

N°Ordre : 2003-26

Année 2003

THESE

Présentée devant

L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

Spécialité **Génie des Matériaux**

Par **Linda CIZAIRE**

Ingénieur INSA

Lubrification limite par les nanoparticules

Soutenue le 19 Septembre 2003 devant le jury composé de messieurs :

Pr. Nicholas SPENCER	président
Pr. Jean-Louis MANSOT	rapporteur
Dr. Philippe VERGNE	rapporteur
Pr. Nobuo OHMAE	
Pr. Reshef TENNE	
Pr. Jean-Michel MARTIN	directeur de thèse

Et des membres invités :

Dr. Christophe GEANTET
Mlle. Elise GRESSER
Dr. Christophe HEAU
Dr. Nguyen TRUONG DINH

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Jean-Michel MARTIN, pour la liberté et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette étude.

Ensuite je voudrai remercier mes rapporteurs Philippe VERGNE et Jean-Louis MANSOT pour le temps qu'ils ont passé à la lecture de ce rapport (pris sur leurs vacances...), pour la patience qu'a eu le premier lors des réglages ou la « remise en route » du Raman et pour le courage qu'a eu le second en bravant les éléments (l'océan atlantique et le froid du continent...).

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury, en particulier au président Nicholas SPENCER pour sa gentillesse et ses efforts (parler et écrire en français n'étaient pas forcément chose facile...), Nobuo OHMAE qui a prolongé son séjour en France pour assister à ma soutenance et qui a fourni tant d'efforts pour lire ma thèse (en français !) et enfin à Reshef TENNE pour le temps qu'il a pris pour lire et fournir un rapport sur mon manuscrit malgré...

Ce projet n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien financier de la Région Rhône-Alpes mais aussi de Total, Condat et H.E.F. Je tiens en particulier à remercier leurs représentants, qui ont aussi accepté de participer au jury, pour leur implication dans ce projet (aussi bien lors de nos réunions de suivi mais aussi pour leurs présence lors de mes passages devant la commission de la région Rhône-Alpes) : à savoir Elise GRESSER, Nguyen TRUONG DINH et Christophe HEAU. Un grand merci à Christophe GEANTET pour la gestion de ce projet (multipartis !!!!) auprès de la région Rhône-Alpes, pour ses produits (miracles ????) et surtout pour sa spontanéité, dans l'aide qu'il m'a apporté pour le dépouillement des spectres EXAFS (tout semble beaucoup plus simple avec un expert aux manettes !).

Merci à toute l'équipe de tribologie analytique pour leur aide, leur patience et tous leurs conseils avisés au quotidien : Julien FONTAINE pour mes premiers pas dans la tribologie de l'ultravide, les espoirs qui les ont accompagnés et les discussions scientifiques qui ont suivies, Thierry LE MOGNE pour ses intuitions (qui se vérifient presque toujours...) et sa main verte avec les machines (et en particulier les ordinateurs !), Béatrice VACHER pour ses formations « avec les mains » mais ne change rien car c'est comme ça qu'on les préfère, Michel BELIN pour son aide dans le projet mené avec l'ESRF, Raphaële LADAVIERE pour ses conseils avisés en tant que « vieille thésarde » (c'est-à-dire avec expérience...), Clotilde MINFRAY pour nos grandes discussions scientifiques et... philosophiques... et Marlène RICHARD pour sa bonne humeur lors d'un mois d'août caniculaire... au laboratoire !

Merci aussi à tous les membres du laboratoire qui m'ont supportée pendant ces trois années et qui m'ont permis de venir travailler avec le sourire grâce à leur bonne humeur, leur gentillesse voire leur amitié (Stéphane, Isabel, Fabrice Jean-Christophe et j'en oublie beaucoup...) et en particulier Sandrine BEC pour son implication dans ma soutenance et ses « bons conseils » !

Sommaire.

Sommaire.	5
Introduction générale	9
1. Introduction	9
2. contexte de l'étude	11
3. Rappel sur la lubrification en régime limite	13
4. La démarche expérimentale	15
1.4. Les additifs anti-usure	16
2.4. Les additifs réducteurs de frottement	17
3.4. Les lubrifiants solides	18
5. Méthodologie de l'étude	20

Partie 1 : Solutions micellaires de carbonate de calcium

Mécanismes anti-usure de solutions micellaires de carbonate de calcium	26
1. Les détergents surbasés	26
1.1. Généralités- Travaux antérieurs	26
1.1.a Présentation des détergents surbasés	26
1.1.b Procédé d'élaboration du sulfonate de calcium surbasé carbonate	28
1.1.c Principe physique de leur élaboration	30
1.1.d Rôle de détergence	31
1.1.e Caractérisation structurale	31
1.1.f Propriétés tribologiques	32
1.2. Caractérisation des différents détergents surbasés	34
1.2.a par MET	34
1.2.b Etude de leurs propriétés tribologiques	35
2. Etude détaillée du sulfonate de calcium surbasé carbonate	38
2.1. Morphologie et composition chimique élémentaire	38
2.1.a Etude morphologique par MET	38
2.1.b Etude chimique par XANES	40
2.2. Structure chimique et moléculaire	41
2.2.a Analyse qualitative et quantitative par XPS	41
2.2.b Analyse moléculaire par ToF-SIMS	44
2.3. Synthèse	47
3. Les détergents surbasés en lubrification limite	48
3.1. Propriétés de frottement	48

3.2.	Propriétés anti-usure _____	51
3.3.	Caractérisation du film tribochimique _____	53
3.3.a	Analyse chimique élémentaire et quantitative (XPS/AES) _____	53
3.3.b	Analyse moléculaire (XANES/SIMS) _____	61
3.4.	Mise en place d'une expérience modèle pour la compréhension des phénomènes induits par le frottement _____	62
3.5.	Mécanismes tribochimiques _____	68
3.5.a	Cinétique de formation _____	68
3.5.b	Rôle de l'hydroxyde de calcium _____	68
3.5.c	Rôle des chaînes surfactantes _____	69
3.6.	Synthèse _____	70

Partie 2 : Nanoparticules creuses à couches concentriques

<i>Le bisulfure de molybdène sous toutes ses formes</i> _____	76
--	-----------

Pouvoir lubrifiant du MoS₂ _____	76
--	-----------

3.7.	Aspect bibliographique du mode d'action du MoS ₂ comme réducteur de frottement : _____	76
------	---	----

Pouvoir lubrifiant des feuillets de MoS₂ _____	80
--	-----------

3.8.	Cas des mono-feuillets _____	80
------	------------------------------	----

3.9.	Cas des multi-feuillets de MoS ₂ _____	82
------	---	----

3.9.a	Synthèse et caractérisation _____	82
-------	-----------------------------------	----

3.9.b	Tests tribologiques _____	83
-------	---------------------------	----

Les Fullerènes Inorganiques ou IF-MoS₂ _____	85
--	-----------

3.10.	Elaboration _____	85
-------	-------------------	----

3.11.	Travaux antérieurs _____	87
-------	--------------------------	----

3.11.a	De caractérisation structurale _____	87
--------	--------------------------------------	----

3.11.b	De leur rôle de lubrifiant _____	88
--------	----------------------------------	----

Caractérisation physique et chimique des IF-MoS₂ _____	89
--	-----------

3.12.	Taille et morphologie des particules _____	89
-------	--	----

3.13.	Structure locale et arrangement des feuillets _____	90
-------	---	----

3.14.	Chimie de surface des fullerènes _____	97
-------	--	----

Mécanismes de lubrification _____	103
--	------------

3.15.	Dans un environnement spécifique (ultravide) _____	103
-------	--	-----

3.15.a	Les propriétés réductrices de frottement _____	103
--------	--	-----

3.15.b	Apport des techniques de caractérisation (XPS/AES) _____	103
--------	--	-----

3.16.	Influence d'un contact lubrifié _____	105
-------	---------------------------------------	-----

3.16.a	Les propriétés réductrices de frottement _____	105
--------	--	-----

3.16.b	Propriétés du tribofilm (AES, XANES et Raman) _____	106
--------	---	-----

3.17.	Similitudes avec des systèmes connus contenant du MoS ₂ hexagonal _____	111
-------	--	-----

3.18.	Synthèse _____	114
-------	----------------	-----

<i>Etude prospective sur les avantages du carbone graphitique.</i> _____	120
---	------------

4. Les nanoparticules à base de carbone _____	120
--	------------

4.1.	Les dépôts Diamond-like carbon (DLC) _____	121
------	--	-----

4.2.	Les fullerènes C ₆₀ _____	122
------	--------------------------------------	-----

4.3.	Les oignons de carbone _____	123
------	------------------------------	-----

4.3.a	Synthèse et caractérisation _____	124
-------	-----------------------------------	-----

4.3.b	Essais tribologiques préliminaires et conclusions _____	127
-------	---	-----

4.3.c	Synthèse _____	130
-------	----------------	-----

<i>Conclusion générale</i> _____	133
---	------------

<i>Annexes</i>	<i>135</i>
<i>Annexe 1 :</i>	<i>137</i>
<i>Données expérimentales obtenues sur des composés standard.</i>	<i>137</i>
1. Le carbonate de calcium (CaCO_3)	137
2. L'hydroxyde de calcium ou chaux (Ca(OH)_2)	139
3. Le sulfate de calcium CaSO_4 :	141
<i>Annexe 2 :</i>	<i>143</i>
<i>Caractéristiques techniques des différents tribomètres utilisés dans cette étude.</i>	<i>143</i>
5. Le tribomètre Cameron-Plint.	143
6. Les tribomètres de géométrie de contact pion/plan.	145
6.1. utilisé sous ambiance atmosphérique.	145
6.2. utilisé sous un ultravide ($\approx 10^{-9}$ hPa).	147

Introduction générale

1. Introduction

Des gestes simples comme nettoyer une surface, allumer une allumette, glisser sur une piste de ski mais aussi des aspects plus techniques comme le mouvement des articulations, le déplacement des billes dans un roulement ou encore la tectonique des plaques, tous ces systèmes impliquent des phénomènes de frottement. Des appareils domestiques à la machinerie utilisée dans les laboratoires et l'industrie, tous sont constitués d'une multitude d'éléments en mouvement les uns par rapport aux autres. Le domaine scientifique et technologique regroupant l'étude de ces phénomènes, frottement, usure et lubrification est la tribologie. Il s'applique à tout frottement intervenant lorsque deux surfaces solides sont en contact et en mouvement relatif.

L'automobile est un exemple regroupant de nombreux cas de figures. D'un côté il est utile d'avoir un frottement élevé avec très peu d'usure dans le freinage, de l'autre on recherche à diminuer le frottement et l'usure dans les contacts internes du moteur tels que came/patins, segment/chemise. Un autre cas de figure se rencontre encore dans les boîtes de vitesse où le frottement ne doit pas être trop bas mais très stable dans le temps et l'usure réduite. Le rôle de la lubrification est de séparer les surfaces en frottement par l'interposition d'un film généralement liquide qui peut être facilement cisailé sans endommager les surfaces. Alors que les premiers lubrifiants utilisés étaient des dérivés de graisse animale, les huiles minérales et synthétiques sont venues les remplacer avec une efficacité largement supérieure. Les chimistes ont alors développé une large gamme de lubrifiants pour différentes applications industrielles.

L'action lubrifiante d'une huile est de maintenir à une distance respectable les pièces mobiles d'un système pour les empêcher de se toucher directement. Ce rôle est principalement assuré par la viscosité de l'huile, qui influence la portance. Une surface métallique, très bien polie, placée sous un microscope permet de découvrir, à moindre échelle, une surface rugueuse avec des pics et des vallées profondes. Si deux surfaces semblables sont frottées l'une contre l'autre, nous pouvons imaginer les problèmes provenant d'une telle action abrasive. Le contact métallique entre deux pièces en mouvement accroît le frottement, engendre de la chaleur et conduit à une usure extrême. Il en résulte le grippage et une détérioration complète des surfaces.

Dans les premiers temps de l'automobile, l'huile moteur était tout au plus une huile minérale pure sans additif d'aucune sorte mais qui suffisait à protéger les surfaces. Comme les moteurs ont évolué et que les contraintes ont augmenté sur les diverses pièces, les exigences se sont accrues jusqu'à la limite supportable pour les huiles. Le film lubrifiant naturel de l'huile devenait trop faible, les pièces rompaient le film, créant des contacts métalliques non voulus entre les pièces mobiles pouvant aller jusqu'au micro-grippage. Afin d'éviter ceci, des additifs chimiques ont été développés et mélangés avec l'huile afin de renforcer le film lubrifiant.

Les huiles de base peuvent être de différentes natures. On a d'une part les huiles minérales provenant de la distillation du pétrole brut. D'un prix peu élevé, elles présentent des performances "moyennes". Les huiles minérales sont, et de très loin, les plus utilisées aussi bien dans les applications automobiles qu'industrielles. Viennent ensuite les huiles dites « de synthèse » ou synthétiques. Elles sont obtenues par réaction chimique de plusieurs composants. Deux grandes familles de produits sont utilisées pour la formulation de ces huiles synthétiques :

- les esters
- les hydrocarbures de synthèse, plus particulièrement les polyalphaoléfinés (PAO) fabriquées à partir d'éthylène.

Ces huiles synthétiques, obtenues par des procédés chimiques complexes sont plus chères mais elles offrent des performances supérieures :

- indice de viscosité plus élevé
- meilleure tenue thermique
- meilleure résistance à l'oxydation

Quelle que soit la nature de l'huile, minérale ou synthétique, les conditions mécaniques très sévères (fortes charges) et les conditions environnementales hostiles (hautes températures, taux d'humidité élevé, présence de divers produits chimiques) rendent la protection des surfaces, par la seule huile de base, insuffisante. L'intervention d'additifs ajoutés à l'huile de base est devenue nécessaire avec l'augmentation de la sévérité des contacts. Les additifs sont présents à hauteur de 15% à 25 % dans les huiles formulées. Ils servent soit à renforcer certaines propriétés de l'huile de base, soit à apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement. Tous ces composés sont dosés de façon précise en tenant compte des interactions (synergie ou antagonisme) entre les additifs. Les différentes classes d'additifs, utilisés dans les huiles des moteurs à essence ou diesel, sont présentées dans la Figure 1 avec leur principale utilisation dans le domaine de l'automobile.

	Véhicule				Industrie automobile		
	Carter	Transmission automatique	Transmission manuelle	Fluide direction assistée	Engrenages	Mise en forme	Systèmes hydrauliques
Viscosité	***	***	*	***			*
Anti-oxydant	***	***	***	***	***		***
Anti-usure	***	*	*	*			***
Modificateur de frottement	*	***	*	***		*	
Extrême pression		***	*	*	***	***	*
Détergent	***	*	*				
Dispersant	***	***	*	***			
Anti-mousse	***	***	***	***	***		***

Figure 1 : tableau montrant un aperçu de l'utilisation des principaux additifs ajoutés à l'huile de base dans le secteur de l'automobile.

Figure 1: table showing principal uses of additives added into base oil in automotive area.

2. contexte de l'étude

L'utilisation des lubrifiants modernes a une grande importance dans l'économie nationale. Dans le cas d'une nation industrialisée, elle permet d'économiser des millions d'euros ou de dollars grâce à la conservation de l'énergie, la réduction de l'usure, la diminution du besoin d'entretien et l'allongement des intervalles de révision. Le frottement et l'usure sont responsables d'une perte économique de 200 milliards de dollars par an, pour les seuls Etats-Unis d'Amérique [1].

Les lubrifiants sont donc des éléments importants dans les domaines automobile et industriel. Les moteurs d'aujourd'hui doivent répondre à deux grandes contraintes : la limitation des émissions de polluants et l'évolution des mentalités imposant une réduction de la consommation de carburant par :

- L'amélioration des caractéristiques rhéologiques à froid pour faciliter le démarrage des machines et pour réduire les frottements,
- La réduction des pertes par frottement à toutes températures par augmentation de l'indice de viscosité des huiles et par l'emploi d'additifs réducteurs de frottement,
- Une meilleure stabilité thermique et une résistance à l'oxydation accrue pour répondre aux augmentations des températures d'utilisation et à l'espacement des intervalles de vidange,
- Des teneurs en soufre et en composés aromatiques les plus faibles possibles
- La limitation du taux de phosphore pour ne pas risquer d'empoisonner le catalyseur
- Une volatilité réduite pour diminuer les pertes dans l'atmosphère et protéger l'utilisateur
- La biodégradabilité de plus en plus exigée

- Des lubrifiants compatibles avec les nouveaux produits (ex: fluides frigorigènes préservant la couche d'ozone).

Les moteurs actuels ont des contraintes thermiques élevées, mais qui se traduisent principalement par des phénomènes de dépôts et d'usure. Les dépôts sont liés à la transformation chimique du lubrifiant dans les parties les plus proches de la chambre de combustion et donc les plus chaudes. L'usure des pièces intervient surtout quand la viscosité des lubrifiants diminue, en particulier en raison des températures très élevées. Or, comme dans les moteurs diesel, les futurs moteurs à essence seront soumis dans un avenir proche à des contraintes thermiques plus importantes, pour les mêmes raisons (développement de l'injection directe et confinement du moteur). Par ailleurs, dans les années à venir, ces contraintes vont devenir encore plus drastiques. De nouvelles spécifications aux Etats-Unis comme en Europe prévoient de limiter le taux de certains composants dans les lubrifiants, comme le phosphore, pour ne pas risquer d'empoisonner le catalyseur, l'objectif étant de parvenir, à plus long terme, à une pollution automobile proche du niveau zéro. Or, dans la mesure où ils déterminent les performances du moteur, les lubrifiants sont directement concernés par cette quête de la voiture propre. Les fabricants de lubrifiants doivent donc prendre en compte ces paramètres dans le choix des additifs qu'ils ajoutent aux huiles de base pour en améliorer les performances. Ces additifs ont pour vocation de refroidir le moteur, de le protéger contre la corrosion et l'usure, mais ils doivent également limiter les frottements pour que les moteurs soient encore plus économes dans leurs consommations :

- D'huile d'abord : les constructeurs exigent maintenant que la quantité de lubrifiant, brûlé inévitablement dans la chambre de combustion, soit diminuée et que s'allonge l'intervalle entre deux vidanges.
- De carburant ensuite : la recherche d'une consommation minimale de carburants implique une réduction de la viscosité des lubrifiants pour diminuer les frottements d'origine visqueuse et par conséquent l'intégration de nouveaux types d'additifs.

Les lubrifiants n'ont pas fini d'évoluer. Leur mise au point devient de plus en plus délicate et nécessite des moyens d'essais importants et onéreux. Au vu des nouveaux taux d'émissions de polluants admis par les normes internationales, des contraintes des industriels et de la chimie des huiles de base, nous constatons sans équivoque possible que les majeures évolutions seront attribuées aux additifs. Les formulations actuelles atteignant leur limite, ces changements impliquent une complète redéfinition des additifs de lubrification.

L'idée à la base du travail de recherche présenté dans ce mémoire est le remplacement de certaines molécules organiques par des particules minérales qui permettrait d'étudier les possibilités de réduire leur concentration massique dans le lubrifiant ainsi que l'émission de gaz polluants. En effet, l'utilisation actuelle de molécules au sein des lubrifiants donne un rendement très faible de produit actif dans la zone de contact, par rapport à la quantité de produit introduit initialement dans l'huile. Pour chaque molécule, on obtient pendant le frottement quelques centaines de réactions élémentaires et plusieurs centaines de molécules et radicaux libres rejetés dans l'atmosphère. L'utilisation de nanoparticules permettrait d'amener ainsi directement le produit actif dans la zone de contact de taille micrométrique. Cette étude impose donc l'utilisation d'un régime de lubrification permettant de discriminer le rôle des additifs dans le frottement c'est-à-dire réduisant le rôle de l'huile de base au transport des additifs dans la zone de contact. Le régime de lubrification limite est donc le plus adapté.

