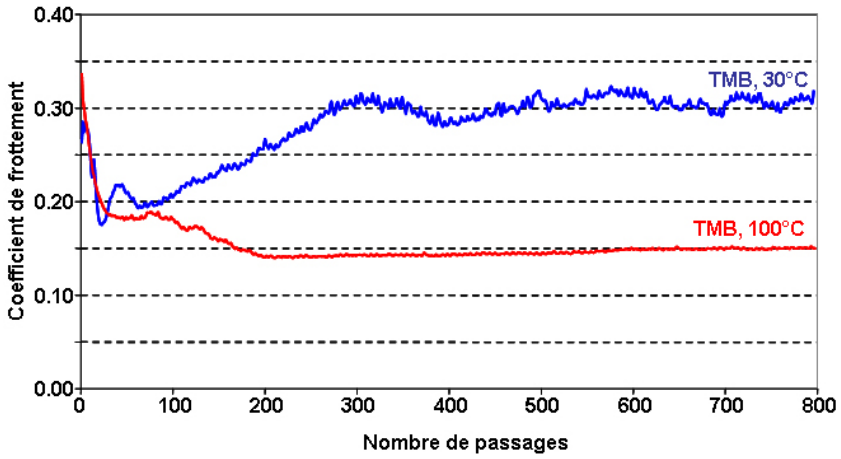


Figure III-28 : Evolution du coefficient de frottement en fonction la température pour des essais en phase gaz de TMB (P = 5 hPa).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

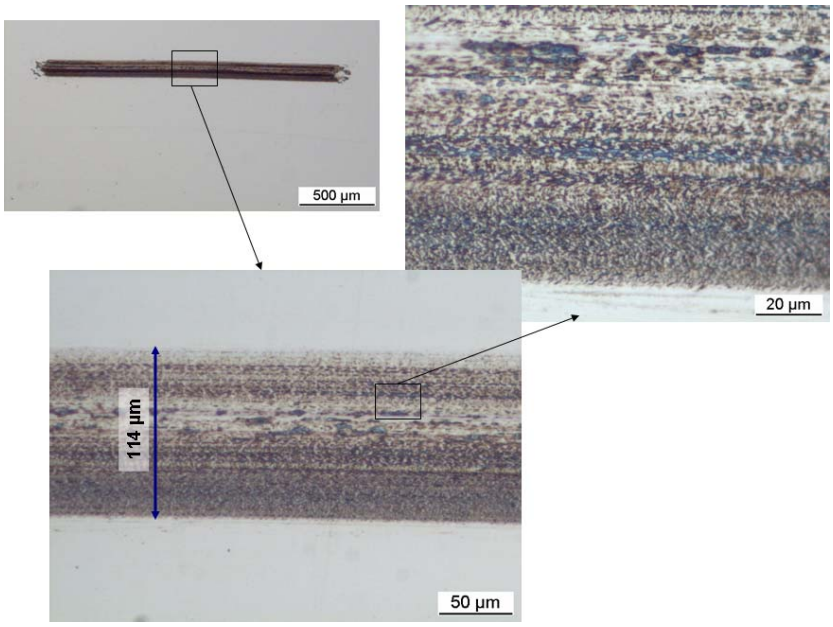


Figure III-29 : Aspect du tribofilm obtenu avec le TMB à 100°C observé par microscopie optique.

6.2. Analyse chimique du tribofilm

Le tribofilm visualisé en microscopie est mis en évidence par le linescan Auger de la Figure III-30. Le tribofilm est plus riche en bore et en carbone que la zone hors trace. L'évolution de chaque élément entre le tribofilm et la zone hors trace est proche de celle observée à 30°C (Figure III-20). La déconvolution du pic O_{KLL} de l'oxygène sous forme oxyde et sous forme borate indique que le tribofilm est plus riche en borate et plus pauvre en oxydes que hors trace. Le tribofilm contient donc de l'oxygène sous forme de borate en grande partie.

Les spectres XPS C1s, O1s, $Fe2p_{3/2}$ et B1s obtenus dans le tribofilm sont tracés sur la Figure III-31. La quantification correspondant à chaque contribution est détaillée dans le Tableau III-5.

Par comparaison avec les résultats obtenus à 30°C, on s'aperçoit que les quantités relatives de chaque élément restent les mêmes : 19% de carbone, 54% d'oxygène, 16% de fer et 11% de bore. En revanche pour un même élément, l'intensité relative des différentes contributions varie. En effet, sur le pic C1s, la composante à 284.8 eV augmente (de 10% à 14%) aux dépends des autres contributions de carbone. Parallèlement, la composante du bore B1s à 192.0 eV diminue (de 7% à 4%) alors que la composante à 192.6 eV augmente (de 4% à 7%). Ces trois variations indiquent que la molécule de TMB s'est plus décomposée qu'à 30°C mais les différences de pourcentages (4% au maximum) restent insignifiantes. Toutes les autres contributions restent sensiblement les mêmes. On peut aussi déterminer la stoechiométrie de l'oxyde de bore à cette température à partir des quantifications : avec 7% de bore et 9% d'oxygène, on est proche du composé B_2O_3. Dans ce composé, le bore est aussi trigonal.

En résumé, une augmentation de température favorise la décomposition de la molécule et augmente la cinétique de formation du tribofilm ce qui limite l'usure du matériau. Ce dernier apparaît également plus homogène et moins fragile lorsqu'il est formé à 100°C.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

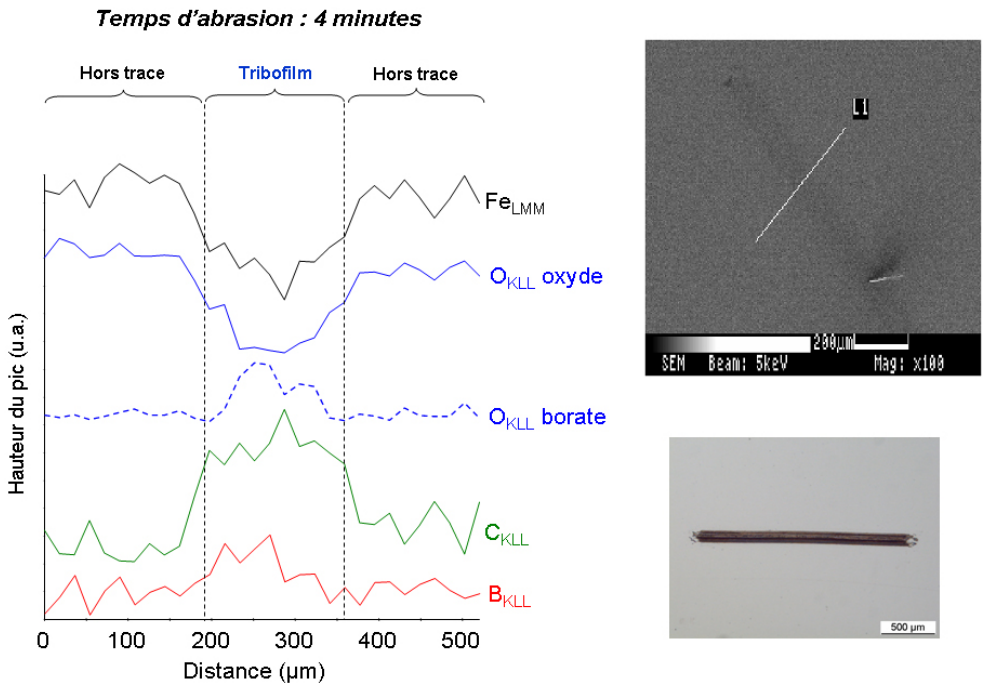


Figure III-30 : Linescan Auger sur la trace de frottement obtenue avec le TMB à 100°C.

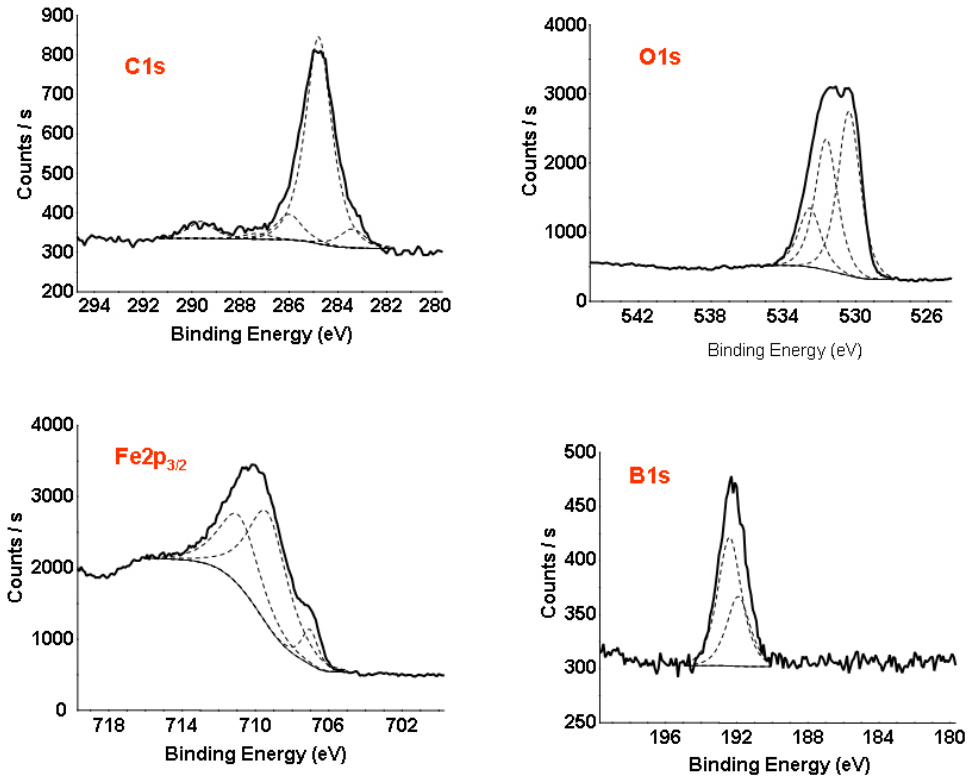


Figure III-31 : Spectres XPS B1s, O1s, C1s et $Fe2p_{3/2}$ dans le tribofilm obtenu à 100°C avec le TMB en phase gaz.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Nom	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Tribofilm (%at.)
carbure	283.3	1.3	1
C-C, C-H	284.8	1.3	14
C-O	286.0	1.3	2
TMB adsorbé	287.2	1.3	1
carbonate	289.5	1.3	1
oxyde	530.3	1.5	25
C-O, Fe-O-B	531.6	1.5	20
B-O	532.6	1.5	9
Fe(0)/carbure	706.9	1.2	1
Fe oxydes	709.1 et 710.7	2.7	15
B-O (TMB)	192.0	1.6	4
B-O (oxyde)	192.6	1.6	7

Tableau III-5 : Quantification XPS.

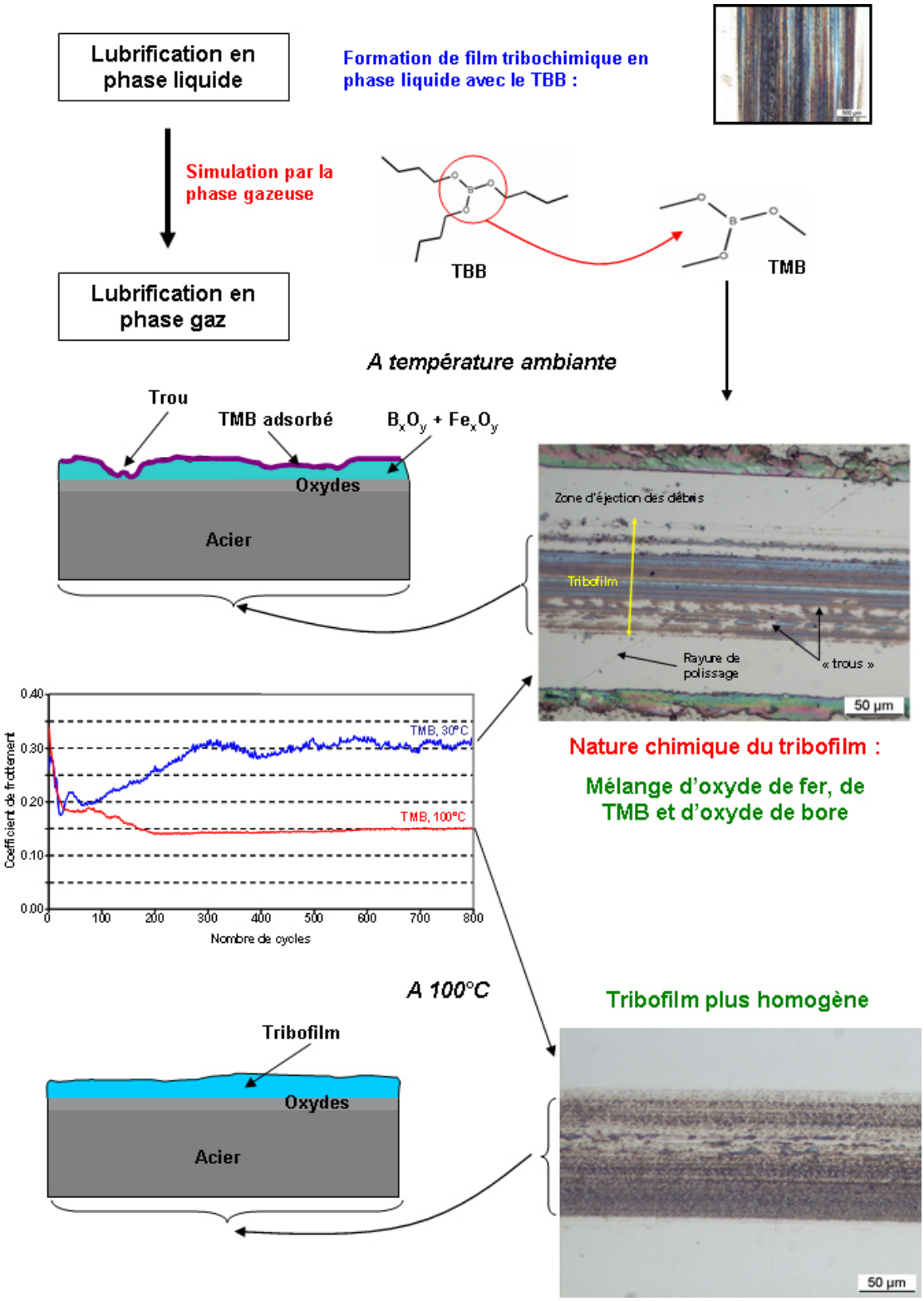
7. Conclusion

La démarche expérimentale mise en place pour simuler l'action des additifs en phase gazeuse a été validée en comparant des essais en phase liquide et en phase gazeuse. Pour valider cette méthode, les additifs borates organiques ont été simulés par la molécule de TMB, qui est une molécule facilement vaporisable, avec des chaînes carbonées courtes (méthyles) et qui simule la fonction borate que l'on retrouve pour tous les additifs borates étudiés dans la littérature. L'effet lubrifiant du TMB en phase gazeuse a été validé en comparant les coefficients de frottement obtenus avec ceux obtenus sous UHV et ceux obtenus avec d'autres molécules comme l'oxygène ou des alcanes. Les alcanes (comme l'éthane) sont des molécules qui simulent les molécules de l'huile de base, elles n'ont pas d'effets significatifs en lubrification en phase gazeuse. Les cinétiques de formation du tribofilm en phase gazeuse sont bien plus lentes que celles en phase liquide du fait de la quantité de molécules disponibles plus faible pour s'adsorber sur les surfaces. Des essais plus longs ont permis de mettre en évidence la formation d'un tribofilm visible en microscopie optique. L'aspect général du film révèle la présence de trous formés par arrachement de matière lors du frottement. Le film formé semble adhérer peu avec la surface. Les analyses chimiques ont montré que le tribofilm est composé d'un mélange d'oxyde de fer et de borates. Les borates se trouvent eux-mêmes sous deux formes : le TMB qui s'est adsorbé après frottement et des oxydes de bore (B_xO_y) issus de la décomposition de la molécule de TMB sous l'effet du frottement. La détection d'une forte proportion de carbone sous forme méthyles même après abrasion confirme la décomposition de la molécule de TMB par rupture de la liaison C-O. Un profil Auger montre que le tribofilm s'est formé directement sur la couche d'oxyde avec une digestion progressive des oxydes par les borates. Les observations en microscopie optique confirment que la couche d'oxyde est peu attaquée car, après l'essai de frottement, il est possible d'observer par transparence, une rayure de polissage à travers le tribofilm. Les essais de lubrification en phase gazeuse avec le TMB ont été reproduits à une température de 100°C (température du plan et du pion). Au niveau chimique, on observe peu de différence, la température a tendance à accélérer la décomposition de la molécule de TMB (rupture de la liaison C-O). Cela a pour conséquence la génération d'un tribofilm plus homogène (pas de

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

trous) et l'absence de débris autour de la trace. Le mécanisme mis en évidence dans cette partie se rapproche de celui de Shirahama [15] déterminé pour des mélanges de succinimides avec des borates.

Synthèse



tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Références bibliographiques du chapitre III

[1] W. Liu, Q. Xue, X. Zhang, C. Huang, *The performance and antiwear mechanim of tridodecyl borate as an oil additve,* Journal of the STLE,1991, 48(6), 475-479.

[2] W. Liu, Q. Xue, X. Zhang, H. Wang, *Effect of molecular structure of organic borates on their friction and wear properties,* Lubrication Science,1993, 6(1), 41-49.

[3] C. Minfray, *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*. 2004, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[4] J.M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, Th. Palermo, *Adsorption and friction in the UHV tribometer,* Tribology Letters,1997, 3, 87-94.

[5] M. Boehm, C. Grossiord, Th. Le Mogne and J.M. Martin, *Un tribomètre analytique sous ultra-vide et son application à la tribochimie du laminage,* La Revue de la Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux,Février 2001.

[6] M. Boehm, *Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrification lors du laminage à froid*. 1998, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[7] K. L. Kreuz, R. S. Fein, M. Dundy, *EP films from borate lubricants,* ASLE Transactions,1967, 10, 67-76.

[8] A. Gauthier, H. Montes, J.M. Georges, *Boundary lubrication with tricresylphosphate (TCP). Importance of corrosive wear,* ASLE Transactions,1981, 25(4), 445-455.

[9] J. H. Adams, and D. Godfrey, *Borate gear lubricant - EP film analysis and performance,* Lubrication Engineering,1981, 37(1), 16-21.

[10] F.M. Piras, A. Rossi, N.D. Spencer, *Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction,* Tribology Letters,2003, 15(3), 181-191.

[11] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, Th. Palermo, *UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates,* Tribology Letters,1999, 6, 171-179.

[12] Baldwin, B.A., *Relative antiwear efficiency of boron and sulfur surface species,* Wear,1977, 45, 345-353.

[13] J. Dong, and L. Chen. *Study on performance and action mechanism of B-N antiwear additive*. in *International Symposium of Tribochemistry*. 1989. Lanzhou, China.

[14] Z.S. Hu, Y. Yie, L.G. Wang, G. X. Chen and J.X. Dong, *Synthesis and tribological properties of ferrous octoxyborate as antiwear and friction-reducing additive of lubricating oil,* Tribology Letters,2000, 8, 45-50.

[15] S. Shirahima, M. Hirata, *The effects of engine oil additives on valve train wear,* Lubrication Science,1989, 1(4), 365-384.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CHAPITRE IV - TRIBOCHIMIE DES PHOSPHORES : MISE EN EVIDENCE DU PHOSPHURE DE FER

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

1. INTRODUCTION 97
2. COMPARAISON ENTRE LES PHOSPHATES ET LES PHOSPHITES 97
2.1. Analyse tribologique *97*
2.2. Interprétation à partir de l'adsorption *98*
2.3. Comparaison des caractéristiques chimiques des tribofilms phosphorés *102*
2.4. Cas du tribofilm formé en phase liquide *105*
3. ETUDE DU PHOSPHURE DE FER FORME DANS LE TRIBOFILM A PARTIR DU PHOSPHITE 107
3.1. Morphologie du tribofilm *107*
3.2. Analyses EDX du tribofilm *111*
3.3. Analyses XPS in situ du tribofilm *113*
4. INTERPRETATION DES RESULTATS A PARTIR DE LA THEORIE DE LA DURETE CHIMIQUE 114
4.1. Principe HSAB *115*
4.2. Application à la tribochimie *118*
4.3. Application à la tribochimie des phosphores en phase gazeuse *119*
5. CONCLUSION 122

1. Introduction

Le chapitre précédent a validé la démarche expérimentale mise en place pour étudier les mécanismes d'action des additifs boratés. Dans cette partie, la lubrification en phase gazeuse va être utilisée pour étudier les additifs phosphorés. Nous allons plus précisément mettre en évidence la différence de comportement entre deux types d'additifs phosphorés : les phosphates et les phosphites. Dans la synthèse bibliographique, nous avons vu qu'une grande importance est accordée aux mécanismes réactionnels des molécules de type « phosphates » comme le TCP (Tricrésylphosphate). La plupart des auteurs s'accordent à dire que les propriétés des phosphates et des phosphites sont proches et qu'en conséquence les tribofilms formés sont de nature chimique très proche. Cependant quelques auteurs ont mis en évidence des différences en particulier du point de vue de la nature chimique des tribofilms obtenus [1]. Nous allons donc, dans un premier temps, caractériser le comportement tribologique des deux molécules phosphorées en phase gazeuse, puis déterminer la nature chimique des tribofilms formés et nous tenterons d'interpréter les résultats obtenus avec la théorie de la dureté chimique.

2. Comparaison entre les phosphates et les phosphites

2.1. Analyse tribologique

Deux types de molécules phosphorées ont été étudiés par la simulation en phase gazeuse. Ces deux molécules sont le triméthylphosphate (TMPa) et le triméthylphosphite (TMPi) (Figure IV-1). Ces deux molécules sont caractéristiques de la fonction chimique des phosphates (PO_4) et des phosphites (PO_3) respectivement.

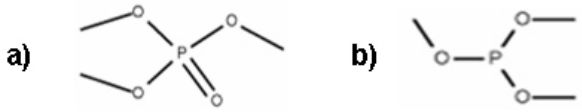


Figure IV-1 : Molécule de : a) triméthylphosphate (TMPa) et b) triméthylphosphite (TMPi).

Comme pour le TMB, la pression gazeuse de TMPi et TMPa dans le TEC a un effet sur le coefficient de frottement. Cet effet reste le même c'est-à-dire lorsque la pression de gaz augmente, le coefficient de frottement diminue (Figure IV-2). La comparaison de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la pression de gaz pour les trois molécules étudiées (TMB, TMPa et TMPi) montre que la pression de transition diffère suivant la nature chimique de la molécule. Pour une pression de gaz inférieure ou égale à 10^{-5} hPa, les trois molécules se comportent de la même façon, elles n'ont pas d'effet sur la valeur du coefficient de frottement qui reste élevée et proche de la valeur obtenue sous UHV. La pression de gaz n'est pas suffisante pour permettre l'adsorption d'un nombre suffisant de molécules sur la surface entre deux passages du pion. Lorsque la pression de gaz augmente, le coefficient de frottement décroît de manière significative. En présence de TMB et TMPa, pour des pressions de gaz supérieures à 0,1 hPa, la valeur de coefficient de frottement diminue vers une valeur de 0,2 - 0,3 qui sont des valeurs proches de celles obtenues avec les mêmes produits en phase liquide. En présence de TMPi, la chute du coefficient de frottement intervient dès que la pression est supérieure à 10^{-4} hPa. Cela peut s'interpréter de deux façons, soit le nombre de molécules de TMPi adsorbée à faible pression est plus important qu'en présence de TMB ou de TMPa, soit la molécule de TMPi est plus efficace pour réduire le frottement.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

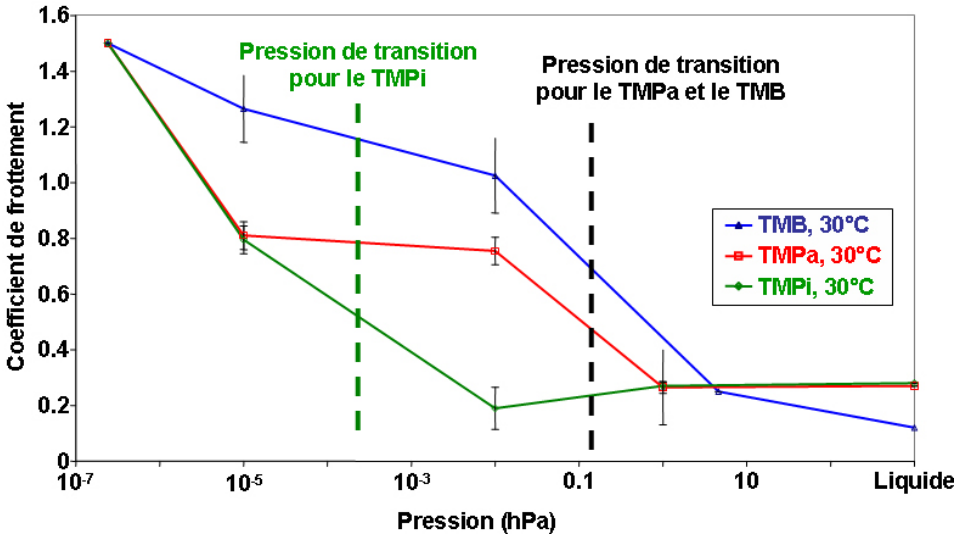


Figure IV-2 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la pression de gaz introduit pour le TMPi, TMPa et le TMB, au bout de 200 passages.

En conclusion le TMPi doit avoir une vitesse d'adsorption plus grande que celle du TMPa et du TMB. D'après la Figure IV-2, la vitesse d'adsorption des molécules sur les surfaces apparaît donc comme une étape essentielle pour la lubrification.

2.2. Interprétation à partir de l'adsorption

L'adsorption concerne la fixation d'entités chimiques, initialement libres, sur une surface. A l'opposé, l'absorption concerne la pénétration d'entités chimiques à l'intérieur d'une surface. L'absorption est un processus endothermique alors que l'adsorption est un processus exothermique. Dans notre cas, nous nous intéresserons à l'adsorption des molécules provenant des gaz introduits, sachant qu'en phase liquide le processus est le même, il y a adsorption des molécules provenant du lubrifiant. L'adsorption des molécules sur les surfaces joue un rôle sur l'établissement du tribofilm. Il s'agit ici de donner quelques éléments de réflexion sur l'adsorption pour interpréter les résultats tribologiques.

Il existe deux types d'adsorption suivant les liaisons mises en jeu entre les molécules adsorbées et la surface :

- la physisorption est caractérisée par le potentiel de Lennard-Jones :

$$U(r) = \frac{-a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \text{ m=6 et n=12} \qquad (1)$$

  Elle concerne l'adsorption de molécules faiblement liées à la surface par des forces de type Van der Waals ou par des liaisons hydrogène. Elle se produit sans modification de structure et est réversible, c'est-à-dire que les molécules peuvent être désorbées en augmentant la température ou en abaissant la pression. L'enthalpie d'adsorption physique est négative (exothermique) et $|\Delta H_{phy}| < 20$ kJ/mole.

- la chimisorption concerne l'adsorption de molécules fortement liées à la surface par des liaisons covalentes ou ioniques. Elle est moins réversible voire parfois irréversible. L'enthalpie d'adsorption chimique est négative et $|\Delta H_{phy}| > 100$ kJ/mole.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

La physisorption se produit généralement avant la chimisorption. Ces deux types d'adsorption dépendent fortement de la température. A très faible température tout est condensé. Ensuite à faible température on a principalement de la physisorption (nombre de couches > 1). Si la température augmente vers le point d'ébullition des molécules adsorbées, les molécules physisorbées peuvent partir (faibles liaisons) ou se chimisorber (monocouche). A des températures extrêmement élevées, les molécules sont décomposées, il n'y a plus de chimisorption.

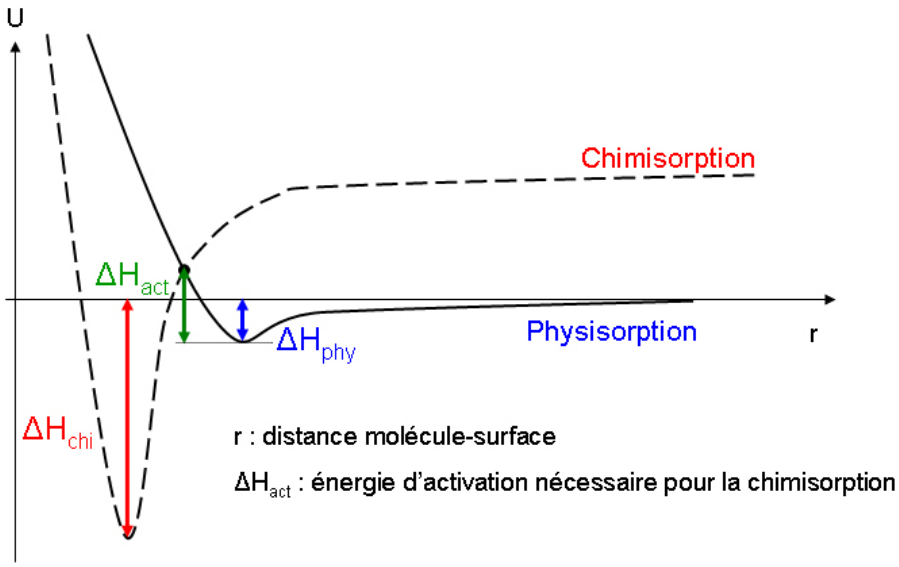


Figure IV-3 : Diagramme illustrant la chimisorption avec un état précurseur.

La physisorption se produit en général avant la chimisorption. Suivant la position des deux courbes de chimisorption et physisorption, le processus de chimisorption est activé ou pas (Figure IV-3). On est dans le cas de l'adsorption avec état précurseur (en deux étapes) qui est distinct de l'adsorption directe où la molécule incidente est soit réfléchie soit chimisorbée directement. On distingue aussi l'adsorption non-dissociative et dissociative suivant si la molécule reste intacte ou non lors de l'adsorption (rupture de liaison).

La relation entre la quantité adsorbée de molécules et la pression dans la phase environnante est donnée par l'isotherme d'adsorption. Les isothermes sont classées en cinq types qui diffèrent suivant la porosité du matériau, l'adsorption en monocouche ou multicouche et l'interaction des molécules de gaz entre elles. Une surface poreuse aura une surface spécifique plus importante et la quantité de molécules adsorbées sera plus importante. Dans notre cas, nous avons à faire à des surfaces métalliques donc peu poreuses. Seul l'état de surface (rugosité) pourra avoir un effet. Compte tenu des procédures de polissage, l'état de surface est sensiblement le même pour les différents essais.

Dans le cas de l'adsorption directe, les vitesses d'adsorption et de désorption s'expriment ainsi :

- ✓ vitesse d'adsorption [2] (molécules.m^{-2}.s^{-1}) :

$$v_{ads} = \frac{dn}{dt} = \frac{pN_A}{\sqrt{2\pi.M.R.T}} f(\theta).\sigma.e^{\frac{-E}{RT}} \qquad (2)$$

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Le premier terme caractérise le flux de molécules (molécules.m^{-2}.s^{-1}) c'est à dire le nombre de molécules en phase gazeuse entrant en collision avec une unité d'aire de surface et par seconde. Le flux de molécules est donné par l'équation de Hertz-Knudsen :

$$Z = \frac{pN_A}{\sqrt{2\pi.M.R.T}} \qquad (3)$$

avec :

p : pression de gaz (Pa)
N_A : nombre d'Avogadro ($6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1})
M : masse moléculaire du gaz (g.mol^{-1})
R : constante des gaz parfait (8,314 J.K^{-1}.mol^{-1})
T : température (K)

Le second terme caractérise le coefficient de collage qui caractérise la fraction de ces collisions résultant d'une chimisorption :

$$s = f(\theta).\sigma.e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} \qquad (4)$$

avec :

s : coefficient de collage (sans unité) et 0<s<1, il traduit la probabilité que possède une molécule incidente de s'adsorber
f(θ) est fonction du taux de recouvrement de surface θ et représente la probabilité qu'une collision ait lieu sur un site disponible pour l'adsorption
σ : coefficient de condensation (sans unité)
E : énergie d'adsorption et $e^{\frac{-E}{RT}}$ (facteur de Boltzmann) est la probabilité qu'une molécule franchissement la barrière énergétique E

- ✓ vitesse de désorption (molécules.m^{-2}.s^{-1}) :

$$v_{des} = \frac{dn'}{dt} = K.f'(\theta).e^{\frac{-E'}{RT}} \qquad (5)$$

avec :

K : constante de vitesse de désorption
E' : énergie de désorption
f'(θ) : fraction de sites disponibles pour la désorption

L'expression de la constante est donnée par :

$$K = \nu.n_s \qquad (6)$$

avec :

ν : facteur de vibration de la molécule dans une direction perpendiculaire à la surface (pour une liaison chimique, $\nu = 10^{13}$ s^{-1}).
n_s : est le nombre de sites par unité de surface

L'état d'équilibre est atteint quand les vitesses de désorption et d'adsorption sont égales c'est-à-dire $v_{ads} = v_{des}$. C'est à partir de cette égalité que les isothermes peuvent être tracées.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

La vitesse d'adsorption des molécules sur la surface, v_{ads} = Z.s, dépend donc du flux de molécules Z qui arrivent sur la surface et de la probabilité *s* qu'elles restent collées sur la surface. Z dépend de la température, de la pression et de la masse molaire de la molécule. Dans nos expériences de frottement, pour une température et une pression données, seule la masse molaire des molécules aura une influence sur le flux. Les masses molaires de chacune des molécules utilisées jusqu'à présent et les flux qui en résultent sont :

- M_{TMB} = 103,91 g.mol^{-1} soit Z = 4,7.10^{20} p (molécules.m^{-2}.s^{-1})
- M_{TMPi} = 124,08 g.mol^{-1} soit Z = 4,3.10^{20} p (molécules.m^{-2}.s^{-1})
- M_{TMPa} = 140,08 g.mol^{-1} soit Z = 4,0.10^{20} p (molécules.m^{-2}.s^{-1})

Les flux de molécules sont relativement proches du fait que l'écart des masses molaires entre chaque molécule modèle est faible. C'est donc essentiellement le coefficient de collage qui va influencer la vitesse d'adsorption pour chacune des molécules.