3. Rappel sur la lubrification en régime limite

La lubrification peut être divisée en trois domaines différents, explicités à l'aide d'un diagramme appelé « courbe de Stribeck » (voir Figure 2). Cette courbe donne la variation du coefficient de frottement (μ), défini comme le rapport F/Q de la force tangentielle ou force de frottement F sur la charge normale Q en fonction du paramètre de lubrification $\eta V/P$ où η est la viscosité du lubrifiant, V la vitesse de glissement et P la pression.

Deux caractéristiques permettent de distinguer trois zones, qui correspondent à des régimes de lubrification différents.

- le rapport λ de l'épaisseur minimum du lubrifiant h par rapport à la rugosité des surfaces σ et
 - la part de pression à l'interface supportée par les aspérités.
-
- En **régime hydrodynamique** où $h \gg \sigma$, l'épaisseur du film lubrifiant est telle qu'il y a un équilibre entre efforts appliqués et portance hydrodynamique. Les charges appliquées peuvent entraîner une déformation élastique des surfaces dans le cas du régime élastohydrodynamique. L'épaisseur du film lubrifiant est fonction croissante de la viscosité du lubrifiant, de la vitesse des surfaces et est inversement proportionnelle à la charge appliquée. Dans les régimes de lubrification hydrodynamique et élastohydrodynamique, l'épaisseur du film d'huile à l'interface métallique est suffisante pour empêcher le contact des pièces en mouvement et éviter l'usure. Les coefficients de frottement sont, dans ces régimes, de quelques millièmes (en hydrodynamique) et quelques centièmes (en élastohydrodynamique).
-
- En **régime mixte** où $h \approx \sigma$, les efforts de frottement résultent simultanément d'effets hydrodynamiques dans le film fluide, qui supporte une partie de la charge appliquée, et d'interactions entre les aspérités. Lorsque la sévérité du contact augmente, la part associée aux interactions entre les aspérités augmente, entraînant une augmentation du coefficient de frottement.

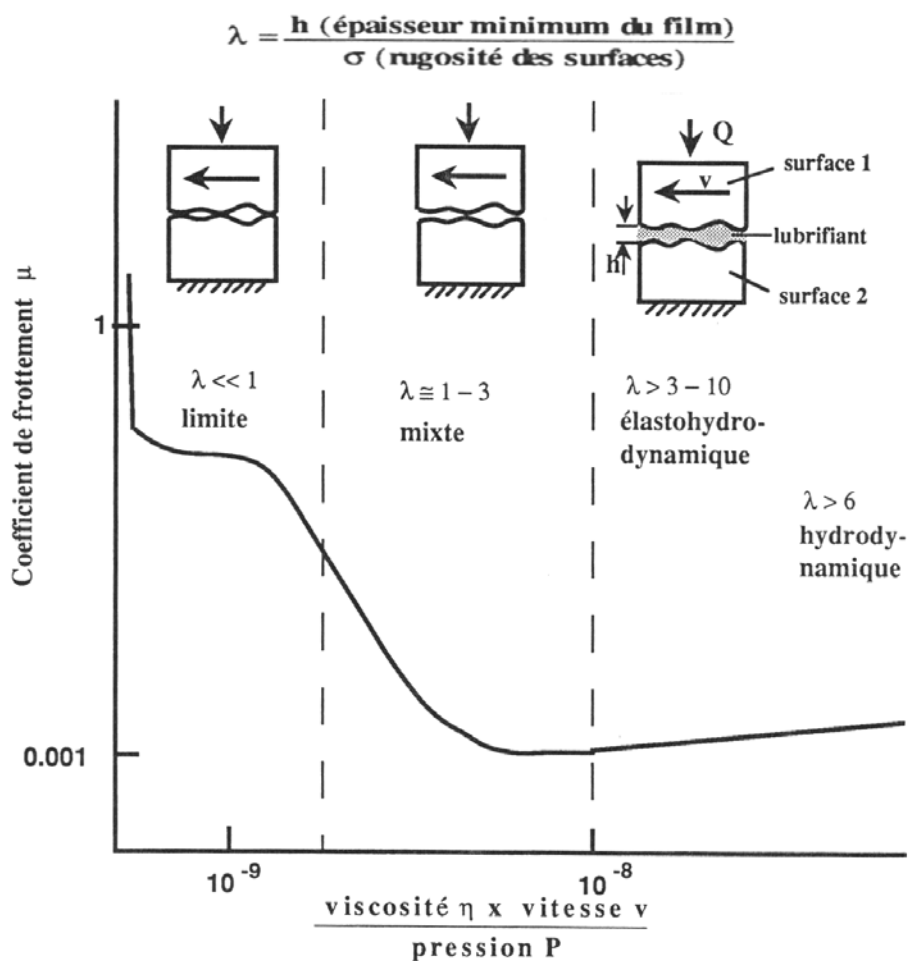


Figure 2 : Schéma d'une courbe de Stribeck montrant les différentes zones d'évolution du frottement en fonction du paramètre $\eta V/P$ d'après [2].

Figure 2: Scheme of Stribeck curve showing the different lubrication regimes as a function of $\eta V/P$ parameter from [2].

- En **régime limite** où $h \ll \sigma$, la seule viscosité de l'huile ne suffit plus à empêcher l'apparition de contacts métal/métal et à prévenir, par voie de conséquence, l'usure rapide des mécanismes. Les deux surfaces antagonistes se retrouvent en contact ce qui génère un frottement élevé, pouvant conduire au grippage. Le frottement et l'usure sont déterminés par les propriétés des surfaces solides en mouvement et par les propriétés du lubrifiant autre que sa viscosité. Dans ces conditions, le rôle du lubrifiant se limite à évacuer la chaleur dégagée par le frottement et à transporter les additifs dans les zones frottées. Pour pallier à la défaillance de l'huile, on incorpore à celle-ci, en particulier, des additifs anti-usure et extrême pression. Ces composés agissent en formant par réaction chimique ou adsorption physique, un film protecteur des surfaces, appelé film limite ou tribofilm, substituant ainsi aux contacts métal/métal destructifs des contacts film/film. Comme le montre la figure 3, les films minces formés sur les surfaces solides en régime de lubrification limite ont pour but
 - de contrôler le frottement par l'intermédiaire des molécules adsorbées en surface, capables de réaliser une portance (domaine de lubrification onctueuse) ;

- d'abaisser le frottement, tout en réduisant l'usure, grâce à des réactions chimiques lubrifiant/surface rapides, et catalysées par les conditions de température et de pression (domaine d'extrême pression).

La lubrification limite est un phénomène complexe où interviennent plusieurs paramètres dont les interactions solide-lubrifiant, la métallurgie, la rugosité, la corrosion, la température, la pression et la cinétique des réactions chimiques. C'est dans ce régime de lubrification où interviennent les propriétés des additifs que s'applique la présente étude. Avec les lubrifiants actuels, les coefficients de frottement sont de l'ordre du dixième.

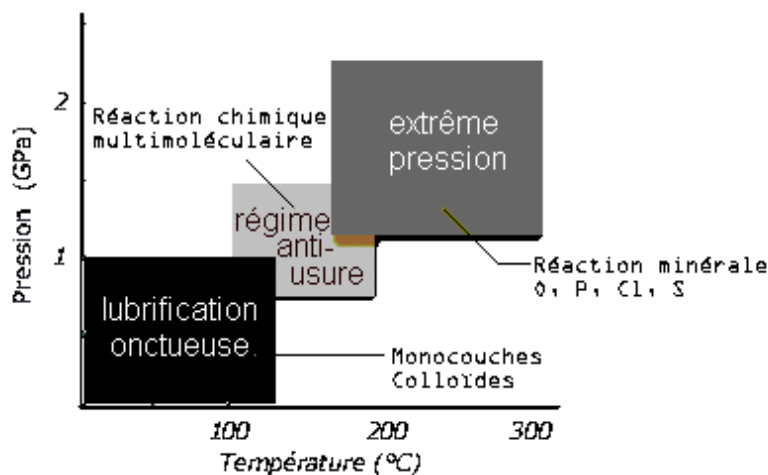


Figure 3 : Définition des différents domaines de lubrification en régime limite.

Figure 3: Definition of different lubricated fields in boundary lubrication.

Le frottement est généralement dépendant d'autres grandeurs telles que la pression, la température, la vitesse de glissement et l'historique des surfaces en cisaillement. Il est quelquefois nécessaire d'introduire toutes ces variables dans le système d'étude mais souvent la force de frottement (F) est linéairement dépendante de la charge seule (L) selon la loi de frottement d'Amont : $F = \mu L$. Mais cette loi ne peut être généralisée en particulier dans le cas où des forces d'adhésion ou de frottement existent malgré une charge nulle. Briscoe et Evans, Derjaguin et Israelachvili ont élaboré différents modèles incluant la surface réelle de contact (A) selon : $F = \mu L + C_2 A$. μ est la grandeur usuelle permettant la comparaison des performances entre différents lubrifiants.

4. La démarche expérimentale

Une huile formulée contient dans les cas les plus simples au moins cinq additifs différents. On peut ainsi se demander quel type d'additif doit prioritairement évoluer pour répondre aux futures nouvelles normes environnementales. Par exemple dans le cas du dithiophosphate de zinc (ZnDTP) très souvent utilisé comme additif anti-usure multifonctionnel, la présence de phosphore empoisonne les pots catalytiques réduisant leur efficacité et conduit au rejet dans l'atmosphère de molécules toxiques. Les produits, touchés par cette norme, sont donc essentiellement ceux employés pour leur action tribologique c'est-à-dire aux propriétés soit anti-usure soit réductrices de frottement. Notre démarche

expérimentale va donc s'articuler autour de la substitution des molécules agressives pour les remplacer par des nanoparticules réductrices de frottement et d'usure.

La majorité des travaux de recherche sur les additifs en tribologie s'articule autour de 4 grandes classes de produits : les produits phosphorés ou soufrés de type ZnDTP, les détergents surbasés, les molécules formant des feuilletts de MoS₂ et les produits carbonés. Ces produits évoluent par réaction chimique dans la zone de contact pour donner un composé actif tribologiquement. Ces nombreuses réactions chimiques par leur rendement faible peuvent entraîner une perte considérable de molécules organiques dans l'huile mais aussi dans l'environnement. Notre hypothèse de travail est d'amener à transposer ces recherches sur les additifs organiques au cas de nanoparticules, en particulier en amenant directement les parties actives de ces produits dans la zone de contact sous la forme de particules de taille nanométrique.

1.4. Les additifs anti-usure

Il s'agit pour la grande majorité de composés organiques phosphorés. Les additifs anti-usure les plus couramment utilisés dans la formulation des huiles pour moteurs sont des dialkyldithiophosphates de zinc. Le mécanisme d'action de ces composés est associé à leurs produits de décomposition thermique. L'étude du processus d'action anti-usure du dithiophosphate de zinc (ZnDTP) a montré qu'il y avait réduction de l'usure par un processus de substitution, dû à la formation dans l'interface d'un film réactionnel qui protège les matériaux en contact en s'usant préférentiellement et qui se reforme simultanément grâce à l'additif présent dans la solution [3]. Le film limite possède une structure amorphe et est composé de polyphosphates de zinc. Ces composés sont issus de la rupture des liaisons soufre-phosphore et/ou à un échange ionique entre le zinc et le métal présent [4]. Le polyphosphate possède à la fois des chaînes courtes et longues dont la présence sur la surface et dans l'épaisseur du tribofilm a été mise en évidence récemment par imagerie XANES [5]. Un important aspect du mécanisme anti-usure du ZnDTP est la capacité des phosphates à incorporer par réaction chimique les particules abrasives d'oxydes de fer au sein du verre de phosphate. Martin [6] utilise les duretés chimiques pour prédire les réactions tribochimiques. Ainsi la réaction acide-base entre les phosphates et les oxydes de fer est basée sur le fait que Fe³⁺ est un acide de Lewis plus fort que Zn²⁺ et que l'échange de cation est énergiquement favorable du point de vue de la théorie HSAB proposé par Pearson [7]. Les rôles des phosphates et des sulfures sont capitaux dans la réduction du frottement. Le polyphosphate élimine les particules abrasives et consomme la couche surfacique native d'oxyde. D'après Martin, les sulfures réagissent avec le ZnO, produit par la réaction des polyphosphates, pour former du ZnS. Finalement, le tribofilm est composé de ZnS inclus dans une matrice de polyphosphate de fer et de zinc [8], comme le montre la figure 4. Le ZnDTP ne joue son rôle avec efficacité que si la température de l'interface, résultant de l'échauffement général et de celui dû au frottement, est d'environ 125°C. Son efficacité est ainsi liée à sa grande réactivité dans la zone de frottement, donc à leur relativement faible stabilité thermique. Cependant, cette instabilité devient de plus en plus difficilement compatible avec les nouvelles conditions d'utilisation des lubrifiants.

En effet, du fait de la « sévérisation » toujours croissante des conditions de fonctionnement des mécanismes, qui a pour résultante une augmentation généralisée des températures, les additifs anti-usure classiques peuvent parfois se décomposer dans l'huile avant même d'entrer en contact avec les surfaces en frottement. Il en résulte une perte

d'efficacité du lubrifiant et l'apparition de phénomènes indésirables tels que la corrosion et la formation de dépôts. Par ailleurs, les lubrifiants pour moteurs d'automobile contiennent des additifs détergents et dispersants qui ont pour principale fonction de maintenir l'ensemble du moteur en bon état de propreté. Ils neutralisent les produits acides, provenant de l'oxydation du lubrifiant et limitent la pollution du lubrifiant par de faibles quantités de gaz acides, provenant de la chambre de combustion du moteur. Les détergents hyperbasiques sont des produits stables thermiquement et il a même été montré que les sulfonates de calcium hyperbasiques possèdent une bonne stabilité thermique jusqu'à environ 200°C [10]. De plus, de nombreuses études ont déjà montré un potentiel des détergents surbasés pour lutter contre l'usure sans a priori de réelles contre-indications pour l'environnement. Leur facilité d'élaboration ainsi que leur possibilité de double emploi dans une huile formulée en font des candidats idéals dans cette étude.

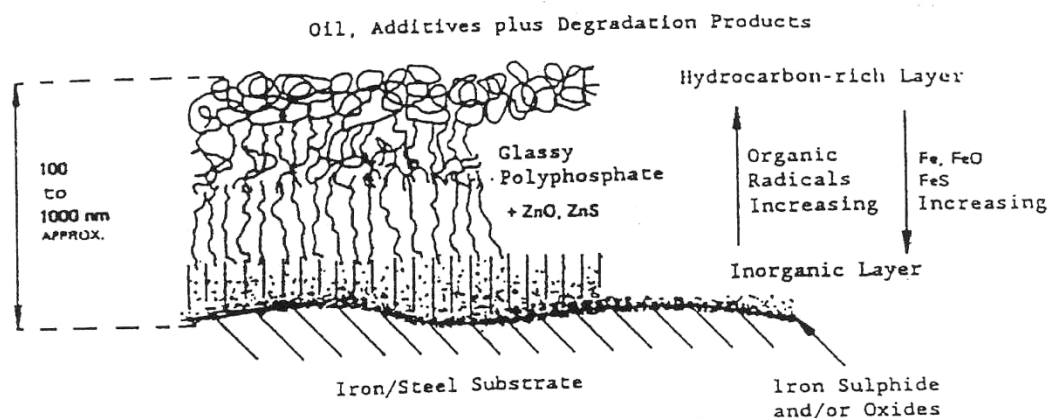


Figure 4 : représentation schématique du tribofilme de ZnDTP d'après [9].

Figure 4: scheme of ZnDTP tribofilm from [9].

2.4. Les additifs réducteurs de frottement

Le dithiophosphate de molybdène (Modtp) comme le dithiocarbamate de molybdène (Modtc) doit ses propriétés tribologiques à son aptitude à former des feuillets de MoS_2 dans le contact (voir Figure 5). Ces deux produits agissent, après adsorption sur les surfaces, par décomposition thermique et tribochimique [11]. Ces composés organiques nécessitent donc une température minimale « d'activation » en dessous de laquelle ils perdent leur efficacité. Le frottement induit la formation du MoS_2 (produit tribologiquement activé) puisque celui-ci n'est détecté que dans la trace de frottement alors que du MoO_3 se retrouve en dehors de celle-ci [12]. Le Modtp a de plus une action anti-usure par le verre de phosphate qu'il produit lors de sa décomposition.

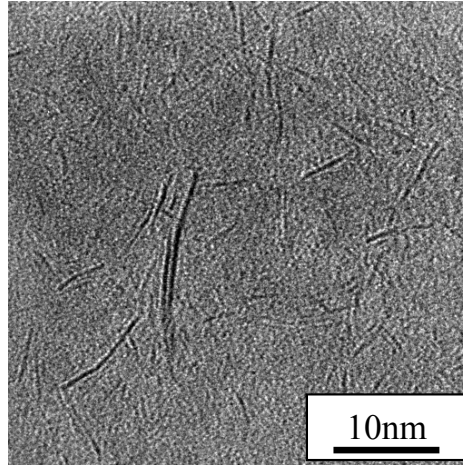


Figure 5 : image HR-MET montrant les mono-feuillets de MoS₂ produit pendant le frottement par le Modtp et le Modtc.

Figure 5: HR-TEM micrographs of single sheets of MoS₂ produced during friction by Modtc and Modtp.

3.4. Les lubrifiants solides

Les lubrifiants liquides permettent aux surfaces antagonistes subissant une forte charge de rouler ou de glisser l'une sur l'autre avec un effort tangentiel minimal. Tout composé solide aux fonctions identiques peut être considéré comme un lubrifiant solide. Un lubrifiant solide doit permettre aux surfaces antagonistes de glisser, et cela avec le plus petit coefficient de frottement possible, tout en limitant si possible l'usure. Les matériaux les plus couramment utilisés comme lubrifiants solides ont des structures lamellaires (ou en feuillets) basées sur des organisations hexagonales, les deux exemples les plus connus étant le graphite et le bisulfure de molybdène (MoS₂). Mais tous les composés lamellaires ne donnent pas un faible coefficient de frottement. Citons ici l'exemple du mica. Il n'est pas nécessaire non plus d'avoir une structure lamellaire pour être un lubrifiant. Prenons les exemples du TiO_{2-x}, des DLC ou encore des polymères tels que le PTFE. Les substrats jouent un rôle important dans la longévité du film de lubrifiant solide. Les gaz ou l'absence de gaz peuvent avoir un effet prononcé sur le comportement en frottement ou en usure de lubrifiants solides. Les effets de l'atmosphère sur le coefficient de frottement sont montrés schématiquement pour 4 matériaux réducteurs de frottement (voir Figure 6). Deux d'entre eux le MoS₂ et le DLC en dépôts ont un très faible coefficient de frottement ($\mu=0.01-0.02$) dans l'ultravide qui augmente dans l'air ($\mu=0.2$). Les deux autres, le graphite et le diamant ont un comportement contraire. Ce contraste est d'autant plus marquant quand on sait que le MoS₂ et le graphite, ont une structure lamellaire facilement cisailable qui devrait donner un très faible frottement. La chimie de surface a donc une importance prépondérante sans pour autant tout expliquer vu que trois formes de carbone, graphite, diamant et DLC, présentent des comportements différents.

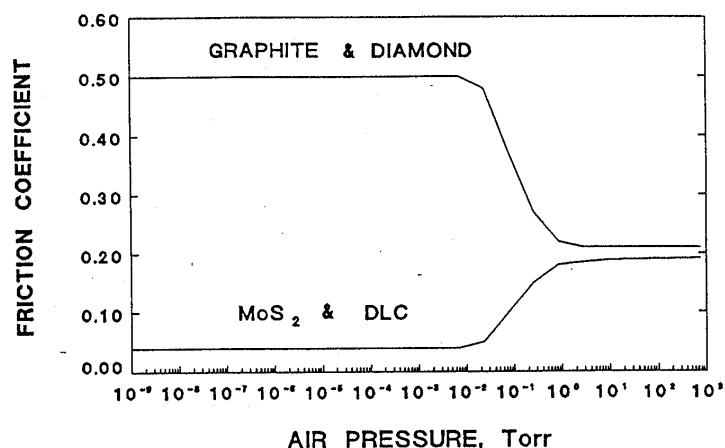


Figure 6 : schéma des effets de l'atmosphère sur le coefficient de frottement de 4 lubrifiants solides d'après [13].