Mori et al. ont étudié l'adsorption de diverses molécules sur des surfaces nouvelles (surfaces nouvellement formées par frottement) [3-5]. Comme le montre la Figure IV-4, lorsque l'outil de coupe vient entailler la surface, il en résulte une chute de pression de benzène. La surface nouvellement formée adsorbe une quantité de benzène. Mori et al. ont défini l'activité d'adsorption *m* (s^{-1}) qui est directement reliée à la variation de pression ΔP [3] :

$$\ln(1-\frac{\Delta P}{\Delta P*}) = -mt \qquad (7)$$

Cette valeur n'est affectée ni par la vitesse de coupe ni par la pression de gaz. Mori démontre que ce paramètre est relié au coefficient de collage *s* [3] et que ce paramètre dépend de la nature chimique de la molécule adsorbée et de la nature chimique du site d'adsorption.

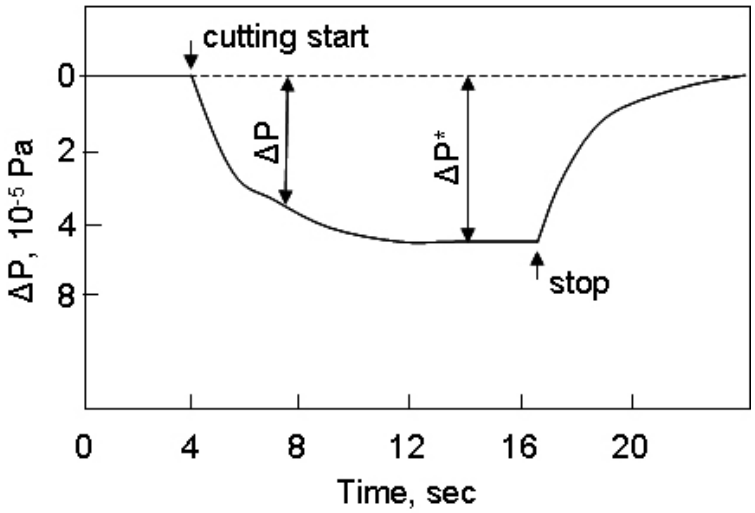


Figure IV-4 : Evolution de la pression de benzène sous l'effet du frottement d'après [3].

Mori a mesuré l'activité d'adsorption de différentes molécules organiques sur un acier S45C (0,4-0,5% de carbone, 0,4-0,85% de manganèse) [5]. Les valeurs sont données dans le Tableau IV-1. L'activité d'adsorption du TMPi est supérieure à celle du TMPa. Le coefficient de collage du TMPi est donc supérieur à celui du TMPa. La vitesse d'adsorption du TMPi est en conséquence supérieure à celle du TMPa. Pour des plus faibles pressions, la quantité de molécules adsorbées de TMPi est plus importante ce qui permet d'avoir une lubrification plus efficace dès les faibles pressions.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Composé organique	Activité d'adsorption (s^{-1})
hexène	0,14
benzène	0,54
diéthylsulfure	0,23
propanoate de méthyle	0,12
acide propanoïque	0,01
propylamine	0,01
triméthylphosphate	0,01
triméthylphosphite	0,03

Tableau IV-1 : Activité d'adsorption de différentes molécules organiques sur l'acier d'après [5].

L'efficacité du TMPi par rapport au TMPa peut également être reliée à des meilleures propriétés tribologiques des phosphites par comparaison avec celles des phosphates, c'est-à-dire à la formation de tribofilms de natures chimiques distinctes.

2.3. Comparaison des caractéristiques chimiques des tribofilms phosphorés

Des essais plus longs ont été réalisés afin de former des tribofilms plus « épais » pour faciliter les analyses chimiques (Figure IV-5). Afin de pouvoir comparer au mieux le comportement tribologique de ces deux molécules, ces deux essais ont été faits lors d'une même campagne d'essais, le gaz a été introduit avant le début de l'essai. Le TMPi a été introduit avec une pression de 5 hPa et le TMPa avec une pression de 1 hPa. Les coefficients de frottement obtenus sont assez stables au cours du temps. En ce qui concerne les valeurs de coefficient de frottement entre le TMPi et le TMPa, dans la zone stabilisée, on observe un écart de 0,1 entre le TMPa et le TMPi. Le TMPi aurait donc un effet réducteur de frottement plus important que le TMPa.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

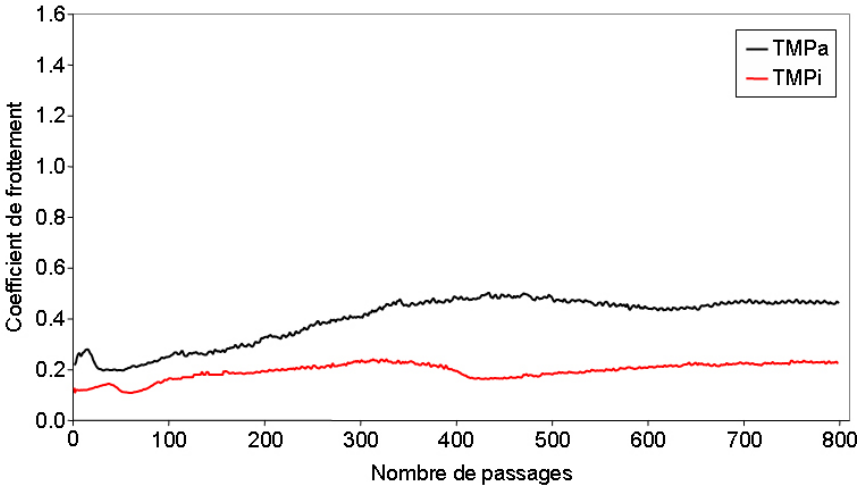


Figure IV-5 : Coefficients de frottement obtenus sous TMPi (5 hPa) et sous TMPa (1 hPa).

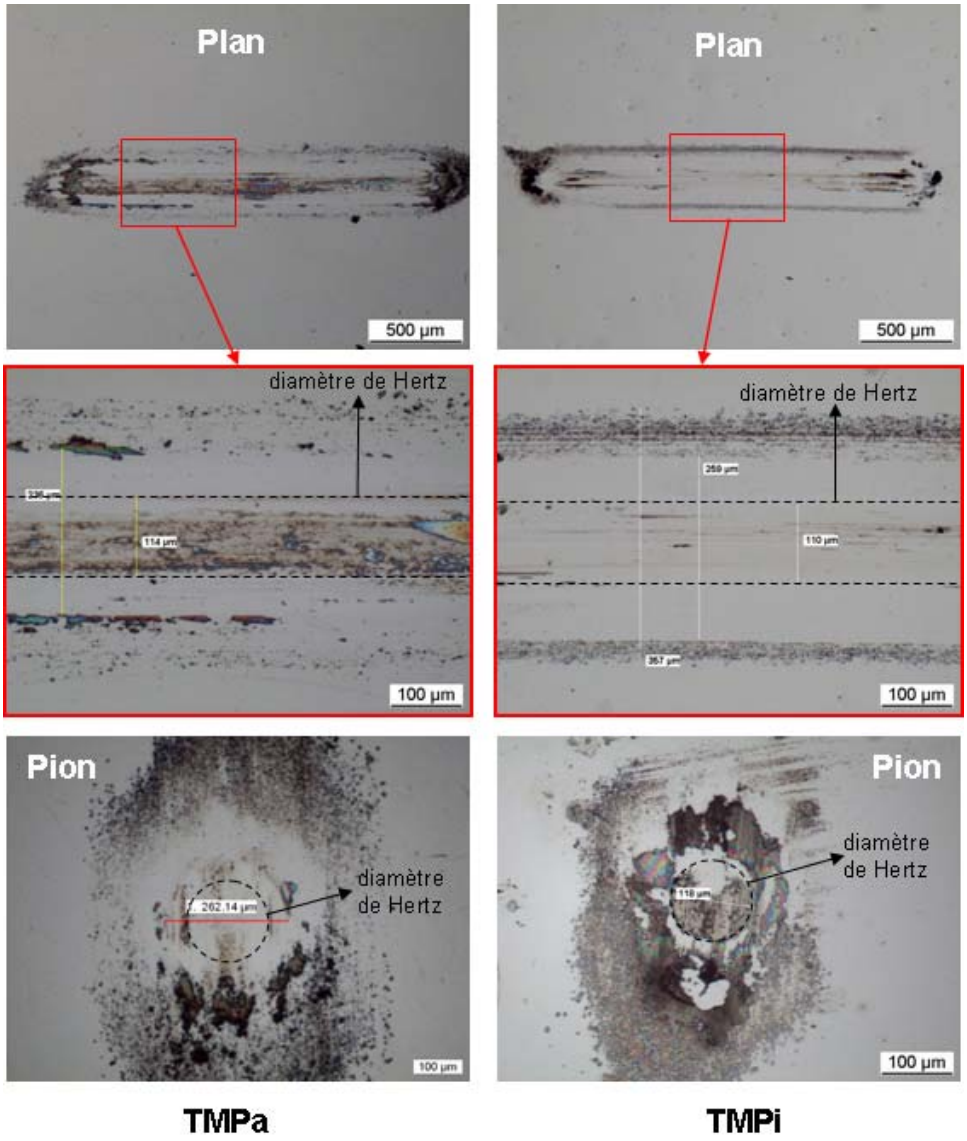


Figure IV-6 : Photos en microscopie optique des traces sur le plan et sur le pion obtenu après frottement sous TMPa et TMPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Les traces de frottement obtenues ont été observées en microscopie optique (Figure IV-6). La taille de chaque trace est identique. Sur le plan, la zone centrale qui correspond au tribofilm est de l'ordre de 110 µm pour le TMPi et de 114 µm pour le TMPa. Ces valeurs sont très proches du diamètre de Hertz dans les conditions de contact fixées (R_{Hertz} = 114 µm). Par contre, la présence d'un tribofilm est plus visible avec le TMPa. Le tribofilm a un aspect bleu/marron comme celui avec obtenu le TMB. Le tribofilm obtenu avec le TMPi est quasiment transparent. Au niveau des traces observées sur les pions, il y a beaucoup de débris. Cela rend difficile l'estimation du diamètre d'usure ou de l'existence d'un tribofilm. Cependant, il semble que le diamètre observé sur le pion ayant frotté avec le TMPa soit bien plus grand que celui avec le TMPi.

Les analyses XPS et Auger des tribofilms obtenus précédemment mettent en évidence la présence de carbone, d'oxygène, de fer et de phosphore. L'analyse XPS, plus sensible à l'environnement chimique des éléments que l'analyse Auger, donne des informations sur les liaisons chimiques établies entre les atomes. La Figure IV-7 représente les spectres P2p ($P2p_{3/2}$ et $P2p_{1/2}$) du phosphore obtenus par analyse XPS *ex situ* et sans abrasion ionique dans le tribofilm formé avec le TMPa et dans le tribofilm formé avec le TMPi. En présence de TMPi, il se forme un second composé phosphoré avec une énergie de liaison à 129,1 eV. Riga qui a observé en phase liquide cette contribution dans des essais de type FZG (EP) avec du dibutylphosphite attribut cette composante à un phosphure de fer [1]. Holbert qui a mis en évidence cette contribution avec des essais d'adsorption de TMPi à haute température l'attribut à du phosphore atomique [6]. En effet, il existe un déplacement chimique relativement faible entre le phosphore atomique qui a une énergie de liaison entre 129,5 et 130,2 eV [7, 8] et le phosphure de fer qui a une énergie de liaison entre 128,8 et 129,1 eV [9-11]. Sur le spectre de la Figure IV-7 (a), l'énergie du pic $P2p_{3/2}$, après déconvolution des composantes $P2p_{3/2}$ et $P2p_{1/2}$ en considérant un ΔE de 0,84 eV entre les deux niveaux et un rapport des hauteurs de pic de 2, est 129,1 eV (avec le pic C1s du carbone de contamination fixé à 284,8 eV). Hors trace, cette composante à 129,1 eV n'apparaît ni pour le TMPi ni pour le TMPa. Ce produit s'est donc formé sous l'effet du frottement et exclusivement avec le TMPi. En parallèle à la présence de cette contribution phosphure sur le pic P2p du phosphore, la composante du fer métallique (706,9 eV) sur spectre $Fe2p_{3/2}$ du fer est plus forte pour le tribofilm obtenu avec le TMPi. Or la valeur de l'énergie du fer $Fe2p_{3/2}$ dans les phosphures de fer est proche de celle du fer métallique : 706,9 [7] et 707,2 eV [11] pour FeP, 707,3 eV pour Fe_2P [9]. L'énergie de liaison du phosphore P2p à 129,1 eV ainsi que la plus forte contribution du pic $Fe2p_{3/2}$ à 707,0 eV indiquent qu'il s'agirait plutôt d'un phosphure de fer que de phosphore atomique. Il est cependant nécessaire de confirmer la nature exacte de ce composé car la plus forte contribution de fer peut aussi être due à une forte quantité de fer métallique (couche d'oxyde partiellement éliminée). De plus, dans le cas où ce produit triboformé est du phosphure de fer, il reste à déterminer de quel type de phosphure de fer il s'agit. Il existe en effet différentes stoechiométries pour les phosphures de fer : FeP, Fe_2P, Fe_3P, FeP_4. Le second pic de phosphore détecté dans le film de TMPi (Figure IV-7) a une énergie de liaison de 133,0 eV, cette valeur correspond à l'énergie de liaison du phosphore dans la fonction chimique phosphite [1, 12]. Il peut donc s'agir ici soit de TMPi adsorbé à la surface lorsque l'essai a été stoppé soit de TMPi qui n'a pas réagit et qui se trouve au sein du tribofilm. Dans le tribofilm obtenu avec le TMPa, l'unique contribution mise en évidence sur le spectre du phosphore a une énergie de 134,0 eV. Cette valeur correspond à un phosphore sous forme de phosphate [13]. Quand aux contributions sur le pic $Fe2p_{3/2}$ du fer dans le tribofilm de TMPa, il n'y a pas de contribution métallique forte (706.9 eV) par rapport à celle observée avec le TMPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

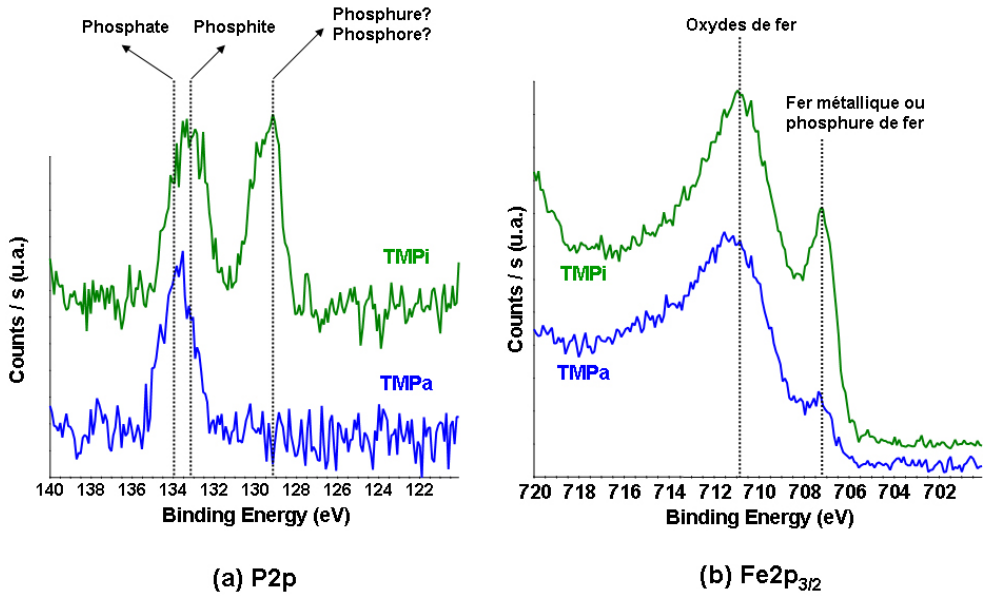


Figure IV-7 : Spectres XPS des pics P2p du phosphore et $Fe2p_{3/2}$ du fer dans les tribofilms obtenus en phase gaz avec le TMPa et le TMPi (sans abrasion).

L'analyse XPS *ex situ* des tribofilms obtenus avec les composés phosphorés met en évidence la formation de tribofilms de natures chimiques différentes. En conséquence, si les produits triboformés sont différents, cela implique que les mécanismes de formation sont différents suivant que les additifs phosphorés ont une fonction phosphite ou phosphate. Lors du frottement sous TMPa, la molécule a plutôt tendance à conserver sa structure initiale « phosphate ». Ce résultat est en accord avec les mécanismes évoqués dans la littérature : formation de polyphosphates, de phosphates de fer. Nous ne nous intéresserons pas davantage au produit formé et au mécanisme. En revanche, en présence de TMPi, il y a décomposition de la molécule et réaction avec le substrat pour former un produit de réaction. Ce résultat n'a pas été reporté dans la littérature. Nous allons donc dans la suite tenter d'expliquer l'origine de la différence d'action entre ces deux molécules en nous appuyant sur le principe de la dureté chimique. Mais auparavant, il est nécessaire de caractériser plus finement le produit formé qui s'apparente, à priori, à un phosphure de fer.

2.4. Cas du tribofilm formé en phase liquide

Avant de caractériser précisément ce composé formé, des essais en phase liquide ont été réalisés afin de vérifier la formation de ce nouveau composé. Les essais sont réalisés avec le tribomètre linéaire décrit dans le Chapitre II. Les conditions de sollicitations utilisées dans cet essai sont identiques à celles utilisées dans le TEC. C'est l'intérêt que présente ce tribomètre par rapport au tribomètre Cameron-Plint. L'additif utilisé est le tributylphosphite (TBPi) qui a la même fonction chimique que le TMPi sauf qu'à la place des groupes méthyles il y a des groupes butyles (Figure IV-8). Cet additif a été dilué dans la PAO4 de sorte à avoir 1%at. en phosphore. Lors des essais à température ambiante, le coefficient de frottement mesuré en présence du TBPi est de 0,17 en moyenne comparé à 0,2 avec la PAO4 seule.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

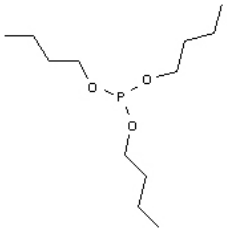


Figure IV-8 : Molécule de tributylphosphite (TBPi)

Des analyses chimiques sur le tribofilm mettent en évidence la formation de ce phosphure (Figure IV-9) mais uniquement après abrasion ionique du tribofilm. Cette analyse est faite à la fin de l'essai c'est à dire au bout de 400 cycles (aller-retour). Il a donc pu s'adsorber des couches de TBPi au-dessus de ce phosphure. En effet, les essais réalisés par Riga et al. [1] montrent que ce composé à tendance à se former dès les premiers cycles. Cet auteur indique que la longueur des chaînes carbonées a une influence sur la quantité de composé triboformé. En présence de dibutylphosphite (deux chaînes butyles), ce composé est détecté en plus grande proportion qu'en présence de dilaurylphosphite (deux chaînes de douze carbones chacune). La proportion de phosphure (129,1 eV) par rapport à celle de phosphate (ou mélange/phosphite) (pic compris entre 133,0 et 134,0 eV) que nous détectons est plus faible que celle observée par Riga. Les conditions utilisées dans les essais de Riga sont plus sévères (test FZG) d'une part et d'autre part, la molécule que nous avons utilisée est le tributylphosphite constitué donc de trois chaînes butyles. Il peut donc aussi exister un effet d'encombrement stérique qui peut gêner la formation du composé phosphure. Tous ces résultats montrent que la formation de ce composé est conditionnée par un certain nombre de paramètres expérimentaux. De plus, les essais ayant été faits en phase liquide, il a été nécessaire de dégraisser l'échantillon à l'heptane et de le rincer à l'acétone avant l'analyse, on a donc probablement pollué l'extrême surface.

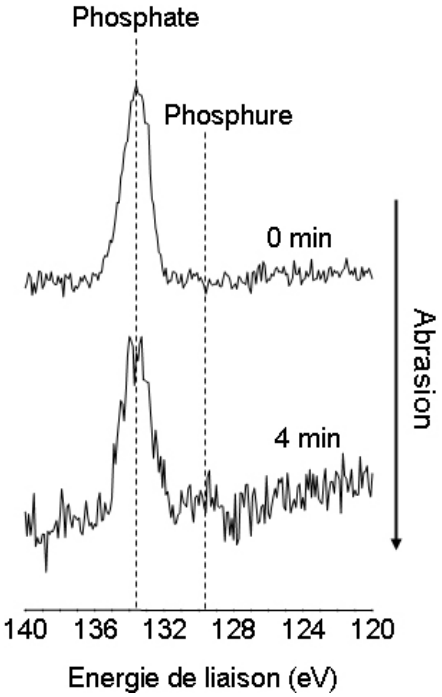


Figure IV-9 : Spectres XPS du niveau de cœur P2p sur le tribofilm obtenu en phase liquide en présence de TBPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Le résultat important ici c'est la mise en évidence de ce composé en phase liquide même si toutefois il faudrait approfondir l'étude pour déterminer l'effet de la longueur des chaînes carbonées ainsi que de leur nombre lié à la fonction phosphite.

3. Etude du phosphure de fer formé dans le tribofilm à partir du phosphite

3.1. Morphologie du tribofilm

Le tribofilm obtenu par frottement sous TMPi présente deux contributions phosphorées (Figure IV-7) : une contribution phosphite et une contribution phosphure/phosphore. Afin de connaître la distribution de ces deux formes de phosphore au sein du tribofilm, un profil XPS a été réalisé sur une zone du tribofilm (Figure IV-10). La contribution « phosphite » se trouve à l'extrême surface du tribofilm alors que le phosphure se trouve en dessous et forme l'essentiel du tribofilm. En effet, le temps nécessaire pour abraser la couche de phosphite est de l'ordre de 500 secondes contre 4000 secondes pour le phosphure. A la fin d'un essai de frottement en phase gazeuse, on enlève d'abord le contact entre le pion et le plan puis ensuite on pompe le gaz introduit (le TMPi) avant de sortir les échantillons du TEC. En conséquence, à la fin de l'essai, du TMPi peut s'adsorber sur les surfaces ainsi que sur le tribofilm formé. C'est pourquoi, le profil XPS met en évidence une couche de TMPi adsorbée sur le tribofilm constitué de phosphure de fer.

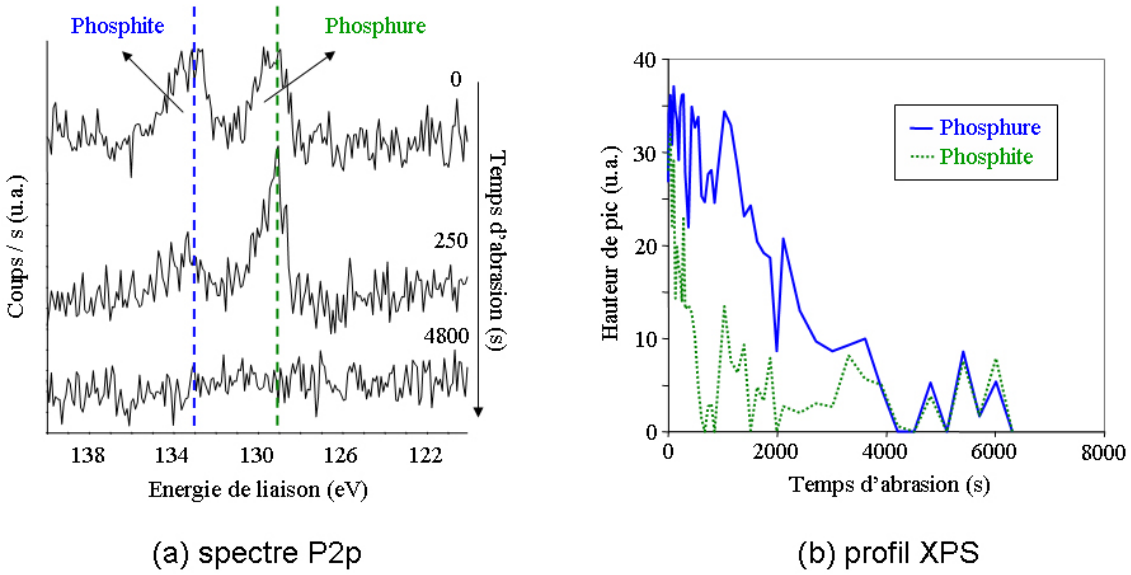


Figure IV-10 : Profil XPS sur le tribofilm obtenu avec le TMPi.

Pour déterminer l'épaisseur du tribofilm, il est possible, comme cela a été fait avec le tribofilm de borate (Chapitre III), de comparer le temps d'abrasion nécessaire pour éliminer le tribofilm avec celui nécessaire pour éliminer la couche d'oxyde dont on connaît l'épaisseur. Nous avons ici utilisé une autre technique plus récente et plus performante. Il s'agit de l'usinage FIB (Voir Chapitre II) qui permet de découper une lame mince transversalement au tribofilm (Figure IV-11) qui peut ensuite être observée par microscopie électronique à transmission (Figure IV-12). Cette technique permet à la fois d'observer le tribofilm, de mesurer son épaisseur et de déterminer sa composition chimique. On peut différencier assez

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

facilement le tribofilm de l'acier et de la résine. La résine, utilisée lors de l'usinage FIB pour protéger le tribofilm, est constituée de carbone et de tungstène. Elle apparaît en clair sur la photo. L'acier (substrat) apparaît en couleur foncée alors que le tribofilm apparaît en couleur grisée. Si le tribofilm est bien visible, la frontière entre l'acier et le tribofilm est cependant moins évidente à déterminer, il y a diffusion du tribofilm dans l'acier. L'épaisseur du tribofilm, sur la Figure IV-12, est évaluée entre 5 et 30 nm mais suivant les zones considérées, son épaisseur est très variable, elle peut atteindre jusqu'à 50 nm. En comparaison avec le substrat en acier qui est polycristallin comme le montre la photo de droite (Figure IV-12), la structure du tribofilm est majoritairement amorphe. On a pu observer qu'il avait tendance à cristalliser sous le faisceau d'électrons.

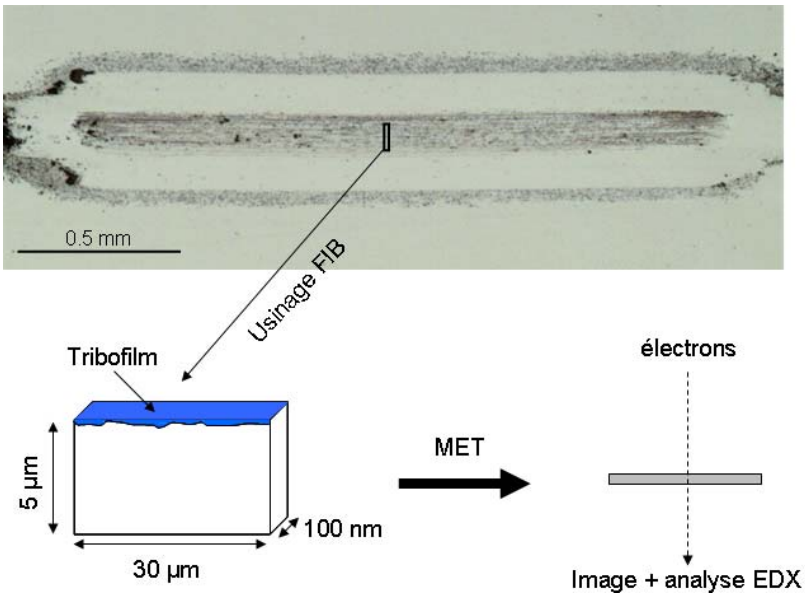


Figure IV-11 : Usinage FIB d'une lame mince dans le tribofilm.

La morphologie du tribofilm peut aussi être examinée au MEB. Le MEB permet à la fois d'observer la topographie du tribofilm ainsi que la composition chimique par EDX à condition que l'épaisseur du tribofilm soit suffisante pour que le signal provenant du film soit significatif par rapport à celui provenant du substrat. Les images MEB d'un tribofilm formé à partir du TMPi sont montrées sur la Figure IV-13. L'image en électrons secondaires (SE) met en évidence la topographie du tribofilm sans pour autant indiquer si les différences de hauteur correspondent à des trous ou à des bosses. Une image BSE avec le détecteur rétracté sur la même zone permet de montrer que ces reliefs sont des sortes de petits îlots. Les résultats des analyses EDX dans le tribofilm à l'intérieur et à l'extérieur de ces îlots sont affichés sur la Figure IV-14. Du phosphore est détecté à l'intérieur des îlots alors qu'à l'extérieur, il y a seulement du fer, de l'oxygène et du chrome (éléments présents dans l'acier 100C6). Le pourcentage atomique de phosphore reste cependant très faible par rapport à celui du fer. La profondeur d'analyse de l'EDX étant de l'ordre du micromètre, cela implique que l'épaisseur des îlots est relativement faible.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

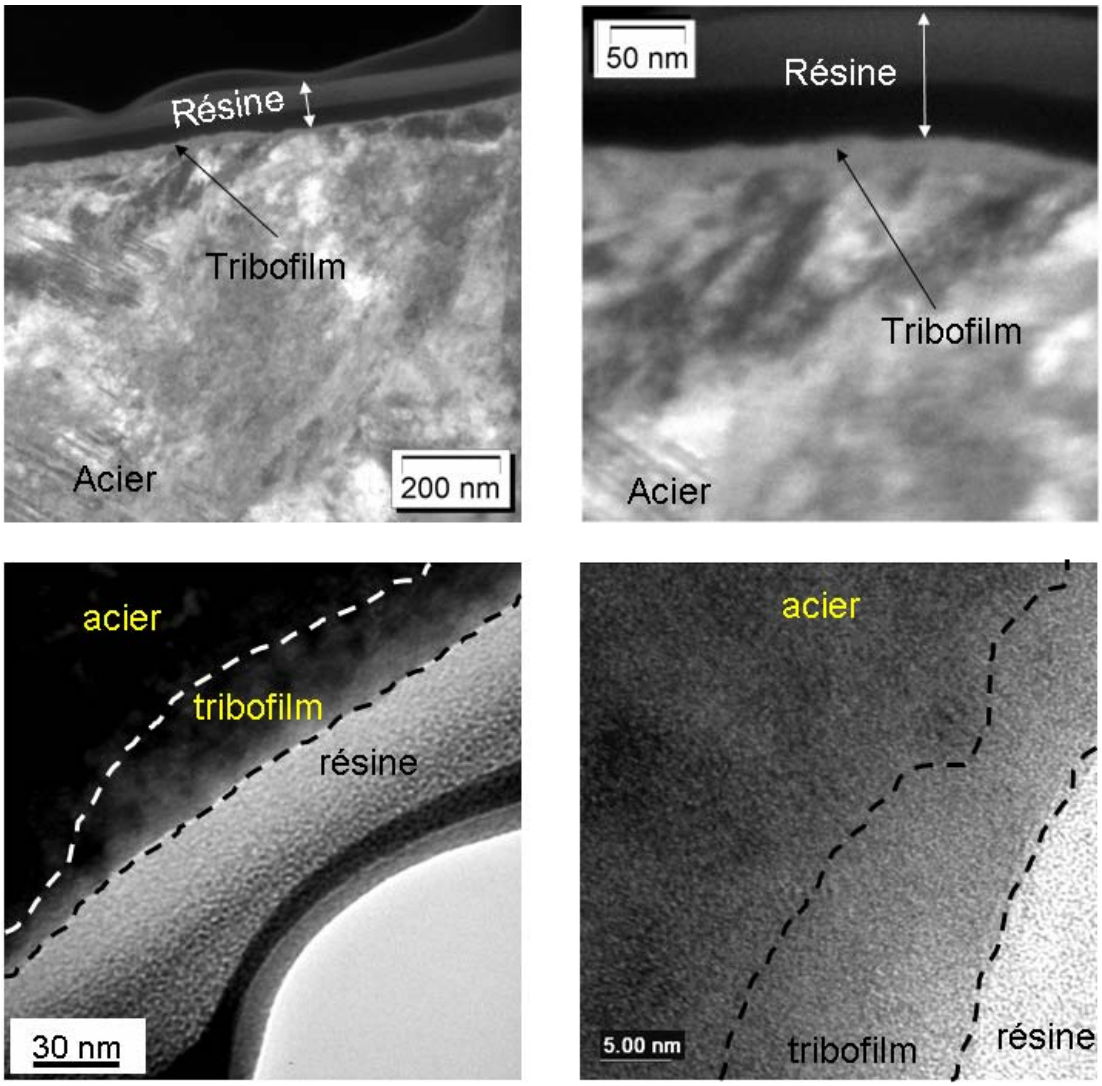


Figure IV-12 : Image MET de la preparation FIB sur le tribofilm obtenu à partir du TMPi.

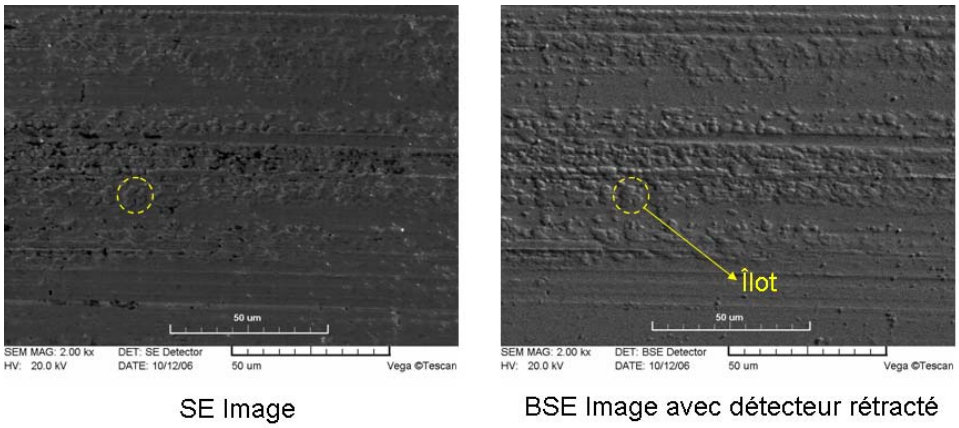
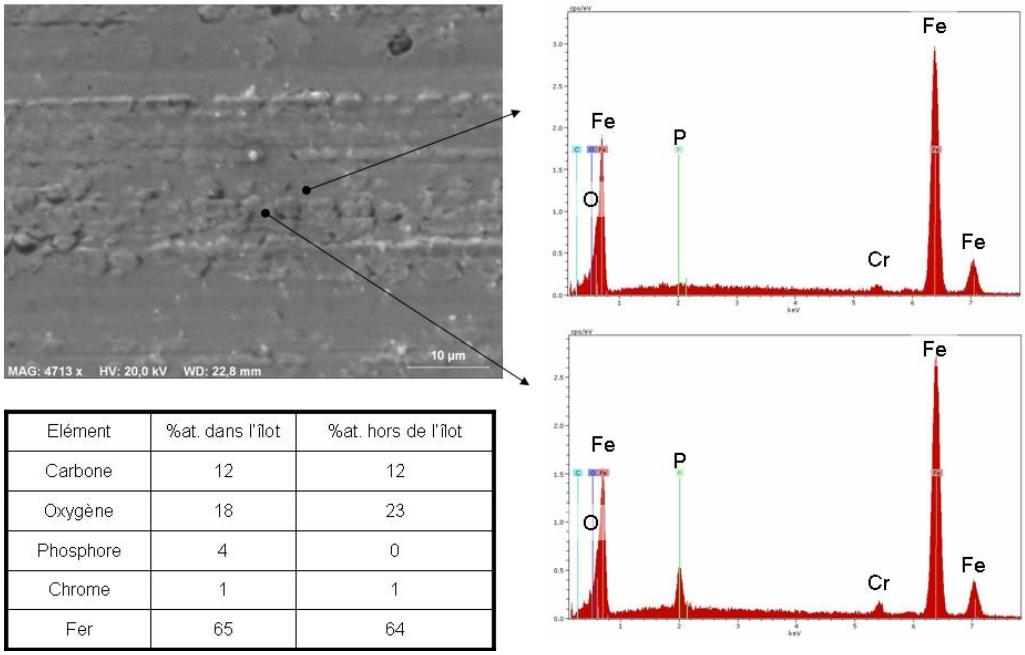


Figure IV-13 : Image MEB du tribofilm obtenu avec le TMPi, présence d'îlots.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008



Elément	%at. dans l'îlot	%at. hors de l'îlot
Carbone	12	12
Oxygène	18	23
Phosphore	4	0
Chrome	1	1
Fer	65	64

Figure IV-14 : Analyse EDX dans les îlots et en dehors.

La cartographie en élément phosphore réalisée sur la trace confirme bien que les zones riches en phosphore correspondent aux îlots (Figure IV-15). Les observations faites en MEB peuvent être reliées avec les observations faites en MET sur la lame FIB. Les zones hors îlots où on ne détecte pas ou peu de phosphore correspondent très probablement aux zones où le tribofilm est très mince (quelques nm) alors que les îlots sont des zones où le film est plus épais (50 nm ou plus).

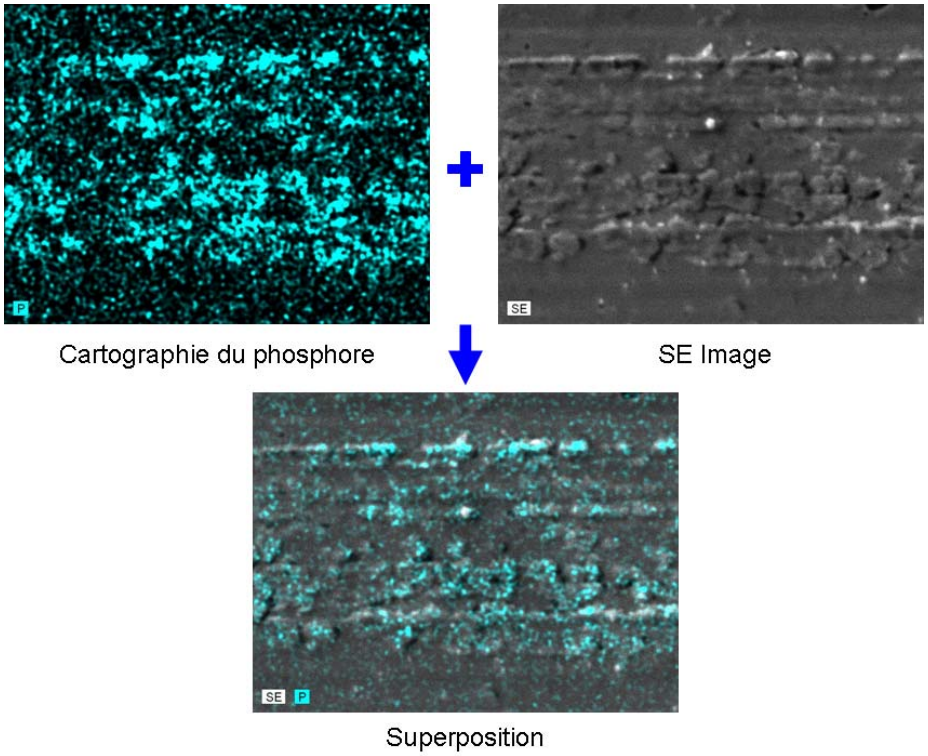


Figure IV-15 : cartographie du phosphore sur le tribofilm.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Les analyses de la lame mince et les analyses MEB ont permis de mettre en évidence la morphologie du tribofilm. Le tribofilm a une structure amorphe et une épaisseur irrégulière. Il est constitué, par endroit, d'îlots riches en phosphore. On va maintenant déterminer la nature chimique exacte de ce tribofilm.

3.2. Analyses EDX du tribofilm

L' XPS a une profondeur d'analyse de l'ordre de 10 nm. L'observation de la lame mince nous a montré que par endroit le tribofilm a une épaisseur inférieure à 10 nm. En conséquence, lors des analyses XPS, on a pu également analyser le substrat. A partir de ce constat, comme le résultat des analyses XPS est un mélange du signal provenant du tribofilm et du substrat, il est difficile de quantifier la composition exacte du tribofilm en XPS. Le MET dispose d'un système d'analyse EDX qui nous permet de déterminer la nature chimique et la quantité des éléments présents au sein du tribofilm observé sur la lame mince, et uniquement dans le tribofilm car on l'analyse sur la tranche. Le couplage d'analyse XPS/EDX (MET) permet une caractérisation complète de la nature du tribofilm. Un linescan sur le tribofilm ainsi que des spectres EDX réalisés dans différentes zones du tribofilm sont présentés sur les Figure IV-17 et Figure IV-17. Les zones analysées sont le tribofilm, l'acier, l'extrême surface du tribofilm (interface tribofilm/résine) et l'interface substrat (acier)/tribofilm. On retrouve des contaminants sur chacun des spectres. Le cuivre provient de la grille de microscopie sur laquelle la lame FIB a été déposée pour l'observation. Le tungstène (W) provient du métal déposé sur l'échantillon avant usinage par abrasion et le gallium (Ga) vient de l'implantation ionique lors de l'usinage de la lame par abrasion ionique avec le faisceau d'ions Ga^+. D'ailleurs, ces deux éléments ne sont présents que sur l'analyse à l'interface tribofilm/résine. Le soufre provient d'une contamination soit dans le TEC soit lors du stockage des produits chimiques dans le laboratoire. Dans le tribofilm, on détecte principalement du phosphore et du fer et un peu d'oxygène et de carbone. Les quantifications de chaque élément sur chaque spectre EDX sont présentées dans le Tableau IV-2. Dans le tribofilm, les proportions de fer et de phosphore sont respectivement 37% et 38% ce qui correspond à la stoechiométrie du monophosphure de fer FeP. A l'extrême surface du tribofilm, les pourcentages de fer et de phosphore diminuent (20% et 15%) au profit du carbone (56%) de la résine. On reste donc dans un rapport Fe/P proche de 1. A l'interface entre le tribofilm et le substrat, le pourcentage de fer augmente (61%) et celui du phosphore diminue (22%). Cela correspond à la stoechiométrie du Fe_3P. L'existence de ce composé est cependant discutable étant donné que nous sommes très proche du substrat et qu'il peut y avoir des inclusions de fer dans le film. Dans le substrat (acier), il n'y a par contre plus du tout de phosphore mais seulement du fer (81%) et un peu de carbone et d'oxygène. L'oxygène est détecté uniformément sur toute la lame, il est donc difficile d'avoir une information relative à cet élément dans le tribofilm.

L'analyse EDX sur la lame mince usinée dans le tribofilm nous donne une information capitale sur la nature de ce tribofilm, il s'agit en effet d'un phosphure de fer FeP, avec éventuellement la formation de Fe_3P à l'interface tribofilm/substrat.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

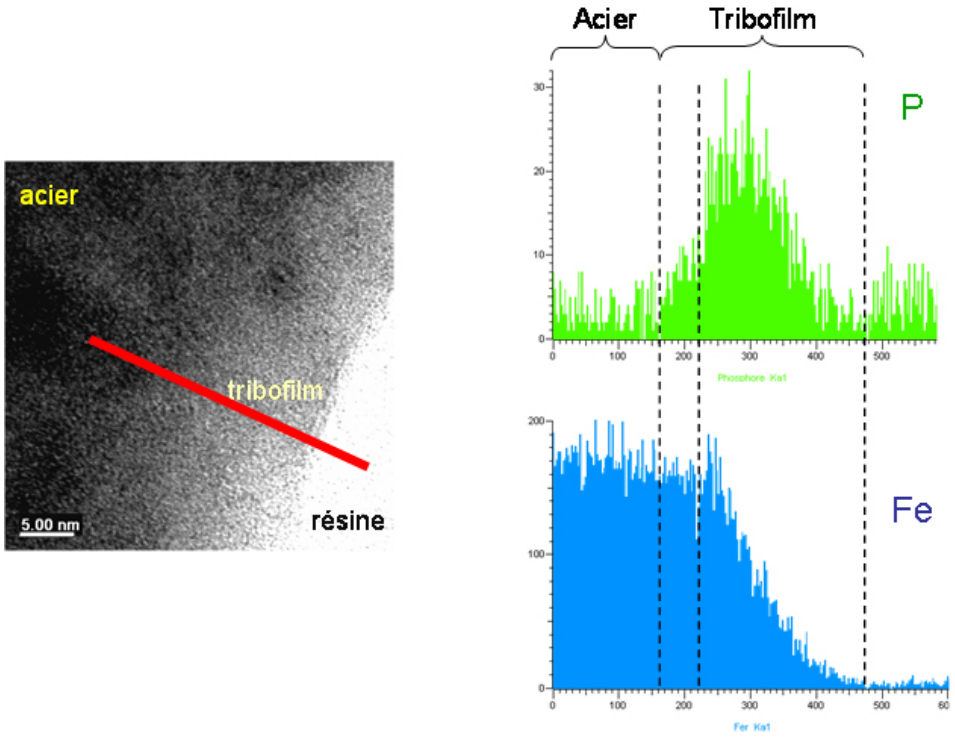


Figure IV-16 : Linesacn EDX effectué sur le tribofilm pour les éléments fer et phosphore.

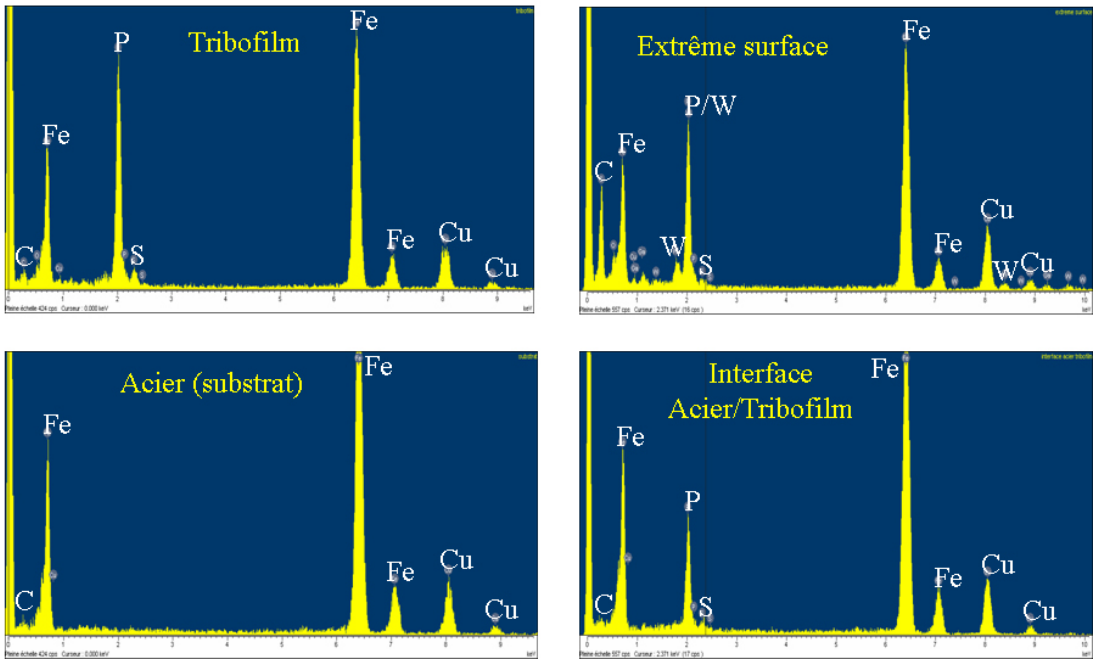


Figure IV-17 : Spectres EDX effectués avec une taille de sonde de 2 nm sur la lame FIB du tribofilm obtenu avec le TMPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Elément	Tribofilm (% atomique)	Acier (% atomique)	Interface acier/tribofilm (% atomique)	Extrême surface du tribofilm (% atomique)
C	15	9	8	56
O	8	10	8	8
P	38	0	22	15
Fe	37	81	61	20
S	2	0	2	0
W	0	0	0	1
Cr	0	0	0	0

Tableau IV-2: Quantifications des spectres EDX de la Figure IV-17.

3.3. Analyses XPS *in situ* du tribofilm

La réalisation d'une lame mince par procédé FIB a permis de mettre en évidence le tribofilm et d'estimer son épaisseur. Les analyses et les quantifications EDX indiquent que le tribofilm est composé essentiellement de phosphure de fer FeP. Nous allons confirmer la nature de ce composé en réalisant un essai de frottement moins « conventionnel ». Les analyses XPS réalisées sur le tribofilm de TMPi (Figure IV-7) présentent deux inconvénients majeurs. Le premier est lié à l'épaisseur du tribofilm. En effet, si celle-ci est inférieure à la profondeur d'analyse de l'XPS, une partie du signal plus ou moins importante provient aussi du substrat (fer oxydé ou fer métallique de l'acier). L'analyse de la lame FIB répond à cette question car elle a montré que l'épaisseur du tribofilm varie entre 5 et 50 nm. On suppose donc que la majorité du signal détecté provient du tribofilm. Le second inconvénient est lié à la largeur des tribofilms formés avec le TEC. En effet, comme l'indique la Figure IV-6, la largeur du tribofilm (zone centrale) est égale à 110 µm. Comme la taille d'analyse utilisée en XPS est de l'ordre de 200 à 250 µm, cela implique que la zone analysée déborde du tribofilm et que l'on analyse à la fois le tribofilm et une zone hors trace (zone d'éjection des débris). Pour remédier à ce « problème », nous avons réalisé un essai moins conventionnel qui consiste à faire plusieurs traces de frottement les unes à côté des autres. Le TEC permet de contrôler la position du pion avec précision (± 5 µm), on a donc pu réaliser 5 traces de frottement espacées les unes des autres de 200 µm. On obtient ainsi une trace de 1 mm de largeur, cette valeur est supérieure à la taille d'analyse en XPS même en prenant la taille de source maximale (650 µm). De plus, les analyses de ce tribofilm ont été réalisées *in situ* c'est-à-dire sans contamination par l'air. Cet essai nous permet donc d'avoir une très bonne résolution des pics en XPS et de faire une décomposition plus précise des pics P2p et $Fe2p_{3/2}$ (Figure IV-18). L'énergie du carbone de contamination est fixée à 284.8 eV. L'énergie de liaison du pic $P2p_{3/2}$ du phosphore sous forme phosphure est 129,1 eV et celle du fer (phosphure) est 707,0 eV. Ces valeurs correspondent aux valeurs attribuées au phosphure de fer FeP dans la littérature [10, 11]. Les quantifications de chaque élément sont données dans le Tableau IV-3. Le détail de chaque contribution des éléments fer et phosphore est donné. La contribution phosphure pour le pic P2p du phosphore est de 10% et la contribution du phosphure de fer pour le pic $Fe2p_{3/2}$ est 13%. Sachant qu'il peut y avoir un peu de fer métallique, les quantifications donnent un rapport $\frac{Fe}{P} \approx 1$ qui est compatible avec le phosphure de fer FeP.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

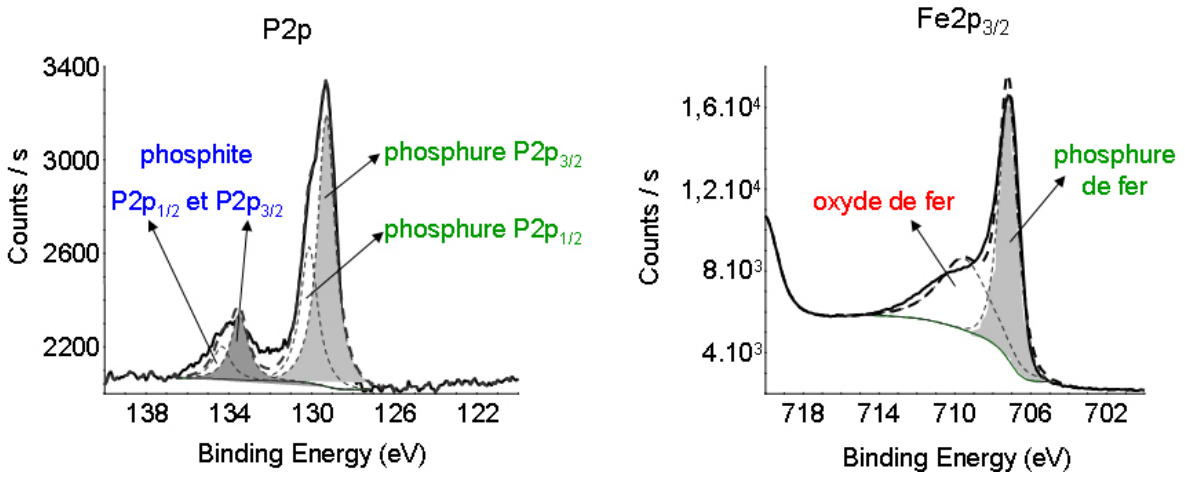


Figure IV-18 : Spectres XPS P2p du phosphore et $Fe2p_{3/2}$ du fer obtenus sur un tribofilm large de TMPi.

Composé	% at	Contributions	% at.
Carbone	34	-	-
Oxygène	31	-	-
Fer	22	Phosphure	13
		Oxydes	9
Phosphore	12	Phosphure	10
		Phosphite	2

Tableau IV-3 : Quantification XPS des éléments analysés dans le tribofilm.

Les différentes analyses EDX sur la lame mince ainsi que l'analyse XPS sur le tribofilm ont permis de mettre en évidence, lors du frottement en présence de TMPi, la formation d'un tribofilm, d'une épaisseur variant entre 5 et 50 nm, composé de phosphure de fer FeP amorphe.

4. Interprétation des résultats à partir de la théorie de la dureté chimique

Nous avons vu précédemment que le TMPi s'adsorbait plus rapidement que le TMPa lors du frottement dans un contact acier/acier. Nous avons montré que ce résultat est lié au coefficient de collage. Les analyses XPS et les analyses sur la lame mince montrent qu'il se forme un phosphure de fer FeP par réaction entre le substrat et la molécule. Une surface, suivant son état chimique, peut être assimilée à un acide ou à une base (au sens de Lewis). Cela peut avoir une incidence sur l'adsorption des gaz mais aussi sur les réactions chimiques à l'interface. Nous allons, dans ce qui suit, utiliser le principe de dureté chimique pour expliquer la nature du tribofilm obtenu avec le TMPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

4.1. Principe HSAB

En 1923, Bronsted et Lowry, ont défini les réactions acido-basiques comme des transferts de proton H^+ : un acide est une espèce cédant des protons et une base est une espèce acceptant des protons. Cette définition s'appliquant aussi bien à l'état liquide qu'à l'état gazeux. En 1923 également, Lewis a généralisé la théorie de Bronsted en définissant un acide A comme une espèce acceptant une paire d'électron et une base B comme une espèce cédant une paire d'électrons. La réaction acido-basique au sens de Lewis s'écrit donc :

$$A + :B = A:B \qquad (8)$$

où A et B partage une paire d'électrons de B.

En 1963, Pearson publie le concept de dureté chimique [14]. Pour expliquer l'affinité entre un acide de Lewis et une base de Lewis, Pearson propose de classer, de manière empirique, les acides et les bases de Lewis suivant leur comportement dur ou mou (chimiquement). Les interactions entre des espèces dures sont de nature électrostatique (ionique) alors que les interactions entre des espèces molles sont de type orbitalaire (covalente). En partant de ce fait, Pearson a établi le principe HSAB (Hard Soft Acid Base) :

« Les acides mous préfèrent s'associer avec les bases molles et les acides durs avec les bases dures ».

Une sélection d'acides et de bases classés en 3 catégories (durs, mous et intermédiaires) est donnée dans le Tableau IV-4.

La dureté chimique est reliée à la polarisabilité d'une espèce chimique, c'est-à-dire l'effet de la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'influence d'un champ électrique extérieur (créé par un atome voisin). Cette notion de dureté chimique a pu être interprétée par la théorie des orbitales moléculaires et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour Density Functional Theory) [15, 16]. Dans la DFT, deux paramètres principaux sont introduits : le potentiel chimique μ qui mesure la tendance d'un électron à s'échapper du nuage électronique et la dureté chimique η qui mesure la résistance d'une espèce à perdre des électrons.

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial \mathrm{N}}\right)_{V(r)} \qquad (9)$$

$$\nu = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathrm{N}}\right)_{V(r)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathrm{N}^2}\right)_{V(r)} \qquad (10)$$

E : énergie électronique du système chimique considéré
N : nombre d'électrons
ν(r) : potentiel dû au noyau
χ : électronégativité

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

En utilisant la méthode des éléments finis, une approximation de μ et η est faite :

$$\mu = \frac{EI + AE}{2} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{EI - AE}{2} \qquad (11) \text{ et } (12)$$

où EI est l'énergie d'ionisation, c'est-à-dire la variation d'enthalpie de la réaction :

$$X = X^{+} + e^{-} \qquad (13)$$

et AE l'affinité électronique, c'est-à-dire la variation d'entropie de la réaction :

$$X^{-} = X + e^{-} \qquad (14)$$

Les concepts d'électronégativité et de dureté sont compatibles avec la théorie des orbitales moléculaires. La méthode des orbitales frontières permet de prédire le site de réaction d'une molécule : une réaction électrophile aura lieu sur une orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et une réaction nucléophile sur une orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le théorème de Koopman défini l'EI et l'AE à partir de l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO :

$$EI = -\varepsilon_{HOMO} \qquad (15)$$
$$AE = -\varepsilon_{LUMO} \qquad (16)$$

Ces relations permettent de combiner les résultats de la DFT avec la théorie des orbitales moléculaires. Le potentiel chimique μ et la dureté chimique η peuvent alors s'exprimer ainsi :

$$-\mu = \chi = \frac{\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2} \qquad (17) \text{ et } (18)$$

La Figure IV-19 représente, de façon schématique, sur le diagramme d'énergie des orbitales, les liens entre les paramètres décrits par la théorie des orbitales moléculaires et la DFT. Cela revient donc à dire que, une espèce « dure » aura un intervalle HOMO/LUMO important et une espèce « molle » aura un intervalle faible.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

a) Acide

Acide *dur*	Acide *mou*
H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} Mn^{2+} Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+} N^{3+}, Cl^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+} Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, CH_3Sn^{3+} Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, U^{4+}, Th^{4+} Pu^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}, WO^{4+} UO_2^{2+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+}, MoO^{3+} $Be(CH_3)_2$, BF_3, $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 RPO_2^+, $ROPO_2^+$ RSO_2^+, $ROSO_2^+$, SO_3 I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+} RCO^+, CO_2, NC^+ HX (acides halogénés)	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+ Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+} CH_3Hg^+, $CO(CN)_5^{2-}$ Tl^{3+}, $Tl(CH_3)_3$, BH_3, $Ga(CH_3)_3$ $GaCL_3$, GaI_3, $InCl_3$ RS^+, RSe^+, RTe^+ Te^{4+}, Pt^{4+} I^+, Br^+, HO^+, RO^+ I_2, Br_2, ICN Trinitrobenzènes Chloranile, quinones Tétracyanoéthylène O, Cl, Br, I, N, $RO^{\bullet}$, $RO_2^{\bullet}$ (1) M^o (atomes métalliques) Métaux CH_2, carbènes
Acide *intermédiaire*	
Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Ir^{3+}, Rh^{3+} $B(CH_3)_3$, SO_2, NO^+, Ru^{2+}, Os^{2+}, R_3C^+, $C_6H_5^+$, GaH_3	
(1) R radical alkyle ; $RO^{\bullet}$ et $RO_2^{\bullet}$ radicaux libres.	

b) Base

Base *dure*	Base *molle*
H_2O, OH^-, F^- CH_3COO^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^- ROH, RO^-, R_2O NH_3, RNH_2, N_2H_4	R_2S, RSH, RS^- I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$ R_3P, R_3As, $(RO)_3P$ CN^-, RNC, CO C_2H_4, C_6H_6 H^-, R^-
Base intermédiaire	
$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2	

Tableau IV-4 : Classification des acides (a) et des bases (b) durs, mous et intermédiaires selon Pearson [17].

Quand deux espèces A et B réagissent ensemble selon la réaction (1), les électrons circulent de la base B vers l'acide A (du donneur vers l'accepteur). Lors d'une réaction entre un acide et une base qui sont durs, la différence d'énergie entre les orbitales HOMO de l'acide et LUMO de la base est grande, la liaison est dans ce cas de type ionique. Dans le cas contraire, pour une réaction acide et base qui sont mous, la différence HOMO/LUMO est petite, on aura un recouvrement des orbitales et donc partage des électrons, la liaison est dans ce cas de type covalente. Le nombre d'électrons transférés peut s'écrire en première approximation [17] :

$$\Delta N \approx \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)}{2(\eta_A + \eta_B)} \qquad (19)$$

Pour une réaction acide mou avec base molle, la somme des duretés est faible, le nombre d'électron Δn est important. Dans le cas acide dur/base dure, la somme des duretés est importante, Δn est faible. D'autre part, des valeurs grandes et positives de Δn donnent lieu à des réactions rapides alors que des valeurs Δn faibles voire négatives donnent lieu à des réactions lentes. Une réaction acide mou/base molle aura une cinétique plus importante qu'une réaction acide dur/base dure.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

En résumé, le principe HSAB implique que les espèces qui possèdent des duretés chimiques proches préfèreront réagir ensemble : acides durs/bases dures pour former des composés ioniques et acides mous/bases molles pour former des composés covalents. D'autre part, le principe HSAB prévoit que les systèmes dur/dur et mou/mou donnent lieu à des complexes plus stables que les systèmes durs/mous.

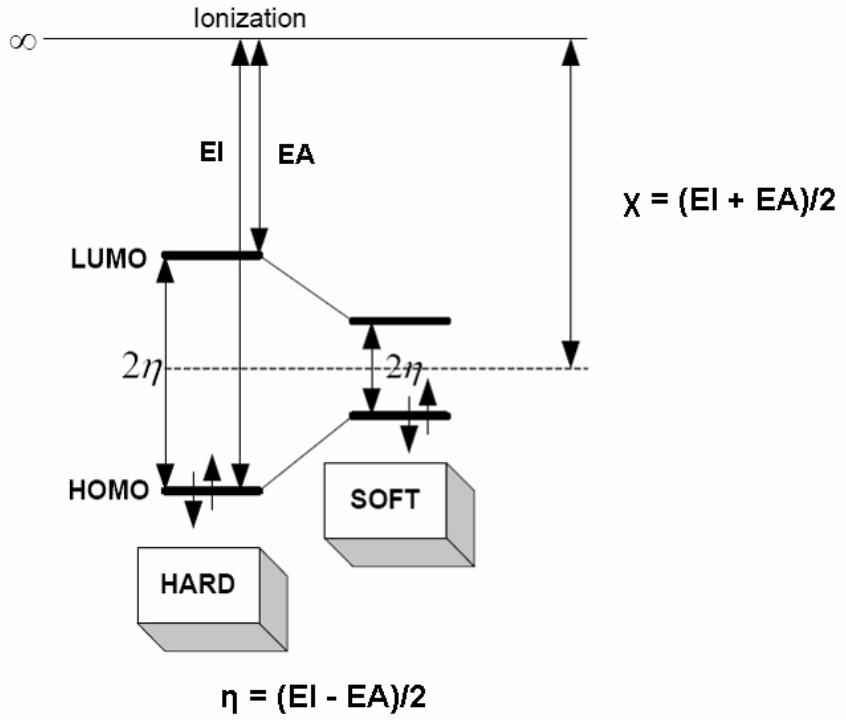


Figure IV-19 : Relation entre la DFT et la théorie des orbitales moléculaires d'après [16].

4.2. Application à la tribochimie

La lubrification en régime limite est essentiellement gouvernée par des processus chimiques entre les additifs et les surfaces (adsorption, réaction, …). Les réactions acido-basiques alors mises en jeu peuvent intervenir à différents niveaux :

- interactions chimiques entre les additifs au niveau du lubrifiant : synergies ou antagonismes
- interactions entre les additifs et les surfaces : compétitions entre les additifs par rapport à l'adsorption sur les surfaces
- interactions avec les tribofilms formés

La théorie de la dureté chimique est un outil à la fois pour expliquer la nature d'un tribofilm obtenu mais aussi pour prédire les réactions possibles entre additifs et surfaces. Depuis une dizaine d'années, le principe HSAB est utilisé pour comprendre les phénomènes tribochimiques [18-25] qui contrôlent la formation des films de Zndtp seuls ou en mélange avec d'autres additifs (Modtc, CB).

Au niveau des mélanges d'additifs, un effet antagoniste mis en évidence expérimentalement entre du Zndtp et un complexe PIB succinimide (composé azoté) a pu être interprété grâce au principe HSAB. En effet, la dureté chimique prévoit la formation d'un composé stable lors de l'interaction entre les Zn^{2+} du Zndtp (accepteur d'électron) et l'atome d'azote (donneur

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

d'électron) du succinimide. Mais, en revanche, ce composé plus stable n'a plus les propriétés lubrifiantes des deux additifs séparés [26]. D'autres cas ont pu mettre en évidence des effets de synergies. Dans la plupart des cas, le principe HSAB est appliqué pour des réactions chimiques en phase liquide, cependant, d'après Pearson, on peut aussi l'appliquer à tout autre système.

Le principe HSAB peut également expliquer ou prédire les compétitions au niveau des surfaces entre plusieurs espèces. En effet, des additifs « mous » auront tendance à réagir préférentiellement sur une surface « molle » comme sur les surfaces métalliques nouvelles. De telles surfaces sont crées lors du frottement [27].

L'utilisation de la tribologie sous UHV s'est avérée très utile pour l'étude des réactions tribochimiques et l'application de la théorie HSAB. En effet, la tribologie sous UVH permet d'une part de travailler sur des surfaces parfaitement maîtrisées du point de vue chimique (surface oxydée, métallique, tribofilm de Zndtp). D'autre part la tribologie sous UHV permet aussi de faire une analyse *in situ* après frottement et ainsi de déterminer la nature des composés formés lors du frottement.

La simulation de l'action des additifs par la lubrification en phase gazeuse avec le TEC permet comme nous l'avons dit précédemment de simplifier le système en entrant un gaz avec une seule fonction chimique. Comme la dureté chimique d'un additif est grandement influencée par la (les) fonction(s) chimique(s) qu'il comporte, en introduisant une fonction chimique en phase gazeuse dans un environnement contrôlé sur une surface bien spécifique, il est possible d'appliquer le principe de dureté chimique pour prédire les réactions tribochimiques. Afin d'expliquer le comportement des phosphites et des phosphates, nous allons appliquer le principe de la dureté chimique aux essais de frottement en phase gazeuse en présence des molécules phosphorées.

4.3. Interprétation de la tribochimie des phosphores en phase gazeuse grâce à la théorie HSAB

Les analyses chimiques du paragraphe 2.3 mettent en évidence deux comportements différents des composés phosphorés selon leur nature phosphate ou phosphite. Du point de vue tribologique, une petite différence a été observée sur les coefficients de frottement (TMPi < TMPa). Du point de vue chimique, la formation d'un phosphure de fer a été mise en évidence en présence de phosphite.

Le Tableau IV-5 classe les différentes espèces mises en jeu dans chaque système tribochimique selon leur dureté chimique.

	Acide	Base
Dur	Fe^{3+},	PO_4^{3-},
Intermédiaire	Fe^{2+},	
Mou	Fe^{0},	$(RO)_3P$

Tableau IV-5 : Classification selon le principe HSAB des différentes espèces mises en jeu lors des essais en phase gazeuse avec le TMPa et le TMPi.