Figure 6: scheme of influence of atmosphere in the friction coefficient evolution in the case of 4 solid lubricants from [13].

L'efficacité du MoS₂ à la fois comme produit des additifs réducteurs de frottement mais aussi en tant que lubrifiant solide nous a conduit à étudier son comportement tribologique dans de nouvelles structures préférentiellement sous forme de nanoparticules. Il en est de même des structures carbonées.

L'élaboration des nanoparticules est un sujet récent et en constante évolution. Deux grandes classes de nanoparticules s'imposent à nous.

- Soit les systèmes sont chimiquement connus (carbone, bisulfure de molybdène...) et se déclinent dorénavant sous de nouvelles formes (tubes, fullerènes, oignons...). L'influence de cette évolution structurale sur les propriétés tribologiques du système sera mise en évidence.
- Soit les systèmes possèdent des propriétés chimiques et structurales étroitement liées (tels que les micelles) et laissent des interrogations quant à la compréhension de leurs caractéristiques tribologiques que nous allons essayer de clarifier, en particulier grâce à l'avènement de nouvelles techniques d'analyse.

Des collaborations ont du être mises en place pour obtenir ces nanoparticules soit avec le monde industriel soit avec des laboratoires universitaires tels que l'Holon Academic University of Science, la Weizman Institute of Science (les deux en Israël), l'université de Kobe (Japon) ou l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC à Villeurbanne). Ce travail a été effectué :

- dans un laboratoire universitaire lyonnais, membre de l'Institut Européen de Tribologie (IET), le laboratoire de Tribologie et Dynamique des systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon en partenariat avec trois entreprises lyonnaises
- Le Centre de Recherche de Solaize (CreS) de Total, spécialisé dans les lubrifiants
- Condat S.A. à Chasse-sur-Rhône, spécialisé dans les lubrifiants (préférentiellement les graisses)
- Le groupe HEF d'Andrézieux-Bouthéon, spécialisé dans les traitements de surface.

5. Méthodologie de l'étude

La tribologie est un domaine pluridisciplinaire où les échelles dimensionnelles des phénomènes étudiés sont très variables (du mètre caractéristique de la machine à l'angström caractéristique des interactions atomiques et moléculaires). Le comportement des matériaux (ductilité, fragilité, rugosité...) est un élément essentiel contrôlant la nature du contact et par voie de conséquence les lois de frottement et d'usure. Ainsi pour s'affranchir au maximum de ces multiples variables, nous conservons stables le maximum d'éléments, afin que toute évolution du système dans son comportement tribologique soit caractéristique de l'additif et non d'un paramètre indésirable. Dans les essais de frottement, la température du système sera toujours 25°C. Nous avons choisi cette température car si nos additifs sont actifs dès cette température ils ont un avantage supplémentaire sur, par exemple, le ZnDTP qui lui est moins efficace en dessous d'une température de 125°C. Ensuite les surfaces antagonistes seront toujours en acier AFNOR 100C6 (ou AISI 52100) polies miroir par une solution aqueuse composée de grains de diamant de 1µm ($R_a \approx 20\text{nm}$). Enfin l'environnement atmosphérique ne sera pas contrôlé sachant que toute notre étude s'effectuera sur des additifs incorporés à une huile de base. Nous nous plaçons ainsi dans un régime de lubrification limite avec un système simplifié mais stable qui nous permettra de nous concentrer sur l'évolution des additifs et non sur le rôle des variables extérieures. Des essais pourront être effectués dans l'ultravide pour des besoins analytiques, nécessaires à la compréhension des mécanismes tribologiques. Nous pourrions ainsi caractériser au niveau macroscopique le comportement de nos systèmes et en particulier celui des additifs utilisés.

Notre étude portera plus particulièrement sur le régime limite bien qu'il soit le moins compris à l'heure actuelle. En effet, l'épaisseur du film lubrifiant est si faible qu'il est parfois très difficile d'obtenir un échantillon et de l'analyser. Or cette analyse se faisant au stade final n'est pas forcément exhaustive ni très réaliste avec la cinétique de réaction. Enfin, la sévérité des conditions ne permet pas d'insérer des capteurs au sein du phénomène de lubrification limite. Pourtant, les propriétés tribologiques générales du film protecteur sont connues. Il doit être mince, posséder un cisaillement faible pour obtenir un faible coefficient de frottement. La formation d'un 3^{ème} corps par adsorption ou réaction chimique des fonctions lubrifiantes sur les surfaces frottantes permet l'obtention des conditions idéales. La rapidité de réaction sur les zones à risque ou endommagées est essentielle pour éviter les micro grippages ce qui donne une importance aux réactions tribochimiques et aux cinétiques de transferts de matière. En considérant la taille de nos additifs et des films tribochimiques, le choix des techniques d'observation et d'analyse s'impose à nous. Nous devons utiliser des techniques sensibles à l'échelle nanométrique. La compréhension des évolutions chimiques et structurales de nos additifs « types » lors du frottement passe donc par une caractérisation préalable complète de ces additifs avant frottement. Ensuite aux essais de frottement et d'usure seront associés de nombreuses analyses de surface sensibles soit à la première monocouche ce qui correspond à une épaisseur de l'ordre du nanomètre soit à une épaisseur de plusieurs micromètres correspondant déjà aux propriétés de volume pour les films tribochimiques. La comparaison des caractéristiques du système avant et après frottement permettra de comprendre avec une plus ou moins grande certitude les évolutions structurales et chimiques induites par le frottement.

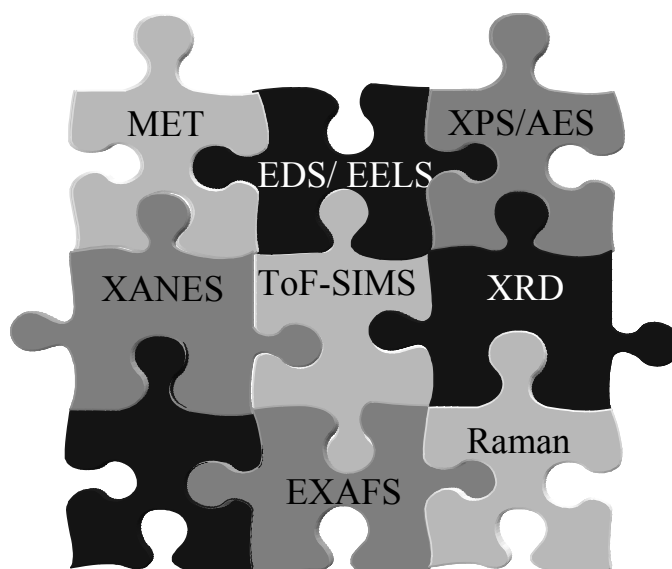


Figure 7 : schéma représentant le couplage des techniques d'analyse pour aboutir à la compréhension des système étudiés.

Figure 7: schema of technical analyses coupling in order to understand studied systems.

MET : Microscopie Electronique à Transmission
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
AES : Auger Electron Spectroscopy
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure
ToF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy
XRD: X-Ray Diffraction
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Les objectifs de cette étude sont de déterminer :

- La structure chimique initiale des additifs.
- La nature de leur action. Nous pourrons ainsi classer nos produits soit dans les nanoparticules réductrices du frottement soit en tant qu'additifs anti-usure.
- Les mécanismes d'action. La caractérisation des films tribochimiques formés mais aussi des particules d'usure permettra de développer ce point.

Le présent mémoire comporte deux parties :

Partie I : Solutions micellaires de carbonate de calcium

Mécanismes anti-usure de solutions micellaires de carbonate de calcium

Dans cette partie, nous débutons par une classification de l'influence sur le frottement et l'usure des détergents surbasés en fonction de la nature de leur surfactant, de leur surbasage, ou de leur basicité. Le sulfonate de calcium surbasé carbonate se révélant être le produit micellaire le plus intéressant, il sera étudié avec plus de détails. La compréhension de son mode d'action se fera par l'intermédiaire de sa caractérisation à l'aide du couplage de la microscopie électronique à transmission (MET), de l'XPS, du ToF-SIMS et du XANES. Des essais de frottement réalisés sur différents tribomètres vont permettre de mettre en évidence ses propriétés anti-usure et l'analyse du film limite à partir du couplage des mêmes techniques d'analyse a permis de montrer que sa formation est essentiellement due à la pression de contact et aux contraintes de cisaillement.

Partie II : Nanoparticules creuses à couches concentriques

Le bisulfure de molybdène sous toutes ses formes

Nous montrerons que l'activité tribologique du MoS₂ est due à sa structure en feuillets quel qu'en soit le nombre. Mais la structure fullerène apporte un avantage supplémentaire non négligeable vis-à-vis des structures mono-feuillet ou multi-feuillets : une quasi-complète inertie chimique face à l'oxydation. La caractérisation des ces nanoparticules fullerène de MoS₂ a particulièrement été développée afin de comprendre en quoi cette structure différerait du MoS₂ hexagonal commercial largement étudié dans les années antérieures. L'emploi de la microscopie électronique à transmission (MET), de l'XPS, du ToF-SIMS, du XANES mais aussi de l'EXAFS, de la diffraction X et de la spectroscopie Raman montre que ces nanoparticules d'IF-MoS₂ sont chimiquement identiques au h-MoS₂. La différence entre ces deux composés se fait dans leurs structures qui lors du frottement se modifient pour aboutir à des composés frottés identiques.

Les avantages du carbone graphitique

Dans cette dernière partie sont présentés les résultats tribologiques de produits constitués essentiellement de carbone. Par sa dureté chimique élevée, le diamant a tendance à réduire l'usure alors que le graphite agit comme réducteur de frottement grâce à sa structure lamellaire. Les dépôts de carbone type DLC ont été déjà très largement étudiés mais notre intérêt pour les nanoparticules nous amènera vers les structures fullerènes. Basés sur une structure identique au C₆₀ mais avec un aspect multicouches, les oignons de carbone semblent allier les deux propriétés tribologiques principales du carbone. Dans nos conditions sévères d'essai, les oignons de carbone se sont avérés être de bons additifs anti-usure.

Références :

1. Paley, Simon. *Etude des interactions polyphasiques. Application au procédé de carbonatation*. Manuscrit de thèse en Sciences. Marseille : Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, 1985, 204.
2. Giasson, Suzanne. *Mécanismes d'action des sulfonates hyperbasiques en régime de lubrification limite*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Paris : Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1992, 176.
3. Georges, J.M. *Colloidal behaviour of film in boundary lubrication. Microscopic aspects of adhesion and lubrication*. in proceeding of 19th Leeds-Lyon : Thin solid film, 1991, Lyon (France). Published by D. Dowson, Elsevier, 1992.
4. Kapsa, P., J.M. Martin, and J.M. Georges. *Antiwear mechanism of ZDDP in the presence of calcium sulfonate detergent*. trans. ASME journal lubrication technology, 1981, **102**, 486-496.
5. Kasraï, M. *Analytical characterisation of tribofilms*, Additives 2003 conference from 1st to 4th april 2003, Nottingham (GB).
6. Martin, J.M. *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate : a chemical hardness approach*. Tribology Letters, 1999, **6**, 1-8.
7. Pearson, R.G., *Chemical Hardness*, ed. Wiley.VCH. 1996, New-York/ Weinheim.
8. Martin, J.M., et al. *Synergistic effects in binary systems of lubricant additives : a chemical hardness approach*. Tribology Letters, 2000, **8**, 193-201.
9. Grossiord, Carol. *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 1999, 72.
10. Georges, J.M., et al. *Friction with colloidal lubrication*. in *Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes* .I.L. Singer and H.M. Pollock (eds.). Printed in the Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1992, 263-286.
11. Grossiord, C., et al. *MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate (Modtc)*. Tribology International, 1998, 31, **12**, 737-743.
12. Grossiord, C., et al., *In situ MoS₂ formation and selective transfer from Modtp films*. Surface and Coatings Technology, 1998, **108-109**, 352.
13. Singer, I.L. *Solid lubrication processes*. in *Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes*. I.L. Singer and H.M. Pollock (eds.). Printed in the Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1992, 237-261.

Partie 1 :

*Solutions micellaires
de carbonate de calcium*

Mécanismes anti-usure de solutions micellaires de carbonate de calcium

1. Les détergents surbasés

1.1. Généralités- Travaux antérieurs

1.1.a *Présentation des détergents surbasés*

Les premiers détergents suralcalinisés sont apparus vers 1950. Les additifs détergents comportent en général les trois parties suivantes (voir Figure 8) :

- un groupement hydrocarboné hydrophobe (ou lipophile) qui sert à solubiliser le détergent dans l'huile
- un groupement polaire hydrophile (-OH, -COOH, -SO₃H) se trouvant sur la même molécule que l'enchaînement hydrocarboné. Ce groupement polaire, en général anionique dans les détergents surbasés, sert de liaison entre l'élément métallique (en général cationique) et la chaîne hydrocarbonée.
- un élément métallique (principalement Ca, Mg ou Ba)

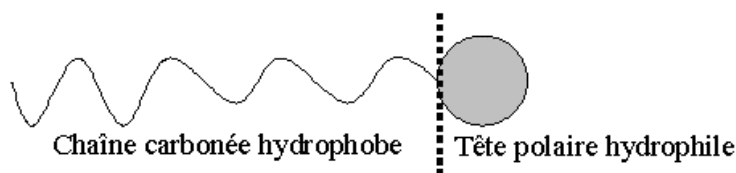
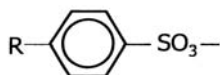


Figure 8 : représentation graphique des agents tensioactifs ou surfactants.

Figure 8: schema of wetting agent or surfactant.

La partie hydrophobe (queue) associée à la partie polaire hydrophile (ionique ou tête) forme un agent tensioactif ou surfactant. Ces savons solubles dans l'huile définissent trois grandes classes de détergents :

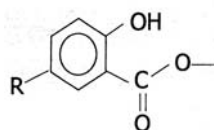
- les sulfonates notés Su de formule chimique



- les phénates notés Ph de formule chimique



- les salicylates notés Sa de formule chimique



La formation de micelles dans les solvants hydrocarbonés est due principalement à l'interaction des têtes polaires des surfactants avec le cœur métallique soit par attraction ionique (dipôle-dipôle) soit par liaison spécifique de coordination entre les atomes (type Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc...). Le groupe polaire des chaînes surfactantes est un facteur essentiel dans la détermination de la taille des micelles inverses. Les chaînes hydrocarbonées stabilisent les particules en générant une barrière stérique, empêchant les particules d'être trop proches les unes des autres. Plus la chaîne surfactante est courte, plus les micelles s'agrègent facilement. Cette constatation est d'autant plus marquante que la chaîne est linéaire plutôt que ramifiée. Ce facteur influence la croissance des agrégats.

Ces micelles inverses peuvent être surbasées. Le terme surbasé est utilisé pour désigner l'excès du métal alcalino-terreux par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire pour neutraliser l'acide organique utilisé comme détergent pour ces additifs. La basicité de ces produits est caractérisée par leur TBN (Total Base Number) qui équivaut fictivement au nombre de milligrammes de KOH par gramme d'additif surbasé titré par un acide fort. L'incorporation d'une réserve de basicité dans les huiles lubrifiantes, par introduction d'un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux sous forme colloïdale, est une opération importante pour la préparation de certains additifs des lubrifiants actuels. Les surbasages à notre disposition sont de deux types, carbonate de calcium et borate de calcium.

La méthode générale de surbasage consiste à carbonater par de l'anhydride carbonique un oxyde ou hydroxyde de métal alcalino-terreux (base métallique) dispersé dans un milieu apolaire contenant un mélange d'agent dispersant ou tensioactifs, un solvant hydrocarboné, de l'eau et des promoteurs (composés polaires à courte chaîne). Le mélange réactionnel subit en fin de réaction une distillation, pour éliminer les produits volatils, et une filtration afin d'enlever les résidus solides pour conduire au produit surbasé [1].

Cette réaction de suralcalinisation (ou surbasage) est un défi physico-chimique car elle consiste à former in situ des quantités considérables de base solide dans une huile hydrocarbonée non polaire. Il faut de plus que la solution obtenue soit limpide, fluide, stable

et qu'elle le demeure au cours du temps. Il existe de nombreux travaux décrivant le procédé de surbasage. La plupart font état de la même méthode et ne se distinguent les uns des autres que par la nature des composés utilisés [2], [3], [4], [5], [6]. Quelques publications décrivent des procédés plus originaux dans leur conception ou leur mise en œuvre que nous ne détaillerons pas ici.

La structure colloïdale de détergents surbasés pour les huiles moteur est le facteur majeur déterminant leur efficacité. Les détergents surbasés sont indispensables comme additifs lors de la combustion interne des huiles dans les moteurs, les boîtes de vitesses, les fluides de transmission automatique et autres huiles industrielles.

1.1.b Procédé d'élaboration du sulfonate de calcium surbasé carbonate

Les sulfonates sont obtenus par la réaction de neutralisation d'un acide sulfonique par une base métallique. On distingue deux types de sulfonates :

- les sulfonates naturels encore appelés sulfonates de pétrole. Ils sont obtenus comme sous-produits de la fabrication des huiles blanches à partir des huiles minérales. Leur structure est mal définie.
- Les sulfonates de synthèse qui proviennent des acides alkylbenzène sulfonique de structure bien connue.

Ces sulfonates sont des sels d'acides forts. Par conséquent ils sont neutres et ne peuvent pas réagir avec l'acide sulfurique, résidu de combustion du moteur. D'où l'intérêt du surbasage pour les rendre hyperbasiques.

Lors du surbasage, le milieu réactionnel est constitué de :

- **L'agent dispersant.** C'est un composé organique de type détergent défini au paragraphe 1.1.a de ce chapitre. L'agent dispersant utilisé ici est l'acide alkylaryl sulfonique. Il est obtenu par sulfonation des alkylbenzènes de masse moléculaire comprise entre 300 et 750 et est du type $R-Ar-SO_3H$ où Ar est un noyau aromatique et R un radical aliphatique de 24 atomes de carbone en moyenne.
- **Une huile de dilution.** Elle permet la fluidification de l'acide alkylaryl sulfonique.
- **Le solvant** de la réaction. C'est un hydrocarbure aliphatique ou aromatique. Il assure la bonne fluidité du mélange réactionnel. Il est inerte dans les conditions de préparation et de stockage. L'utilisation d'un solvant ayant un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau est conseillée car celle-ci est amenée à être éliminée du mélange réactionnel avant le solvant. Les solvants les plus couramment employés sont le toluène, le xylène et à un moindre degré l'heptane.
- **Un gaz acide.** Introduit par bullage au sein du mélange en cours de réaction, il correspond généralement au dioxyde de carbone.
- **Des promoteurs** ou solvants ionisants. Ils permettent d'activer le procédé de surbasage. La plupart des brevets revendiquent l'utilisation du méthanol comme promoteur. Il est indispensable à la neutralisation de l'acide alkylaryl sulfonique et facilite la carbonatation et la solubilité du gaz acide dans le milieu (contact huile et eau augmenté).

- **La base métallique.** Elle est appelée à réagir avec l'agent dispersant, pour donner un sel métallique, et avec l'anhydride carbonique, pour donner le carbonate métallique. Les bases couramment employées sont les oxydes de calcium (type CaO ou Ca(OH)₂). Whittle et al. [6] ont mis en évidence qu'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de calcium réduit la quantité de déchets solides qui doit être filtrée en fin de procédé.

Les réactions de neutralisation et de carbonatation se font simultanément. Le gaz est ajouté par la suite réagit avec l'excès de base pour former le carbonate de calcium (voir formule 1). Mais son insolubilité dans l'huile apolaire l'oblige à s'associer avec des micelles inverses de sel de calcium de l'acide alkylaryl sulfonique de formule C₂₄H₄₉C₆H₄SO₃ [1].



Au terme de la réaction, le système se divise en deux phases

- une phase aqueuse constituée du solvant ionisant et d'eau
- et une phase organique contenant les détergents surbasés sous forme micellaire, le solvant de la réaction et une partie encore du solvant ionisant.