La dureté chimique d'une surface dépend en particulier de son état d'oxydation. L'acier 100C6, introduit sous vide, est constitué d'un substrat de fer métallique (avec un peu de carbone) recouvert en extrême surface par une couche d'oxydes de fer native composée de

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Fe_3O_4 (magnétite) et de Fe_2O_3 (hématite), elle-même recouverte par une couche de contamination. La couche de contamination est rapidement éliminée lors du frottement. La couche d'oxyde, suivant les conditions de frottement, peut soit être maintenue soit être détruite. Si la couche d'oxyde reste intacte sous l'effet du frottement, comme celle-ci est essentiellement constituée d'hématite Fe_2O_3 donc Fe(III), la surface se comporte alors comme un acide dur. En revanche, si la couche d'oxyde est éliminée (condition de frottement sévère), il y a formation d'une surface nouvelle métallique Fe(0), la surface se comporte alors comme un acide mou. Ce sont les conditions de sollicitation et la résistance de la couche d'oxyde qui déterminent la dureté chimique de la surface.

Les duretés chimiques des molécules introduites dans le TEC, c'est-à-dire celles du TMPi et du TMPa, sont déterminées à partir de la classification de Pearson. Le TMPi correspond à la molécule du type $(RO)_3P$ qui est une base molle alors que le TMPa (qui ne figure pas dans le tableau) est une molécule du type PO_4^{3-} qui est une base dure.

Une fois que les duretés chimiques des espèces mises en jeu ont été déterminées, on peut prédire quelles sont les réactions qui seront favorisées lors des essais de frottement.

- ✓ Avec le TMPa

Le TMPa est une base dure, il préfère plutôt réagir avec les oxydes de fer (acides durs) qu'avec le fer métallique (acide mou). Si le frottement n'est pas trop sévère et que la couche d'oxyde reste à peu près intacte, le TMPa réagira avec les oxydes de fer (réaction préférentielle). Si la sévérité du frottement est intermédiaire, il y aura des zones de fer natif cependant le TMPa réagira préférentiellement avec les oxydes de fer. Par contre si le frottement est très sévère avec élimination de la couche d'oxyde, il n'y aura pas de réaction favorable entre fer métallique et TMPa.

- ✓ Avec le TMPi

Le TMPi est une base molle, il préfère plutôt réagir avec le fer métallique (acide mou) qu'avec les oxydes de fer (acide dur). Si le frottement n'est pas sévère et que la couche d'oxyde reste intacte, le TMPi réagira peu avec les oxydes de fer. Si le frottement est intermédiaire, il y aura des zones de fer natif et le TMPi réagira préférentiellement avec ce fer métallique. Si le frottement est très sévère avec élimination au moins partielle de la couche d'oxyde, il y aura une réaction importante entre fer métallique et TMPi. Dans ce cas, le TMPi sera le plus efficace.

En pratique, il est difficile de savoir, dans nos conditions comment se comporte la couche d'oxyde. On fait l'hypothèse que sous l'effet des déformations induites par le frottement, il existe des zones où il y a formation de surfaces métalliques nouvelles. En présence de phosphites, il y a réaction au niveau de ces sites et formation de phosphure de fer :

$$(CH_3O)_3P + Fe \rightarrow FeP + [autres] \quad (20)$$

Hormis le phosphure de fer FeP, la nature chimique des autres produits de réaction n'est pas clairement identifiée pour le moment. Cela sera fait dans le chapitre suivant. En présence de phosphates, lors de la mise à nue de la surface, il y a réaction préférentielle des phosphates avec les oxydes de fer restants et non pas avec le fer métallique. Il n'y a donc pas formation de phosphure de fer. Les observations faites avec les analyses chimiques sont en accord avec les prévisions de la théorie de la dureté chimique.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Comme cela a été évoqué précédemment, les réactions « mou/mou » donnent lieu à des cinétiques bien plus grandes que les réactions « dur/dur ». Cela a pour conséquence la formation rapide de FeP lors de la réaction entre le TMPi et le fer métallique. Le comportement du TMPi est très intéressant du point de vue réducteur de frottement. En effet, la réaction rapide entre le TMPi et le fer métallique va permettre la formation du phosphure de fer rapidement et ainsi protéger rapidement les surfaces de contact métal/métal. Pour reproduire l'apparition de contacts sévères métal/métal, des essais de frottement ont été reconduits en présence de TMPi et de TMPa mais l'introduction des gaz a lieu cette fois-ci non pas avant le début de l'essai mais dès que le coefficient de frottement augmente rapidement, c'est-à-dire lorsque la couche de contamination a disparu et que le frottement se produit sur les couches d'oxydes avec ouverture et fermeture de fissures tant qu'on reste sous UHV. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages est tracée sur la Figure IV-20 pour le TMPa et le TMPi. Le TMPi a été introduit après 18 passages lorsque le coefficient de frottement avait une valeur de 1,2 et le TMPa au bout de 53 passages lorsque le coefficient de frottement avait une valeur de 0,8. Suivant l'échantillon, le temps nécessaire pour éliminer la couche de contamination peut être variable. Le TMPa et TMPi ont été introduits en phase gazeuse (à leurs pressions maximales respectives). Comme le montre la Figure IV-20, la réponse en coefficient de frottement dépend de la nature de la molécule phosphorée introduite. En présence de TMPi (base molle), le coefficient de frottement chute immédiatement et rapidement pour atteindre sa valeur stable et minimale vers 75 passages. En présence de TMPa (base dure), le coefficient de frottement chute lentement pour atteindre sa valeur minimale vers 300 passages. Après stabilisation des coefficients de frottement, il n'y a pas de différence significative entre le TMPi et TMPa. L'unique différence significative réside dans le temps de formation du tribofilm pour atteindre cette valeur. La formation du tribofilm de FeP par la réaction acide mou (Fe^0)/base molle (TMPi) est bien plus rapide et efficace : le coefficient chute de 1,2 à 0,2 en à peine 60 passages. En présence de TMPa, le coefficient de frottement chute de 0,8 à 0,3 en 250 passages. La formation d'un tribofilm de phosphate de fer par la réaction acide dur (Fe^{3+})/base dure (TMPa) est très lente, le tribofilm ne peut pas éviter les contacts fer métallique/fer métallique qui induisent le fort coefficient de frottement. Cette expérience met en évidence les propriétés réductrices de frottement du TMPi, c'est-à-dire sa capacité à former rapidement un tribofilm (de phosphure de fer) qui va protéger les surfaces de l'adhésion métal/métal lors du frottement.

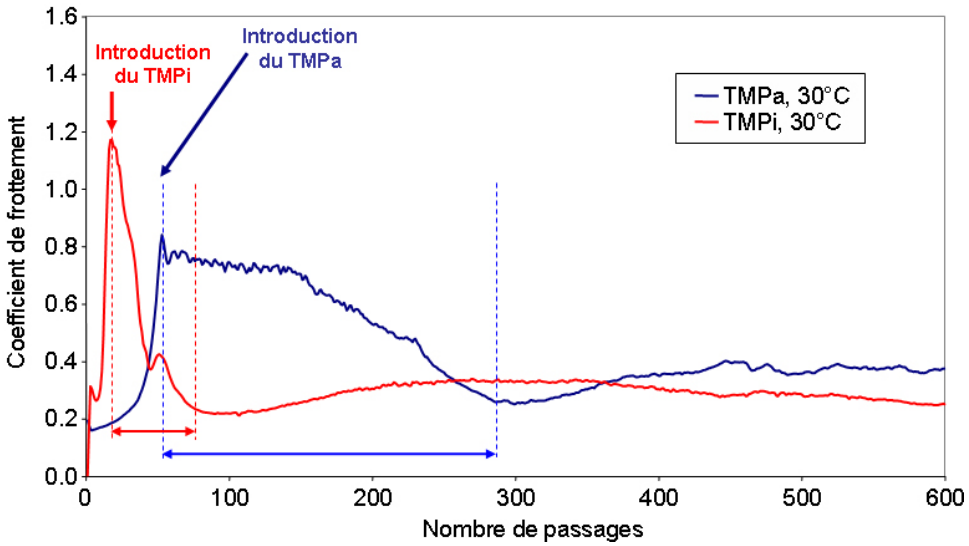


Figure IV-20 : Mise en évidence de la cinétique de formation des tribofilms phosphorés à partir de TMPa et TMPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

5. Conclusion

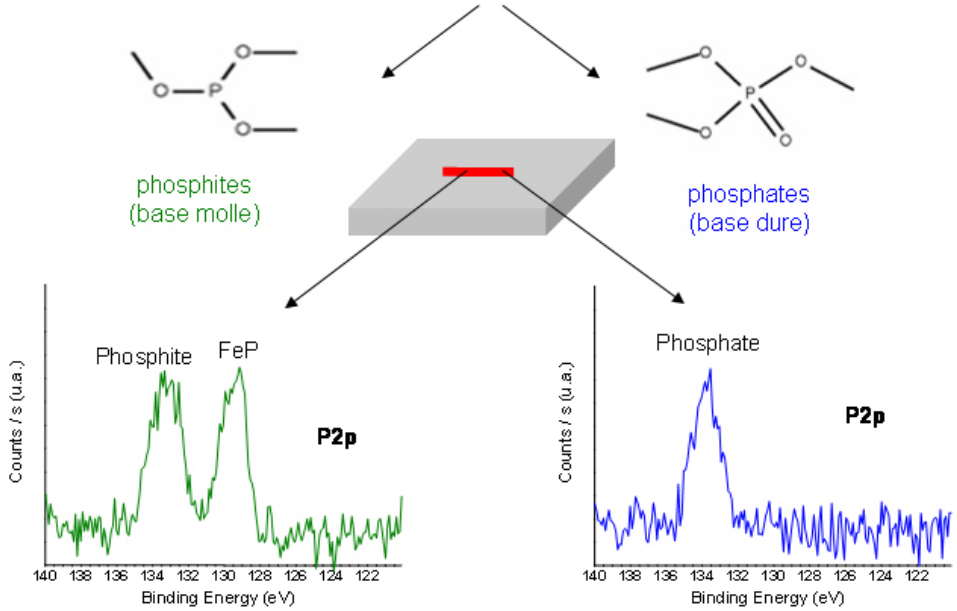
Le comportement des additifs phosphites et phosphates a été simulé par la phase gazeuse dans le TEC. La molécule de TMPi conduit à l'établissement d'un coefficient de frottement plus bas et a une action lubrifiante à plus faible pression. Ce résultat est lié d'une part à la vitesse d'adsorption plus importante du TMPi sur les surfaces métalliques « nouvelles ». D'autre part ce résultat a pu être interprété par la théorie de la dureté chimique qui prévoit une réaction préférentielle entre un acide mou (fer métallique) et une base molle (TMPi). Par ailleurs, comme le prévoit aussi la dureté chimique, on a pu vérifier la cinétique rapide de réaction entre le TMPi et le fer métallique. Ce résultat est très intéressant pour les propriétés réductrices de frottement du TMPi. La nature du tribofilm a été complètement caractérisée par une double analyse XPS et EDX sur une lame mince. Ce tribofilm est essentiellement composé de phosphure de fer FeP amorphe qui est en accord avec la réaction entre le TMPi et le fer métallique. Le film est inhomogène en épaisseur, celle-ci varie entre 5 et 50 nm. La nature chimique du tribofilm formé en présence de phosphite est par conséquent très différente de celle obtenue en présence de TMPa. La dureté chimique ne prévoit pas de réaction favorable entre les phosphates et le fer métallique, d'où l'absence de phosphure de fer dans les tribofilms formé en présence du TMPa.

Dans ce qui suit, nous allons tenter de décrire le mécanisme de formation du phosphure de fer dans le tribofilm. Pour cela, l'analyse *in situ* s'avère être un outil puissant qui permet d'éliminer un nombre important de contamination de surface lors du passage à l'air de l'échantillon. L'essentiel de nos analyses, basées sur l'XPS, sont des analyses d'extrême surface. Une couche de contamination est donc suffisante pour faire écran au signal provenant du tribofilm, cette contamination oblige à faire de l'abrasion ionique qui peut elle-même modifier la nature chimique des tribofilms.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Synthèse

Tribochimie des additifs phosphorés



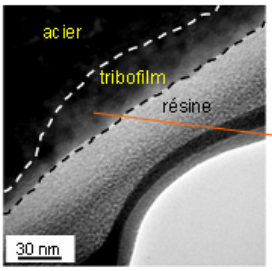
principe HSAB :

« les **acides mous** préfèrent réagir avec les **bases molles**/les **acides durs** avec les **bases dures** »

frottement → élimination partielle de la couche d'oxyde suivant les conditions de contact → trace = fer métallique (acide mou) + oxydes de fer (acide dur)

phosphite (base molle) + **fer métal (acide mou)** ↓ **FeP (phosphure de fer)**

phosphate (base dure) + **fer oxydes (acide dur)** ↓ **phosphate de fer/polyphosphate**



Elément	% atomique
Fer	38
Phosphore	39
Carbone	15
Oxygène	8

Rapport Fe/P = 1

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Références bibliographiques du chapitre IV

[1] A. Riga, J. Cahoon and W.R. Pistillo, *Organophosphorus chemistry structure and performance relationships in FZG gear tests,* Tribology Letters,2000, 9(3-4), 219-225.

[2] D.A. Hayward, B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*, ed. Butterworths. 1964, Lyon.

[3] S. Mori, *Adsorption of benzene on the fresh steel surface formed by cutting under high vacuum,* Applied Surface Science,1987, 27, 401-410.

[4] S. Mori, M. Suginoya and Y. Tamai, *Chemisorption of organic compounds on a clean aluminium surface prepared by cutting under high vacuum,* ASLE Transactions,1982, 25(2), 261-266.

[5] S. Mori, and Y. Imaizumi, *Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions,* Tribology Transactions,1988, 31(4), 449-453.

[6] A.W. Holbert, J.D. Batteas, A. Wong-Foy, T.S. Rufael and C.M. Friend, *Passivation of Fe(110) via phosphorus deposition: the reactions of trimethylphosphite,* Surface Science,1998, 401, L437-L443.

[7] D. Briggs, and M.P. Seah, *Practical surface analysis*, ed. J.W. SONS. Vol. 1. 1993.

[8] C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis and W.M. Riggs, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, ed. P.E.D. Perking-Elmer Corporation. 1979.

[9] F. Luo, H.-L. Su, W. Song, Z.-M. Wang, Z.-G. Yan and C.-H. Yan, *Magnetic and magnetotransport properties of Fe_2P nanocrystallites via a solvothermal route,* Journal of Materials Chemistry,2004, 14, 111-115.

[10] C. Quian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. Yang and J. Liu, *Solution-Phase synthesis of single-crystalline iron phosphide nanorods/nanowires,* Journal of American Chemical Society,2004, 126, 1195-1198.

[11] G. Yunle, G. Fan, Q. Yitai, Z. Huagui and Y. Ziping, *A solvothermal synthesis of ultra-fine iron phosphide,* Materials Research Bulletin,2002, 37, 1101-1105.

[12] Y. Wan, and Q. Xue, *Effect of phosphorus-containing additives on the wear of aluminium in the lubricated aluminium-on-steel contact,* Tribology Letters,1996, 2, 37-45.

[13] D.R. Wheeler, O.D. Faut, *The adsorption and thermal decomposition of tricresylphosphate (TCP) on iron and gold,* Application of Surface Science,1984, 18, 106-122.

[14] R.G. Pearson, *Hard and soft acid base,* Journal of American Chemical Society,1963, 85(22), 3533.

[15] R.G. Pearson, *Chemical hardness and density functional theory,* Journal of Chemical Sciences,2005, 117(5), 369-377.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

[16] L. Shenghua, Y. He, J. Yuansheng, *Lubrication chemistry viewed from DFT-based concepts and electronic structural principles,* International Journal of Molecular Sciences,2004, 5, 13-34.

[17] R.G. Pearson, *Chemical hardness*. 1st ed. 1995, Weinheim: WILEY-VCH. 198.

[18] C. Minfray, Th. Le Mogne, A.A. Lubrecht, J.M. Martin, *Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes,* Tribology Letters,2006, 21(1), 67-78.

[19] J.M. Martin, *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach,* Tribology Letters,1999, 6, 1-8.

[20] J.M. Martin, C. Grossiord, Th. Le Mogne, S. Bec, A. Tonck, *The two-layer structure of Zndtp tribofilms. Part I: AES, XPS and XANES analyses,* Tribology International,2001, 34, 523-530.

[21] J.M. Martin, C. Grossiord, Th. Le Mogne, J. Igarashi, *Transfert films and friction under boundary lubrication,* Wear,1999, 242, 107-115.

[22] C. Grossiord, *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène*. 1998, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[23] M.I. De Barros, J. Bouchet, I. Raoult, Th. Le Mogne, J.M. Martin, M. Kasrai and Y. Yamada, *Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses,* Wear,2003, 254, 863-870.

[24] J.M. Martin, C.G., K. Varlot, B. Vacher, J. Igarashi, *Synergitic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach,* Tribology Letters,2000, 8, 193-201.

[25] C. Minfray, *Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc*. 2004, Thèse, Ecole Centrale de Lyon: Ecully.

[26] H. Mansuy, *Study of interactions between antiwear additives and surfactants: influence on the limited films formation[R]*. 1995, Thèse, Université Paris VI: Paris.

[27] S. Mori. *Tribochemical activity of nascent metal surfaces*. in *International Tribology Conference*. 1995. Yokohama.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CHAPITRE V - PHOSPHURE DE FER : MECANISME DE FORMATION ET PROPRIETES TRIBOLOGIQUES

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

1. INTRODUCTION 129
2. REACTIVITE DES PHOSPHITES SUR LES ACIERS 129
2.1. Réactivité du TMPi sur les surfaces - Généralités *129*
2.2. Réactivité du TMPi sur l'acier 100C6 ..... *132*
3. MECANISME DE FORMATION DU PHOSPHURE DE FER 135
3.1. Mise en évidence du phosphure de fer par l'analyse AES in situ *135*
3.2. Effet de la température sur la formation du phosphure de fer *137*
3.3. Mécanisme de formation du phosphure de fer *139*
3.4. Formation de phosphure de fer sur les surfaces nouvelles *143*
4. PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU TRIBOFILM DE PHOSPHURE DE FER 146
4.1. Propriétés des phosphures de fer *146*
4.2. Mise au point de l'expérience *147*
4.3. Résultats *148*
5. CONCLUSION 153

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, on a montré qu'un composé de phosphure de fer FeP se forme en présence de TMPi sous l'effet du frottement. En revanche, ce composé n'est pas détecté en présence de phosphate. L'action tribologique des phosphates et des phosphites présente une différence majeure qui est la formation ou non de phosphure de fer. Ce phosphure de fer est à priori issu de la réaction entre le fer métallique de la surface frottée et le phosphore libéré par le TMPi. La théorie de la dureté chimique prévoit que le TMPi (base molle) réagit préférentiellement avec le fer métallique (acide mou) alors que le TMPa (base dure) devrait réagir préférentiellement avec l'oxyde de fer (acide dur). La première réaction va donner lieu à la formation du phosphure de fer alors que la seconde plutôt à du phosphate de fer.

Dans cette partie, nous allons tenter de répondre à deux questions importantes : Quel est le mécanisme de formation du phosphure de fer ? Quelles sont les propriétés tribologiques de ce tribofilm ? Pour cela nous allons tout d'abord étudier la réactivité de la molécule de TMPi sur les surfaces métalliques en nous appuyant d'une part sur des données bibliographiques et d'autre part en réalisant une étude d'adsorption. Nous utiliserons ensuite ces données pour expliquer le mécanisme de formation possible de ce phosphure de fer dans les tribofilms. Enfin nous évaluerons les propriétés tribologiques du tribofilm contenant le phosphure de fer par des essais tribologiques sous UHV.

2. Réactivité des phosphites sur les aciers

Le frottement en présence de phosphites conduit à la formation de phosphure de fer FeP. La théorie de dureté chimique prévoit une réaction favorable entre le fer métallique et le TMPi. Nous allons dans cette première partie vérifier que le phosphure de fer se forme uniquement en présence de fer métallique et voir si il est nécessaire d'activer la réaction chimique. Pour cela, des essais d'adsorption de TMPi sur l'acier 100C6 seront réalisés en l'absence de frottement. Avant cela, nous allons nous intéresser aux données bibliographiques sur le comportement de cette molécule vis-à-vis de quelques surfaces métalliques.

2.1. Réactivité du TMPi sur les surfaces - Généralités

L'adsorption du TMPi sur diverses surfaces cristallines métalliques comme le cuivre Cu(111), le nickel Ni(111) et le fer (110) [1-3] a été étudiée par Spectroscopie de Réaction à Température Programmée (SRTP) et par XPS. Les expériences consistent à faire adsorber, à basse température (de -173°C à -73°C), du TMPi sur la surface cristalline étudiée puis à chauffer lentement le cristal jusqu'à 630°C. La SRTP permet d'enregistrer les masses des espèces gazeuses désorbés (grâce à un spectromètre de masse) en fonction de la température. L'analyse XPS permet ensuite, pour des températures choisies, de déterminer la nature chimique des films thermiques formés ou du moins l'état dans lequel le TMPi se trouve en surface.

Quelle que soit la surface métallique considérée, la molécule se dissocie initialement et majoritairement au niveau de la liaison P-O produisant ainsi un intermédiaire « méthoxy » c'est-à-dire du $CH_3O_{(ad)}$ stable jusqu'aux environs de 87°C à 127°C. Dans cette gamme de températures, cet intermédiaire se dissocie pour former du dihydrogène gazeux H_2 et du monoxyde de carbone gazeux CO par β-élimination. Ces observations sont très similaires à celles faites lors de l'adsorption du méthanol CH_3OH sur des surfaces métalliques [4] où il y a également formation d'un groupe méthoxy. Une fois le CO et le H_2 dégazés de la surface en

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

fin d'essai, il ne subsiste plus que du phosphore. Les auteurs attribuent à ce phosphore plutôt une forme de phosphore atomique, mais compte tenu des observations faites dans le chapitre précédent, il pourrait également s'agir d'un phosphure métallique. Les différences entre chaque métal se situent au niveau des températures où se produisent chacune des étapes décrites précédemment.

Pour le cuivre Cu (111), le TMPi condensé en surface se désorbe entre -103°C et 230°C sans se décomposer. En revanche, si la surface de cuivre est partiellement oxydée, le TMPi se dissocie en méthoxy durant la montée en température. A 132°C, il y a désorption de formaldéhyde, de méthanol et de H_2 (mais pas de CO). Il y a dissociation du groupe méthoxy par β-élimination ce qui conduit à la formation de méthanol (CH_3OH), de formaldéhyde (CH_2O) et de H_2.

Pour le nickel Ni (111), pour une surface saturée en TMPi à -113°C, il y a désorption de ce TMPi à une température de 32°C, de méthanol à 62°C et de formaldéhyde à 82°C, puis de H_2 à 87°C et de CO à 130°C et 347°C. Les analyses XPS réalisées en parallèle sur la surface montrent que jusqu'à 47°C, la contribution du phosphore TMPi diminue (de 15-25%) puis de 47°C à 417°C, que la contribution du phosphore atomique apparaît progressivement aux dépends de la composante phosphite. C'est à partir de 177°C que le pic du phosphore atomique apparaît clairement ainsi que des décalages sur les pics O1s et C1s correspondant aux groupes méthoxy adsorbés (Figure V-1). En résumé, entre 47°C et 417°C, le TMPi se décompose partiellement en $(CH_3O)_x$-P pour former au final du phosphore (ou phosphure) en surface et des groupes méthoxy qui seront éliminés par la suite.

Pour une surface de fer Fe (110) saturée en TMPi à -193°C, il y a désorption de TMPi à -113°C et à -3°C, puis de H_2 et de CO à 157°C. Parallèlement, les analyses XPS (Figure V-2) montrent que le TMPi s'adsorbe sur la surface de fer et reste intact jusqu'à une température de -23°C, puis se décompose en groupe méthoxy (-O-CH_3) et en phosphore atomique entre -23°C et 227°C (rupture de la liaison P-O). C'est vers 77°C que le pic du phosphore atomique (129.1 eV) est prédominant. Après 227°C, seul le phosphore atomique est détecté par les analyses. En résumé, entre -23°C et 227°C, le TMPi se décompose partiellement en $(CH_3O)_x$-P pour former au final du phosphore (ou phosphure) en surface et des groupes méthoxy. Le comportement est donc identique à celui observé sur une surface de nickel, seules les plages de températures changent.

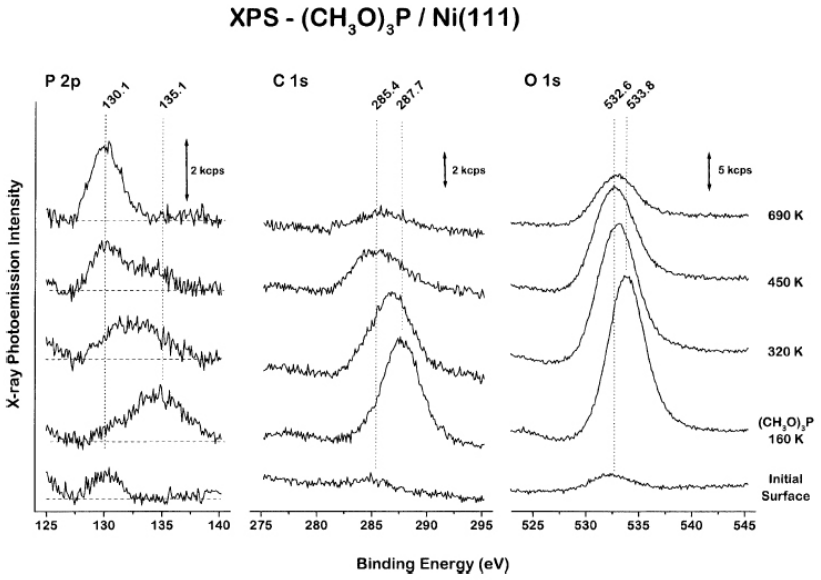


Figure V-1 : Spectres XPS des niveaux de cœur P2p, C1c et O1s durant la décomposition du TMPi sur une surface de Ni(111).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

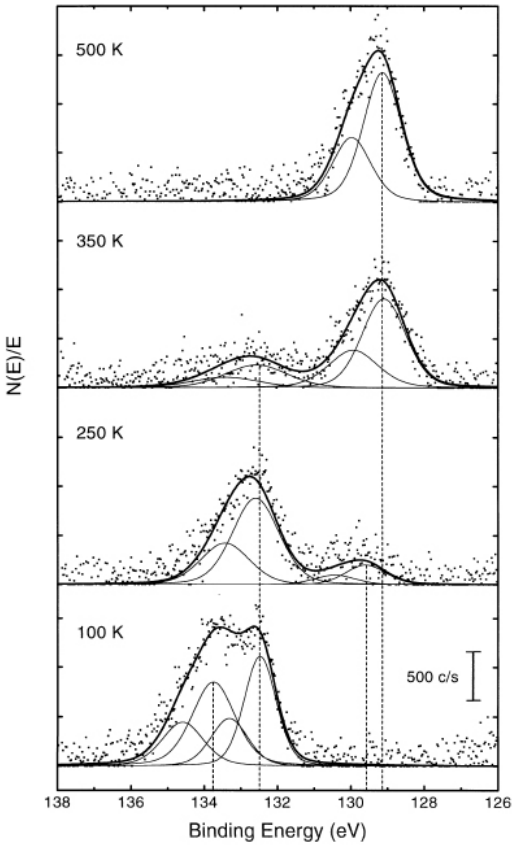


Figure V-2 : Spectres XPS du niveau de cœur P2p durant la décomposition du TMPi sur une surface de Fe(110).

De manière générale, la décomposition du TMPi se fait par l'intermédiaire de la liaison P-O ; il s'ensuit la formation d'un composé intermédiaire méthoxy qui par β-élimination (Figure V-3) forme du méthanol, du formaldéhyde, du CO et du H_2. On peut également avoir, mais de façon moins prépondérante, rupture de la liaison C-O. Les liaisons P-O et C-O sont des liaisons fragiles (énergie de P-O : 350 $kJ.mol^{-1}$ et énergie de C-O : 330 $kJ.mol^{-1}$ contre 415 $kJ.mol^{-1}$ pour la liaison C-H).

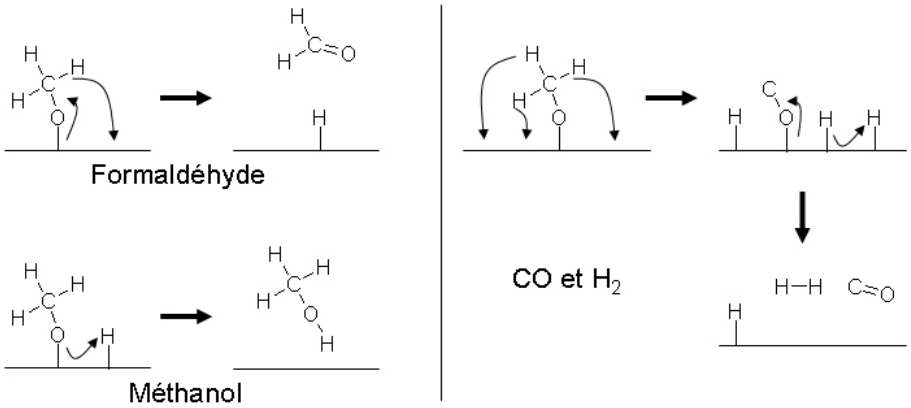


Figure V-3 : Mécanismes de decomposition du groupe méthoxy sur les surfaces métalliques par β-élimination de l'hydrogène.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Les résultats précédents sont également très intéressants du point de vue de la théorie de la dureté chimique. La classification de Pearson donnée dans le chapitre IV indique que, d'une part le TMPi est une base molle, et d'autre part que les métaux et atomes métalliques sont des acides mous. Les cations métalliques sont en revanche, soit des acides intermédiaires soit des acides durs à l'exception du Cu^+ qui reste un acide mou d'où la possibilité pour la molécule de TMPi de se décomposer sur une surface de cuivre partiellement oxydée (Tableau V-1).

	Acide	Base
Dur	Fe^{3+}, Ni^{3+}	-
Intermédiaire	Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}	-
Mou	Fe^0, Ni^0, Cu^0, Cu^+	$(RO)_3P$

Tableau V-1 : Classification selon le principe HSAB des différentes espèces mises en jeu dans les études d'adsorption avec le TMPi.

Le même type d'investigation a été fait sur une surface d'oxyde de fer (Fe_30_4) [5]. Cette surface a été saturée avec du tributylphosphite (TBPi) puis chauffée progressivement. Il y a désorption de TBPi vers 177°C et éventuellement vers -33°C suivant le niveau de saturation de la surface. Vers -33°C, il y a aussi désorption de butène due à la rupture de la liaison C-O. Vers 357°C, il y a désorption de butanal et 1-butanol issue de la β-élimination sur les groupes butoxy adsorbés en surface. En résumé, deux schémas sont possibles : rupture de la liaison P-O avec formation de groupes butoxy (C_4H_9O) et/ou rupture de la liaison C-O avec formation de groupes butyle (C_4H_9). Ces deux intermédiaires peuvent alors former, après β-élimination, du butène, du butanal et du 1-butanol. Lors de la rupture des liaisons C-O et P-O, il se forme des PO_x. Les analyses Auger réalisées sur les surfaces n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de phosphore atomique par contre elle mettent en évidence la présence d'une couche de carbone déposée sur les PO_x. Cette couche de carbone serait plutôt graphitique que carbure, elle pourrait être produite par les butènes formés.

Suivant l'état d'oxydation de la surface (métallique ou partiellement oxydée) et suivant la nature du matériau (fer, nickel, cuivre), la décomposition des phosphites est différente. Quelle que soit la surface, il y a rupture des liaisons P-O et C-O. La rupture de la liaison P-O est majoritaire mais celle de la liaison C-O n'est pas négligeable en présence d'une surface oxydée. De plus, en présence d'une surface oxydée, la décomposition de la molécule phosphite semble incomplète car on ne retrouve pas de phosphore atomique. Il est possible également que ce dernier ne réagisse pas avec le fer oxydé.

Nous allons maintenant évaluer la réactivité du TMPi sur l'acier 100C6 en fonction de l'état de surface oxydé ou métallique (après abrasion ionique de la couche d'oxyde).

2.2. Réactivité du TMPi sur l'acier 100C6

Les essais d'adsorption précédents ont été faits dans des conditions expérimentales très particulières. Pour les surfaces métalliques, chaque cristal a été décapé par abrasion ionique et chauffé jusqu'à 627°C dans des conditions de vide très poussé (10^{-10} hPa environ). Ensuite le TMPi en phase gazeuse a été condensé sur la surface métallique refroidie à très basse température (entre -200°C et -100°C) afin de saturer la surface. La surface a ensuite été chauffée progressivement pour désorber et décomposer le TMPi.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Pour les essais tribologiques réalisés dans le TEC, le plan en acier est préalablement placé dans un vide de 10^{-7}-10^{-8} hPa avant l'introduction des gaz. Nous n'avons donc pas la même propreté de surface que dans les conditions de la partie précédente de ce chapitre.

Dans cette partie, nous allons déterminer la réactivité du TMPi à différentes températures sur des surfaces d'acier 100C6 en présence de la couche d'oxyde native ainsi qu'après élimination de cette couche par abrasion ionique. Nous allons mesurer l'adsorption et la réactivité pour chaque température et chaque état de surface grâce à des analyses XPS des surfaces avant et après adsorption. Pour cela, nous avons utilisé le montage permettant l'analyse *in situ*. Chaque essai d'adsorption a été fait dans le TEC et les analyses XPS dans la chambre d'analyse. A la différence des essais faits dans la littérature, l'adsorption se fait à 30°C, 100°C, 200°C et 300°C et non pas à température très basse. Ce choix est fait dans le but de se placer dans des conditions proches à celles des essais tribologiques. Dans ces conditions, la condensation du TMPi est limitée.

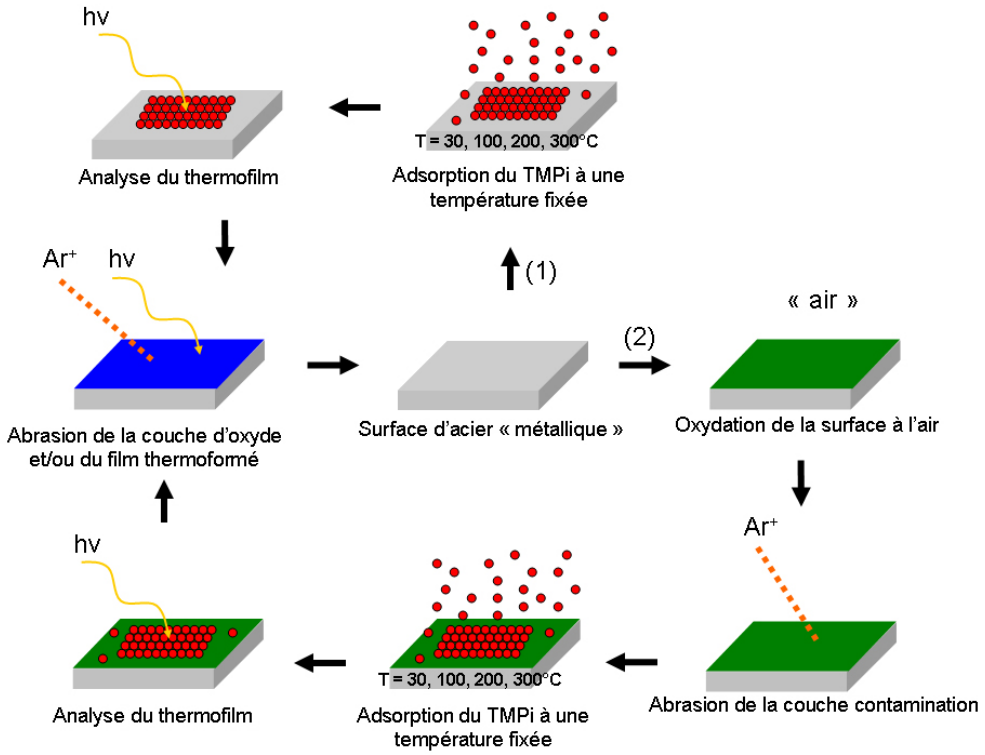


Figure V-4 : Détails expérimentaux des essais d'adsorption du TMPi sur l'acier (1) métallique et (2) oxydé.

Pour l'adsorption sur l'acier dit « métallique » c'est-à-dire après élimination de la couche d'oxyde, le plan en acier est placé dans la chambre d'analyse et est abrasé par des ions argon jusqu'à ce que la couche d'oxyde soit éliminée (Figure V-4, circuit n°1). Après vérification de l'état de surface par analyses XPS, le plan en acier « métallique » est transféré *in situ* dans le TEC où l'on introduit du TMPi à une pression de 5 hPa. L'essai d'adsorption dure 1 heure, cette durée correspond à la durée d'un essai de 800 passages. Ensuite le TMPi est pompé puis l'échantillon transféré *in situ* vers l'analyse. L'analyse XPS du TMPi adsorbé se fait à température ambiante. Après analyse, le plan est à nouveau abrasé pour reformer de l'acier métallique puis transféré à nouveau vers le TEC afin de réaliser un nouvel essai d'adsorption à une autre température. Pour chaque essai d'adsorption sur l'acier « métallique », le plan est maintenu à une température de 30°C, 100°C, 200°C et 300°C. Le plan est le même pour tous

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

les essais à différentes températures mais par contre on utilise une surface « propre » à chaque nouvel essai d'adsorption.

Pour l'adsorption sur l'acier « oxydé » c'est-à-dire avec la couche d'oxyde native, le protocole est le même sauf qu'après décapage ionique, le plan est oxydé à l'air (Figure V-4, circuit n°2). La couche de carbone de contamination est enlevée, la présence de la couche d'oxyde est vérifiée par analyse XPS.

L'évolution du spectre P2p du phosphore pour chaque température et pour chaque état de surface est tracée sur la Figure V-5. Pour l'acier « métallique » comme pour l'acier « oxydé », le TMPi s'adsorbe sur les surfaces (pic du phosphore à 133 eV). En présence de fer métallique, il y a formation de phosphure de fer mais uniquement au dessus de 200°C. Sur l'acier oxydé, on ne détecte pas de phosphure de fer quelle que soit la température. Ces résultats sont en accord avec le principe de dureté chimique selon lequel une basse molle (TMPi) préfère réagir avec un acide mou (fer métallique) qu'avec un acide dur (oxyde de fer). Par rapport aux essais de frottement, le phosphure de fer ne se forme pas à température ambiante lors des essais d'adsorption. Ce résultats indique qu'il faut apporter de l'énergie thermique (dans le cas des essais d'adsorption) ou mécanique (lors des essais de frottement) pour décomposer la molécule de TMPi.

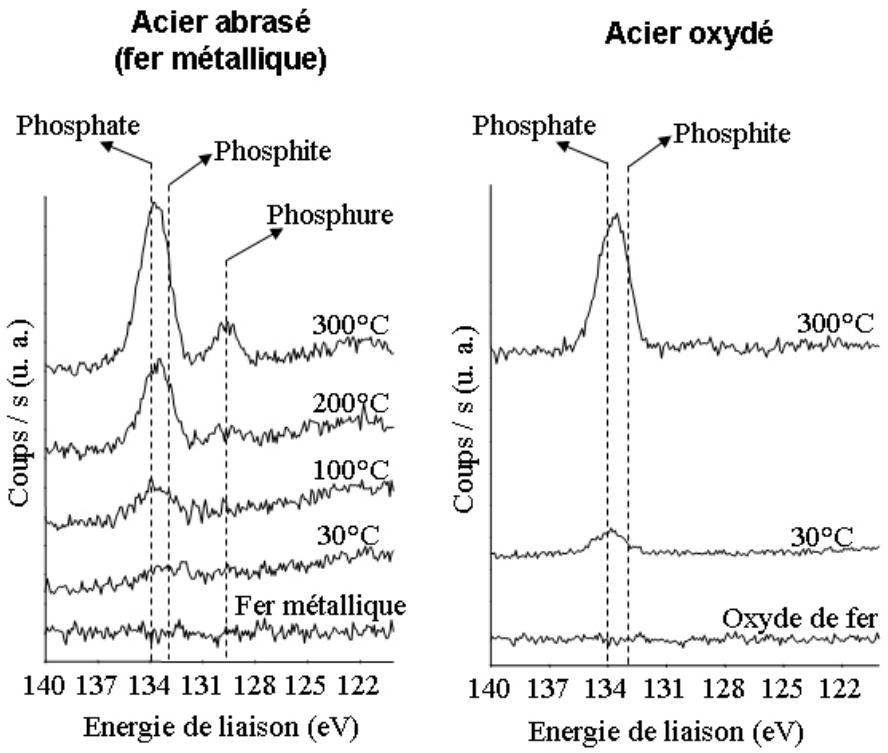


Figure V-5 : Spectres XPS P2p du phosphore enregistrés après adsorption de TMPi à différentes températures sur l'acier « métallique » et sur l'acier « oxydé ».

Les pics P2p obtenus à 300°C ont été déconvolués. L'énergie de liaison du phosphore $P2p_{3/2}$ a été déterminée à 133,4 eV. Cette valeur est intermédiaire entre le phosphite et le phosphate. Il est possible que la température induise également la formation de phosphate.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

3. Mécanisme de formation du phosphure de fer

3.1. Mise en évidence du phosphure de fer par l'analyse AES *in situ*

L'intérêt de l'analyse *in situ* a déjà été mis en évidence avec les expériences d'adsorption du TMPi sur l'acier 100C6 ainsi qu'avec l'analyse du tribofilm « large » (Chapitre IV-3-3). Dans les essais d'adsorption, le transfert *in situ* permet de caractériser la surface avant et après adsorption sans que celle-ci ne soit modifiée chimiquement entre temps. Pour les essais tribologiques, les intérêts sont les mêmes c'est-à-dire caractériser précisément la surface avant frottement et surtout caractériser le tribofilm sans que celui-ci ne soit recouvert par une couche de carbone de contamination ou qu'il soit oxydé. Comme l'XPS est une analyse d'extrême surface (< 10 nm), la moindre contamination pourra modifier les résultats de l'analyse. L'abrasion ionique est généralement utilisée pour enlever la couche de contamination, mais elle peut également modifier la structure chimique du tribofilm.

Pour mesurer l'impact de la contamination de surface sur l'analyse chimique d'un tribofilm formé avec du TMPi, l'analyse Auger d'un tribofilm contenant du phosphure de fer a été réalisée *in situ* et *ex situ*.

La Figure V-6 montre les spectres Auger obtenus *in situ* et *ex situ* sur le tribofilm et hors trace. Les spectres *ex situ* et *in situ* ont été faits sur le même tribofilm mais dans des conditions d'analyses différentes (calibrage) d'où la différence du nombre de coups par seconde. Il faut donc comparer les hauteurs relatives de chaque pic. Lors de l'analyse *ex situ*, il y a peu de différences entre l'analyse dans le tribofilm et en dehors. Les hauteurs de pics relatives du carbone, de l'oxygène et du fer sont identiques. On détecte difficilement le pic P_{LMM} du phosphore. Ces spectres ont été enregistrés avant abrasion, en conséquence on observe surtout la couche de contamination qui est identique dans le tribofilm et hors trace. Le spectre enregistré hors trace *in situ* est similaire au spectre hors trace *ex situ*. Cependant, on détecte mieux le P_{LMM} (Figure V-7) avec une énergie cinétique de 105 eV qui correspond au phosphite adsorbé hors trace pendant l'essai. Le spectre enregistré *in situ* sur le tribofilm présente un pic de fer très fort et un pic en oxygène très faible. De plus, on détecte un second pic P_{LMM} vers 120 eV qui correspond au phosphure de fer. En effet, les valeurs du pic P_{LMM} varient suivant la nature du phosphore. Le phosphure de gallium GaP ou le phosphure d'indium InP ont une énergie aux environs de 120 eV [6]. Les tribofilms phosphatés (Zndtp par exemple) présentent un pic P_{LMM} avec une énergie plus faible aux environs de 105 eV. Lors des analyses *ex situ* il est donc impossible de mettre en évidence le pic Auger du phosphore alors qu'avec des analyses *in situ*, non seulement on peut mettre en évidence le pic Auger P_{LMM} mais également faire la différence entre un phosphate/phosphite (P lié à des O) et un phosphure (P non lié à des O).

Un tel résultat est important car on rappelle que la résolution spatiale des analyses Auger est bien plus performante que celle de l'XPS (1 μm^2 contre 200 μm^2) et surtout l'analyse Auger est plus rapide que l'analyse XPS en terme de temps d'acquisition, du fait de la brillance de la source d'électrons utilisée au laboratoire.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

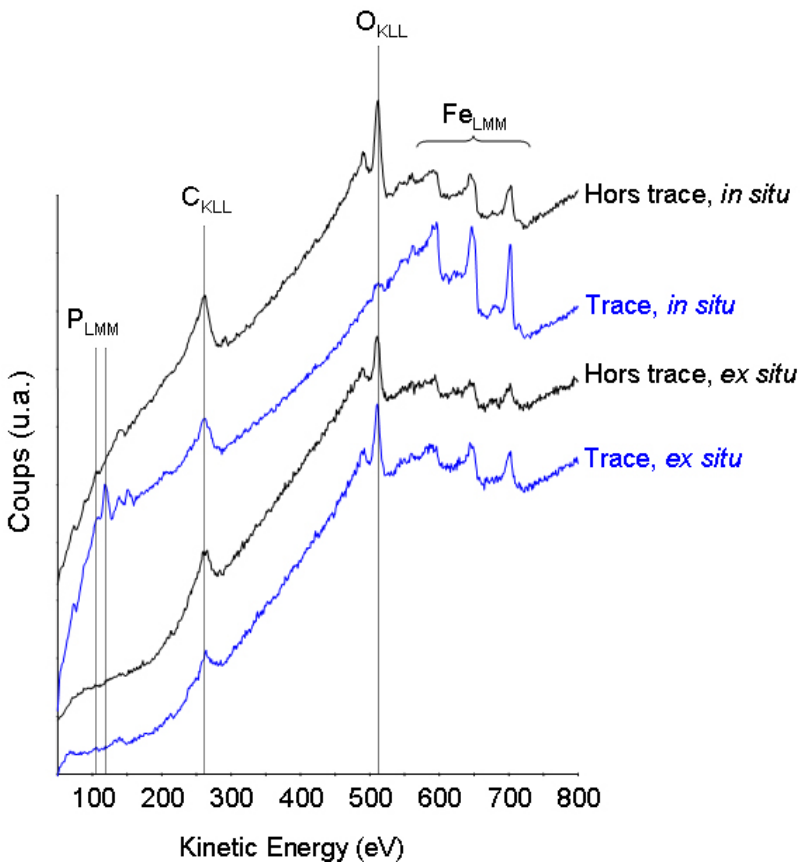


Figure V-6 : Spectres Auger enregistrés *in situ* et *ex situ* sur le tribofilm de TMPi et hors trace (essai à 30°C avec 5 hPa de TMPi).

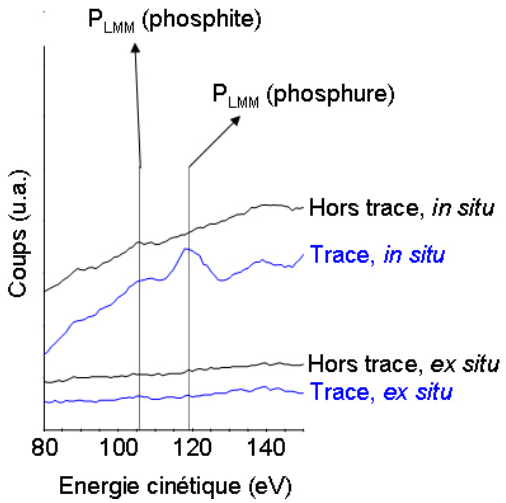


Figure V-7 : Détail du pic P_{LMM} de l'analyse Auger *in situ* et *ex situ* sur le tribofilm de TMPi et hors trace (essai à 30°C avec 5 hPa de TMPi).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

3.2. Effet de la température sur la formation du phosphure de fer

Les essais d'adsorption ont montré que la température avait d'une part une influence sur l'adsorption du TMPi sur les surfaces d'acier oxydées ou non, et d'autre part sur la formation du phosphure de fer. La Figure V-8 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages suivant la température du plan. Les coefficients de frottement stabilisés sont proches : 0,3 à 100°C et 0,4 à 30°C. Par contre, si le coefficient de frottement se stabilise très rapidement à température ambiante, cela n'est pas le cas à 100°C où le coefficient de frottement passe par une valeur élevée durant les premiers passages. Des analyses Auger *in situ* ont été faites en fin d'essai dans le tribofilm et en dehors. La Figure V-9 et la Figure V-10 montrent les spectres Auger obtenus hors traces et dans les tribofilms pour les deux températures. Les spectres hors trace sont assez semblables avec la présence d'oxygène et de carbone importante et peu de fer ainsi que de phosphore. Chaque spectre enregistré dans les tribofilms met en évidence la présence de phosphore, de carbone, d'oxygène et de fer. A température ambiante, il y a très peu d'oxygène dans le tribofilm, une quantité importante de fer et de phosphure de fer (P_{LMM} à 120 eV). En revanche, à 100°C, on détecte une quantité d'oxygène plus importante avec moins de phosphure de fer et de fer. Il se forme à priori plus de phosphure de fer à température ambiante qu'à 100°C. Cela peut facilement s'expliquer par l'allure de la courbe de la Figure V-8. En effet à 100°C, il existe une zone de fort coefficient où il ne se forme pas de phosphure de fer. Globalement à 30°C, le FeP s'est formé durant 800 passages contre seulement 400 passages à 100°C. On a vu lors des essais d'adsorption que, lorsque le plan est chauffé, le pic P2p du phosphore caractéristique du phosphite (133,0 eV) est décalé vers 133,5 eV, ce qui peut correspondre à un mélange phosphate/phosphite. Ce phosphate pourrait éventuellement perturber la formation du phosphure de fer.

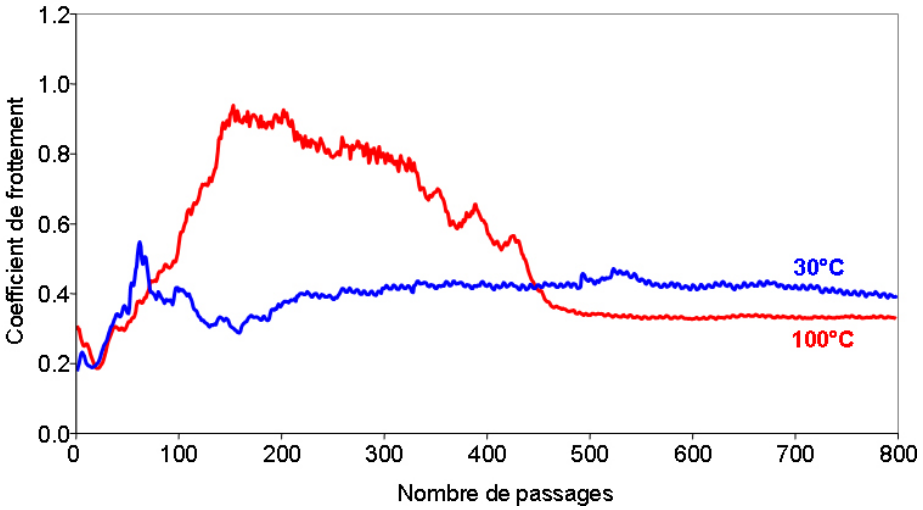


Figure V-8 : Courbes de frottement obtenues à 30°C et 100°C sous TMPi gazeux.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

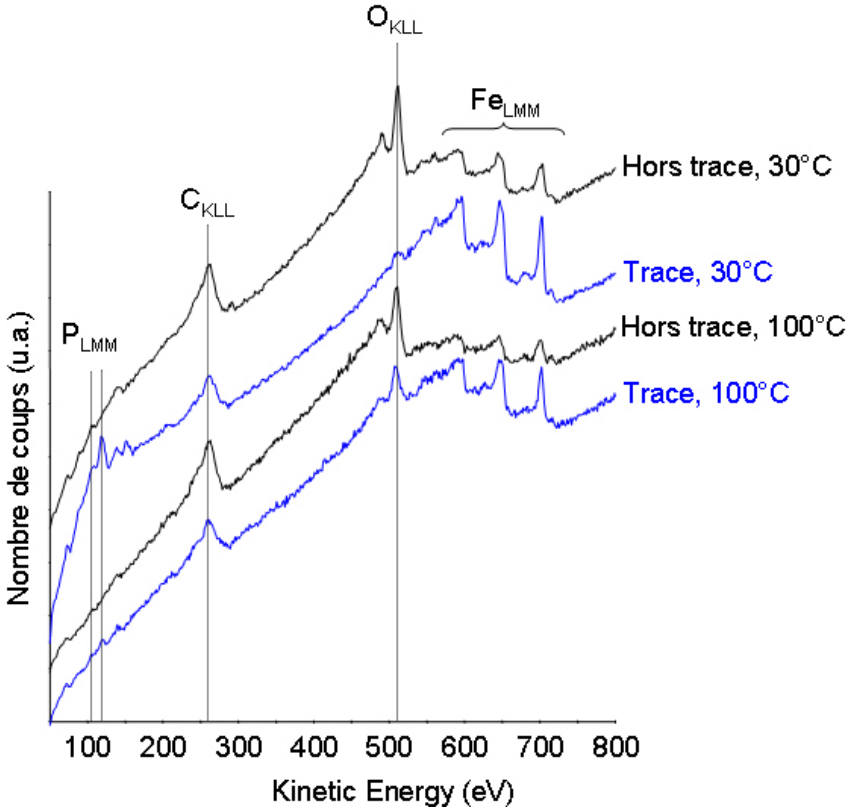


Figure V-9 : Spectres Auger *in situ* des tribofilms obtenus à température ambiante et à 100°C à partir de TMPi gazeux.

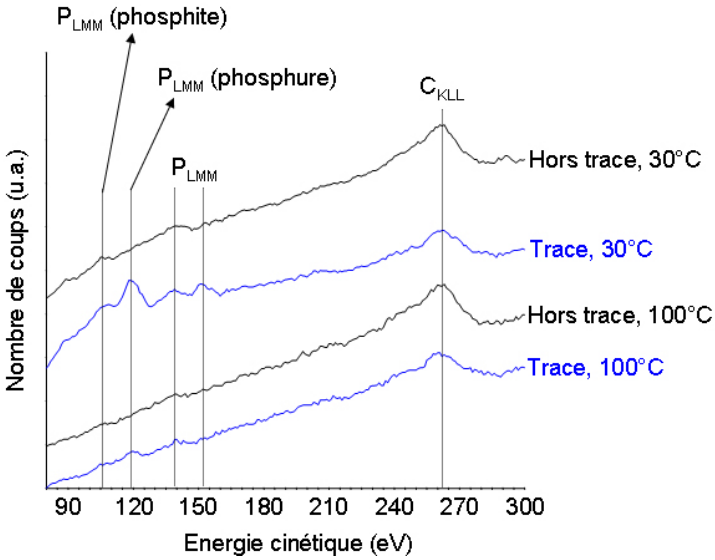


Figure V-10 : Détail des spectres P_{LMM} et C_{KLL} de la Figure V-9.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

3.3. Mécanisme de formation du phosphure de fer

Pour déterminer le mécanisme possible de formation du tribofilm de phosphure de fer, des analyses XPS *in situ* ont été faites sur le tribofilm à 100°C. Chaque contribution de chaque élément chimique va être explicitée pour remonter au mécanisme de formation du tribofilm. L'analyse *in situ* permet d'avoir accès aux produits formés ou adsorbés lors de l'essai de frottement uniquement car l'échantillon est resté dans l'UHV après frottement et avant l'analyse. Les seuls produits qui pourront être détectés lors de l'analyse sont les produits introduits dans le TEC lors de l'essai de frottement et les produits issus de la réaction tribochimique. En conséquence, seul le TMPi ainsi que les produits issus de sa décomposition pourront être détectés.

Les Figure V-11 et Figure V-12 présentent les spectres XPS enregistrés *in situ* hors trace et dans le tribofilm obtenu avec le TMPi à 100°C. Les quantifications calculées pour chaque contribution sont données dans le Tableau V-2. Les analyses XPS ont une résolution spatiale inférieure aux analyses Auger. La taille de la zone analysée en XPS est une zone circulaire de 200 µm de diamètre soit environ le double de la largeur du tribofilm. Compte tenu de la probabilité que le faisceau soit centré sur le tribofilm, une importante contribution des pics XPS enregistrés dans le tribofilm provient d'une zone en dehors de celui-ci. Ce facteur est à prendre en compte lors de l'analyse des spectres et lors de la quantification.

Comme on l'a déjà vu précédemment, lors des analyses *ex situ* à température ambiante, la différence majeure entre l'analyse hors trace et dans le tribofilm est mise en évidence sur le pic P2p du phosphore (Figure V-11) par la présence de phosphure de fer FeP. Les quantités de phosphure et de phosphite sont identiques dans le tribofilm (Tableau V-2). Ce rapport identique a déjà été constaté lors des analyses *ex situ* dans la tribofilm obtenu à température ambiante. Il est cependant difficile d'interpréter ce résultat car la contribution phosphite peut provenir des zones hors du tribofilm (conséquence de la taille d'analyse) sur lesquelles le TMPi s'est adsorbé. Cette composante peut aussi provenir du TMPi qui s'est adsorbé sur le tribofilm en fin d'essai. Des analyses XPS complémentaires, avec des tailles d'analyses plus faibles (mais donc des durées d'analyses plus longues), seraient nécessaires pour éclairer ce point sachant que les analyses Auger nous donnent déjà beaucoup d'informations à ce sujet. En effet, les analyses Auger réalisées *in situ* pour les deux températures montrent qu'à 100°C, on forme moins de phosphure de fer et que l'on détecte un peu de phosphites/phosphates dans le tribofilm (pic P_{LMM} à 105 eV). La Figure V-11 montre que la contribution du fer à 706.9 eV est très importante dans le tribofilm ce qui est consistant avec la formation de phosphure de fer. Ce résultat est confirmé par la quantification (Tableau V-2) : 3% de Fe (phosphure) et 3% de P (phosphure) ce qui correspond à 3% de FeP dans le tribofilm contre 0% hors trace. Cette valeur de 3% est faible mais il faut tenir compte que la zone analysée déborde du tribofilm, donc la valeur réelle est probablement supérieure à 3%.

L'analyse détaillée du pic C1s du carbone (Figure V-12) montre que l'on trouve très peu de carbone C-C/C-H (284.8 eV). Ce résultat démontre l'intérêt de l'analyse *in situ*. Les autres contributions mises en évidence sur le carbone sont : carbures (283.3 eV) mais uniquement dans le tribofilm, méthoxy (285.8 eV), TMPi (287.0 eV) et carbonate (289.0 eV). Les carbures (carbures de fer ou carbures de chrome) sont présents dans l'acier 100C6, c'est pour cela qu'ils sont uniquement mis en évidence dans la trace. Les groupements méthoxy (CH_3O-) sont liés à la décomposition de la molécule de TMPi [3]. L'énergie de liaison du carbone dans le groupe méthoxy adsorbé dépend de la molécule décomposée. S'il s'agit du méthanol, elle est de 286.4 eV [4], s'il s'agit du TMPi, elle est de 286.2 eV [3]. Cette contribution du carbone C1s est à relier à la contribution sur le pic O1s à 531.8 eV (Figure V-12) qui correspond à l'oxygène dans le groupe méthoxy [3, 4]. Le Tableau V-2 montre d'ailleurs que

les pourcentages atomiques de ces deux contributions sont très proches : 18%at. (C1s) et 20%at. (O1s) dans le tribofilm, puis 20%at. et 24%at. hors trace.

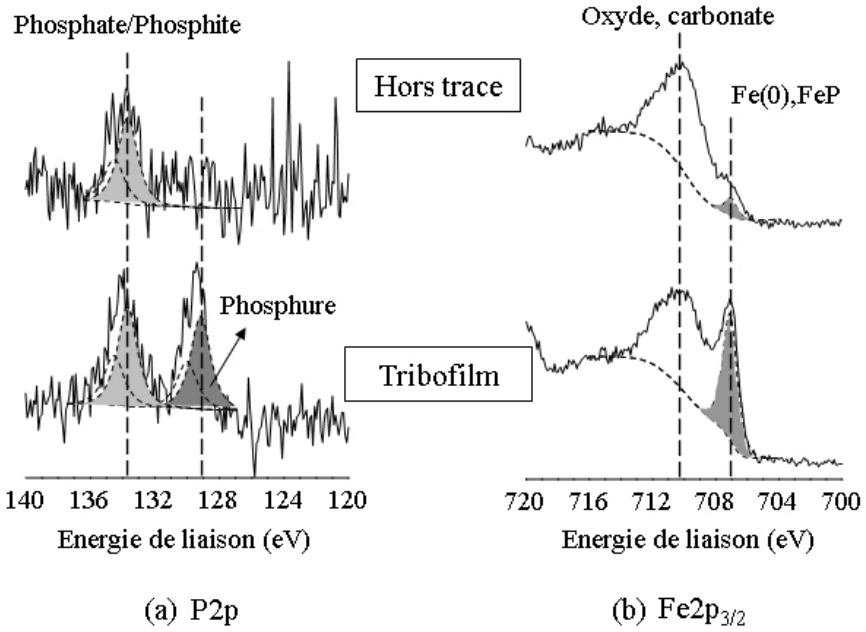


Figure V-11 : Spectres XPS des niveaux de cœur P2p et $Fe2p_{3/2}$ dans le tribofilm et hors trace. Analyse *in situ* après un test avec le TMPi à 100°C.

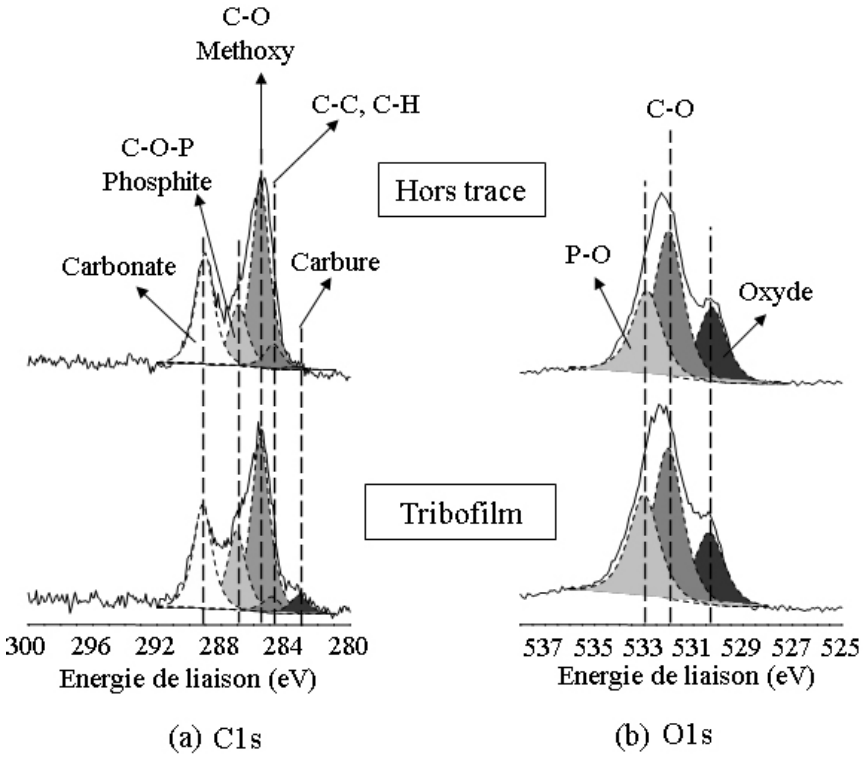


Figure V-12 : Spectres XPS des niveaux de cœur C1s et O1s dans le tribofilm et hors trace. Analyse *in situ* après un test avec le TMPi à 100°C.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Elément	Liaison	Energie (eV) ± 0.2 eV	%at. tribofilm	%at. hors trace
Carbone	Carbure (C-Fe)	283.3	2	0
	C-C, C-H	284.8	2	3
	Méthoxy (C-O)	285.8	18	20
	TMPi (C-O-P)	287.0	8	6
	carbonate	289.0	10	12
Oxygène	oxydes	530.3	10	12
	Méthoxy (C-0)	531.8	20	24
	P-O	532.9	13	13
Fer	Fe(0) ou FeP	706.9	3	0
	oxydes/carbonates	709.5	8	8
Phosphore	phosphate/phosphite	133.5	3	2
	phosphure (FeP)	129.1	3	0

Tableau V-2 : Quantification des spectres XPS présentés sur les Figure V-11 et Figure V-12.

La contribution à 287.0 eV du pic C1s et la contribution à 532.9 eV du pic O1s correspondent à la molécule de TMPi adsorbée en surface [3, 4]. Le Tableau V-2 donne les quantités de chacune de ces contributions : dans le tribofilm, il y a 8%at. de carbone, 13%at. d'oxygène ainsi que 3% de phosphore (sous forme phosphite). De tels pourcentages sont compatibles avec la stoechiométrie de la molécule de TMPi $(CH_3O)_3P$ et celle de TMPa $(CH_3O)_3PO$. Comme la contribution du phosphore est à 133.5 eV qui est une valeur intermédiaire entre celle des phosphites (133.0 eV) et celle des phosphates (134.0 eV), il est probable qu'il y ait un mélange de phosphites et phosphates.

Toutes les contributions énumérées précédemment sont en accord avec les résultats d'Holbert [3]. Le mécanisme de décomposition du TMPi sous frottement est donc semblable à celui de la décomposition thermique du TMPi sur le fer métallique. Cependant, dans nos expériences de frottement, nous détectons une contribution supplémentaire sur le carbone C1s à 289.0 eV. Cette contribution correspond aux carbonates. Holbert a en effet montré qu'il se forme, à partir de 177°C, du CO et du H_2 lié à la décomposition thermique des groupes méthoxy. Holbert ne trouve pas cependant de carbonate dans les spectres XPS car à une telle température, ils sont désorbés de la surface. Lors du frottement la décomposition des groupes méthoxy et de la molécule de TMPi est initiée même à température ambiante avec formation de CO et H_2. A température ambiante, le CO peut rester adsorbé sur les surfaces. Mori a d'ailleurs montré que, lors du frottement sous CO_2, il se forme des carbonates de fer [7]. Sous un environnement de CO, il peut se produire le même type de réaction. La contribution de carbonate est détectée à la fois dans le tribofilm et hors trace, donc ces carbonates ne se forment pas uniquement sous l'effet du frottement.

En résumé, le tribofilm est composé de phosphure de fer qui s'est formé lors du frottement par réaction entre le phosphore et le fer. Le phosphore est libéré grâce à la décomposition du TMPi sous l'effet du frottement. Tous les produits issus de la décomposition du TMPi, excepté le FeP, sont détectés aussi bien dans le tribofilm qu'en dehors, ce qui implique que ces produits ont été apportés hors trace par voie gazeuse. Dans les expériences d'adsorption du TMPi sur l'acier, il a été démontré que la décomposition du TMPi est initiée par activation thermique. Lors d'un essai de frottement, la température dans le contact peut être plus élevée. Elle peut être à l'origine de la décomposition du TMPi, mais le cisaillement peut également être à l'origine de la décomposition du TMPi. Les essais de frottement se sont déroulés à

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

vitesse très lente, on peut donc négliger la température flash (point éclair) dans le contact comme étant responsable de la formation de FeP. En effet, il est possible d'estimer la température flash dans le contact. L'importance du transfert de chaleur (par convection et conduction) dans le système peut être déterminée en calculant le nombre de Peclet Pe :

$$Pe = \frac{va}{\alpha}$$

où v est la vitesse de glissement (0,5 mm/s soit $5{,}10^{-4}$ m/s), a est la largeur de la trace d'usure mesurée au microscope optique (110 µm soit 110.10^{-6} m) et α la diffusivité thermique de l'acier 100C6 ($1{,}2.10^{-5}$ m^2/s). On trouve ainsi :

$$Pe = 4{,}58.10^{-3}$$

Comme Pe < 0.1, la température flash dans le contact, Δθ est donnée par [8] :

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

où F est la force normale (3.5 N), µ est le coefficient de frottement mesuré (0.2-0.3), J est l'équivalent mécanique de la chaleur (4,186 N.m/cal), k_1 et k_2 les coefficients de conductivité thermique des deux surfaces en contact ($k_1 = k_2 = 46{,}6$ W/mK) et *a* la largeur du contact (110 µm).

$$\Delta\theta = 2.10^{-3}\ °C$$

La température flash se calcul avec la relation : $T_f = T_0 + \Delta\theta \sim T_0$ où T_0 est la température de travail.