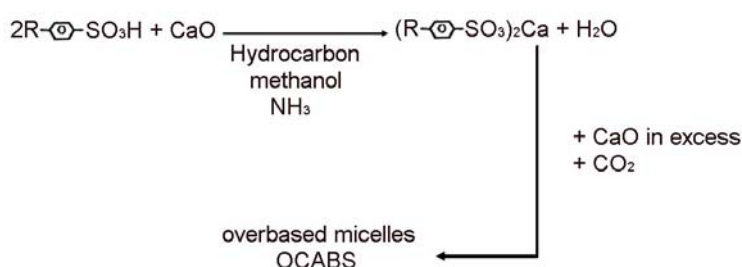


Figure 9 : schéma synthétique montrant la réaction entre plusieurs phases aboutissant aux détergents surbasés d'après [8].

Figure 9: schema showing multiphase reactions giving overbased detergents from [8].

Le processus de carbonatation schématisé sur la Figure 9 doit être contrôlé pour que les particules de carbonate formées possèdent, en fin de réaction, un diamètre inférieur à la centaine de nanomètres évitant ainsi l'obtention d'un mélange trouble. Les sulfonates de calcium présents dans la solution enrobent les particules de carbonates formées pour limiter leur croissance sans influencer leur degré de carbonatation. Comme le contrôle de la taille des particules de carbonate est essentiel pour permettre le maintien en suspension de celles-ci dans l'huile, le phénomène de carbonatation est stoppé avant la conversion complète des hydroxydes en carbonates [1], pour éviter une destruction partielle ou complète du système micellaire. Ainsi pour des sulfonates de TBN 300, l'hydroxyde résiduel est de l'ordre de 35% de la quantité originale alors que pour des micelles surbasées de TBN 400, la quantité est de 15% [9], [4]. Il est économiquement avantageux d'incorporer le plus possible de base métallique dans la molécule de sulfonate de calcium, dispersée en micelles. Le rapport de concentration entre le calcium basique, sous la forme de micelles de carbonates dispersées, et le calcium normal, sous la forme de sels sulfoniques acides, peut aller jusqu'à 30:1.

L'influence du surbasage sur la taille de la micelle a largement été étudiée. Plus la taille du colloïde est importante, plus le TBN augmente dans un intervalle compris entre 80 et 400. Dans cette phase, les colloïdes sont sphériques, bien séparés et leur taille est homogène.

Pour un TBN compris entre 0 et 80, les micelles inverses sans carbonate de calcium sont préexistantes dans le milieu si bien que lorsque la carbonatation débute, le carbonate de calcium s'incorpore dans le cœur des micelles sans augmenter leur taille alors que le TBN augmente. Pour une valeur de TBN supérieure à 400, les micelles explosent, libérant le carbonate de calcium qui précipite entraînant la chute du TBN. Ainsi le diamètre des détergents surbasé peut être relié à son surbasage dans un intervalle de TBN compris entre 80 et 400 [1], [7].

1.1.c Principe physique de leur élaboration

Avec le développement des détergents surbasés, plusieurs théories sur leurs évolutions structurales, lors de leur fabrication, ont été émises. Deux d'entre elles semblent probables.

- La première décrit une germination externe aux molécules surfactantes. Des oxydes de quelques micromètres de diamètre sont convertis en colloïdes de 2 à 20nm en deux étapes. Ils forment dans la phase hydrocarbonée une forme d'alcoolate de métal soluble qui en présence de dioxyde de carbone est transformée en carbonate précipitant en petites particules. Leur taille finale est déterminée par la compétition entre la croissance du grain et le taux d'absorption des surfactants à leur périphérie [10]. Ce modèle n'explique pas l'hétérogénéité des tailles des micelles, lorsque les conditions expérimentales évoluent, alors que la nature des surfactants reste inchangée. De plus, l'existence d'un composé intermédiaire n'a jamais été prouvée.
- La seconde théorie émet l'hypothèse que les micelles constituées seulement par les surfactants préexistent dans le milieu et se remplissent de carbonate de calcium [11]. Selon Roman [7], la solution de départ est une microémulsion d'eau dans l'huile, constituant des micelles inverses d'environ 1nm de diamètre. La base métallique est solubilisée dans la partie interne de ces micelles inverses puis réagit avec du dioxyde de carbone pour donner des particules de carbonate d'environ 6nm de diamètre. Toujours d'après Roman, seulement 10% des micelles inverses de départ sont carbonatées et la croissance des germes ainsi créés est due à des échanges dynamiques avec les micelles non nucléées (ou non carbonatées) qui leur fournissent les ions métalliques et les molécules tensioactives nécessaires à la stabilisation de la particule. Dans ce mécanisme, l'eau permet de solubiliser la base métallique dans le cœur des micelles et ainsi assure la croissance des particules. Le méthanol, en tant que cotensioactif, facilite les échanges intermicellaires. Ce modèle permet d'expliquer l'existence de petites particules mais pas l'évolution de leur taille.

La réalité semble être un compromis entre ces deux hypothèses : les micelles préexistantes dans le milieu sont remplies de carbonate de calcium amorphe obtenu à partir de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ soluble et du dioxyde de carbone. Le processus de micellisation est décrit comme un mécanisme de nucléation/croissance où le taux de croissance est contrôlé par le transport de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aux micelles inverses [12]. Les particules grossissent en taille tant que se produit la réaction car cette réaction chimique entre le CO_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se déroule dans le cœur de la particule colloïdale.

1.1.d *Rôle de détergence*

L'utilisation des détergents a commencé dès 1936, lorsque s'étaient posés des problèmes de lubrification des moteurs Diesel nécessitant des révisions plus fréquentes. Ils furent alors remplacés, à leur apparition (≈ 1950), par les détergents surbasés [10]. Les détergents suralcalinisés sont utilisés comme additifs pour huiles lubrifiantes et pour fiouls. Dans les moteurs, ils ont deux rôles :

- De part leur action dispersante, ils empêchent la formation de dépôts de composés de dégradation qui apparaissent au cours de la combustion dans les cylindres. En effet, ils s'adsorbent sur les surfaces métalliques et permettent ainsi d'éviter l'adhérence des vernis et autres dépôts [13]. Cette action dispersante est basée sur une répulsion stérique entre les particules, due à la présence des chaînes hydrocarbonées en périphérie de la micelle, les empêchant de s'approcher mutuellement [14].
- A cause de leur réserve de basicité, ils combattent l'acidité provoquée dans les moteurs par les dérivés acides résultant de l'oxydation de l'huile ainsi que par l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre contenu dans le gas-oil.

Une propriété secondaire mais non négligeable des détergents est leur pouvoir solubilisant. Il est connu que ces additifs se trouvent dans l'huile sous forme de micelles. Celles-ci permettent de solubiliser ou d'enfermer les produits d'oxydation, dotés d'une grande stabilité thermique, précurseurs de dépôts de laques ou de vernis.

1.1.e *Caractérisation structurale*

La détermination de la structure des particules formées a fait l'objet de nombreuses études par diffusion quasi-élastique de la lumière [15], [16], microscopie électronique [1], [8], ultracentrifugation [17], diffusion des rayons X (SAXS) [18], et diffusion des neutrons aux petits angles [7]. Elles ont montré que les particules s'organisent sous forme de micelles inverses sphériques, constituées d'un cœur riche en carbonate généralement amorphe, entouré d'une couche d'agents tensioactifs.

Le cœur de CaCO_3 est totalement amorphe, aussi longtemps que des impuretés sont encore présentes. Cela permet de relier la stabilité structurale au degré d'avancement de la réaction, l'atome de calcium dans la calcite cristalline étant entouré de 6 atomes d'oxygène à 0.24nm [8].

C'est au cœur même de la micelle que se produit le phénomène de nucléation/croissance [19]. Le sulfonate de calcium est contenu totalement dans les interfaces des colloïdes confirmant son importance pour la stabilité des micelles. Par analyse SAXS, en montrant que la distance moyenne pour deux chaînes sulfonates est inférieure à la longueur des chaînes étendues, Giasson a mis en évidence que les chaînes sulfonates sont compressées et emmêlées entraînant des répulsions stériques entre elles [18].

La composition et la structure fine de ces micelles varie avec la température [18]. Les sulfonates de calcium sont stables thermiquement pour des températures inférieures à 400°C. A partir de cette température limite, il y a rupture des chaînes de sulfonates de calcium et cristallisation du carbonate de calcium. Au-delà de 700°C, il y a décomposition du carbonate de calcium. La pression exercée sur l'additif ne modifie ni la structure ni la taille des particules mais les contraint à se rapprocher le plus près possible les unes des autres [20]. La quantité d'eau que peut adsorber l'additif augmente lorsqu'il est dialysé mais la présence d'eau ne change ni la structure ni la taille ni la polydispersité ni la nature des interactions.

1.1.f Propriétés tribologiques

Des études [9], [21] ont montré que ces produits avaient aussi des propriétés anti-usure intéressantes. Les performances anti-usure dépendent de la structure des colloïdes alors que les propriétés en extrême pression sont régies par la concentration en carbonate de calcium [22], [21]. Leur action anti-usure est reliée à leur capacité à former un film interfacial entre les surfaces antagonistes en frottement.

Pour des tests de frottement effectués sur un tribomètre de géométrie de contact de type plan-plan et une solution de dodécane concentrée à 2% en masse de ces micelles [23], le sulfonate de calcium surbasé carbonate produit un film tribochimique ce qui n'est pas le cas des sulfonates de calcium non surbasés. Ce film plastique est adhérent à la surface du plan et se caractérise microscopiquement par les couleurs marron et bleue qui sont la preuve de propriétés tribologiques différentes. Le film bleu a de meilleures propriétés anti-usure. Avec les détergents surbasés, les deux films sont fabriqués simultanément et se retrouvent éparpillés à la surface alors que dans d'autres cas (ZnDTP), le film bleu est formé dans un second processus et se retrouve à la surface du marron [24]. Ce film limite, formé suite au frottement de deux surfaces planes, possède des caractéristiques mécaniques (module d'Young et dureté) supérieures à celles d'un film obtenu par adsorption des sulfonates hyperbasiques ainsi qu'à celui d'un film obtenu par compression de l'additif entre deux surfaces planes [25]. Cette conséquence provient essentiellement du fait que le cœur des micelles n'est plus amorphe mais cristallisé. Il a été montré que le module de cisaillement élastique du film limite varie très peu avec la charge appliquée et qu'il correspond à la contrainte de cisaillement de l'interface [26]. Le glissement se déroule donc entre les matelas de micelles (dépôt, film compacté ou film tribochimique) et le plan, par compression des chaînes hydrocarbonées (molécule d'huile ou chaînes surfactantes) (voir figure 10 iii).

Les détergents surbasés ne peuvent pas être associés avec un autre agent formateur de films tribochimiques diminuant l'usure. En effet, par leur action détergente, ils nettoient la surface de toute autre espèce chimique et le tribofilm formé empêche toute nouvelle espèce de s'absorber sur lui.

La taille des grains constituant le film anti-usure est reliée au diamètre initial des micelles utilisées comme additifs et donc à leur basicité. En effet, plus la basicité augmente, plus le diamètre initial des micelles est important. Les résultats d'usure obtenus sur ce type de micelles ont montré qu'utilisées seules, ces micelles étaient très efficaces, meilleures que le ZnDTP utilisé actuellement.

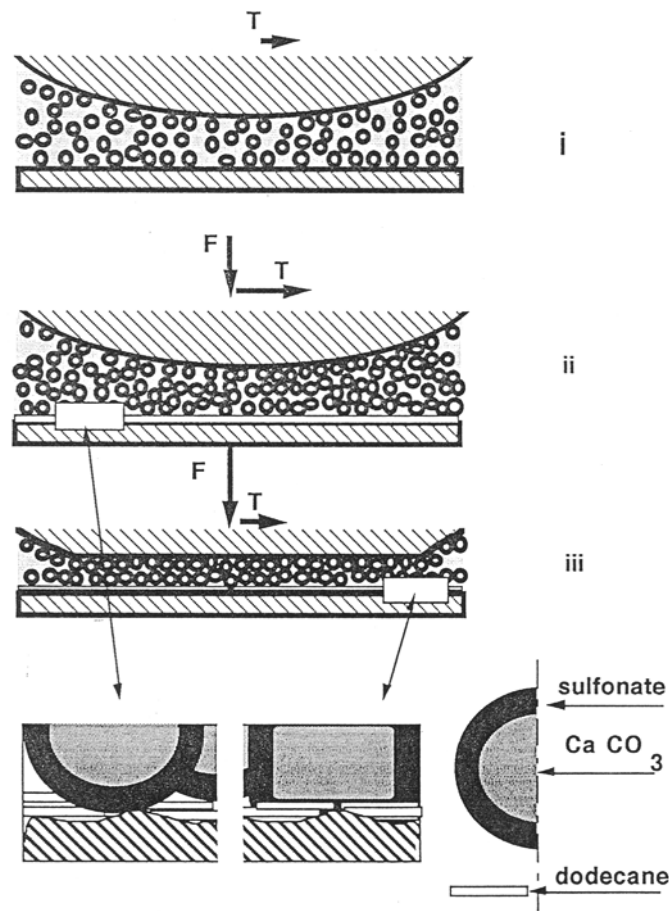


Figure 10 : représentation schématique de l'interface sphère-plan lubrifié par une solution colloïdale à différentes pressions d'après Georges [26].

Figure 10: scheme of sphere-flat interface lubricated with micellar solution at different contact pressure from Georges [26].

Un mécanisme décrivant leur mode d'action anti-usure a été proposé [27], [28]. Il fait intervenir l'adsorption du cœur minéral des micelles sur la surface métallique suivie, sous l'action tribologique, de la création d'un film limite solide constitué de carbonate de calcium dont l'usure se substitue à celle de la pièce. Ces sulfonates hyperbasiques ont la particularité remarquable de ne former un film limite que dans la zone de frottement. Cette caractéristique est attribuée à leur importante stabilité thermique et à leur faible réactivité avec les surfaces. Des analyses infrarouges effectuées lors de l'adsorption des micelles sur un substrat ont mis en évidence que le cœur amorphe de carbonate de calcium est tout d'abord adsorbé sur les surfaces puis enfin cristallise [29].

Chinas-Castillo et al. [30] ont montré que les propriétés d'un film formé à partir de détergents surbasés sont gouvernées par leur état colloïdal. Comme les autres colloïdes de taille nanométrique, les particules solides et dispersées de carbonate métallique rentrent dans la zone de contact de taille très proche. Elles forment ainsi un fin film devenant rapidement solide et adhérent aux surfaces antagonistes. Les propriétés anti-usure de ce film sont liées à sa capacité à évoluer chimiquement (cristallisation des cœurs en calcite) pouvant ainsi se délaminer aisément [28], [31]. Comme les grains de calcite n'ont pas d'orientation

préférentielle, ce sont les grains de carbone qui assurent le glissement évitant ainsi aux cristaux des dommages tels que la fracturation, la déformation plastique ou l'abrasion. L'insertion d'eau dans un tel système inhibe la formation du tribofilm. Il semble que ce soit la conséquence de l'adsorption compétitive entre l'eau et les molécules surfactantes.

Il a été démontré que les particules d'usure, générées dans le lubrifiant lors du régime anti-usure, ont la même forme et la même structure que le film anti-usure [32]. Ces particules d'usure proviennent de la détérioration des surfaces et de l'enlèvement partiel du film occasionné par le cisaillement. Les fragments d'usure ont une structure colloïdale en fines feuilles, d'épaisseur inférieure à $0.1\mu\text{m}$ [23]. L'analyse des particules d'usure formées lors du frottement montre la présence de grains de carbonate de calcium cristallisés sous forme de calcite de structure hexagonale [31], joints par une phase carbonée apparemment homogène et graphitique. L'analyse EELS comparative entre le carbone dans les micelles et les débris d'usure montre un changement significatif dans la structure fine du carbone [23] signe de la modification de la partie surfactante. Ces résultats (évolution des chaînes surfactantes et cristallisation du cœur amorphe de carbonate de calcium en calcite) sont aussi mis en évidence par des analyses infrarouge sur le tribofilm [33], [29]. L'analyse quantitative montre que les concentrations dans le film anti-usure en carbone et en soufre, rapportées à celle en calcium, ont diminué par rapport à celles des micelles. La concentration en fer venant du frottement des surfaces dans les particules d'usure est très faible et confirme la bonne propriété anti-usure de ces micelles [18].

Notre but va être d'identifier et de quantifier l'impureté présente avant frottement dans le cœur de carbonate de calcium, inhibant sa cristallisation. Puis nous focaliserons notre travail sur le rôle des chaînes surfactantes dans le frottement. Nous allons analyser nos systèmes avec la technique ToF-SIMS, sensible à la monocouche supérieure d'une surface et en particulier aux molécules détergentes. Il a déjà été montré que les grains de calcite étaient joints par une forme carbonée graphitique dont la provenance n'a pas été clarifiée (chaînes surfactantes hydrocarbonées ou huile de base).

1.2. Caractérisation des différents détergents surbasés

1.2.a par MET

Les micelles sont purifiées et séparées de l'huile par dialyse. Pour les observations MET, les échantillons sont préparés à partir d'une solution micellaire très diluée dans l'heptane. Une goutte de cette solution est déposée sur un film carbone d'environ 10nm d'épaisseur. Après évaporation de l'heptane, les micelles adhèrent au film carboné par des interactions de type Van der Waals.

A partir de six détergents surbasés à notre disposition, nous avons choisi d'étudier pour un même surbasage l'influence du surfactant sur les caractéristiques et les propriétés tribologiques de l'additif. Nous testerons le sulfonate surbasé carbonate noté SuCa, le phénate surbasé carbonate ou PhCa et enfin le salicylate surbasé carbonate SaCa. Ensuite pour un même surfactant, nous verrons l'influence de son surbasage avec le salicylate de calcium surbasé carbonate SaCa et le salicylate de calcium surbasé borate SaBo. Enfin pour un même produit, le sulfonate de calcium surbasé carbonate, nous nous intéresserons à sa basicité caractérisée par son TBN (Total Basic Number). Dans notre notation définissant le produit

étudié, viendront se juxtaposer la nature du surfactant puis celle du surbasage et enfin la valeur du TBN. Par exemple, pour le sulfonate de calcium surbasé carbonate de calcium de TBN 300, la dénomination du produit sera la suivante SuCa300.

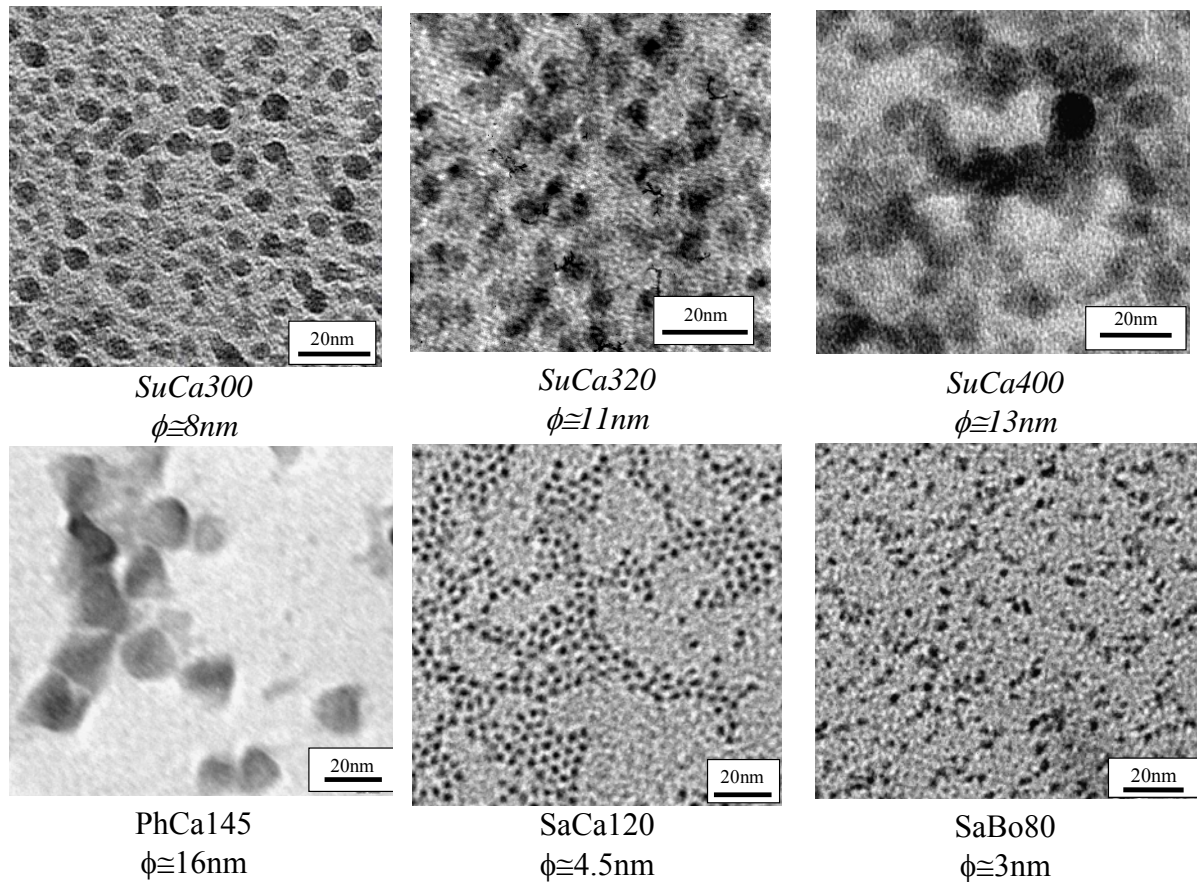


Figure 11 : tableau de caractérisation par MET des systèmes micellaires étudiés dans leur comportement tribologique.

Figure 11: table of micellar systems characterized by TEM and used for the tribological study.

La caractérisation par MET de la Figure 18 permet en particulier de mettre en évidence le large éventail de taille des nanoparticules micellaires. Les micelles surbasées salicylate ont un diamètre inférieur aux autres micelles. Dans le cas des sulfonates de calcium surbasés carbonate, la taille des micelles croît avec le TBN. Les images des SuCa300 ainsi que celles des SaBo80 présentent des particules isolées, preuve d'une dialyse plus poussée.

1.2.b Etude de leurs propriétés tribologiques

Les essais tribologiques sont effectués sur le tribomètre Cameron-Plint de géométrie de contact de type cylindre plan (décrit dans l'annexe 2). La charge maximale de contact appliquée à l'aide d'un bras de levier mobile est fixée à 350N ce qui correspond à une pression maximale de contact de 850MPa. La vitesse de glissement est de 200mm/s et l'essai dure une heure, une fois la rampe de chargement terminée. Les surfaces (plan et cylindre) en acier 100C6 sont polies miroir à l'aide d'une suspension aqueuse de grains de diamant de

1 μ m ($R_a \approx 20$ nm). Les essais sont effectués à température ambiante au moins deux fois pour déterminer la reproductibilité du système. Le lubrifiant est composé de 3% en masse de micelles dans l'huile de base synthétique (PAO). Les résultats sont comparés avec ceux du ZnDTP (additif anti-usure actuellement employé dans les produits commerciaux). Ce ZnDTP concentré à 1% en masse dans une huile PAO est du type 2-éthyl-2-hexanol. Dans tous les essais, la valeur du coefficient de frottement se stabilise aux alentours de 0,1 et reste constante tout au long de l'expérience.

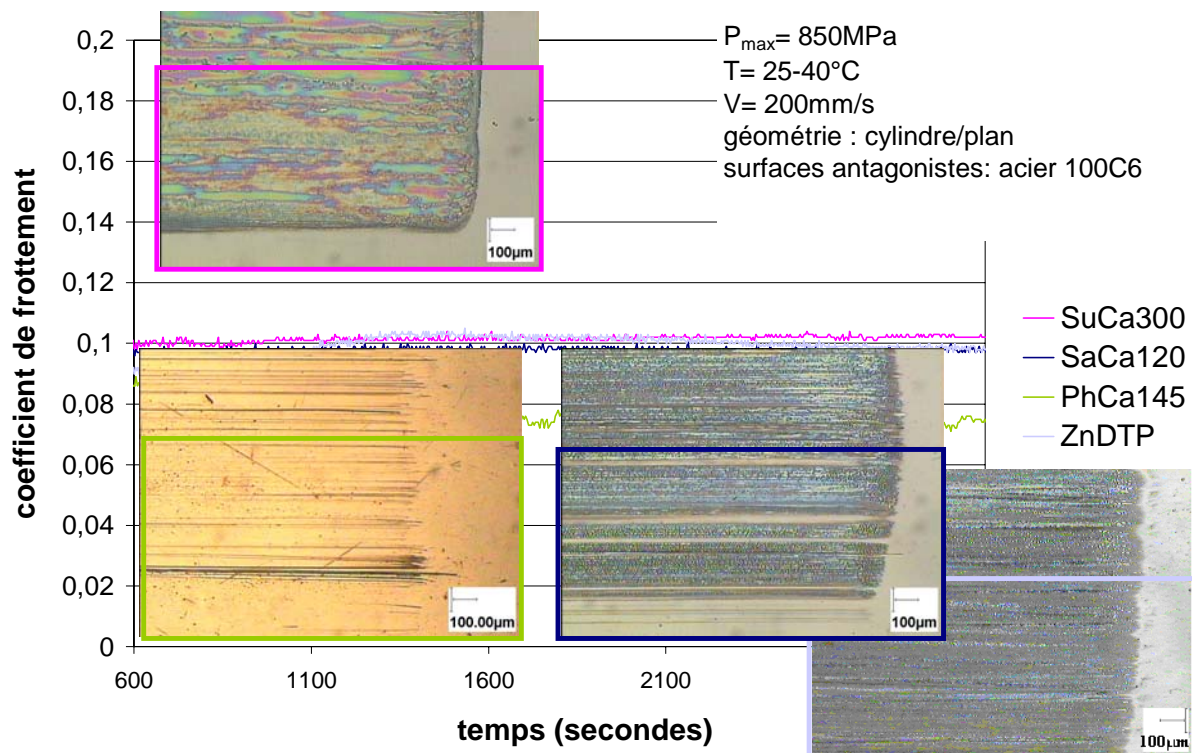


Figure 12 : évolution du coefficient de frottement en fonction du temps et de la nature des chaînes surfactantes pour les détergents ayant un cœur de carbonate de calcium. Les images optiques des traces de frottement du plan sont insérées sur le graphique.

Figure 12: friction coefficient as a function of time and nature of surfactant chains for overbased detergents made with a core of calcium carbonate. Optical images of flat wear track are insered on the graphic.

On remarque, au vu des différentes courbes de frottement de la Figure 12, qu'une seule de ces structures micellaires, le PhCa145 apporte une réduction notable sur le coefficient de frottement ($<0,1$). Dans les autres cas (Figure 13 et Figure 14), la valeur stabilisée du coefficient de frottement est à 0,1, comme dans le cas de l'utilisation de l'huile de base seule. Or, lorsqu'on observe la trace de frottement du plan et en particulier en se focalisant sur les deux critères homogénéité et épaisseur, on remarque que ce produit PhCa145 donne un tribofilm non visible optiquement. Le produit SuCa300 semble mieux protéger les surfaces, par la présence d'un film tribochimique, que les autres produits. La bibliographie en tribologie met en évidence l'efficacité anti-usure des détergents surbasés par la présence sur les surfaces antagonistes d'un film protecteur de l'usure [23], [25], [27], [34] et [35]. Par ces études préliminaires, nous avons mis en évidence que le sulfonate de calcium surbasé carbonate de TBN 300 semblait plus apte que les autres détergents surbasés à réagir avec les surfaces (chimiquement ou par une évolution structurale) pour donner une protection

efficace contre l'usure. Une étude plus approfondie de ce produit va nous permettre de détailler sa structure avant frottement, en nous focalisant sur les chaînes surfactantes et l'impureté présente dans le surbasage.

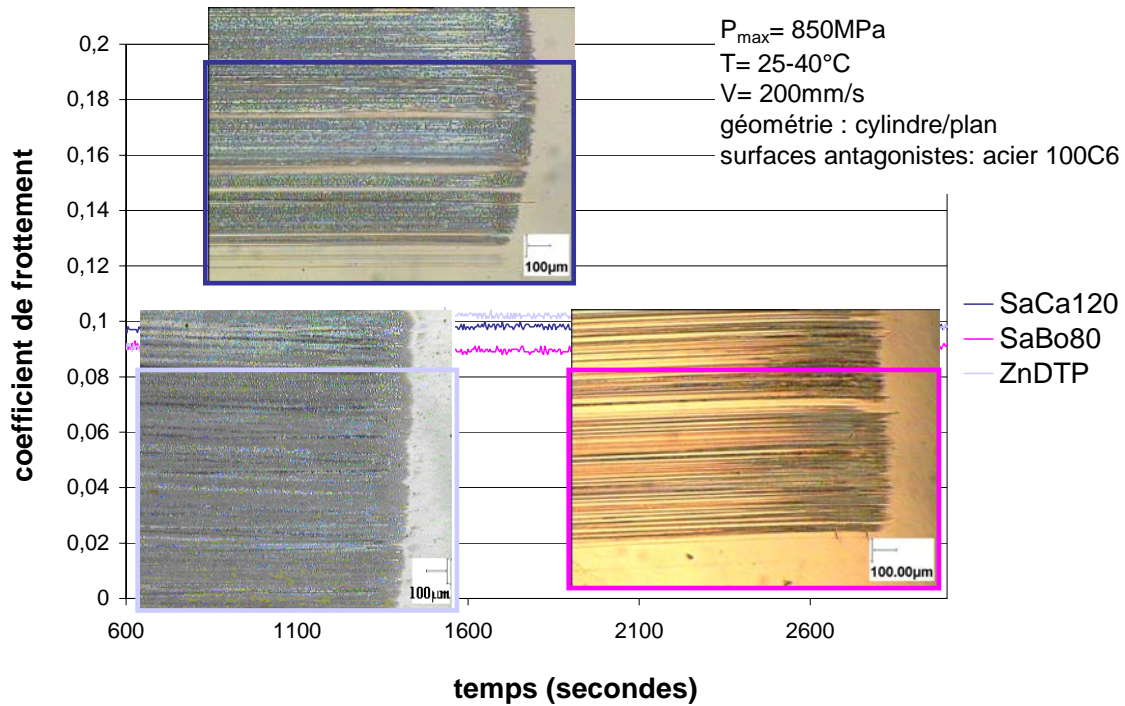


Figure 13 : évolution du coefficient de frottement en fonction du temps et de la nature du surbasage pour des micelles ayant un surfactant de type salicylate. Les images optiques des traces de frottement du plan sont insérées sur le graphique.

Figure 13: friction coefficient evolution as a function of time and nature of core chemical structure for micelles with salicylate surfactant. Optical images of flat wear track are putted in the graphic.

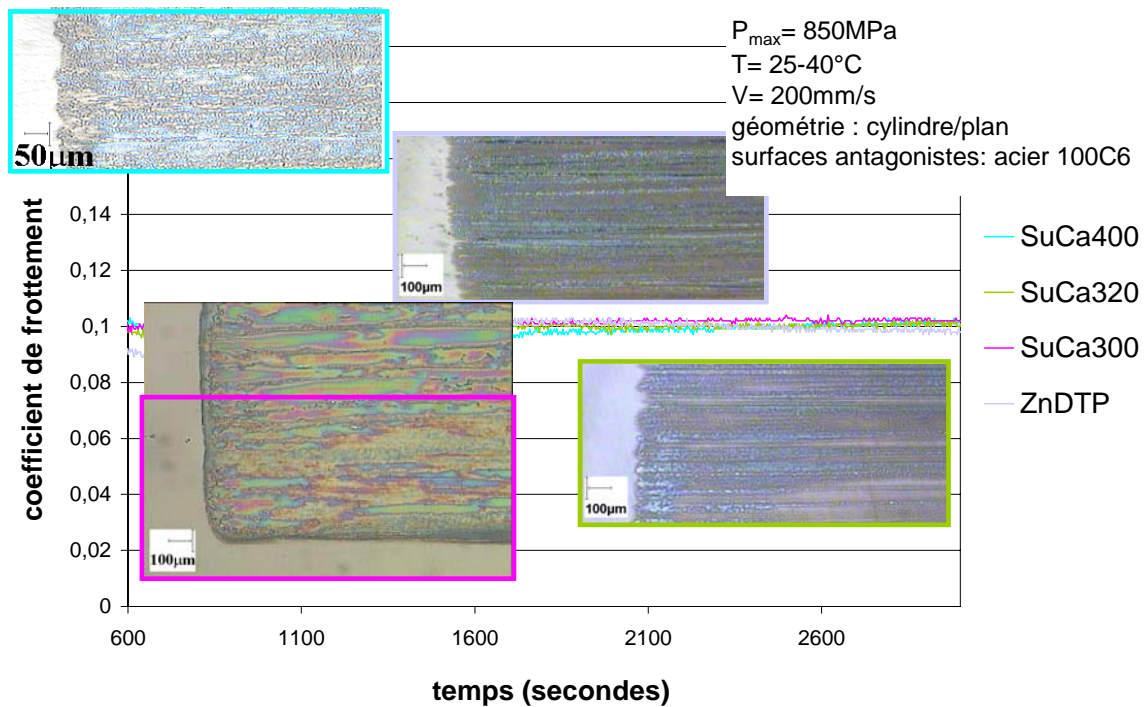


Figure 14 : évolution du coefficient de frottement en fonction du temps et du TBN pour le sulfonate de calcium surbasé carbonate. Les images optiques des traces de frottement du plan sont insérées sur le graphique.

Figure 14: friction coefficient evolution as a function of time and TBN for calcium sulfonate overbased carbonate. Optical images of flat wear track are putted in the graphic.

2. Etude détaillée du sulfonate de calcium surbasé carbonate

2.1. Morphologie et composition chimique élémentaire

2.1.a Etude morphologique par MET

Le couplage des techniques de caractérisation telles que la Microscopie Electronique à Transmission (MET), la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et l'imagerie MET en énergie filtrée (EFTEM) ([32] et [8]) est particulièrement adapté dans le cas de détergents surbasés. L'étude est effectuée avec un microscope LEO EM 912 Omega à une tension d'accélération de 120kV.

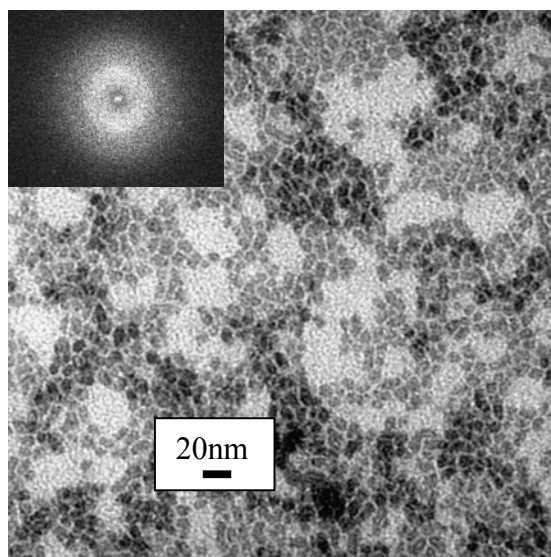


Figure 15 : images MET et diffraction électronique correspondante des micelles surbasées SuCa300.

Figure 15: TEM images and diffraction pattern of overbased micelles SuCa300.

Ces micelles présentent un diamètre compris entre 5nm et 10nm (voir Figure 15). Ce diamètre mesuré par microscopie électronique à transmission conventionnelle correspond au diamètre de cœur des micelles (ou à leur surbasage). La longueur théorique des chaînes surfactantes est de 2nm [32]. Ces micelles présentent des clichés de diffraction avec des anneaux diffus, caractéristiques de structures amorphes en accord avec l'étude EXAFS montrant un ordre local de $5,7 \pm 0,5$ atomes d'oxygène comme proche voisins à $0,241 \pm 0,002$ nm au lieu de 6 atomes voisins à 0,236nm dans la calcite [36].

La relation chimie et structure des micelles peut être mise en évidence par des images en MET conventionnelle. En effet, le contraste de numéro atomique permet de mettre en évidence des cœurs riches en calcium (phases noires) séparés par une phase claire due aux chaînes hydrocarbonées (voir Figure 15). Des images en perte d'énergie dans la région des faibles pertes permettent aussi de mettre en évidence l'un ou l'autre des éléments. La méthode Electron Spectroscopic Imaging (ESI) a été appliquée pour obtenir ces images filtrées en énergie. Elle nécessite trois images à des énergies différentes, avec une image au seuil de l'élément étudié. Les deux autres images (une à une énergie supérieure à celle du seuil, l'autre inférieure) servent à extraire le fond continu, avec dans notre cas, une approximation de ce fond par une loi puissance (voir Figure 16). Cette analyse mettant en évidence un cœur riche en calcium et une zone intermicellaire composée de carbone, confirme les résultats plus détaillés des études de Mansot et al. [8] et de Martin et al. [37].

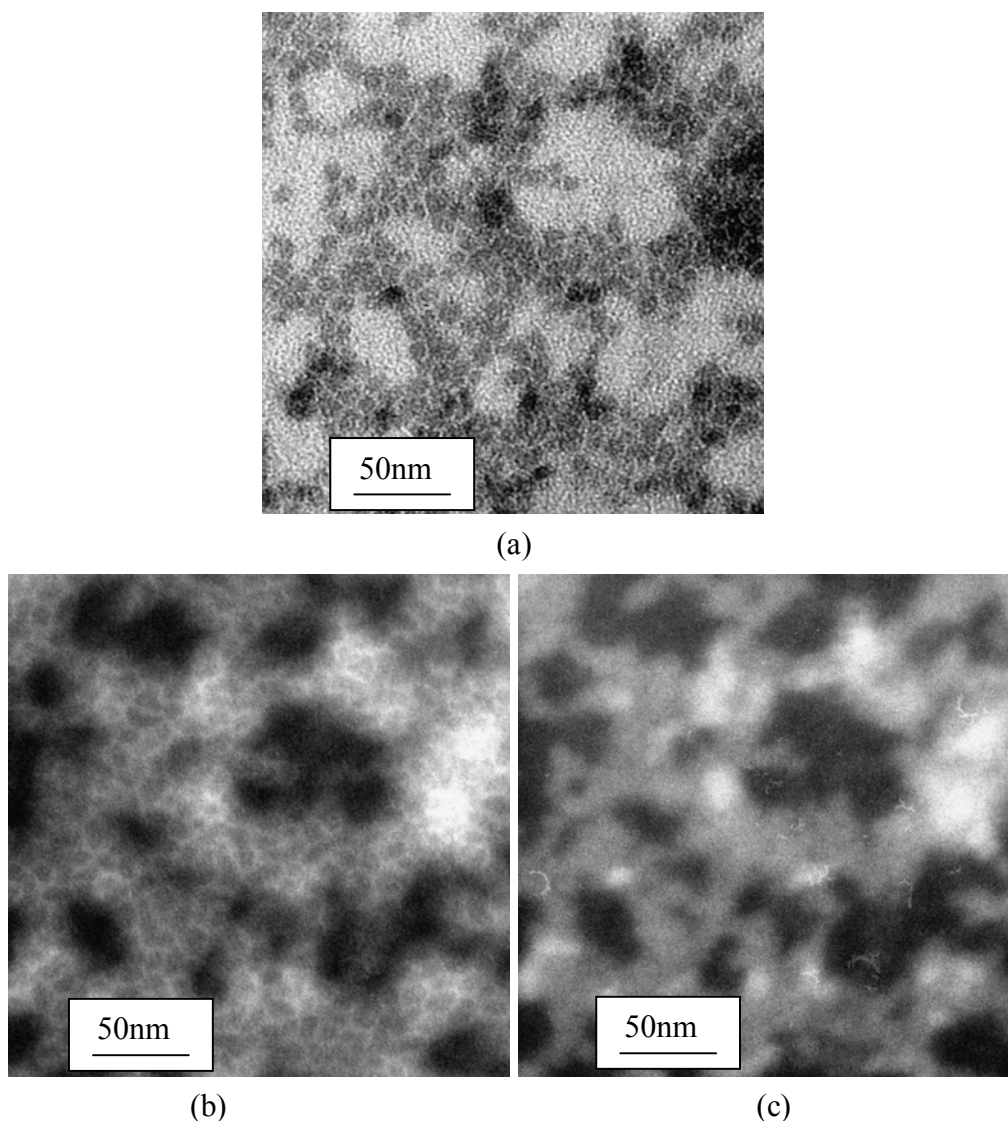


Figure 16 : images filtrées en énergie obtenues sur les micelles surbasées dialysées. a) au pic sans perte ($\Delta E=0\text{eV}$) ; b) au pic du plasmon du carbone ($\Delta E=25\text{eV}$) et c) à la transition $M_{2,3}$ du calcium ($\Delta E=34\text{eV}$).