Dans nos conditions d'essai, la température flash est négligeable. La formation de FeP est donc bien liée à processus tribochimique ayant pour origine l'action mécanique du frottement et non liée à une augmentation de température dans le contact. On peut résumer le mécanisme de formation de ce composé en plusieurs étapes :

- ✓ élimination totale/partielle de la couche d'oxyde par le frottement : présence de sites actifs de fer métallique
- ✓ adsorption de la molécule de TMPi
- ✓ réaction chimique entre le TMPi et le fer métallique, décomposition du TMPi activée par l'énergie mécanique
- ✓ formation de FeP et des produits de réaction (groupe méthoxy, méthanol, formaldéhyde par β-élimination, CO et H_2)

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

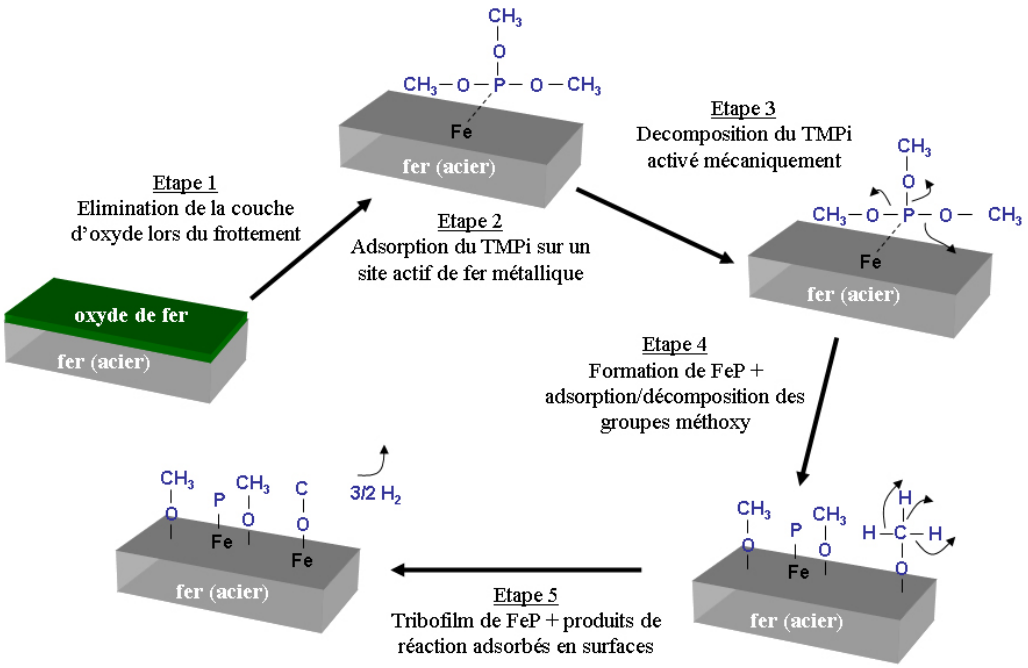


Figure V-13 : Mécanisme de formation du tribofilm de phosphure de fer FeP.

3.4. Formation de phosphure de fer sur les surfaces nouvelles

L'activation tribochimique d'une surface peut résulter de deux causes principalement qui sont les températures et les pressions de contact élevées qui règnent au sein du contact entre deux surfaces en mouvement. En effet, d'une part les expériences d'adsorption ont montré que, dans des conditions de températures élevées, une surface de fer métallique réagit avec le TMPi pour former du phosphure de fer. D'autre part les expériences de frottement ont montré que la pression de contact et le cisaillement active la formation du phosphure de fer à température ambiante et à faibles vitesses (sans augmentation de la température de contact). L'apport d'énergie thermique et/ou mécanique active la formation du phosphure de fer par réaction tribochimique. Il semble cependant que l'apport d'énergie mécanique seul est suffisant pour activer la réaction comme le montrent les expériences de frottement à température ambiante. Dans cette partie, nous allons mettre en place une expérience qui va permettre de déterminer plus précisément l'origine de la formation du phosphure de fer et si seule l'activation mécanique de la surface est suffisante pour former du phosphure de fer et quel phénomène initie la réaction.

Comme on l'a dit précédemment, plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de l'activation des surfaces et des réactions tribochimiques. La température et la pression de contact élevées peuvent être la source de plusieurs processus qui ont été proposés dans la littérature. Certains auteurs expliquent l'activité des surfaces nouvelles par la présence de défauts de structure [9] c'est-à-dire des défauts dans l'empilement régulier des atomes (lacunes, dislocations, …), d'autres auteurs évoquent l'émission d'exoélectrons dans le contact [10, 11] et enfin d'autres les propriétés des surfaces « nouvelles » engendrées par le frottement [12].

Le processus de triboémission est défini comme étant l'émission d'électrons, d'ions (positifs ou négatifs), de photons, de radiation UV et IR, d'émissions acoustiques, … sous l'effet du frottement entre deux matériaux (Figure V-14). L'émission de radiations UV et IR est à l'origine de la formation de tribomicroplasma [10]. Les électrons de basse énergie (exo-

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

électrons) émis spontanément de la surface lors du frottement peuvent être à l'origine des réactions tribochimiques. Ces exo-électrons sont de faible énergie (1-4 eV) et ont une durée de vie très courte (quelques millisecondes). Un tel électron peut facilement rompre une molécule en deux intermédiaires réactifs :

$$AB + e^{-} \rightarrow A^{-} + B^{\bullet}$$

AB : molécule
A^{-} : ion négatif
$B^{\bullet}$: radical libre

Ces anions et ces radicaux libres peuvent ensuite s'adsorber et réagir avec les surfaces.

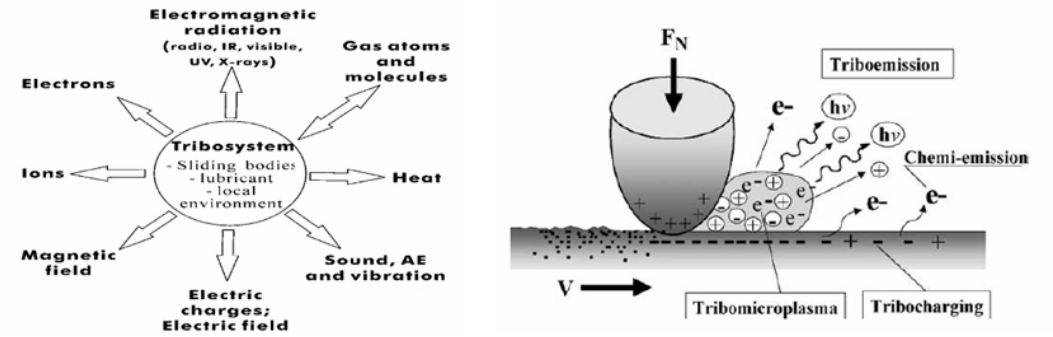


Figure V-14 : Processus de triboémission d'après [10, 11].

Mori et al. ont montré que les surfaces nouvelles, c'est-à-dire les surfaces juste après frottement, sont très actives chimiquement [12-16]. En effet, une surface métallique abrasée mécaniquement par polissage, après essai de frottement est rapidement stabilisée chimiquement, en présence d'air, par la formation d'une couche d'oxyde. En phase gazeuse et en phase liquide, si l'air ne peut pas entrer dans le contact, ce sont les molécules de l'environnement liquide ou gazeux qui réagissent avec les surfaces et les stabilisent. Lors d'un essai de frottement en présence de lubrifiant, en régime limite, des surfaces nouvelles sont créées et elles peuvent dissocier les molécules d'additifs. Ces surfaces nouvelles sont particulièrement réactives car elles présentent des liaisons pendantes et des défauts de surface.

Afin de déterminer le mécanisme qui initie la décomposition de la molécule de TMPi, nous avons mis en place un essai dans lequel nous allons activer une surface par frottement sous UHV puis faire adsorber le TMPi sur cette surface. On rappelle que nous avons déjà mis en évidence le fait que l'apport d'énergie thermique active la formation du phosphure de fer mais que dans nos essais de frottement, les faibles vitesses de frottement n'induisaient pas de hausse de température dans le contact. C'est donc essentiellement l'énergie apportée par le cisaillement qui génère la formation de FeP.

Un plan en acier a été abrasé par ions argon dans la chambre d'analyse puis a été transféré *in situ* vers le TEC. Une telle surface présente du fer métallique. Une première trace de frottement a été réalisée, sous des conditions UHV, sur ce plan en acier abrasé. La durée de l'essai a été de 20 passages, temps suffisant pour activer la surface mécaniquement (Figure V-15, essai n°1). 30 minutes après avoir créé cette trace de frottement sous UHV, du TMPi a été introduit dans le TEC. En même temps, une seconde trace a été réalisée sur ce plan (Figure V-15, essai°2) mais à côté de la première.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

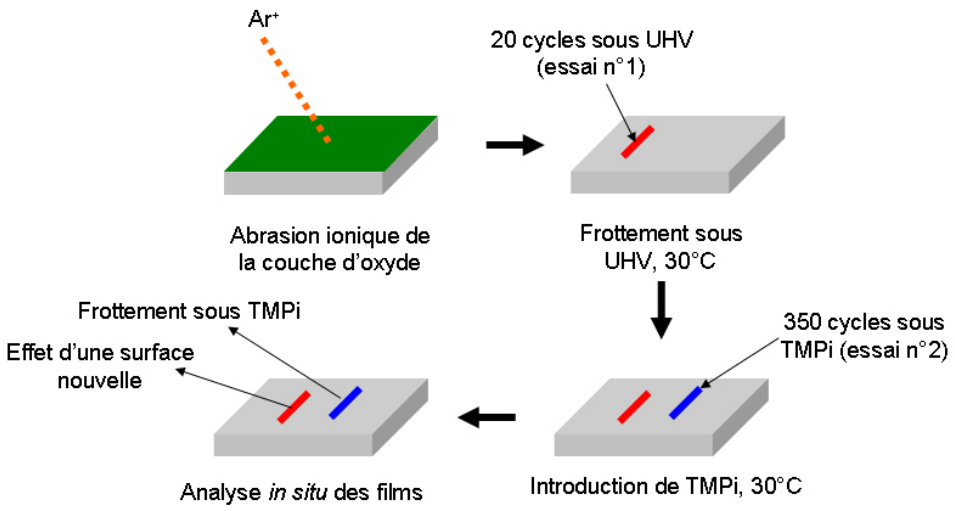


Figure V-15 : Essai d'activation de surface sous UHV et formation de tribofilm avec le TMPi.

La valeur du coefficient de frottement mesuré lors de l'essai n°1 est de 0,6 ce qui correspond au frottement fer métallique/fer métallique. Le coefficient de frottement mesuré lors de l'essai n°2 affiche une valeur de 0,2, ce qui correspond bien au frottement sous TMPi avec formation du tribofilm de FeP. Le temps entre la fin de l'essai n°1 et l'introduction du TMPi a été de 30 minutes environ. En conséquence, si lors du frottement, il y a eu augmentation de température dans le contact, on peut estimer que celle-ci est redescendue à la température ambiante et si il y a eu émission d'exo-électrons, leur durée de vie est déjà dépassée. Des analyses Auger et XPS *in situ* sont réalisées dans chaque trace.

Les analyses Auger réalisées *in situ* dans le tribofilm de l'essai n°2 indiquent la formation de FeP par la présence d'une forte contribution à 118 eV du pic P_{LMM}. Ce résultat est confirmé par les analyses XPS avec une contribution à 129.3 eV pour le pic P2p (Figure V-16). Sur la trace de l'essai n°1 il est impossible de distinguer, sur le spectre Auger, le pic P_{LMM} du bruit de fond. Les analyses XPS réalisées *in situ* permettent cependant de mettre en évidence des traces de phosphure de fer (Figure V-16). Hors trace, on ne détecte pas de FeP.

En conclusion, l'activation mécanique de la surface est suffisante pour induire la formation de phosphure de fer mais en faible quantité. Le cisaillement en présence du phosphite induit une formation plus importante de phosphure de fer. Cela veut dire que la formation de ce phosphure de fer ne relève pas d'un processus thermique ou de triboémission mais plutôt d'un processus lié à l'activité des surfaces nouvellement formées par frottement.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

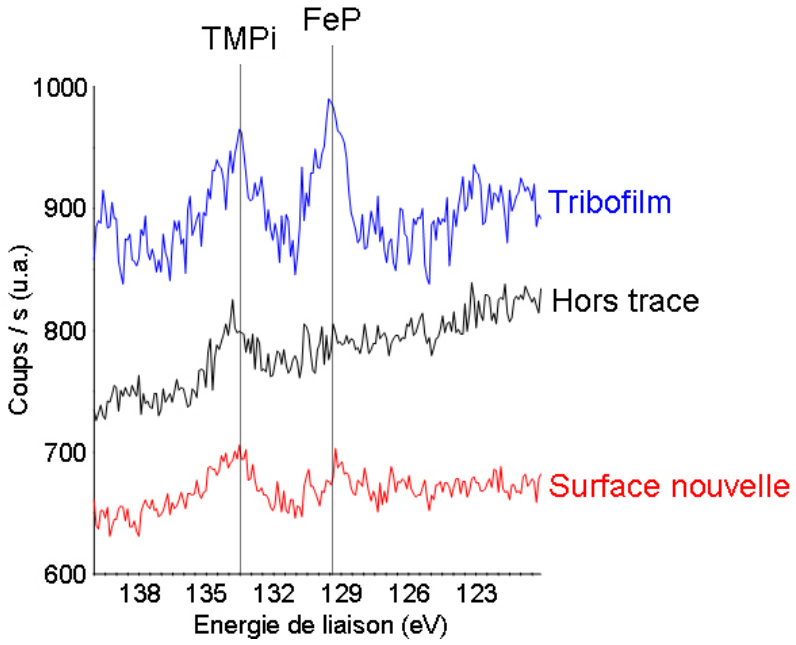


Figure V-16 : Comparaison des spectres XPS P2p hors trace et dans chaque tribofilm.

4. Propriétés tribologiques du tribofilm de phosphure de fer

4.1. Propriétés des phosphures de fer

Durant ces dernières décennies, un intérêt croissant pour les phosphures de fer a été affiché en vue d'applications de haute technologie. Le phosphure de fer est un semi-conducteur à gap faible avec des propriétés physiques uniques : phosphorescentes, magnétiques, électroniques et catalytiques. Ils ont un large potentiel d'application comme semi-conducteurs, dispositif luminescent, composant électronique, catalyseur d'hydrotraitement [17]. L'association du fer et du phosphore à l'état naturel provient des couches profondes de la terre. Ce phosphore qui peut exister à l'état de phosphure profond a été partout rapidement oxydé, puis absorbé par la chaux sous forme d'apatite c'est-à-dire de phosphate de chaux cristallisé.

De nombreuses études s'intéressent à la synthèse des phosphures de fer et à leurs caractérisations pour des applications électroniques, … [18-22]. Les phosphures de fer ont également été étudiés pour leurs propriétés tribologiques par Nowacki et al. [23-26]. Le phosphore, employé comme « additif » dans les alliages de fer augmente leur résistance à l'usure. Le traitement de certains aciers par phosphorisation (diffusion de gaz phosphoré) augmente la résistance de ces aciers à l'usure par frottement. Nowacki a étudié les couches formées lors de ce processus de phosphorisation. Il a montré qu'il se forme des phosphures de fer (cristallins) Fe_2P et Fe_3P qui augmentent les propriétés tribologiques (résistance thermique, chimique et à l'usure). Les duretés de ces deux composés sont respectivement 1100 HV (Fe_2P) et 1000 HV (Fe_3P). Le processus de dépôt se fait par mélange de phosphore et d'argon (gaz vecteur) avec les paramètres de dépôt suivants :

- 800K < Température < 1100K
- 600 Pa < Pression partielle de phosphore < 3000 Pa
- 3600 s < Temps de traitement < 18000 s

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Nowacki a étudié l'influence de ces paramètres sur les propriétés tribologiques des couches formées. Il existe un optimum donnant lieu à une usure minimale de la surface lors d'essais tribologiques avec un coefficient de frottement minimal d'une valeur de 0,25 (contre 0,43 sans phosphorisation). Il se forme trois couches à la surface de l'acier (Figure V-17). A l'extrême surface, il y a une fine couche de film oxydé, en dessous une couche de Fe_2P, et au dessous de celle-ci, une troisième couche de Fe_3P qui, elle, se trouve au dessus du substrat. Chauffé à haute température (630 K pendant 1800 secondes), ce film de phosphure forme en surface des phosphates de fer $FePO_4$. Nowacki en a déduit que lors du frottement, il y a augmentation de la température dans le contact et donc formation de phosphate de fer responsable de la chute du coefficient de frottement après quelques cycles (Figure V-17).

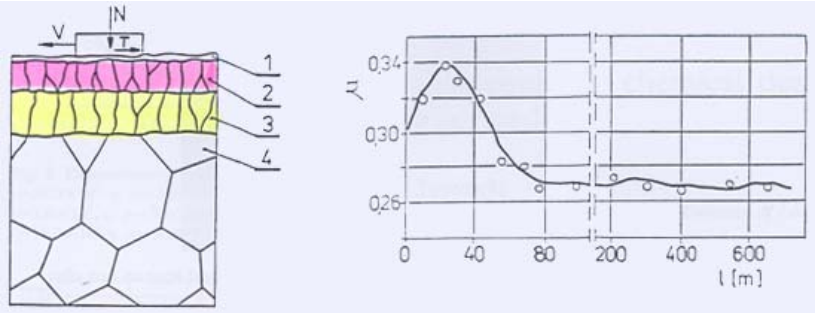


Figure V-17 : Frottement sur un film de phosphure de fer (1 : oxydation sur le film formé, 2 : Fe_2P, 3 : Fe_3P, 4 : substrat en acier) d'après [23].

4.2. Mise au point de l'expérience

Afin de tester les propriétés tribologiques du tribofilm de phosphure de fer, nous avons réalisé des essais transverses sur le tribofilm. La première étape consiste à fabriquer le tribofilm de phosphure de fer dans le TEC suivant les conditions expérimentales déjà explicitées. Le tribofilm est formé à température ambiante. Ensuite le plan sur lequel se trouve le tribofilm est transféré *in situ* dans la chambre d'analyse qui est aussi une chambre de tribométrie. Cette seconde chambre de tribométrie utilisée uniquement pour faire des essais sous UHV permet d'orienter la trace transversalement à la direction de déplacement du pion. Un essai de frottement linéaire réciproque est réalisé avec un pion en acier abrasé (fer métallique) frottant transversalement au tribofilm. L'évolution du coefficient de frottement est enregistrée au cours du déplacement. Enfin des analyses chimiques sont réalisées *in situ* dans la trace après frottement (Figure V-18).

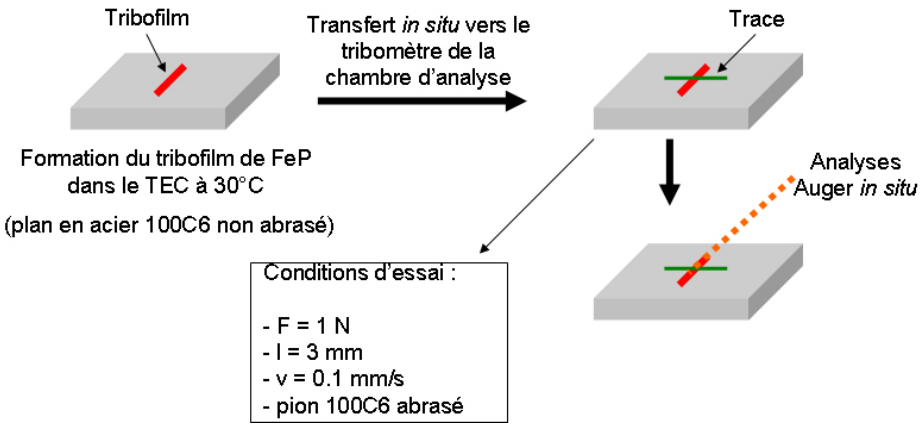


Figure V-18 : Mise au point de l'expérience.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Avant de réaliser les essais transversaux sur le tribofilm de phosphure de fer formé avec le TMPi en phase gazeuse, celui-ci a été caractérisé chimiquement afin de contrôler la présence de phosphure de fer (Figure V-19). Le coefficient de frottement mesuré lors de la formation du film est bien de 0,2 et on détecte une forte contribution du pic P_{LMM} à 118 eV sur le spectre Auger. Le film de phosphure de fer a bien été formé.

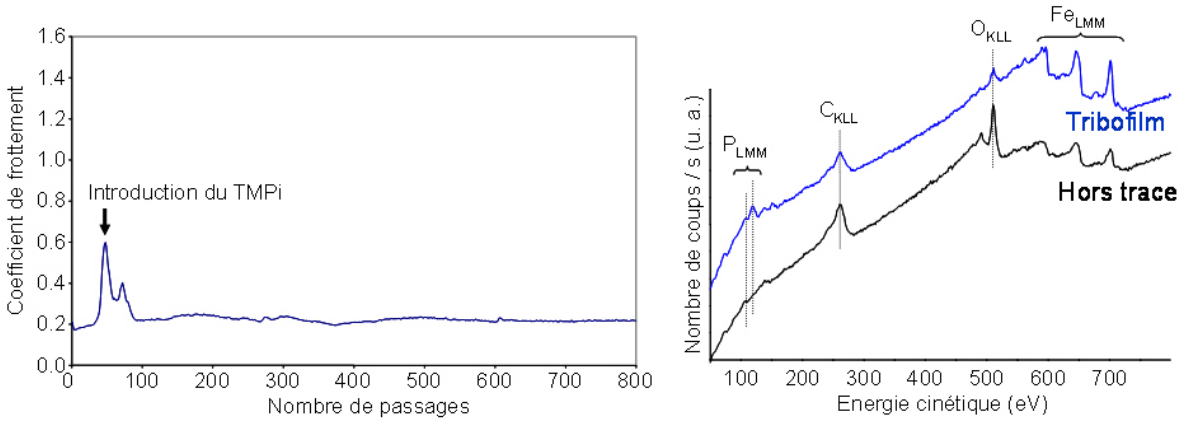


Figure V-19 : Caractéristiques du tribofilm de phosphure de fer.

4.3. Résultats

Le frottement du pion abrasé s'est fait transversalement au tribofilm. Il est cependant difficile de faire l'alignement sous UHV du fait que l'on ne peut pas visualiser véritablement la trace dans l'enceinte. La durée de l'essai a été de 8 cycles ce qui correspond pour ce tribomètre à 8 allers-retours soit l'équivalent en distance de 16 passages avec le TEC. La trace de frottement a été observée au microscope optique (Figure V-20). Elle est très peu visible sur l'image car on a effectué seulement 8 allers-retours et il faut se rappeler que les traces réalisées sous UHV (notamment oxydes sur oxydes sont très peu marquées). Au fort grossissement, il est tout de même possible de repérer chaque bout de la trace et donc de pouvoir déterminer sa position par rapport au tribofilm. Un grossissement sur la zone d'intersection entre la trace et le tribofilm permet de mettre en évidence la trace d'une part (taches noires de chaque coté du tribofilm) et le passage du pion (débris absent à l'extérieur du tribofilm).

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

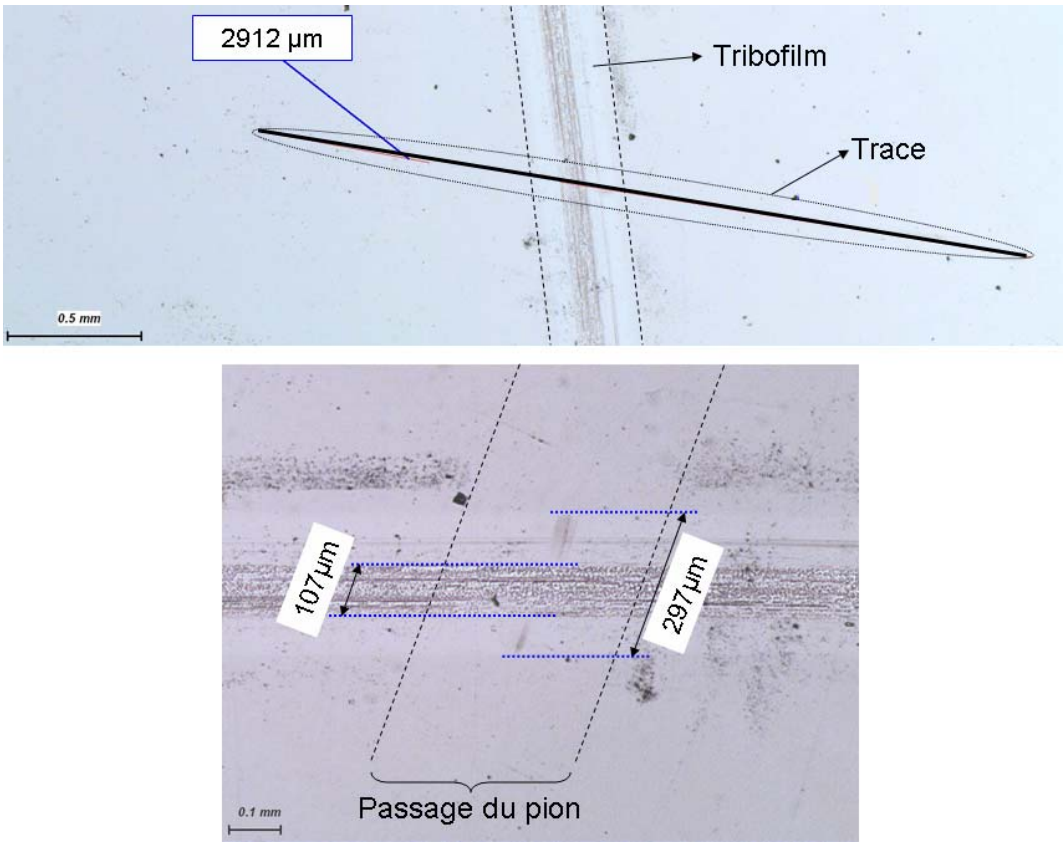


Figure V-20 : Images en microscopie optique du tribofilm et de la trace de frottement.

Le grossissement permet de mesurer la distance de glissement du pion sur le tribofilm. Comme la trace n'est pas orthogonale au tribofilm, cette distance est supérieure à la largeur du tribofilm. On a mesurée une distance de 107 µm. La distance parcourue par le pion dans le tribofilm global (c'est-à-dire entre les deux zones de débris) est de l'ordre de 300 µm, la zone de débris n'étant pas clairement définie.

On peut définir 3 zones de frottement différentes à partir de l'image optique :

- zone de frottement entre le fer métallique (pion) et le tribofilm (FeP).
- zone de frottement entre le fer métallique (pion) et le fer métallique/oxyde de fer (zone d'éjection des débris). On suppose que cette zone n'est pas composée de phosphure de fer d'après les analyses Auger faites précédemment.
- zone de frottement entre le fer métallique (pion) et l'oxyde de fer + TMPi adsorbée (zone hors trace).

Le coefficient de frottement a été mesuré pour chaque cycle sur l'aller et le retour. La forme des courbes de frottement sur l'aller et le retour est identique. Pour plus de clarté, l'évolution du coefficient de frottement le long de la trace de frottement a été tracée pour les retours uniquement et pour les cycles 1, 5 et 8 (Figure V-21).

Dans la zone centrale qui correspond au tribofilm, distance de 90-100 µm sur la courbe de frottement et 107 µm sur l'image optique, on a un faible coefficient de frottement. Lors du premier cycle, il est de 0,2 puis il augmente et se stabilise vers 0,3. Hors de la trace, le coefficient de frottement a aussi une valeur faible : 0,2 en début d'essai et la valeur se stabilise entre 0,3 et 0,4 suivant la position. Dans la zone qui correspond à l'éjection des débris (du tribofilm), le coefficient de frottement initial est de l'ordre de 0,25 (un peu plus élevé que dans les deux autres zones). Puis, quand le nombre de cycles augmente, le

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

coefficient de frottement augmente plus rapidement que pour les deux autres zones pour atteindre une valeur proche de 0,5 au bout du 8ème cycle (16ème passage).

Dans le tribofilm, on a un faible coefficient ce qui est consistant avec le fait que le phosphure de fer réduit le frottement. Dans la zone intermédiaire (éjection des débris), on peut faire l'hypothèse qu'il n'y a pas ou peu de phosphure de fer (cf. résultats antérieurs). De plus cette zone, proche du contact voire même en contact est probablement une zone où la couche d'oxyde est plus ou moins éliminée. Dès les premiers cycles, on a un contact qui peut être partiellement fer métallique/fer métallique (pion) ce qui provoque une importante élévation du coefficient de frottement jusqu'à 0,5 qui est la valeur du coefficient de frottement fer métallique/fer métallique (on a mesuré précédemment des coefficients de frottement de l'ordre de 0,6 dans un contact fer métallique/fer métallique).

Les coefficients de frottement obtenus hors trace sont plus étonnants du fait qu'ils restent faibles. Hors trace, on a une couche d'oxyde sur le plan recouverte par du TMPi adsorbé et du fer métallique sur le pion. On a déjà évoqué dans le Chapitre III le cas du contact fer métallique/ oxyde de fer qui donne lieu à un coefficient de frottement moyen de l'ordre de 0,4 [27]. On peut alors proposer une explication des valeurs du coefficient de frottement hors de la trace. Pour les premiers cycles, le TMPi joue le rôle de contamination de surface d'où le faible coefficient. Puis dès l'élimination de cette couche de TMPi (après peut-être une vingtaine d'allers-retours), on devrait avoir un contact fer métallique/oxyde de fer avec un coefficient moyen mais inférieur au coefficient du contact fer métallique/fer métallique, ceci reste cependant à prouver avec de nouvelles de manipulations.

L'analyse chimique *in situ* des traces après les 8 cycles de frottement peut nous donner des indications sur les phénomènes qui sont intervenus lors du frottement (Figure V-22).

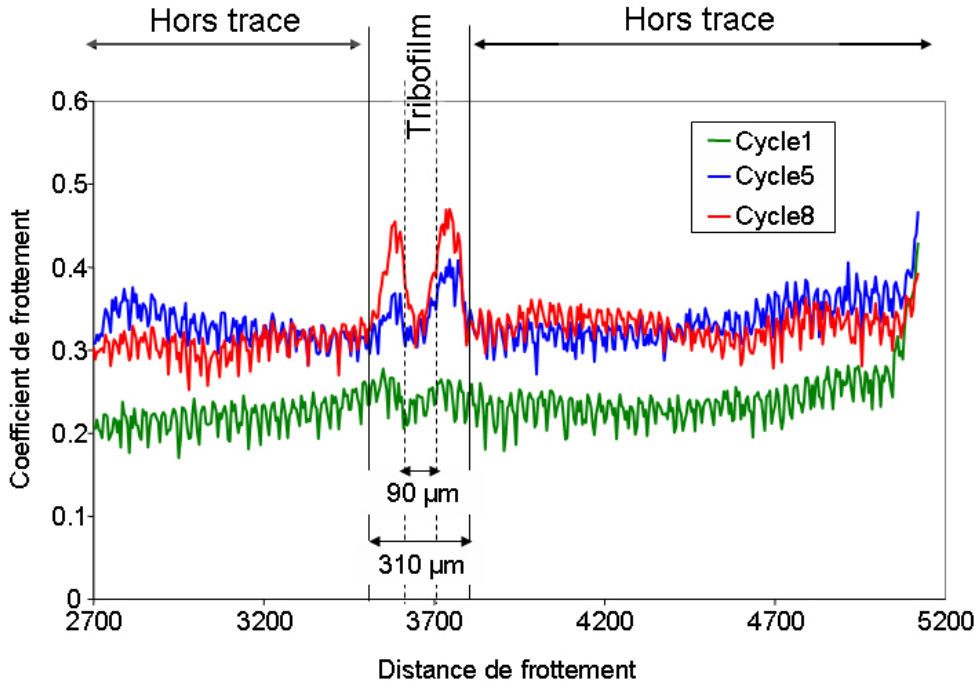


Figure V-21 : Evolution instantanée du coefficient de frottement sur le retour des cycles 1, 5 et 8.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

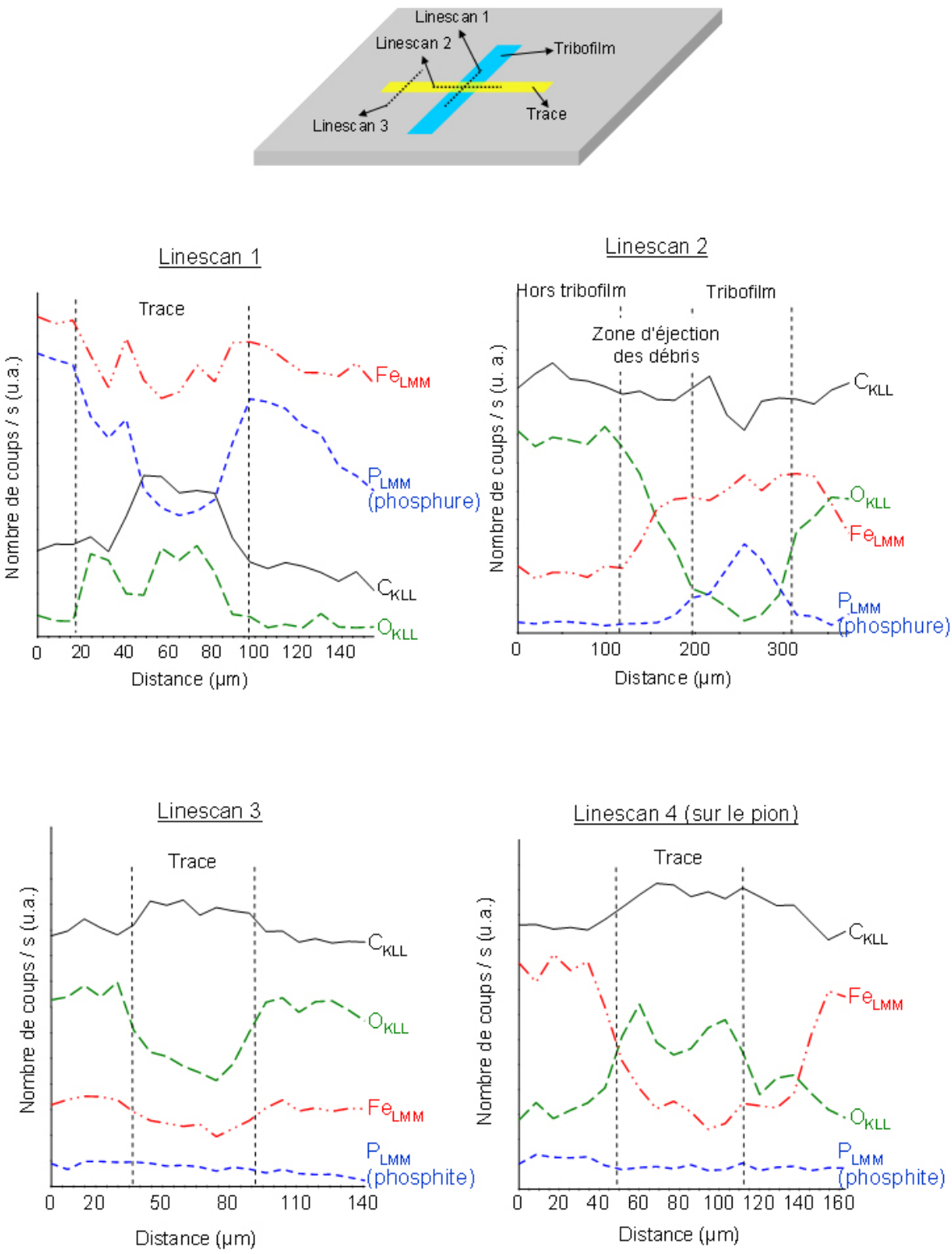


Figure V-22 : Linescans Auger réalisés dans le tribofilm, dans la trace et sur le pion.