Figure 16: EFTEM images obtained on sulfonate overbased calcium carbonate a) in low-loss peak ($\Delta E=0\text{eV}$) b) in carbon K-edge ($\Delta E=25\text{eV}$) and (c) in calcium $M_{2,3}$ edge ($\Delta E=34\text{eV}$).

2.1.b *Etude chimique par XANES*

Martine Hallouis a montré à l'aide de spectres EELS dans la région des pertes élevées (seuil K du carbone à 284eV, $L_{2,3}$ du calcium à 347eV et K de l'oxygène à 532eV) que le spectre EELS des micelles était une combinaison linéaire des spectres de la molécule détergente et du carbonate du cœur [38], [32]. Mais la résolution en énergie de l'EELS de 0,5eV n'est pas suffisante pour différencier aisément chacune des contributions des orbitales moléculaires anti-liantes des différents liaisons chimiques (alkyles, aryles et carbonyles) du carbone.

Des analyses XANES, réalisées au CSRF (Canadian Synchrotron Radiation Facility situé dans l'université de Wisconsin) avec une résolution en énergie de l'ordre de 0,1eV permettent de pallier à ce problème. La technique spectroscopique XANES (X ray Adsorption Near Edge Structure) mesure le spectre d'absorption des échantillons solides. Deux modes d'analyse sont possibles. Ils correspondent soit au nombre total d'électrons (Total Electron Yield (TEY)) soit au nombre total de photons fluorescents (Fluorescence Yield (FY)) émis de l'échantillon en fonction de l'énergie incidente [39]. La grande différence entre ces deux techniques est la profondeur d'analyse des échantillons. La profondeur d'analyse de 5nm en mode TEY passe à 5 μ m en FY. Les techniques de spectroscopie d'absorption X donnent des informations sur la symétrie locale et les liaisons chimiques entourant un atome absorbeur. Les analyses sont effectuées sur un grain de calcite pure (commercialisée par Merck) et sur les produits micellaires de sulfonate de calcium surbasé carbonate. L'analyse des micelles ne peut se faire sur un grain. Un dépôt par évaporation d'heptane est effectué sur un plan en acier 100C6. Les spectres présentés Figure 17 sont obtenus en mode FY avec le rayonnement synchrotron calibré sur le seuil du calcium. Puis un balayage en énergie est effectué sur l'intensité transmise permettant ainsi d'obtenir des informations sur le seuil du calcium mais aussi sur celui du carbone.

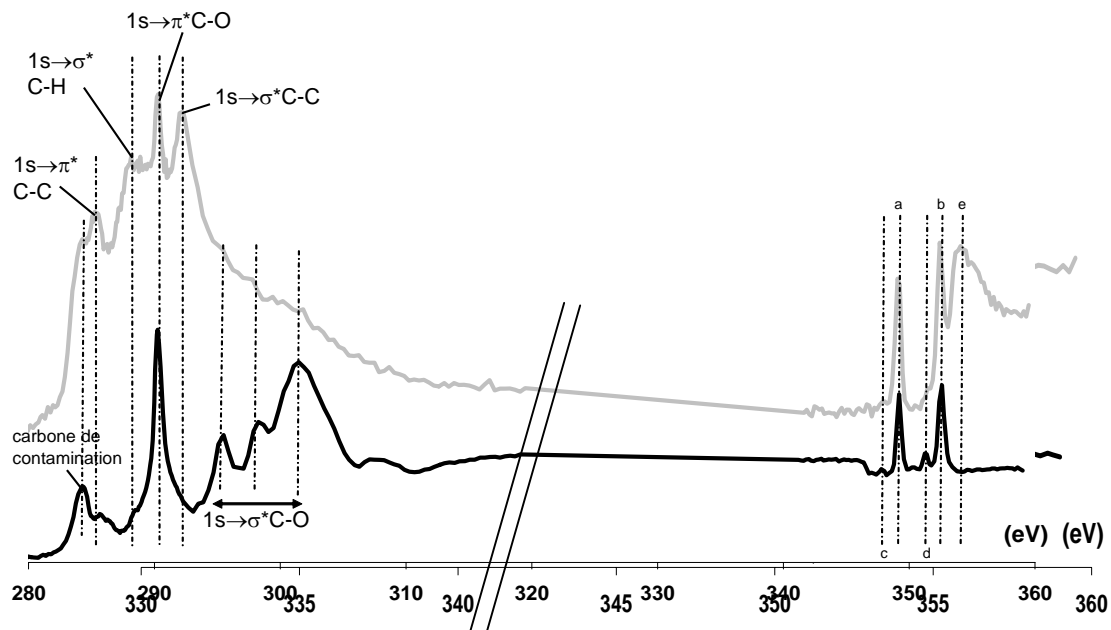


Figure 17 : spectre XANES obtenu sur les micelles surbasées (spectre en gris) et sur la calcite pure (spectre en noir).

Figure 17: XANES spectra on overbased micelles (grey spectrum) and on pure calcite (black spectrum).

Comparée à celle de la calcite, la structure fine du seuil K d'ionisation du pic de carbone dans les micelles présente trois contributions supplémentaires. La première correspond à la transition $1s/\pi^*(C=C)$ à 285,5eV superposée à la seconde transition $1s/\sigma^*(C-C)$ à 292,3eV. La troisième transition correspond à l'épaule présent sur le fond continu à 288,1eV et est représentative des liaisons C-H. La présence des liaisons carbonate est mise en évidence pour les deux composés par la transition $1s/\pi^*(C=O)$ à 290,3eV. La disparition de la transition $1s/\sigma^*(C-O)$ sur le spectre des micelles peut être interprétée par une désorientation des groupements carbonyles [8]. En effet dans le cas du carbonate de calcium pur, cette transition, représentée par trois pics sur le spectre XANES, est attribuée à la disposition planaire des groupements carbonyles ordonnés parallèlement dans la structure calcite.

Les pics désignés par a (349,2eV) et b (352,5eV) sont dus au doublet de spin du seuil $Ca-L_{2,3}$ du calcium. Mais les pré-pics c (348,0eV) et d (351,4eV) caractéristiques de la forme carbonate cristallisé (sous forme calcite) ne sont pas retrouvés dans le cas des micelles. Cela met en évidence le caractère amorphe du cœur de carbonate de calcium. Le pic e provient d'une seconde harmonique de la transition Fe-L du fer à 712eV. Les micelles sont donc principalement composées d'une forme amorphe de carbonate de calcium ce qui correspond aux résultats obtenus par MET (paragraphe 2.1.a).

2.2. Structure chimique et moléculaire

2.2.a Analyse qualitative et quantitative par XPS

La spectroscopie des photoélectrons ou XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique de surface dont la profondeur d'analyse est en moyenne de 1-5 nm (soit 4-20 monocouches atomiques). Les analyses sont effectuées avec la raie $K\alpha$ de l'aluminium (à 1486,6eV). La résolution en énergie atteint 0.5eV. L'utilisation de standards adéquats permet d'obtenir une précision relative de 5 %. La Figure 18 montre un spectre XPS d'un dépôt de micelles obtenu par évaporation d'heptane.

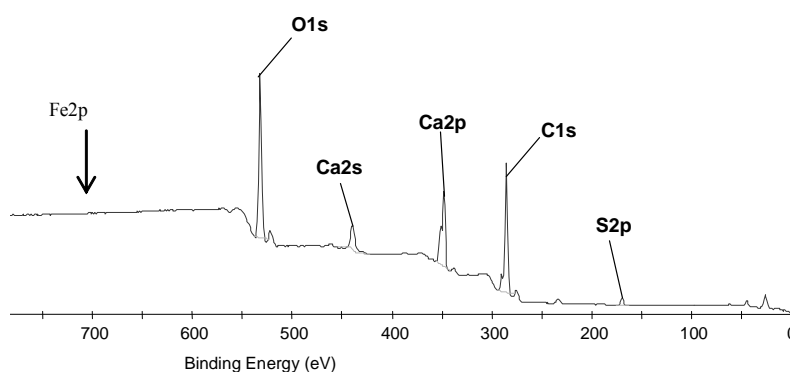


Figure 18 : spectre général obtenu sur un dépôt par évaporation d'heptane de micelles par analyse XPS (surface analysée de 9mm²).

Figure 18: XPS general survey of overbased micelles as coating (analysed area of 9mm²).

Afin de s'affranchir des décalages en énergie liés au problème de charge qui sont très importants dans l'analyse d'échantillons isolants, tous les spectres XPS sont recalés en utilisant le pic C1s du carbone de contamination comme référence interne à 284.8eV.

L'environnement chimique d'un élément provoque un décalage spécifique de l'énergie des photoélectrons émis. De ce fait, une analyse détaillée des spectres XPS permet de déterminer la nature chimique de l'élément. Les spectres du soufre et du carbone représentent, dans des cas simples, la nécessité de reconstruction des pics pour aboutir à l'information optimale pour la technique XPS. En effet, dans le cas du carbone, deux composantes séparées de plus de 3eV (donc différentiable même sur le spectre expérimental) sont retrouvées alors que dans le cas du soufre, les résultats montrent une seule composante chimique représentée par deux niveaux électroniques ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$). Dans le cas des autres éléments chimiques (calcium et oxygène), le dépouillement est moins aisé puisque chaque pic correspond à la somme de plusieurs contributions avec dans le cas du calcium la présence de deux niveaux électroniques ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$). L'analyse complète des détergents surbasés a été effectuée à l'aide de composés standards dont les spectres sont présentés en annexe 1. Ces composés standards permettent, en utilisant comme table de référence celle de Wagner (en aluminium), de déterminer les coefficients de sensibilité du spectromètre pour les éléments chimiques dans des conditions d'analyse fixes.

Par les analyses MET et XANES, nous savons que le carbonate de calcium et le sulfonate de calcium sont les principaux constituants de la nanoparticule. Nous avons cherché à calculer les proportions relatives de ces deux molécules chimiques en faisant correspondre les spectres expérimentaux du calcium et de l'oxygène à la somme des contributions des standards. Nous obtenons des résultats relativement médiocres (voir Figure 19).

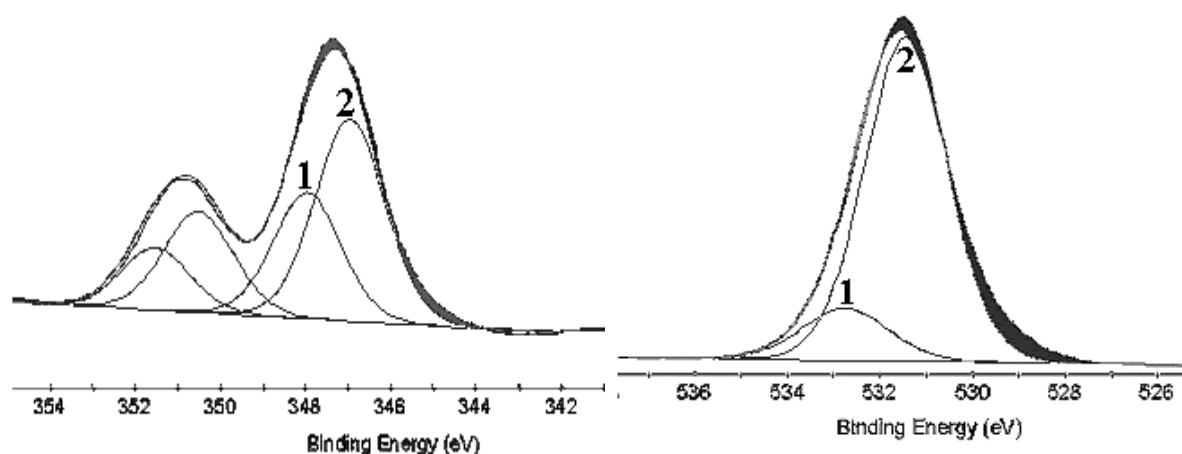


Figure 19 : spectres XPS pour l'élément calcium (à gauche) et oxygène (à droite) mettant en évidence la nécessité d'ajouter une troisième composante pour faire correspondre les spectres expérimentaux à la somme des contributions calculées. Le chiffre 1 correspond à la composante du sulfonate et le numéro 2 à celle du carbonate.

Figure 19: XPS spectra of calcium element (on the left) and oxygen element (on the right) showing the necessary contribution of a third chemical molecule to fit experimental data with calculated ones. 1 refers to sulfonate contribution and 2 to carbonate one.

Une étude préalable [40] a montré que le nombre de coordination du calcium était fonction du temps de la réaction de carbonatation. En effet, le nombre de coordination évolue de $4,8 \pm 0,5$ au début de la réaction à $5,7 \pm 0,5$ pour la carbonatation optimale (TBN maximal). Il est intéressant de noter que ce nombre est inférieur, surtout au début de la conversion, à celui du calcium dans la calcite pour laquelle $n=6$. Cette étude suggère la présence d'une autre forme de calcium dans le cœur minéral de la micelle, qui le maintiendrait sous forme amorphe. Par ailleurs, la calcite pure amorphe n'est pas répertoriée dans la littérature. Sachant que l'hydroxyde de calcium est largement utilisé pour la carbonatation, nous avons cherché à déterminer si ce composé est encore présent en fin de réaction. Avec cette troisième composante, la somme des contributions calculées des composés 'standard' correspond mieux aux données expérimentales (voir Figure 20).

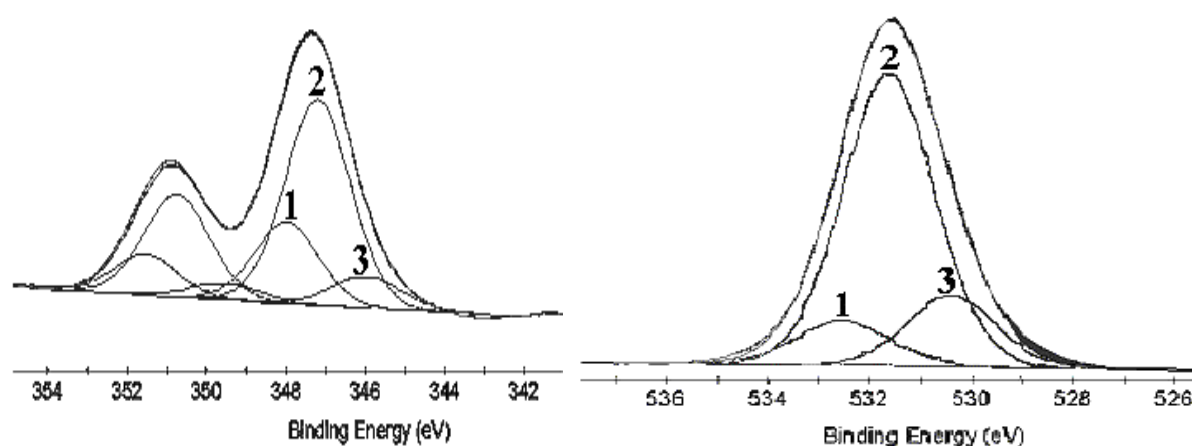


Figure 20 : spectres XPS pour l'élément calcium (à gauche) et oxygène (à droite) montrant la validité de l'ajout d'une composante liée à la chaux. Le chiffre 1 correspond à la composante du sulfonate, le numéro 2 à celle du carbonate et le 3 à celle de l'hydroxyde de calcium.

Figure 20: XPS spectra for calcium element (on the left) and oxygen element (on the right) showing the validity of adding a third component due to calcium hydroxide. 1 refers to sulfonate contribution, 2 to carbonate one and 3 to hydroxide.

Nom	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Coefficient de sensibilité	Concentration atomique (%)	Stœchiométrie expérimentale/théorique
C1s	284.8	2.3	0.25	53.9±3	C-C / C-H
C1s	289.7	2.3	0.25	7.2±0.4	
Ca2p3	347.2	2.0	0.98	5.5±0.3	Ca(CO _{3,0}) _{1,2} / CaCO ₃
O1s	531.6	2.2	0.79	20.4±1	
S2p3	168.0	2.8	0.31	1.8±0.1	
Ca2p3	348.0	1.9	0.98	2.2±0.1	Ca(SO _{1,9}) _{0,9} / Ca(SO ₃) ₂
O1s	532.5	2.3	0.79	3.2±0.2	
Ca2p3	346.0	2.1	0.98	1.0±0.1	Ca(OH) _{4,2} / Ca(OH) ₂
O1s	530.4	2.1	0.79	4.8±0.2	

Figure 21 : tableau de données expérimentales et de quantification atomique obtenues à partir d'une analyse XPS sur les micelles dialysées déposées par évaporation d'heptane sur un acier 100C6.

Figure 21: experimental data table and atomic quantification of XPS analysis obtained on overbased micelles as coating on AISI 52100 steel.

La Figure 21 donne les données expérimentales nécessaires à l'exploitation des spectres XPS des micelles et les concentrations atomiques des éléments. Les stœchiométries sont calculées en prenant toujours le calcium comme élément de référence. On montre sans équivoque la présence de carbonate de calcium dans la micelle mais les stœchiométries n'étant pas parfaitement respectées dans les cas du sulfonate de calcium et de la chaux, une incertitude persiste. La faible sensibilité de l'analyse XPS à l'élément soufre permet d'expliquer ce manque. Les micelles dialysées sont très sensibles à l'eau. L'excès d'oxygène dans la chaux semble provenir de molécules d'eau adsorbées. Les résultats semblent rendre probable la présence d'hydroxyde de calcium dans la micelle. Si l'on suppose l'identification des produits valable, ces micelles contiennent 64% de carbonate de calcium (en concentration atomique basée sur l'élément calcium lors de l'élimination de la contribution du carbone C-C et C-H), 25% de sulfonate de calcium et 11% d'hydroxyde de calcium.

2.2.b Analyse moléculaire par ToF-SIMS

Les résultats obtenus à partir des analyses MET, XANES et XPS ne nous renseignent pas sur la nature exacte des chaînes surfactantes. Nous savons qu'elles possèdent une extrémité cationique de type sulfonate, rattachée au surbasage du détergent par une liaison ionique avec le calcium. La technique analytique ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) peut donner des renseignements sur la structure moléculaire de l'échantillon. L'information est fonction de la polarité des ions analysés et l'identification des ions se fait par leur masse [41], [42]. La résolution en masse de 7500 (à m/z=29 sur wafer de silicium) est obtenue par l'intermédiaire d'un spectromètre à temps de vol. Précisons simplement que le temps de vol est suffisamment faible pour éviter une recombinaison des ions secondaires. L'épaisseur analysée étant proche de 1nm, les ions détectés correspondent

aux molécules présentes en extrême surface ou à un fragment de l'une d'entre elles. Les spectres sont réalisés avec un canon en gallium à 25keV sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec une dose de $5 \cdot 10^8$ ions/cm².

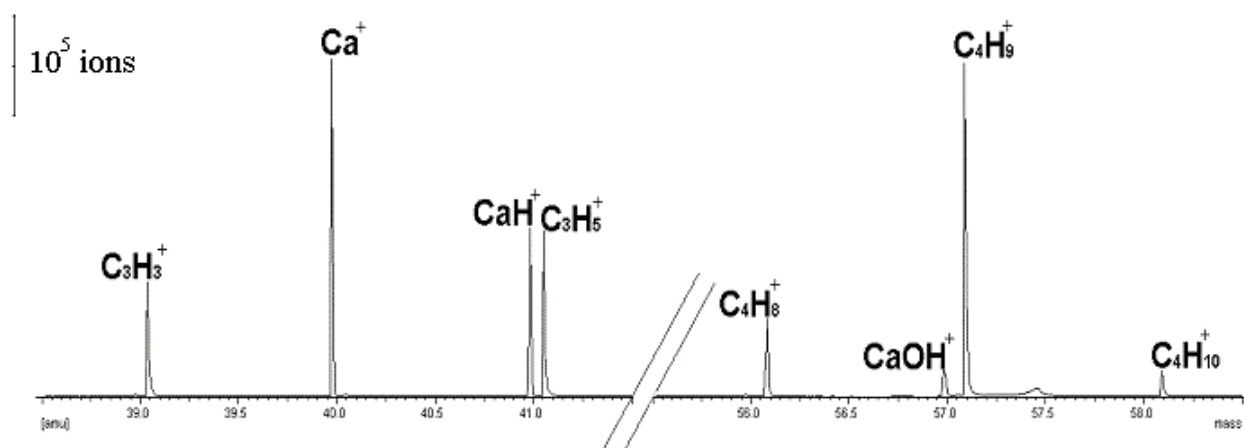


Figure 22 : spectres ToF-SIMS en polarité positive mettant en évidence la présence des ions calcium et hydroxyde en grande quantité en extrême surface de la micelle.

Figure 22: ToF-SIMS spectrum in positive polarity showing the presence of calcium and calcium hydroxide ions in micelles extreme surface.

Nous constatons qu'en polarité positive, les ions calcium (Ca^+) et hydroxyde (CaOH^+) sont largement détectés (voir Figure 22). La présence de chaux dans la micelle devient incontestable. En polarité négative, la Figure 23 montre la présence de l'ion carbonate (CO_3^-), détecté avec une plus faible intensité que le pic SiO_2^- , caractéristique d'une impureté en surface. Bien que l'analyse ToF-SIMS ne soit pas quantitative, on peut raisonnablement penser que les rendements d'ionisation du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de calcium ne diffèrent pas d'un facteur 10^5 . Les résultats laissent présumer de la présence préférentielle de la chaux en périphérie du cœur de la nanoparticule alors que le carbonate serait plutôt concentré au cœur de celle-ci.

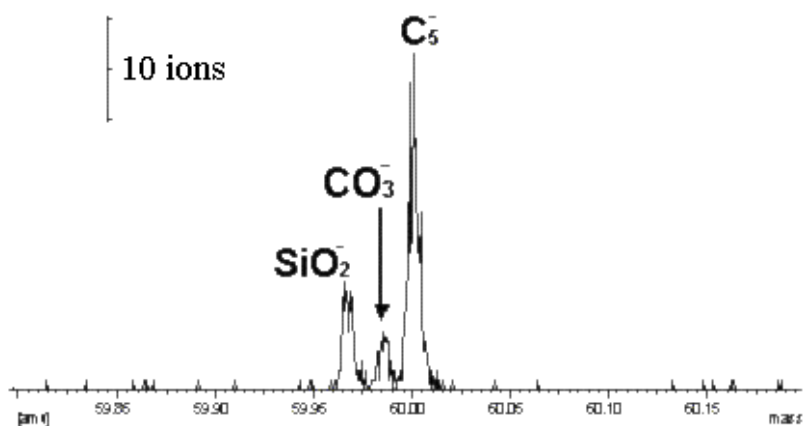


Figure 23: spectre ToF-SIMS en polarité négative montrant la faible détection de l'ion carbonate en extrême surface de la micelle.

Figure 23: ToF-SIMS spectrum in negative polarity highlighting the very low contribution of carbonate ion in extreme surface of micelles.

A des masses beaucoup plus élevées en polarité négative, nous retrouvons une distribution d'ions sulfonates reliés à une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue (voir Figure 24). Les ions détectés avec la plus grande intensité (du type $C_8H_7SO_3^-$ soit $n=2$) sont de faible longueur de chaîne et correspondent à des fragments de chaînes surfactantes. Au-delà d'une masse de 510, plus aucun ion n'est détecté en polarité négative. Cela prouve donc, la recombinaison en vol étant improbable, que les ions aux plus hautes masses encore détectées par ToF-SIMS (de $C_{28}H_{49}SO_3^-$ à $C_{31}H_{55}SO_3^-$) sont représentatifs des chaînes surfactantes initiales, présentes autour du cœur de calcite amorphe. Cela correspond parfaitement aux données fournies par les élaborateurs (chaînes de didodécylbenzène sulfonate soit en $C_{30}H_{54}SO_3^-$). La dispersion des ions représentatifs des chaînes surfactantes en deux groupes, Figure 24(b), montre la probable structure non linéaire de la chaîne hydrocarbonée mais plutôt en deux chaînes ramifiées de 12 atomes de carbone.

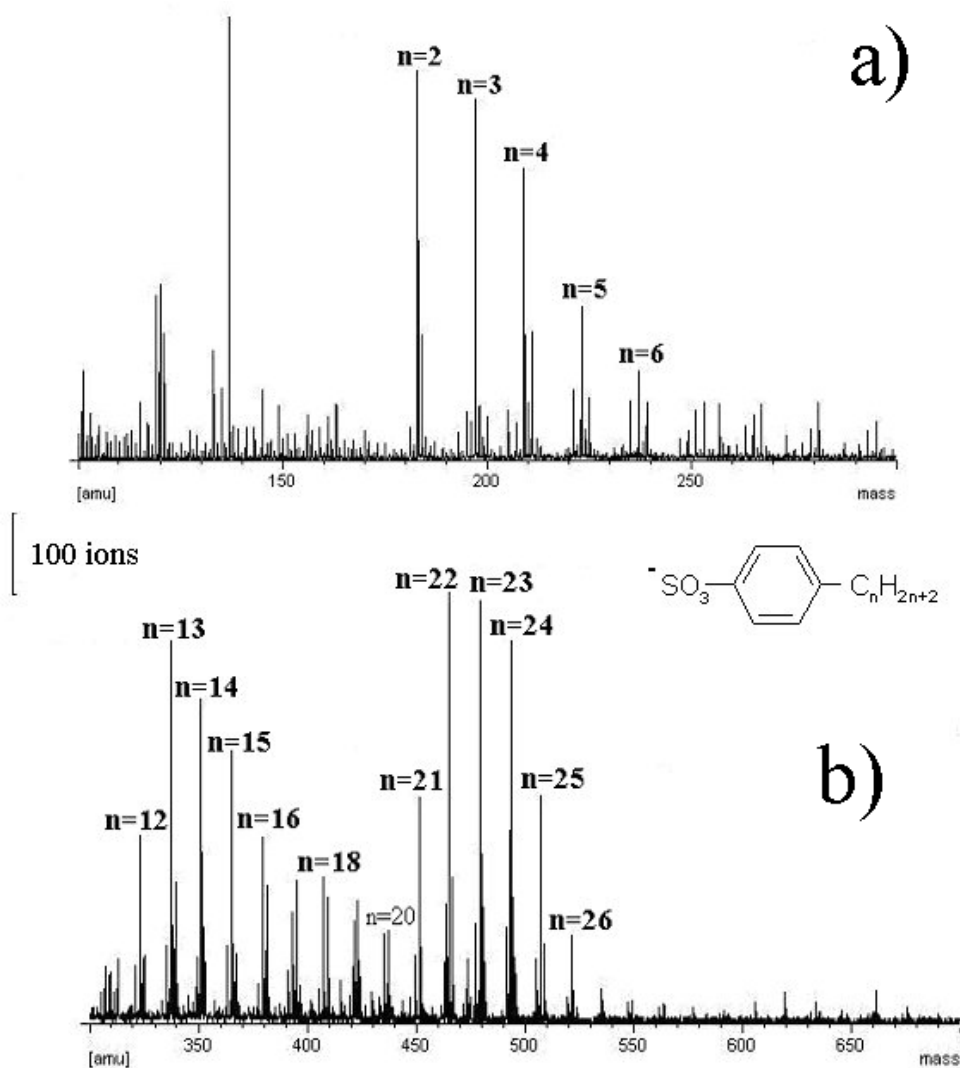
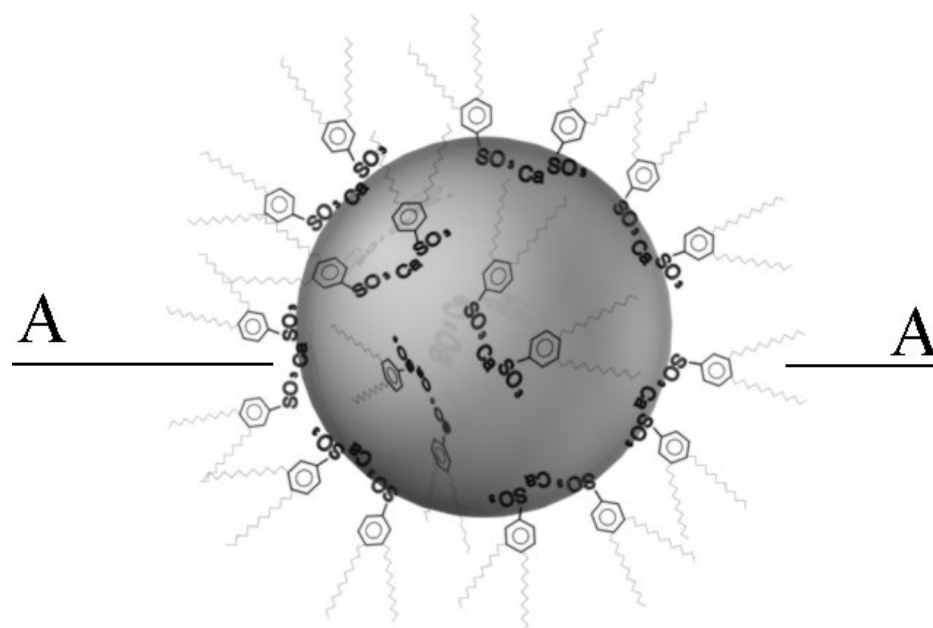


Figure 24 : spectres ToF-SIMS en polarité négative montrant la distribution des ions caractéristiques de la chaîne hydrocarbonée- sulfonate et mettant en évidence la perte de signal pour des ions de masse supérieure à 510uma.

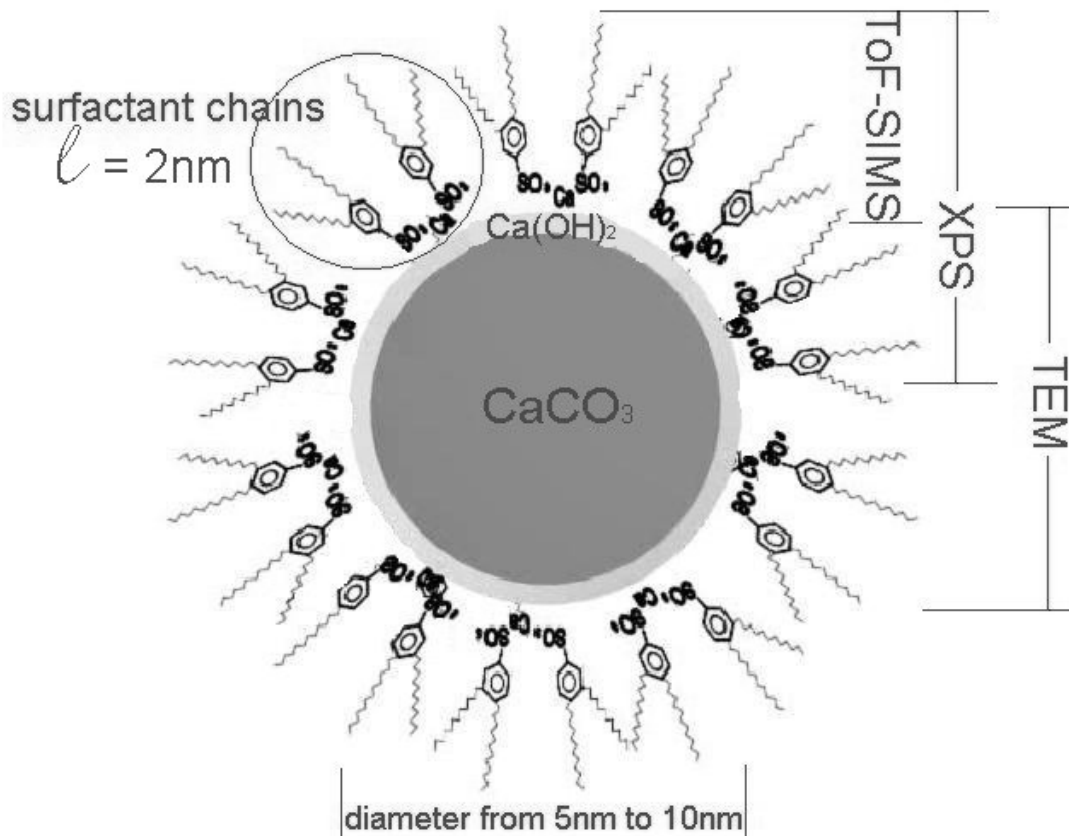
Figure 24: ToF-SIMS spectra in negative polarity showing the presence of several ions (made of hydrocarbonated chain and sulfonate ion) disappearing in mass higher than 510uma.

2.3. Synthèse

Toutes les données analytiques obtenues sur ces micelles permettent de schématiser notre produit selon le modèle suivant :



Une coupe selon l'axe A-A de la micelle permet de mettre en évidence la composition du surbasage et en particulier la localisation du carbonate de calcium (au centre) et de la chaux (en périphérie). En mettant en évidence les zones sensibles des techniques analytiques utilisées, nous obtenons :



3. Les détergents surbasés en lubrification limite

Des tests effectués en faisant varier la concentration en détergents surbasés montrent qu'à partir de 3% en masse les performances sont stables [9]. C'est de plus la concentration utilisée actuellement dans les produits commerciaux. Nous avons donc choisi d'étudier le comportement tribologique des micelles SuCa300 à 3% en masse dans une huile de base (PAO ou 150NS).

3.1. Propriétés de frottement

Des essais comparatifs entre l'huile de base synthétique PAO et une huile de base (minérale ou synthétique) additionnée de 3% en masse de micelles sont effectués sur un tribomètre de géométrie cylindre-plan (Cameron-Plint). Les essais sont effectués à température ambiante sous une pression maximale de contact de 850MPa pour une vitesse de déplacement de 200mm/s avec des surfaces antagonistes en acier 100C6 polies miroir à l'aide d'une solution aqueuse composée de grains de diamant de 1 μ m.

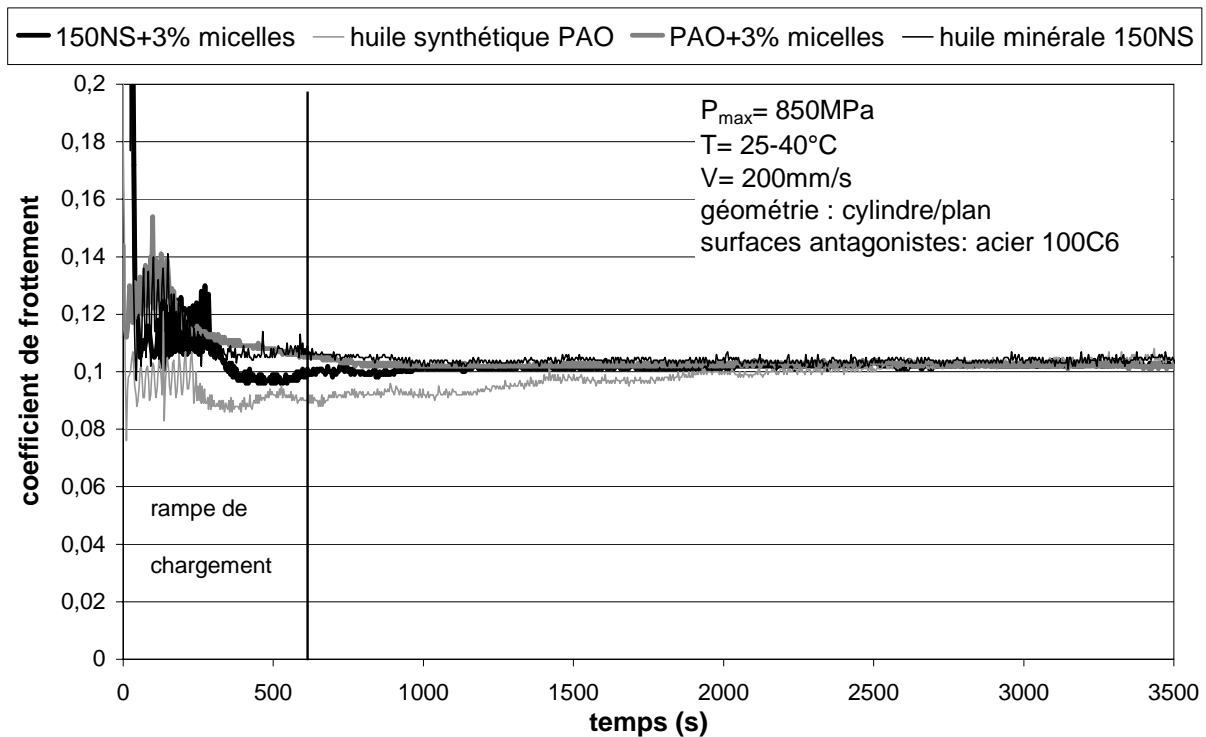


Figure 25 : évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour des essais de frottement effectués sur le tribomètre Cameron-Plint.

Figure 25: friction coefficient evolution as a function of time for tribological tests made on Cameron-Plint tribometer.

On remarque sur la Figure 25 que la valeur du coefficient de frottement est peu influencée par la présence de l'additif ou la nature de l'huile de base utilisée.

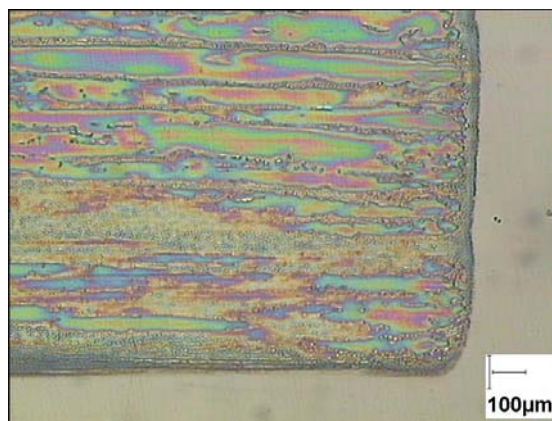


Figure 26 : image optique du film tribochimique formé pendant le test de frottement avec le lubrifiant 150NS+3% en masse de micelles.

Figure 26: optical image of tribofilm produced in test with 150NS+3% in weight of micelles lubricant.

Nous pouvons constater à l'aide d'observations en microscopie optique qu'un film tribochimique protecteur de la surface a bien été créé (voir Figure 26). Ce film coloré a la particularité de ne se former que dans la zone de frottement. En effet, en dehors de la zone de contact, on retrouve la surface dans son état initial, c'est-à-dire polie miroir.

De nouveaux essais de frottement ont été effectués dans des conditions bien plus sévères, à une pression maximale de contact de 1,1GPa. La géométrie de contact est de type pion plan et les essais sont réalisés à température ambiante pour une vitesse de glissement du pion de 0,03mm/s et pour les mêmes mélanges de lubrifiants. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles est présentée Figure 27. Comme précédemment, la valeur du coefficient est peu influencée par la présence de l'additif ou la nature de l'huile.