Le linescan n°1 indique que la trace est moins riche en phosphore et en fer que le tribofilm et par contre la trace est plus riche en carbone et oxygène. La diminution de fer et de phosphore (phosphure) s'explique par une usure du tribofilm après le passage du pion par rapport au tribofilm de référence. L'augmentation du carbone et de l'oxygène s'explique par un transfert du pion vers le plan. A l'origine, comme le pion a été abrasé, il est uniquement composé de fer en surface (et de carbone sous forme de carbure). Cela veut dire que, si il y a transfert

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

d'oxygène et de carbone sur le plan au niveau de l'intersection trace-tribofilm, il y a aussi transfert de carbone et oxygène du plan (zone hors tribofilm) vers le pion, car le carbone et l'oxygène ne peuvent provenir que de la zone hors trace et hors tribofilm. En effet, si on observe le linescan n°4, on s'aperçoit que la quantité de carbone et oxygène augmente dans la trace sur le pion alors que celle du fer diminue, il y a donc bien transfert de carbone et d'oxygène du plan (hors tribofilm) vers le pion.

Le linescan n°2 indique que le tribofilm est plus riche en phosphure que la zone d'éjection des débris et que la zone hors tribofilm dans la trace. La zone d'éjection des débris est moins riche en oxygène et plus riche en fer que la zone hors tribofilm. Cette zone est donc essentiellement composée de fer métallique. Il n'y a pas de différence sur le carbone entre la zone hors tribofilm et la zone d'éjection des débris.

Le linescan n°3 indique que la trace hors du tribofilm s'appauvrit en oxygène et en fer par rapport à la zone hors trace et hors tribofilm. Le passage du pion élimine progressivement la couche d'oxyde.

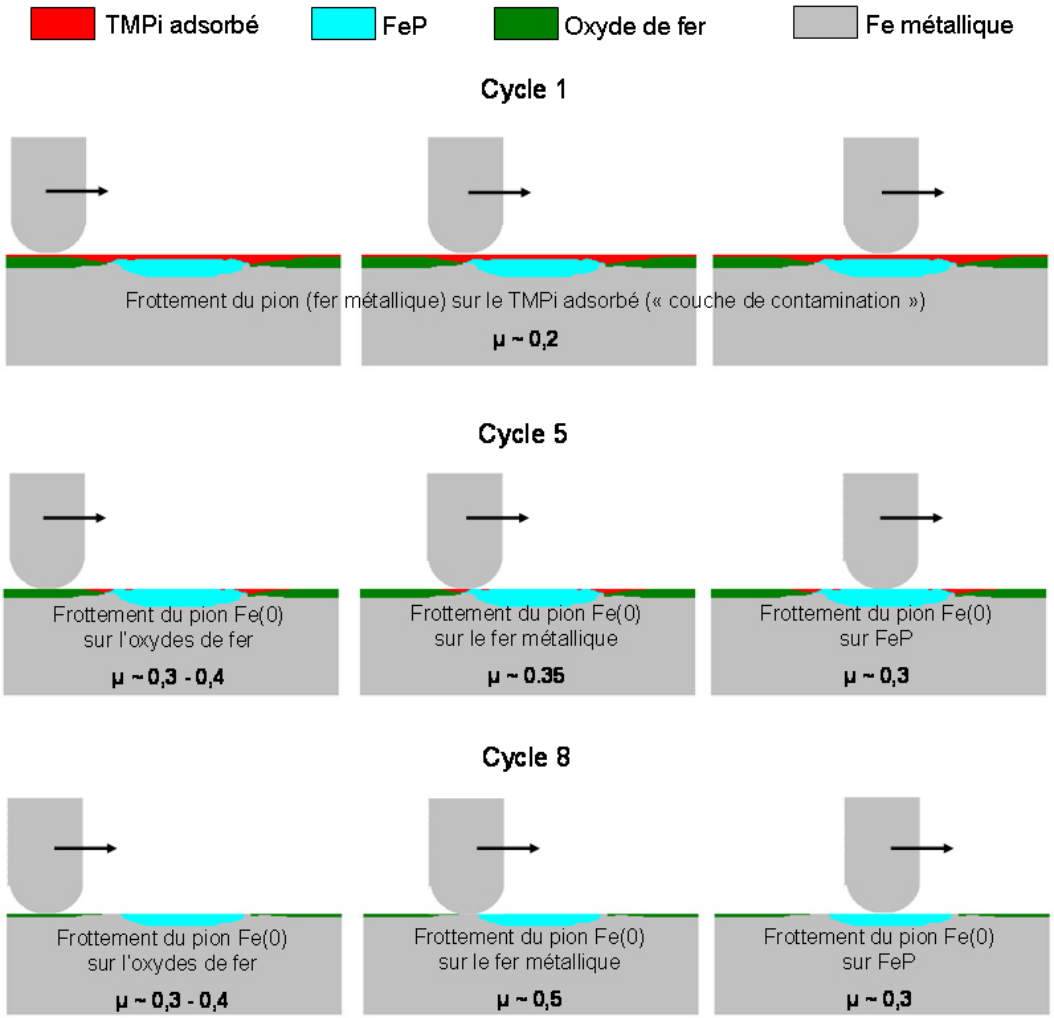


Figure V-23 : Schéma du processus de frottement sur le tribofilm de phosphure de fer suivant le cycle considéré.

Le schéma de la Figure V-23 synthétise la corrélation entre le coefficient de frottement mesuré et la composition chimique du tribofilm déterminée par les analyses Auger. Lors du cycle 1, quelle que soit la position du pion, le frottement se fait sur la couche de TMPi

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

adsorbé à la fin de l'essai dans le TEC. On a une couche équivalente à une couche de contamination d'où le faible coefficient de frottement sur toute la trace. Ensuite, dès que cette couche de TMPi a été éliminée (cycle 5), le pion est en contact avec divers types de couches : soit sur l'oxyde de fer hors tribofilm avec un coefficient de l'ordre de 0,3-0,4 (fer métal/oxyde), soit sur la zone de fer métallique juxtaposant le tribofilm avec un coefficient de l'ordre de 0,35 qui augmente (fer métal/fer métal), soit sur le tribofilm avec un coefficient de 0,3 (fer métal/FeP). Après 8 passages, quelques couches supplémentaires ont été éliminées. Hors trace, il reste toujours des oxydes, le coefficient reste entre 0,3 et 0,4 (fer métal/oxydes de fer). Dans la zone juxtaposant le tribofilm, le contact est fer métal/fer métal avec un coefficient plus important de 0,5. Sur le tribofilm, on maintient un coefficient de 0,3 correspondant au frottement fer métal/FeP.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence le mécanisme de triboformation du phosphure de fer en présence de TMPi. Les essais d'adsorption du TMPi sur l'acier 100C6 ont confirmé les réactions prévues par la théorie de la dureté chimique : les acides durs (fer métallique) préfèrent réagir avec les bases molles (TMPi). En effet, la formation de phosphure de fer par adsorption du TMPi a seulement été observée en présence de fer métallique et pas avec les oxydes de fer. La formation de phosphure de fer nécessite un apport d'énergie : énergie thermique lors de l'adsorption et mécanique lors du frottement.

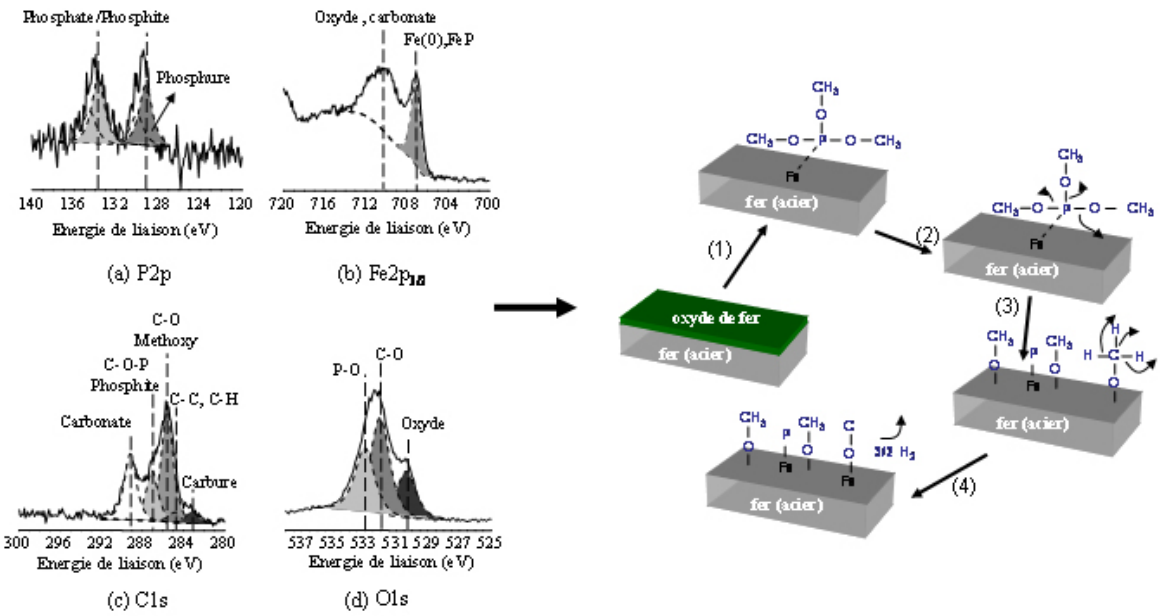
L'analyse *in situ* du tribofilm a permis de déterminer le mécanisme de formation du tribofilm. Sous l'effet du frottement, la couche d'oxyde est partiellement éliminée. Le TMPi peut alors s'adsorber et se décomposer rapidement sur les sites de fer métallique. Le processus de décomposition est initié par la rupture de la liaison P-O ce qui libère le phosphore qui va réagir avec le fer pour former le phosphure de fer. Le groupe méthoxy CH_3O libéré est adsorbé en surface. Il peut alors former du formaldéhyde et du méthanol par β-élimination, et également se décomposer pour former du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Ce mécanisme de décomposition est aussi observé lors de l'adsorption du TMPi sur le fer métallique mais il est initié en grande partie à haute température. Comme nos conditions de sollicitation ne génèrent pas de hausse de température dans le contact, c'est donc le cisaillement qui induit la décomposition du TMPi. Plus précisément, l'activation mécanique de la surface, c'est à dire la création de surfaces nouvelles par frottement sous ultravide, permet de décomposer la molécule sans mise sous pression du contact. Le cisaillement et la pression de contact permettent en revanche de créer un film plus épais.

La caractérisation tribologique du tribofilm montre que celui-ci réduit le frottement en s'usant à mesure que le nombre de passage augmente. Si en effet on constate que le phosphure de fer peut réduire le frottement, on ne sait pas pour le moment comment il réduit le frottement.

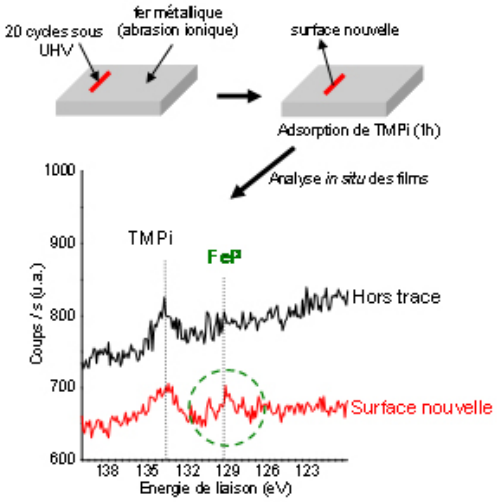
tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Synthèse

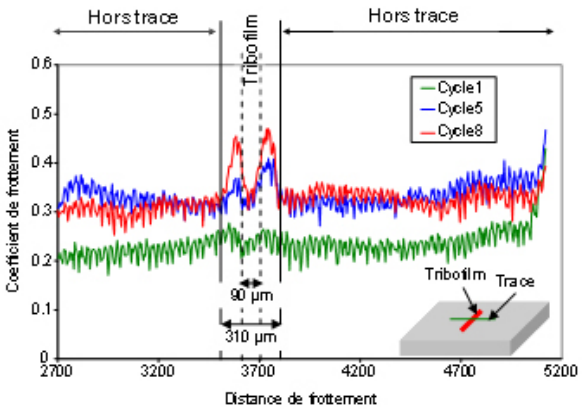
Analyse *in situ* du tribofilm et mécanisme de formation :



Le phosphure de fer FeP se forme par réaction entre le fer métallique et le phosphore issu de la rupture de la liaison P-O dans le TMPi



FeP se forme sur les surfaces nouvelles même à température ambiante



Le phosphure de fer réduit le frottement lors des essais transverses

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Références bibliographiques du chapitre V

[1] D. Ren, and A.J. Gellman, *Initial steps in the surface chemistry of vapor phase lubrication by organophosphorus compounds,* Tribology Letters,1999, 6, 191-194.

[2] D. Ren, G. Zhou and A.J. Gellman, *The decomposition mechanism ot trimethylphosphite on Ni(111),* Surface Science,2001, 475, 61-72.

[3] A.W. Holbert, J.D. Batteas, A. Wong-Foy, T.S. Rufael and C.M. Friend, *Passivation of Fe(110) via phosphorus deposition: the reactions of trimethylphosphite,* Surface Science,1998, 401, L437-L443.

[4] T.S. Rufael, J.D. Batteas, C.M. Friend, *The influence of surface oxidation on the reaction of methanol on Fe(110),* Surface Science,1997, 384, 156-167.

[5] F. Gao, O. Furlong, P.V. Kotvis and W.T. Tysoe, *Reaction of tributyl phosphite with oxidized iron: surface and tribological chemistry,* Langmuir,2004, 20, 7557-7568.

[6] K.D. Childs, B.A. Carlson, L.A. LaVanier, J.F. Moulder, D.F. Paul, W.F. Stickle, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. 3d ed. 1994: Physical Electronics.

[7] X. Wu, P. Cong, H. Nanao, I. Minami and S. Mori, *Tribological behaviors of 52100 steel in carbon dioxide atmosphere,* Tribology Letters,2004, 17(4), 925-930.

[8] E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, ed. Wiley. 1965, New York. 86-88.

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

[10] K. Nakayama, *Triboemission of electrons, ions, and photons from diamonlike carbon films and generation of tribomicrosplama,* Surface and coatings technology,2004, 188-189, 599-604.

[11] C. Kajdas, *Importance of the triboemission process for tribochemical reaction,* Tribology International,2005, 38, 337-353.

[12] S. Mori. *Tribochemical activity of nascent metal surfaces*. in *International Tribology Conference*. 1995. Yokohama.

[13] S. Mori, M. Suginoya and Y. Tamai, *Chemisorption of organic compounds on a clean aluminium surface prepared by cutting under high vacuum,* ASLE Transactions,1982, 25(2), 261-266.

[14] S. Mori, *Adsorption of benzene on the fresh steel surface formed by cutting under high vacuum,* Applied Surface Science,1987, 27, 401-410.

[15] S. Mori, and Y. Imaizumi, *Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions,* Tribology Transactions,1988, 31(4), 449-453.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

[16] S. Mori, and M. Yoshida, *Decomposition of aromatic compounds on cut nickel surface,* STLE Transactions,1988a, 31(1), 128-132.

[17] B. Arinsson, T. Landstron and S. Rundquist, *Borides, silicides and phosphides*, ed. J.W. Sons. 1965, New York.

[18] J.D. Sweet, D.J. Casadonte, *Sonochemical syntesis of iron phosphide,* Ultrasonics Sonochemistry,2001, 8, 97-101.

[19] C. Quian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. Yang and J. Liu, *Solution-Phase synthesis of single-crystalline iron phosphide nanorods/nanowires,* Journal of American Chemical Society,2004, 126, 1195-1198.

[20] F. Luo, H.-L. Su, W. Song, Z.-M. Wang, Z.-G. Yan and C.-H. Yan, *Magnetic and magnetotransport properties of Fe_2P nanocrystallites via a solvothermal route,* Journal of Materials Chemistry,2004, 14, 111-115.

[21] C.G. Hu, Y. Li, J.P. Liu, Y.Y. Zhang, G. Bao, B. Buchine and Z.L. Wang, *Sonochemical synthesis of ferromagnetic core-shell Fe_3O_4-FeP nanoparticles and FeP nanoshells,* Chemical Physics Letters,2006, 428, 343-347.

[22] G. Yunle, G. Fan, Q. Yitai, Z. Huagui and Y. Ziping, *A solvothermal synthesis of ultra-fine iron phosphide,* Materials Research Bulletin,2002, 37, 1101-1105.

[23] J. Nowacki, *Mathematical and chemical description of friction of diffusive phosphorized iron,* Wear,1994, 173, 51-57.

[24] J. Nowacki, *Nucleation, growth and properties of thin layers of iron phosphides,* Surface and Coatings Technology,2002, 151-152, 114-117.

[25] J. Nowacki, *Structure and properties of thin iron phosphide films on carburised layers,* Surface and Coatings Technology,2004, 180-181, 566-569.

[26] V.V. Shirokov, L.A. Arendar, H.I. Slyn'ko and I.P. Volchok, *Influence of phosphide eutectics on the wear resistance of high-strength cast irons,* Materials Science,2003, 39(2), 295-298.

[27] J.M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, Th. Palermo, *Adsorption and friction in the UHV tribometer,* Tribology Letters,1997, 3, 87-94.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CHAPITRE VI - MELANGES BINAIRES : INTERACTIONS ENTRE LES ADDITIFS

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Les informations contenues dans ce chapitre sont confidentielles et propriété du groupe TOTAL. Ce chapitre est détaillé dans la version confidentielle du manuscrit. Il est possible d'obtenir l'autorisation et une copie du chapitre VI en s'adressant au groupe TOTAL auprès de :

Olivier LERASLE
TOTAL - Centre de Recherche de Solaize
+33(0)4 78 02 62 88
olivier.lerasle@total.com

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

CONCLUSIONS GENERALES

Les lubrifiants ont un impact primordial sur la durée de vie des organes mécaniques des boîtes de vitesses et sur l'agrément du passage de vitesse mais les lubrifiants peuvent aussi avoir un effet néfaste sur l'environnement. Il est donc nécessaire d'optimiser la formulation d'un lubrifiant, c'est-à-dire le choix des additifs, de l'huile de base et des quantités mélangées. Pour optimiser la formulation d'un lubrifiant, il est nécessaire de connaître non seulement le mécanisme d'action de chaque additif mais aussi les interactions qui existent entre les additifs d'un package et les conséquences sur leurs mécanismes d'action. Un système tribologique est complexe, il peut y avoir une vingtaine d'additifs dans un lubrifiant voire plus. Un système tribologique est très difficile à modéliser, on doit tenir compte de l'aspect mécanique et thermique dans le contact, de l'aspect chimique au niveau des surfaces et des additifs, et enfin de l'aspect rhéologique du tribofilm. En général, la formulation d'un lubrifiant nécessite une étude empirique longue et coûteuse. C'est dans ce cadre que se place notre étude avec pour application les additifs pour lubrifiants de transmission. La complexité d'un lubrifiant nous a conduits à utiliser une approche originale de la tribochimie des additifs. Pour cela, tout d'abord nous avons cherché à simplifier le système, d'une part en étudiant chaque additif séparément puis en réalisant ensuite des mélanges binaires, ternaires, etc., et d'autre part en simplifiant les additifs eux-mêmes, c'est-à-dire en les réduisant à leurs fonctions chimiques principales. Ensuite, afin d'avoir accès aux mécanismes d'action de chaque additif, nous avons simulé expérimentalement leur action en régime limite par la lubrification en phase gazeuse. Celle-ci apporte deux avantages supplémentaires :

- la phase gazeuse n'implique aucun dégraissage du tribofilm après les essais tribologiques comme lors des essais en phase liquide où il faut enlever le lubrifiant résiduel
- l'analyse *in situ* des tribofilms grâce au système d'analyses chimiques utilisé qui est connecté sous ultravide avec le tribomètre, et qui donc permet d'éviter toute contamination de l'extrême surface par l'air.

La lubrification par la phase gazeuse consiste à lubrifier un contact avec des molécules simples ayant une seule fonction chimique identique à celle d'un additif donné. Ces molécules modèles sont introduites en phase gazeuse dans un contact au préalable placé sous ultravide. Nous avons vu que cette approche comporte cependant quelques inconvénients. Toutes les molécules ne sont pas aisément vaporisables, ce qui oblige à travailler avec des molécules de faible poids moléculaire. D'autre part, en phase gazeuse, les quantités d'additifs introduites sont moins importantes ; nous avons observé que cela ralentit la cinétique de formation des tribofilms. Les molécules modèles utilisées dans l'étude sont le triméthylborate (TMB), le triméthylphosphate (TMPa) et le triméthylphosphite (TMPi). L'action de ces molécules a été étudiée pour les molécules seules et en mélange binaire. Ces molécules « actives » ont également été comparées avec des molécules « non actives » comme l'éthane ou d'autres alcanes qui, eux, modélisent la base lubrifiante (PAO).

Dans un premier temps, les résultats obtenus avec le TMB et l'éthane ont permis de valider la méthode expérimentale.

- ➢ Une molécule « active » comme le TMB réduit le coefficient de frottement et l'usure lorsqu'elle est introduite en phase gazeuse dans le contact. Au contraire, l'éthane, molécule « non active » n'a pas d'effet sur le frottement en phase gazeuse. Ce résultat valide l'hypothèse qu'en régime limite, l'huile de base joue un rôle secondaire sur les propriétés tribologiques.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

- Lorsqu'on réalise des mélanges TMB/éthane, la présence de l'éthane n'a pas d'effet sur le frottement ; ce n'est que le pourcentage de TMB dans le mélange qui a un effet sur la durée de l'efficacité du mélange. Le système peut donc se simplifier en excluant la molécule « non active ». Le rôle de la base en régime limite est essentiellement d'amener les additifs au niveau des surfaces en contact. Dans la simulation par la phase gazeuse, c'est l'ultravide qui joue ce rôle.

- En présence de TMB gazeux, un tribofilm a été mis en évidence, d'une part par microscopie optique et d'autre part par analyses chimiques *ex situ*. Celles-ci ont révélé que la nature chimique du tribofilm est accord avec les résultats de la littérature.

    - D'autres techniques d'analyses seraient nécessaires pour mieux différencier les différents types de borates et donc préciser le mécanisme

L'étude des additifs phosphorés a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants :

- Pour les additifs phosphorés, la dureté chimique prévoit une réaction préférentielle entre les phosphites et le fer métallique et entre les phosphates et le fer oxydé. Cette prévision est validée par les expériences en phase gazeuse. Le phosphite forme du phosphure de fer alors que le phosphate forme du phosphate de fer. Un tel résultat n'a pas été observé en phase liquide dans la littérature.

    - Des tests identiques en faisant varier les types de phosphites (triphosphite, diphosphite, …) seraient intéressants pour observer l'impact de la configuration du phosphite sur la formation du phosphure de fer.

- Le tribofilm formé en présence de phosphite est constitué de monophosphure de fer FeP amorphe. Le film n'est pas homogène, son épaisseur varie entre 5 et 50 nm ; le FeP se présente sous la forme d'îlots.

- Le mélange de gaz a permis de mettre en évidence des effets d'antagonisme et de synergie (*résultats confidentiels)*

    - Des essais permettant l'introduction simultanée des deux gaz seraient intéressants.
    - L'introduction de pressions partielles différentes (mélange non équimolaire) serait intéressante et pourrait être représentative du dosage dans un lubrifiant réel.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Les résultats obtenus avec l'analyse *in situ* montrent bien l'intérêt d'une telle méthode expérimentale :

- Ses analyses *ex situ* et *in situ* d'un même tribofilm de phosphure de fer ont montré l'impact de l'oxydation et du carbone de contamination lorsqu'un tribofilm est en contact avec l'air avant les analyses.
  - Le même type d'essai pourrait être réalisé avec les autres molécules utilisées, en particulier les borates. Il pourrait nous donner davantage d'informations sur la nature exacte des borates présents dans le tribofilm.

- Le mécanisme de formation du phosphure de fer en présence de phosphite a pu être explicité grâce aux analyses *in situ*. Les phosphites réagissent uniquement avec le fer métallique pour former le phosphure de fer et pas avec les oxydes de fer. L'analyse *in situ* du tribofilm montre que celui-ci se forme par réaction du TMPi avec le fer métallique mis à nu lors du frottement. La décomposition du TMPi est initiée par la surface nouvelle « activée » par le cisaillement.

- Les propriétés réductrices de frottement ont pu être mises en évidence grâce à des essais de frottement sous UHV sur le tribofilm de FeP après transfert *in situ* de l'échantillon vers le second tribomètre (incorporé dans la chambre d'analyse).
  - L'élaboration de tribofilms de FeP plus larges (type Cameron-Plint) permettrait de mieux appréhender les propriétés du tribofilm par des tests tribologiques sous UHV.
  - Il serait intéressant de réaliser des essais de frottement en phase liquide avec des mélanges de poudres de FeP (amorphe) dans une huile de base. Les FeP sont synthétisés sous forme cristalline mais aussi sous forme de nanotubes et de nanofils, il pourrait être intéressant de les étudier également sous cette forme.

L'approche originale de la lubrification en régime limite par la lubrification en phase gazeuse s'avère être un nouvel outil pour les professionnels de la formulation. En effet, d'une part ce type de simulation a pu être validée notamment avec les résultats obtenus sur les borates et d'autre part il a mis en évidence un résultat important qui est la formation de phosphure de fer en présence de phosphite. Un tel résultat n'est pas observé par les approches classiques et en particulier chez les formulateurs qui cependant mettent en avant l'effet bénéfique des phosphites dans les packages d'additifs.

Pour l'industriel, en particulier TOTAL, l'enjeu est maintenant de réaliser l'optimisation de la formation du phosphure de fer afin d'améliorer les propriétés lubrifiantes des packages d'additifs.

D'autre part, on doit noter qu'il se développe de plus en plus de méthodes numériques pour simuler les réactions tribochimiques comme les calculs de dynamique moléculaire, … En général, il est difficile de reproduire les conditions réelles de fonctionnement dans un code de calcul du fait qu'un grand nombre de paramètres sont difficilement identifiables. En revanche, la démarche expérimentale présentée dans cette thèse permet de se placer dans des conditions expérimentales où la majorité des paramètres sont maîtrisés (pas de pollution extérieure du point de vue chimique). Cela est compatible avec les méthodes numériques en vue de valider les résultats qu'elles apportent.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

ANNEXES

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

SOMMAIRE DES ANNEXES

CALCUL DES PRESSIONS ET DES RAYONS DE CONTACT A PARTIR DE LA THEORIE DE HERTZ 167
1.1. Contact sphère/plan *167*
1.2. Contact cylindre/plan *168*
SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS (XPS) ET SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER (AES) 169
2.1. Spectroscopie des photoélectrons *170*
2.1.1. Principe 170
2.1.2. Aspects analytiques 170
2.1.3. Interprétation des spectres 171
2.1.4. Caractéristique du pic photoélectrique et analyse quantitative 172
2.2. Spectroscopie des électrons Auger (AES) *173*
2.2.1. Principe 173
2.2.2. Sources 174
2.2.3. Interprétation des spectres 175
LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 176
3.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET) *176*
3.1.1. Interaction électron/matière 176
3.1.2. Appareillage 177
3.1.3. Microanalyse X (ou EDX) 177
3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) *178*

Annexe 1
Calcul des pressions et des rayons de contact à partir de la théorie de Hertz

La théorie de Hertz [1] permet d'estimer les profils de pression dans divers contacts. Les formulations établies pour chaque type de contact sont issues des approches Hertziennes du contact et impliquent par conséquent un certain nombre d'hypothèses :

- sollicitation élastique linéaire
- surfaces en contact lisses, sans aspérité
- géométrie semi-infinie
- les deux surfaces en contact sous l'action seule d'une force normale

1.1. Contact sphère/plan

La théorie de Hertz montre que deux solides de révolution sphérique mis en contact sous l'effet d'une force normale présentent une aire de contact en forme de disque de rayon *a*. Le plan est assimilé à une sphère de rayon infinie (Figure A-1).

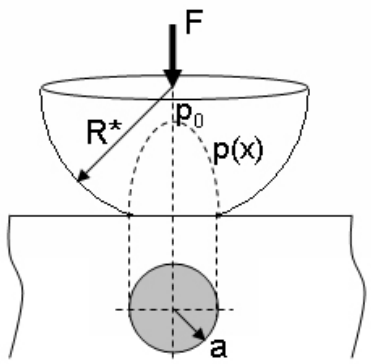


Figure A-1: Contact Hertzien sphère/plan.

La théorie de Hertz permet d'établir différentes relations en fonction de l'effort normale N, des propriétés élastiques des matériaux et de la géométrie du contact. E_1 et E_2 sont les modules élastiques (ou moduled'Young) du plan et de la sphère. ν_1 et ν_2 sont les coefficients de Poisson du plan et de la sphère.

Le rayon équivalent R* est défini par : $\frac{1}{R*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ où R_1 et R_2 sont les rayons des deux sphères. Dans le cas du contact sphère/plan, $R_1 = \infty$ et donc $R* = R_2$. Le module effectif E* est défini par : $\frac{1}{E*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$. Le rayon de contact, c'est-à-dire le rayon *a* du disque est : $\boxed{a = \left(\frac{3.N.R*}{4.E*}\right)^{\frac{1}{3}}}$.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Au centre du contact, le maximum de pression p_0 est : $\boxed{p_0 = \frac{3N}{2\pi a^2} = \left(\frac{6NE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{3}{2} p_m}$ où p_m est la pression de contact moyenne.

1.2. Contact cylindre/plan

Une approche similaire aux contacts sphère/plan est donnée. On considère un chargement normal linéique sur un plan semi-infini. L'aire de contacte est un rectangle de demi-largeur *a* et de longueur égale à la longueur de la génératrice du cylindre (Figure A-2).

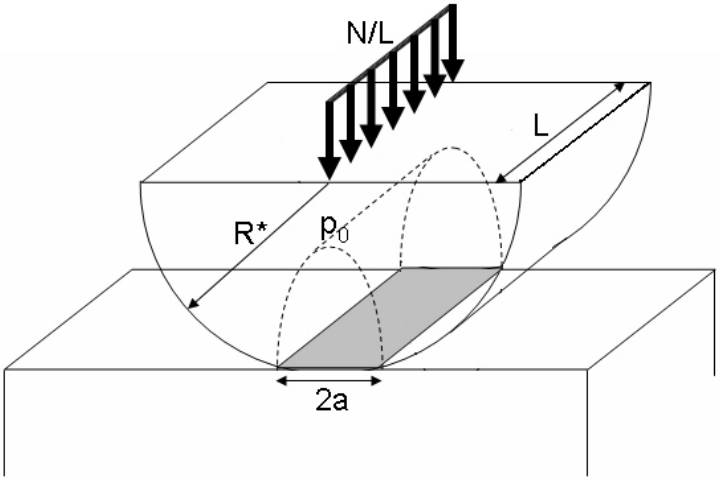


Figure A-2 : Contact Hertzien cylindre/plan

La demi-largeur de contact est définie par : $\boxed{a = 2\left(\frac{NR^*}{\pi L E^*}\right)^{\frac{1}{2}}}$ où L est la longueur de la génératrice du cyclindre et N/L la charge normale linéique.

Au centre du contact, le maximum de pression P_0 est : $\boxed{p_0 = \frac{2N}{L\pi a} = \left(\frac{NE^*}{L\pi R^*}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} p_m}$ où p_m est la pression de contact moyenne.

En résumé :

	sphère/plan	cylindre/plan
demi-largeur de contact	$a = \left(\frac{3NR^*}{4E^*}\right)^{\frac{1}{3}}$	$a = 2\left(\frac{NR^*}{\pi L E^*}\right)^{\frac{1}{2}}$
pression maximale dans le contact	$p_0 = \left(\frac{6NE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}}\right)^{\frac{1}{3}}$	$p_0 = \left(\frac{NE^*}{L\pi R^*}\right)^{\frac{1}{2}}$

Tableau A-1 : Pression et demi-largeur de contact pour les contacts sphère/plan et cylindre/plan.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Annexe 2
Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et spectroscopie des électrons Auger (AES)

D'une manière générale, les techniques d'analyse de surface reposent sur l'interaction des particules incidentes avec la matière. Les particules incidentes peuvent être des photons, des électrons, des ions, etc… Elles sont envoyées sur le matériau à analyser et elles interagissent avec celui-ci donnant lieu à des transferts d'énergie et à la formation de nouvelles particules réémisent par le matériau et caractéristiques de celui-ci.

Dans cette étude, nous avons utilisé la spectroscopie des photoélectrons (XPS) et la spectroscopie des électrons Auger (AES). Elles consistent à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons (XPS) ou des électrons Auger (AES) réémis par un atome excité. Les énergies des niveaux électroniques d'un atome donné étant discrètes, l'énergie cinétique de ces électrons sera caractéristique de l'atome excité. Quelle que soit la technique, les particules réémises sont des électrons dont on mesure l'énergie cinétique, le détecteur utilisé est donc le même pour l'AES et l'XPS. Les électrons réémis ont un faible parcours moyen qui dépend de leur énergie cinétique comme le montre la Figure A-3 [2]. En conséquence, les profondeurs analysées sont inférieures à une dizaine de nanomètres, il s'agit donc d'analyses d'extrême surface.

La nature des particules incidentes étant différente ceci implique des différences du point de vue des phénomènes physiques et des caractéristiques des deux techniques.

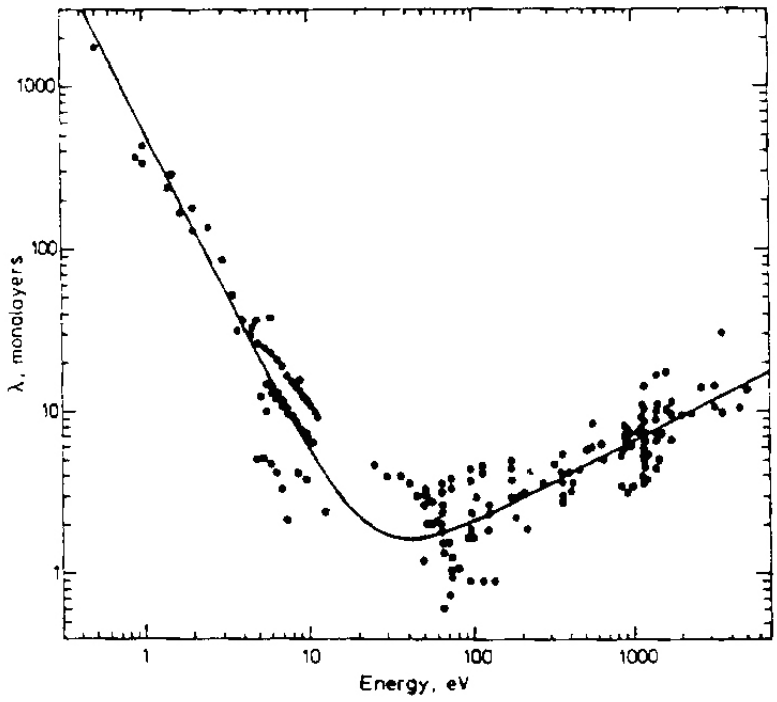


Figure A-3 : Evolution du libre parcours moyen de l'électron en fonction de son énergie cinétique.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

2.1. Spectroscopie des photoélectrons

2.1.1. Principe

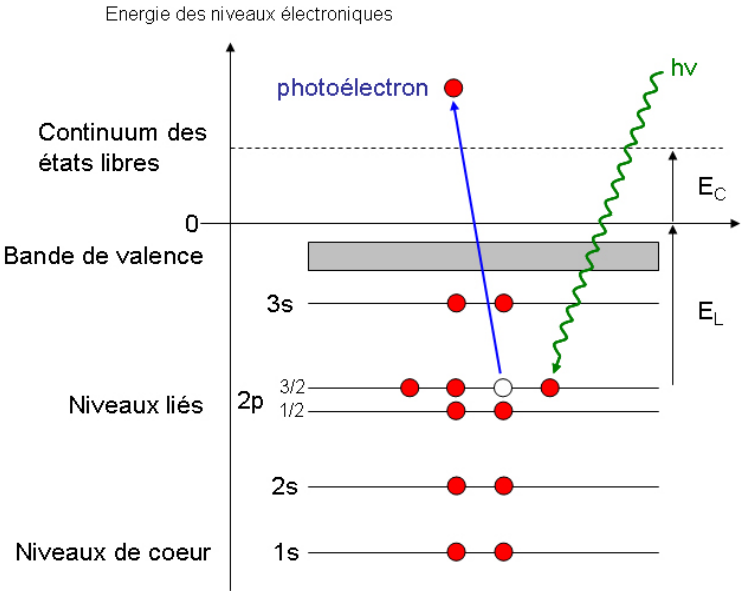


Figure A-4 : Photoémission d'un électron $2p_{3/2}$.

Le principe de cette technique repose sur l'effet photoélectrique. Un photon X irradie le matériau, celui-ci peut engendrer la libération d'un photoélectron possédant une énergie cinétique E_C. Cette énergie cinétique est caractéristique de l'atome irradié et du niveau électronique d'où provient le photoélectron (Figure A-4). Les sources X les plus fréquemment utilisées sont les radiations MgKα (1256,6 eV) et AlKα (1486,6 eV). Leurs énergies plus élevées permettent d'ioniser les niveaux de cœur des atomes. Le phénomène de photoémission se réalise si et seulement si l'énergie du photon hν est supérieure à celle du niveau électronique photoionisé. L'énergie cinétique du photoélectron E_C est directement reliée à l'énergie liaison E_L de l'électron photoionisé :

$$h\nu = E_C + E_L + \phi_A$$

Φ_A est une constante connue représentant la fonction d'extraction du spectromètre. L'énergie E_L est caractéristique de la nature chimique de l'atome excité. L'XPS est par ailleurs sensible aux fonctions chimiques dans lequel l'atome excité est engagé, elle permet ainsi de connaître l'environnement chimique des atomes. Les pics tracés sur les spectres XPS seront désignés suivant le niveau électronique d'où provient le photoélectron. Si il provient d'un niveau 1s, on le notera X1s où X est l'atome ionisé.

2.1.2. Aspects analytiques

Le dispositif du laboratoire est constitué de deux sources de photons X : un système classique à double anode et un système permettant de délivrer une source monochromatique. Le système à double anode comprend un tube à rayons X composé d'une cathode (filament en tungstène) et d'une anode comportant deux faces, l'une en magnésium et l'autre en aluminium. Sous l'effet du bombardement de l'une des deux faces avec le faisceau d'électrons provenant du filament, il y a émission de photon X correspondant soit à la radiation K_α du magnésium (1253,6 eV) soit à la radiation K_α de l'aluminium (1486,6 eV). Le

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

désavantage d'une telle source, c'est le rayonnement parasite. En effet, en plus de la radiation Kα, il y a des radiations satellites et un fond continu. Pour améliorer la résolution et éliminer les radiations parasites et éviter un étalement des pic photoélectriques, on peut utiliser un monochromateur. Il existe une seconde source sur le dispositif du laboratoire qui délivre de photons X (Al K_α) **monochromatiques**. Le monochromateur est constitué de deux cristaux de quartz dont la distance entre les plans cristallins est égale à la longueur d'onde de la raie K_α de l'aluminium. Dans cette étude, nous avons uniquement utilisé la source monochromatique.

La source utilisée a un impact direct sur la **résolution spatiale** de la technique. Avec le système classique (anode double), la surface irradiée par le faisceau est de l'ordre du cm^2. La source monochromatique peut être ajustée entre 1400 μm^2 et 200 μm^2. On est donc limité pour l'analyse des traces de frottement dont la largeur peut être parfois inférieure à 100 µm. Il est cependant possible au laboratoire, par l'intermédiaire d'un jeu de diaphragmes au niveau de l'analyseur de ne laisser passer que les électrons provenant d'une surface de quelques dizaines de μm^2. En revanche, la brillance du faisceau sera d'autant plus faible que l'aire de la zone d'analyse sera faible. C'est pour cette raison qu'il a fallu trouver un compromis entre la largeur de trace minimale pour l'analyse et la pression de contact pour s'approcher des conditions de contact réelles.

Le libre parcours moyen d'un photon X est important (de l'ordre du µm) devant celui d'un photoélectron (10 nm). La profondeur d'analyse est donc gouvernée par la profondeur d'émergence des photoélectrons. Le parcours des électrons dépend de trois facteurs principaux :

- de leur **énergie cinétique** comme l'indique la Figure A-3. Comme celle-ci dépend de l'énergie du photon incident, il est donc possible de faire varier la profondeur d'analyse en jouant sur l'énergie des photons, notamment en utilisant comme source de rayon X le rayonnement synchrotron. L'énergie cinétique de l'électron dépend également de l'énergie de liaison, en conséquence la profondeur d'analyse varie également suivant la nature de l'élément chimique analysé.
- de leur **angle d'éjection** : l'émission normale par rapport à la surface favorise les grandes profondeurs alors que l'émission rasante permet de faire des analyses d'extrême surface (un ou deux nanomètres).
- la **densité électronique** de l'échantillon.

En combinant l'analyse XPS avec le procédé d'abrasion par bombardement ionique, il est par ailleurs possible de réaliser des profils de concentration en profondeur. Cette technique a cependant quelques limites car d'une part elle est destructrice et d'autre part il y a un manque de résolution latérale de l'appareil.

2.1.3. Interprétation des spectres

Si lors des interactions entre les photons X et les électrons éjectés il n'y a pas de perte d'énergie, on a un processus élastique. Ces interactions donnent naissance à des pics photoélectriques caractéristiques de chaque niveau électronique de l'atome. En revanche, le photoélectron peut subir des pertes d'énergie par collisions inélastiques avec d'autres atomes de l'échantillon. Finalement trois cas de figure se présentent :

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

- ✓ le photoélectron ne subit aucun choc inélastique et arrive à la surface avec une énergie E_C, il contribue à un pic photoélectrique.
- ✓ l'électron subit un choc inélastique et arrive à la surface avec une énergie (E_C - ΔE), il contribue à un pic de perte.
- ✓ l'électron subit de façon aléatoire plusieurs chocs inélastiques, c'est un électron secondaire et contribue au fond continu.

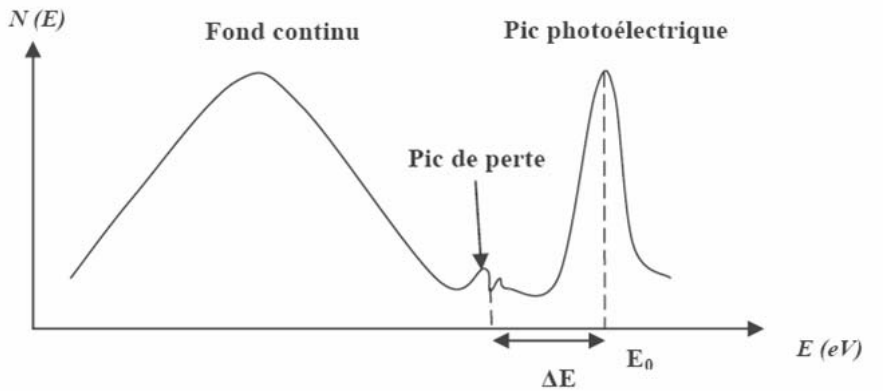


Figure A-5 : Distribution des photoélectrons

Le processus de désexcitation de l'atome ionisé peut engendré la fluorescence X et l'émission d'électrons Auger dont les pics seront sur le spectre aux côtés des photopics. Comme nous le verrons juste après, contrairement aux photoélectrons, l'énergie cinétique des électrons Auger est indépendante de l'énergie du photon incident, ainsi deux spectres obtenus avec des sources de photons ayant des énergies différentes permettent de différencier les électrons Auger des photoélectrons.

2.1.4. Caractéristiques du pic photoélectrique et analyse quantitative

Un pic photoélectrique est caractérisé par trois grandeurs :

- ✓ sa **position**

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

- ✓ sa **forme**

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

- ✓ son **intensité**

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

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

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

A_0 : aire analysée
N : nombre d'atomes par unité de volume
T : facteur de transmission de l'ensemble de détection du spectromètre
λ : libre parcours moyen des électrons
φ : flux total de photons incidents
σ : section efficace de la photoionisation
z : profondeur analysée
θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Spectroscopie des électrons Auger (AES)

2.2.1. Principe

Lors de l'ionisation d'un atome, l'éjection d'un électron d'une sous-couche électronique provoque des transitions d'électrons d'un niveau 2 à un niveau 1 ($E_1 > E_2$). Ce phénomène

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

provoque la libération d'une quantité d'énergie égale à E_1 - E_2. Cette énergie peut se trouver sous deux formes :

- ✓ d'une radiation dont l'énergie se trouve dans le domaine des rayons X, on a alors un phénomène de fluorescence X.
- ✓ d'énergie est transmise à un électron d'un niveau plus externe 3 ($E_3 < E_2$), cet électron est alors éjecté, c'est un électron Auger.

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

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

Une transition Auger sera dénommée en fonction du niveau de ionisation, du niveau auquel appartient l'électron qui vient combler la lacune et du niveau duquel l'électron Auger est émis. Dans le cas de la Figure A-6, on a une transition KLL. Le pic associé sur le spectre sera nommé X_{KLL} où X est l'atome ionisé. Contrairement à l'XPS, l'énergie cinétique ne dépend pas de l'énergie de la source. De plus, l'émission peut se produire aussi bien avec un faisceau d'électrons qu'avec un faisceau de photons X. Dans le cas des analyses faites dans cette étude, la source incidente est un faisceau d'électrons.

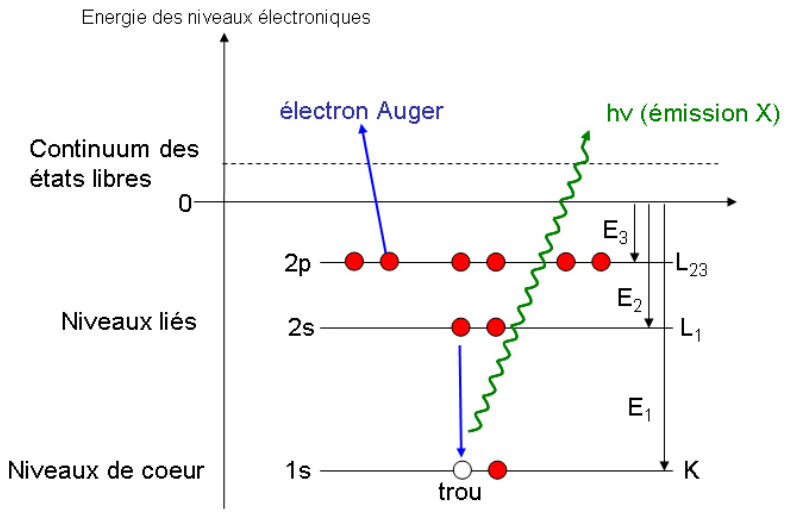


Figure A-6 : Désexcitation d'un atome après ionisation soit par émission X soit par émission d'un électron Auger KLL.

2.2.2. Sources

Nous avons précisé auparavant que la source utilisée pour l'AES est un faisceau d'électrons. Ce faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons. Cette source peut être normale ou à effet de champ. Cette dernière est plus brillante et a une meilleure résolution. La source du laboratoire est un canon à émission de champ FEG1000 travaillant à 5 ou 10 kV. Il permet une résolution spatiale de 0,1 µm.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

2.2.3. Interprétation des spectres

Comme pour la spectroscopie XPS, de nombreux pics provenant de l'interaction entre les électrons et la matière viennent s'ajouter aux pics Auger (Figure A-7).

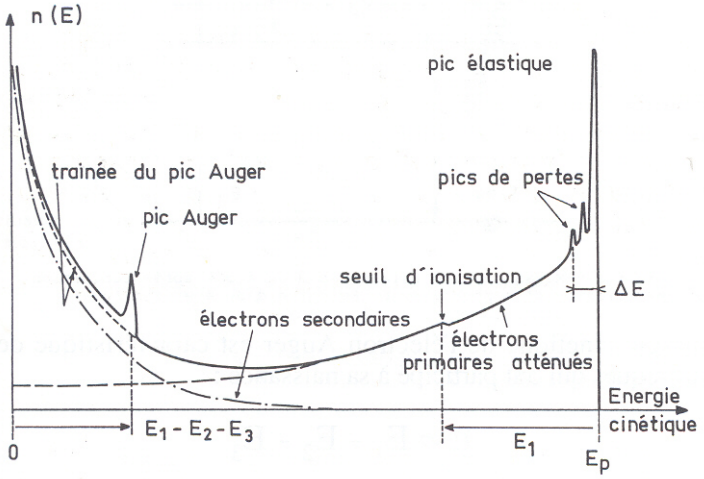


Figure A-7 : Représentation schématique d'un spectre Auger.

Tous les électrons collectés en réflexion ont subi au moins une collision élastique. Les électrons n'ayant pas perdu d'énergie forment le pic élastique (énergie E_P), ceux qui ont subi une ou plusieurs collisions inélastiques ont une énergie entre E_P et zéro, ils correspondent aux pics de pertes caractéristiques. Les pics Auger correspondent aux électrons Auger créés dans la matière et qui sortent sans perte d'énergie. La détection des pics Auger dans la distribution n(E) est rendue difficile du fait de leurs faibles intensités par rapport à celle du fond continu. On peut utiliser la dérivée dn(E)/dE pour annuler virtuellement le fond continu.

L'information fournie par un spectre Auger est essentiellement élémentaire. Chaque élément, excepté l'hydrogène et l'hélium possède un spectre caractéristique de raies. L'analyse quantitative est peu utilisée en AES du fait que le fond continu est beaucoup plus important qu'en XPS.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Annexe 3
La microscopie électronique

3.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

3.1.1. Interaction électron/matière

La microscopie électronique à transmission est un instrument de choix pour l'observation et la caractérisation des matériaux à une échelle très fine. Cette technique permet à la fois d'obtenir des images, des diffractions et des microanalyses chimiques grâce à l'association de différents modes (l'analyse X, la diffraction électronique et la perte d'énergie). Elle permet de localiser la présence de particules sur un échantillon, de déterminer leur nature chimique et d'évaluer leur structure cristallographique.

La MET met en œuvre des faisceaux d'électrons larges qui traverse un échantillon très mince (lame usinée par FIB par exemple). L'épaisseur traversée dépend de la tension d'accélération des électrons, plus celle-ci sera grande, plus l'épaisseur traversée sera importante. Le principe repose sur l'interaction électron /matière.

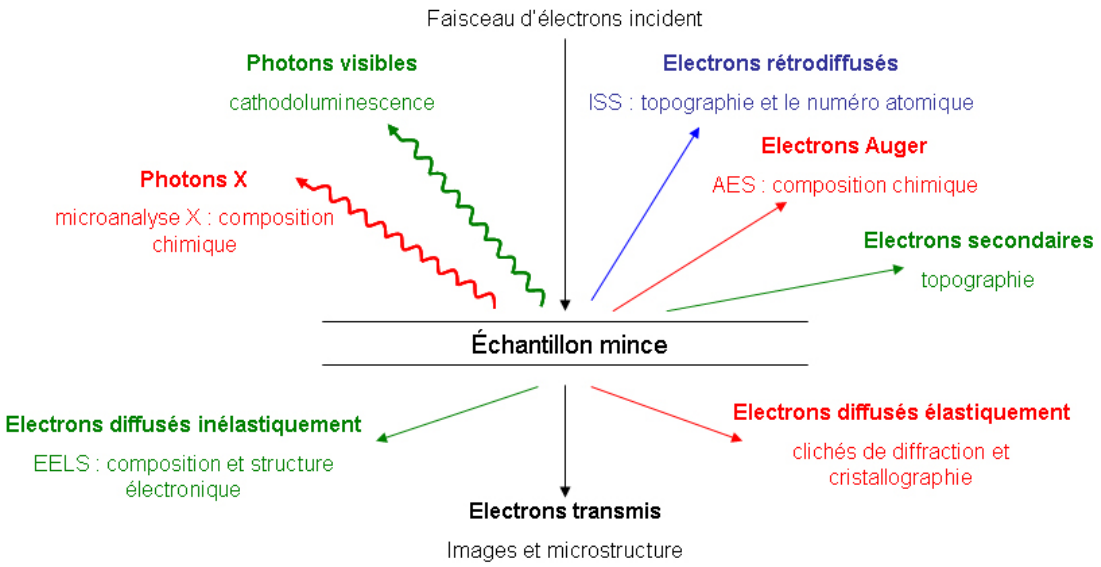


Figure A-8 : Signaux résultants de l'interaction électron/matière dans un MET.

Lorsqu'un faisceau d'électrons incident d'énergie élevée frappe une cible, il existe un grand nombre d'interactions possibles entre les électrons et la matière (Figure A-8). Chaque signal détecté correspond à une technique d'analyse particulière.

Dans la suite, nous nous intéresserons particulièrement à la diffraction électronique et à la microanalyse X.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

3.1.2. Appareillage

Un microscope électronique (Figure A-9) est constitué essentiellement d'un canon à électrons, d'un porte-échantillon et d'une colonne contenant toute l'optique. Afin d'éviter toute contamination, le porte-échantillon est confiné dans la colonne où règne un vide d'environ 10^{-5} Torr.

Les électrons sont générés par le **canon à électrons** grâce à un filament de LaB_6 et sont accélérés par une tension qui est fonction du microscope utilisé. Le faisceau d'électrons produit est monocinétique. La colonne comporte un système de **lentilles magnétiques** qui permettent de focaliser le faisceau sur l'objet à analyser pour former l'image de cet objet sur l'écran fluorescent. Chaque lentille a une fonction particulière qui est l'éclairage, l'agrandissement ou la diffraction de l'objet.

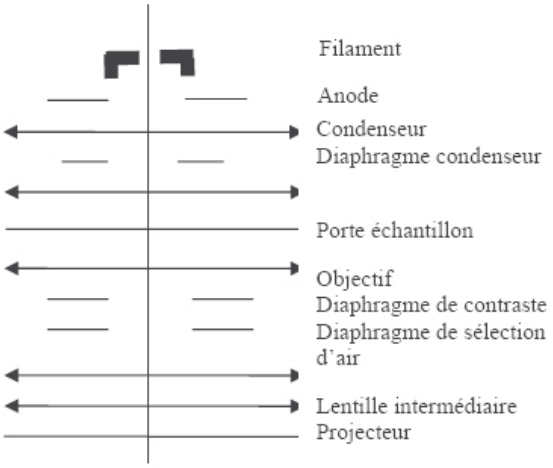


Figure A-9 : Organisation de la colonne d'un MET.

Le microscope que nous avons utilisé, en particulier sur lame mince, est un MET dit à haute résolution (METHR) de type *JEOL 2010 FEG* équipé d'un canon à effet de champ (200 kV) ainsi que d'un système d'analyse X. En microscopie conventionnelle, l'image est formée en n'utilisant qu'un seul faisceau transmis par l'objet diffracté. En HR, des interférences sont produites entre plusieurs faisceaux transmis. Celles-ci peuvent produirent des franges dont l'espacement est celui des plans réticulaires diffractant. Les résolutions accessibles en HR sont de l'ordre de 10 nm comparé au nm en MET conventionnelle. Cette technique permet ainsi de déterminer si un matériau est amorphe ou cristallin, et dans le cas où il est cristallin, de mettre en évidence les rangées atomiques.

3.1.3. Microanalyse X (ou EDX)

Lors de l'interaction électron/matière, il peut y avoir émission de rayons X. L'énergie de ces radiations est caractéristique de l'atome émetteur. Le phénomène d'émission X est un processus consécutif à la désexcitation d'un atome (tout comme l'émission d'électron Auger) comme le montre la Figure A-10.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

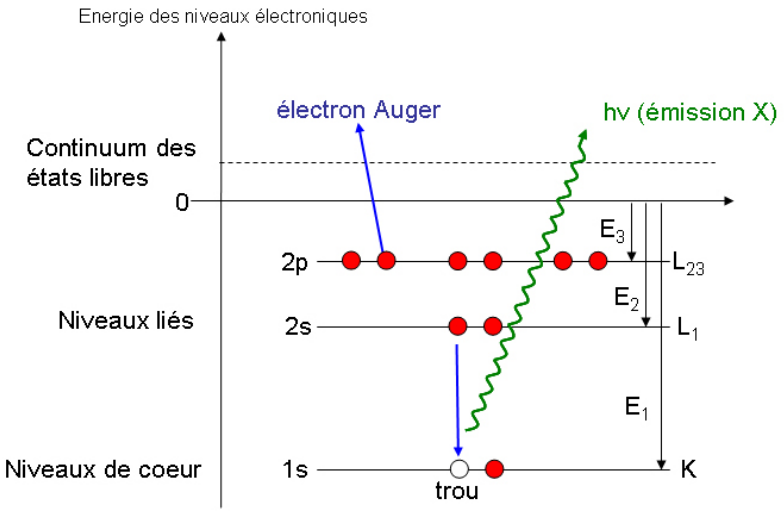


Figure A-10 : Désexcitation d'un atome après ionisation soit par émission X soit par émission d'un électron Auger KLL.

Le spectre d'émission X dû au bombardement par des électrons est le résultat de la superposition de deux processus :

- ✓ l'émission de photons X suite à la désexcitation de l'atome. L'énergie de ces photons est E_2 -E_1 si la désexcitation correspond à la transition d'un électron d'un niveau 2 vers un niveau 1. L'énergie du photon X est caractéristique d'un atome.
- ✓ le « freinage » des électrons (Bremsstrahlung) qui correspond à l'émission d'une onde électromagnétique lorsqu'un électron incident est dévié ou accéléré. Il constitue le fond continu.

Les énergies des photons X sont indexées en fonction des éléments émetteurs. L'identification est faite sur la raie principale puis sur les raies secondaires dans le cas où plusieurs éléments correspondent à la même raie principale. La détection des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 20 est plus aisée (limite de détection de l'ordre de 0,01%) alors que pour les éléments dont le numéro atomique est inférieur à 20, la limite de détection passe à 10%. Il est également possible de déterminer les quantités relatives de chaque élément en faisant la soustraction du bruit de fond.

3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Comme la MET, la MEB est basée sur l'interaction électron/matière. Un faisceau d'électron très fin accéléré par une tension de 20 kV balaye la surface d'un échantillon. La détection des particules réémises permet de déterminer la composition chimique en surface ainsi que d'obtenir des images de la surface.

Le MEB utilise essentiellement les électrons rétrodiffusés (BSE pour BackScattered Electron) et les électrons secondaires (SE). Les électrons secondaires (SE), résultant de chocs inélastiques avec les électrons du matériau, sont de faibles énergies. A cause de leur faible énergie, seuls ceux proches de la surface peuvent s'échapper et être détectés. Ils donneront une information essentiellement sur la topographie de la surface. Les électrons rétrodiffusés (BSE), électrons d'énergie comparable aux électrons incidents, résulte d'interactions élastiques avec le noyau (avec un angle de déviation important) ou avec le nuage électronique

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

(avec un faible angle de déviation) et perdent peu d'énergie. Ils donneront une image dont le contraste varie avec le nombre atomique des espèces en surface.

L'interaction des électrons incidents avec le matériau donne aussi lieu à l'émission de photons X (comme pour le MET) caractéristiques des éléments constituant le matériau. La microsonde EDX (Energy Dispersive X-ray) *Rontec Quantax QX1* permet de reconstruire les spectres. L'analyse EDX a une résolution spatiale et une profondeur d'analyse de l'ordre du µm. Ce système permet aussi de faire une cartographie de la répartition des éléments chimiques.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Références bibliographiques des Annexes

[1] Johnson, K.L., *Contact mechanics*, ed. C.U. Press. 1985.

[2] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical surface analysis*, ed. J.W. SONS. Vol. 1. 1993.

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

ECOLE CENTRALE DE LYON
DIRECTION DE LA RECHERCHE

liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	CEGELY	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	CEGELY	ECL
BURET François	maître de conférences	CEGELY	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	CEGELY	ECL
NICOLAS Alain	professeur	CEGELY	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	CEGELY	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	CEGELY	ECL
		Nbre Cégely 11	
HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL
		Nbre DER EEA 2	
GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL
		Nbre DER STMS 2	
LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL
		Nbre ICJ 7	
DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
		Nbre ICTT 1	
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	LEOM	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	LEOM	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	LEOM	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	LEOM	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	LEOM	ECL
O'CONNOR Ian	maître de conférences	LEOM	ECL

direction de la recherche
mise à jour le 1décembre 2006

PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	LEOM	ECL
ROBACH Yves	professeur	LEOM	ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL

Nbre LEOM 16

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT genevièvre	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAULT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 20

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfrid	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur émérite	LTDS	ECL

Nbre LTDS 24

Total HdR ECL	84

direction de la recherche
mise à jour le 1décembre 2006

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 avril 2002,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J-M. MARTIN

et les rapports de

Monsieur C. GEANTET
Directeur de Recherche - Institut de Recherche sur la catalyse (IRC) - 2, avenue Albert Einstein - 69626 VILLEURBANNE cedex

et de

Monsieur P. MONTMITONNET
Directeur de Recherche - Centre d'Etude et de Mise en Forme de Matériaux (CEMEF) - BP 207 - 06904 SOPHIA-ANTIPOLIS cedex

Monsieur PHILIPPON David

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

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 5 octobre 2007

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes

ECOLE CENTRALE DE LYON
SCOLARITE
3ème Cycle

J. JOSEPH

tel-00280892, version 1 - 20 May 2008

Résumé

La formulation des lubrifiants utilisés dans l'automobile est complexe du fait du nombre important d'additifs mélangés aux huiles de base. Pour orienter le choix des formulateurs, il est non seulement nécessaire de connaître le mécanisme d'action de chaque additif mais aussi les interactions entre ces additifs. Pour mieux appréhender ces mécanismes, une démarche originale a été mise en place dans cette étude. Celle-ci consiste à simuler expérimentalement la lubrification en régime limite par la lubrification en phase gazeuse. Pour cela, des molécules de faible poids moléculaire modélisant les différents constituants d'un lubrifiant ont été introduites sous ultravide. Ce type d'expérience a pu être réalisé grâce au développement d'un nouveau Tribomètre à Environnement Contrôlé (TEC) connecté à un système d'analyse de surface. Cette technique permet de simplifier le système tribologique et d'étudier *in situ* les tribofilms formés en phase gazeuse par des analyses de surface (XPS/AES). Différentes molécules ont été étudiées : triméthylborate (TMB), triméthylphosphite (TMPi) et triméthylphosphate (TMPa) modélisant respectivement les additifs boratés et phosphorés des lubrifiants de transmission. Cette simulation expérimentale a pu être validée en comparant les résultats en phase gazeuse avec ceux obtenus en phase liquide. Des observations en microscopie optique et des analyses chimiques ont mis en évidence la formation de tribofilms. Les expériences réalisées en présence de TMB ont permis de confirmer les résultats de la littérature sur la formation d'un tribofilm non sacrificiel de borates de type « minéral ». Les expériences réalisées avec les molécules phosphorées ont permis de montrer la différence entre les phosphates et les phosphites, notamment la formation d'un composé de type phosphure de fer en présence de TMPi. Les analyses *in situ* sur les tribofilms obtenus en présence de TMPi ont permis de déterminer le mécanisme de formation du composé phosphure de fer. La réalisation de mélanges de gaz a permis également de mettre en avant les effets de synergie et d'antagonisme entre les additifs.

Mots clés : tribochimie, phosphite, phosphate, borate, tribomètre UHV, analyses AES/XPS *in situ*, phosphure de fer, surfaces activée par frottement.

Abstract

Automotive lubricants are very complex systems due to numerous additives mixed with base oils. In order to better design lubricants, it is necessary to understand the mechanisms of reaction of each additives and also the interactions between additives. Consequently, to better understand these mechanisms, a new approach was developed during this study based on the experimental simulation of the boundary lubrication by gas phase lubrication: low molecular weight molecules simulating the heavy lubricant additives were introduced under ultra high vacuum (UHV). Tests were carried out in a new Environmentally Controlled Tribometer (ECT) developed in the laboratory, which is also connected to a chemical analysis device. This technique allows the simplification of the tribosystem and the *in situ* study of the tribofilm formation mechanisms by XPS/AES analysis. Different kinds of molecules were used: trimethylborate (TMB), trimethylphosphite (TMPi) and trimethylphosphate (TMPa) to simulate respectively the borate and the phosphorous additives usually used as gear lubricants. The experimental simulation by gas phase lubrication was corroborated by comparison with liquid phase lubrication. Moreover, optical microscopy observations as well as chemical analysis gave rise to tribofilm formation. Experiments made in presence of TMB have confirmed literature observations by the formation of a non sacrificial tribofilm composed of mineral borate. Experiments made with phosphorous molecules allowed to clearly identify differences between phosphates and phosphites. Phosphites induce iron phosphide formation. The possible mechanism of the iron phosphide like compound was proposed thanks to the *in situ* analysis. The binary blends of gases allowed us to study the effect of synergisms and antagonisms interactions between additives.

Key words : tribochemistry, phosphite, phosphate, borate, UHV tribometer, AES/XPS *in situ* analysis, iron phosphide, nascent surfaces