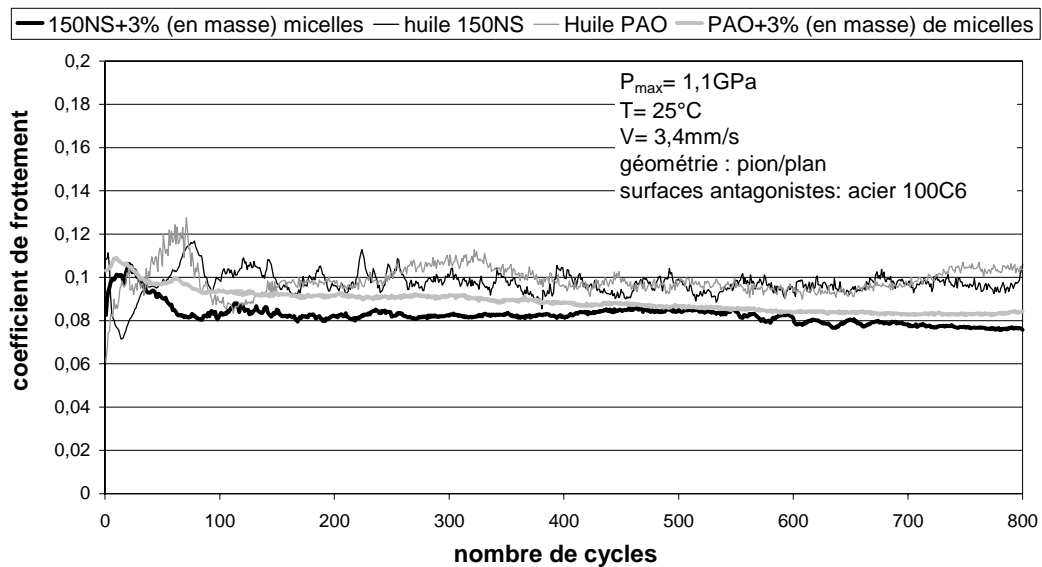


Figure 27 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des essais de frottement effectués sur un tribomètre de géométrie pion/plan.

Figure 27: friction coefficient as a function of cycle's number for tests made in a pin on flat contact geometry tribometer.

Des mesures de la résistance de contact dans le cas des essais en géométrie de contact pion/plan ont montré que ce film est isolant, épais et homogène sur toute la zone de contact entre les deux surfaces antagonistes (voir Figure 28).

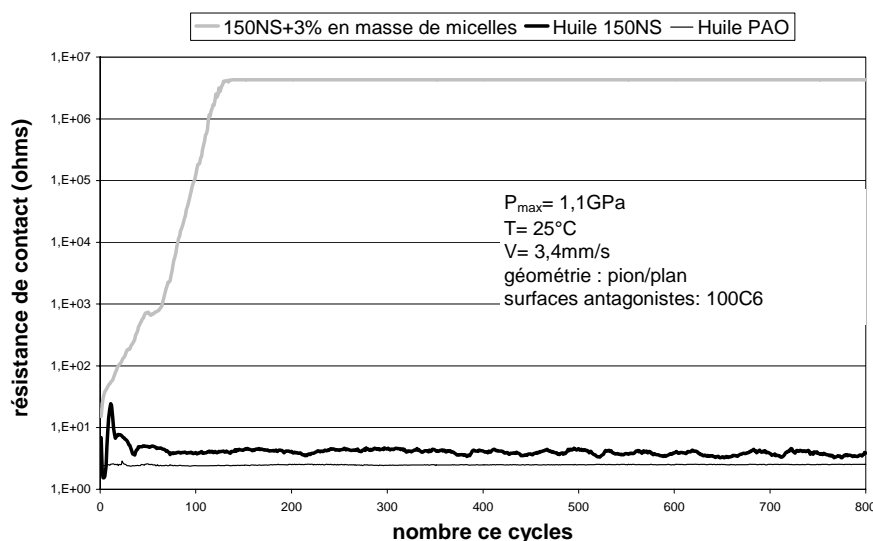


Figure 28 : évolution de la résistance de contact en fonction du nombre de cycles pour des essais de frottement effectués sur un tribomètre de géométrie pion/plan.

Figure 28: contact resistance as a function of cycle's number for tests made in a pin on flat contact geometry tribometer.

3.2. Propriétés anti-usure

L'effet anti-usure des micelles SuCa300 est mis en évidence sur la Figure 29 par une comparaison des images optiques de traces de frottement des plans (comparaison des bases seules et additivées). On remarque que dans le cas des deux huiles Figure 29(b) et (c), la surface frottée est très marquée (rayures). De nombreux débris d'usure sont même visible dans le cas de l'huile minérale seule. Pour le mélange additivé avec les micelles SuCa300, un tribofilm épais et homogène est nettement présent sur les zones frottées.

Une analyse topographique 3D de la surface du plan après un test de frottement (tribomètre Cameron-Plint, $P_{max}=850\text{MPa}$, $T=\text{ambiante}$ et $V=200\text{mm/s}$, surfaces en acier 100C6, lubrifiant=PAO+3% (en masse) SuCa300) est présenté sur la Figure 30. L'usure est définie comme la différence de cote entre la zone non frottée, prise comme référence, et la zone frottée. On remarque qu'après un test de frottement d'une durée supérieure à une heure, l'usure maximale obtenue sur le plan est inférieure à $2\mu\text{m}$. Quelques zones d'usure préférentielle due à la non-conformité des surfaces du cylindre et du plan sont mises en évidence (rayures).

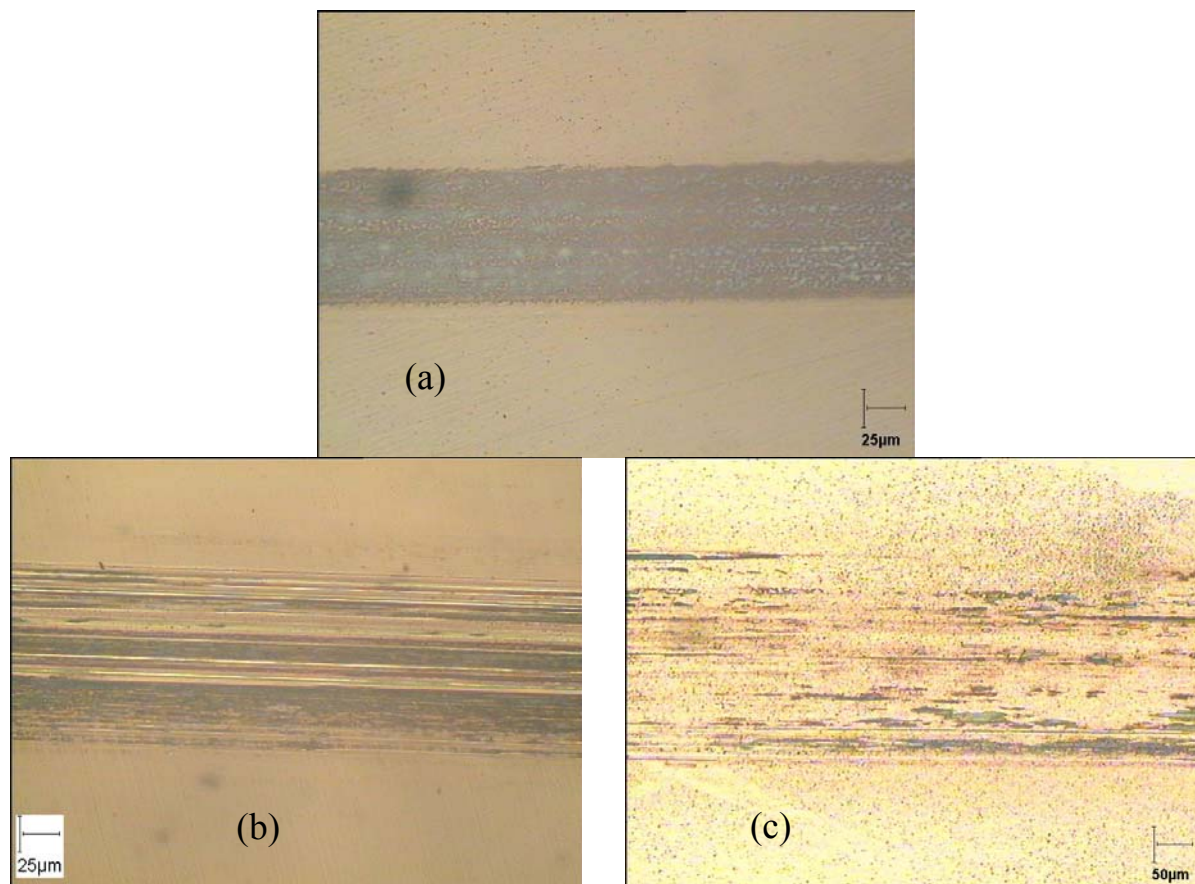


Figure 29 : images optiques des traces de frottement des plans pour les lubrifiants (a) PAO+3% en masse de micelles, (b) huile PAO seule, (c) huile 150NS seule.

Figure 29: optical images of flat wear track for lubricants (a) PAO+3% in weight of micelles, (b) PAO oil and (c) mineral oil.



Figure 30 : image topographique en 3D d'un film tribochimique après un essai de frottement effectué sur le tribomètre Cameron-Plint ($P_{max}=850\text{MPa}$, $T=\text{ambiante}$ et $V=200\text{mm/s}$, surfaces en acier 100C6) pour un mélange PAO+3% en masse de micelles.

Figure 30: 3D image of tribofilm elaborated during a tribological experiment made on Cameron-Plint tribometer ($P_{max}=850\text{MPa}$, $T=\text{ambient}$ et $V=200\text{mm/s}$, surfaces made of ASI52100) for solution of PAO+3% in weight of micelles.

Ce très faible niveau d'usure est aussi mis en évidence par des images obtenues en microscopie optique du cylindre où aucun méplat n'est présent dans le cas du mélange huile plus micelles (voir Figure 31(gauche)). On peut même remarquer qu'en fin d'expérience la surface de contact est toujours égale à l'aire de contact définie par la théorie de Hertz. Une rayure due à une imperfection lors du polissage, est toujours visible sous le tribofilm après frottement. On remarque qu'avec l'huile PAO seule, un méplat (signe incontestable d'usure) est présent et que la zone de contact du cylindre est 4 fois plus grande qu'avec l'additif additionné de micelles. Le volume usé de cylindre dans ce cas là a été évalué à $4.10^6 \mu\text{m}^3$ (alors qu'il n'est pas mesurable dans l'expérience effectuée avec les micelles).

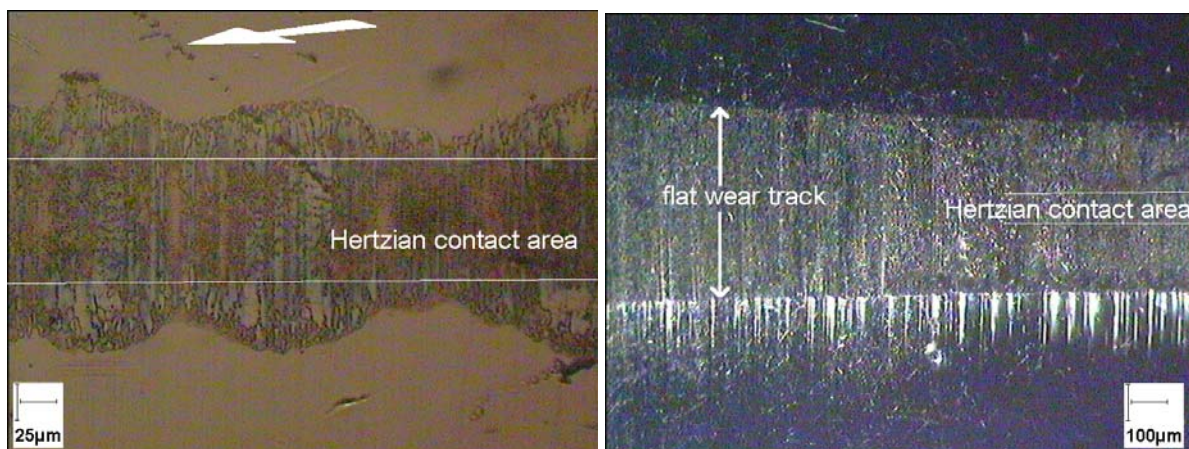


Figure 31 : images obtenues en microscopie optique du cylindre après un test de frottement sur le tribomètre Cameron-Plint ($P_{max}=850\text{MPa}$, $T=\text{ambiante}$ et $V=200\text{mm/s}$) (à gauche) dans le cas de la solution PAO+3% (en masse) de SuCa300 ; (à droite) pour l'huile PAO seule.

Figure 31: optical images of cylinder after a test made on Cameron-Plint tribometer ($P_{max}=850\text{MPa}$, $T=\text{ambient}$ et $V=200\text{mm/s}$) (on the left) for PAO+3wt.% of micelles, (on the right) in the case of pure PAO oil.

Le rôle anti-usure de ce type d'additifs a été mis en évidence par différentes techniques (mesure de la résistance de contact, topographie, microscopie optique) permettant de montrer la présence d'un film protecteur des surfaces semblant fonctionner par usure sacrificielle. On remplace l'usure des matériaux des deux solides en contact (substrat et pion) par la consommation de l'additif (détergent surbasé) dans l'huile et l'usure du tribofilm est le résultat d'un équilibre entre sa formation et sa destruction. Pour comprendre le mode d'action anti-usure du SuCa300 dans la zone de contact, nous allons coupler plusieurs techniques d'analyse de surface afin de connaître en détail la nature tribochimique de ce film.

3.3. Caractérisation du film tribochimique

3.3.a Analyse chimique élémentaire et quantitative (XPS/AES)

Les analyses de surface sont effectuées sur le tribofilm fabriqué lors du test sur le tribomètre Cameron-Plint dont les dimensions ($6*8\text{mm}^2$) sont largement supérieures aux résolutions latérales de l'XPS ($100*100\mu\text{m}^2$). Nous pouvons ainsi faire l'analyse soit dans ce tribofilm soit hors de celui-ci. Ces grandes surfaces de film formées pendant le frottement permettent aussi de coupler différentes techniques sur la même éprouvette.

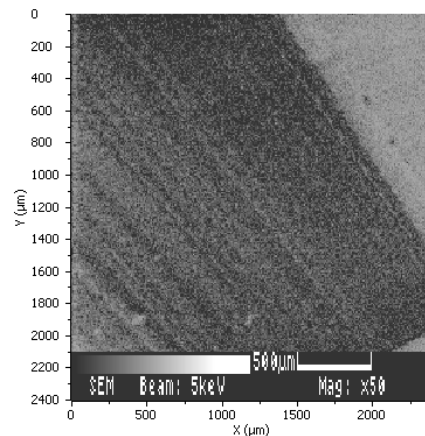


Figure 32 : image SEM du film tribochimique obtenu lors du test de frottement sur le tribomètre Cameron-Plint.

Figure 32: SEM image of tribofilm made on Cameron-Plint tribometer.

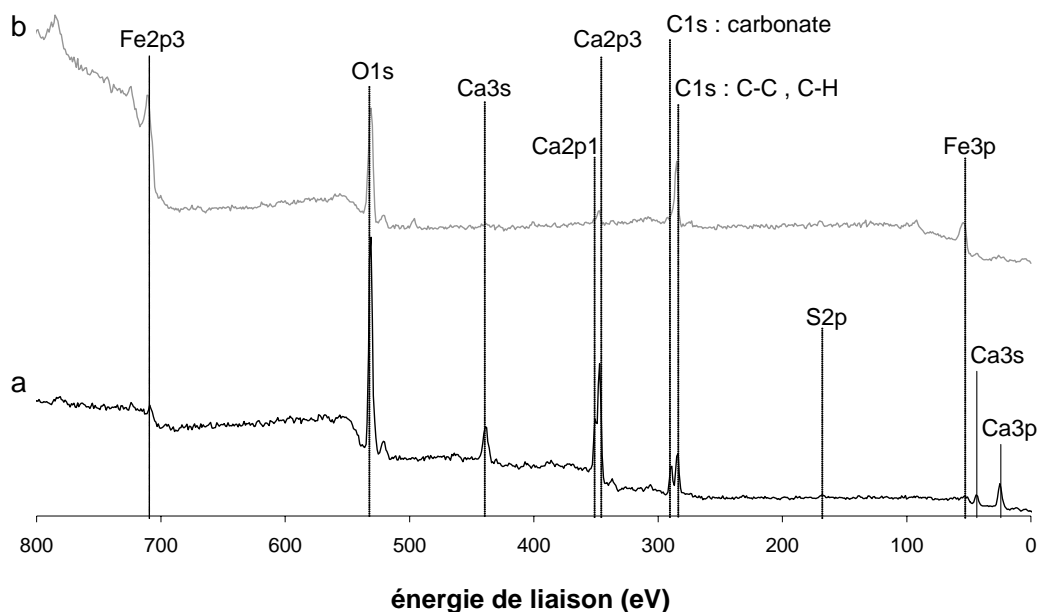


Figure 33 : spectre général XPS obtenu sur le tribofilm (a) et hors de celui-ci (b).

Figure 33: XPS general survey made (a) on the tribofilm and (b) outside the tribofilm.

Les analyses XPS de la Figure 33 obtenues sur le tribofilm et hors de celui-ci permettent de mettre en évidence les éléments caractéristiques de la micelle initiale (calcium, carbone, oxygène et soufre). Sur le tribofilm, le fer est peu détecté laissant supposer la présence d'un film épais et homogène alors que sur les surfaces non frottées, la contribution du fer est très importante (présence d'un fond continu après sa détection sur la Figure 33(b)). La détection des éléments calcium, soufre et carbone sous forme carbonate hors de la trace de frottement montre la présence résiduelle, même après lavage, de micelles adsorbées sur les surfaces non frottées.

Nom	Tribofilm			Dépôt de micelles			Stoechiométrie Ap/av frottement
	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Concentration atomique (%)	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Concentration atomique (%)	
C1s	284.8	2.4	20.7	284.8	2.3	53.9	C-C / C-C, C-H
Ca2p3	347.3	1.9	7.3	347.2	2.0	5.5	Ca(CO _{3,3}) _{1,6} / Ca(CO _{2,8}) _{1,3}
C1s	290.0	1.9	11.9	289.7	2.3	7.2	
O1s	531.8	2.1	39.5	531.6	2.2	20.4	Ca(SO _{3,8}) _{4,5} / Ca(SO _{1,8}) _{0,8}
Ca2p3	347.9	1.7	4.5	348.0	1.9	2.2	
S2p3	168.3	3.5	1.0	168.0	2.8	1.8	Ca(OH) ₆ / Ca(OH) _{4,8}
O1s	532.4	1.7	3.8	532.5	2.3	3.2	
Ca2p3	345.7	2.1	0.8	346.0	2.1	1.0	fer métal / rien
O1s	530.2	2.2	4.8	530.4	2.1	4.8	
Fe2p3	707.1	2.0	0.3				Fe ₂ O _{4,5} / rien
Fe2p3	710.3	3.6	1.3				

O1s	528.2	1.8	3.4		carbure de fer / rien
Fe2p3	712.6	3.5	0.5		
C1s	279.8	3.5	1.2		

Figure 34 : tableau de données expérimentales et de quantification obtenues sur le film tribologique dans un essai Cameron-Plint en comparasion avec les données obtenues sur le dépôt initial de micelles.

Figure 34: experimental data table obtained on tribofilm made on Cameron-Plint tribometer in comparison to data of micelles coating.

La Figure 34 donne les résultats expérimentaux des spectres XPS permettant de déterminer la concentration atomique de chaque élément sur et hors du tribofilm. La partie grisée correspond aux espèces présentes après frottement qui étaient absentes sur les micelles initiales dialysées. Ce sont essentiellement le fer et d'oxyde de fer, caractéristiques du substrat et non des micelles. L'analyse quantitative du tribofilm donne des résultats très similaires à celle du dépôt initial de micelles (les stœchiométries, indiquées sur la colonne de droite sont très proches). Un profil XPS va nous permettre de conclure quant à l'homogénéité du film selon son épaisseur et sur sa composition. Cette technique consiste à coupler des abrasions ioniques, avec entre chacune d'entre elles, des analyses XPS.

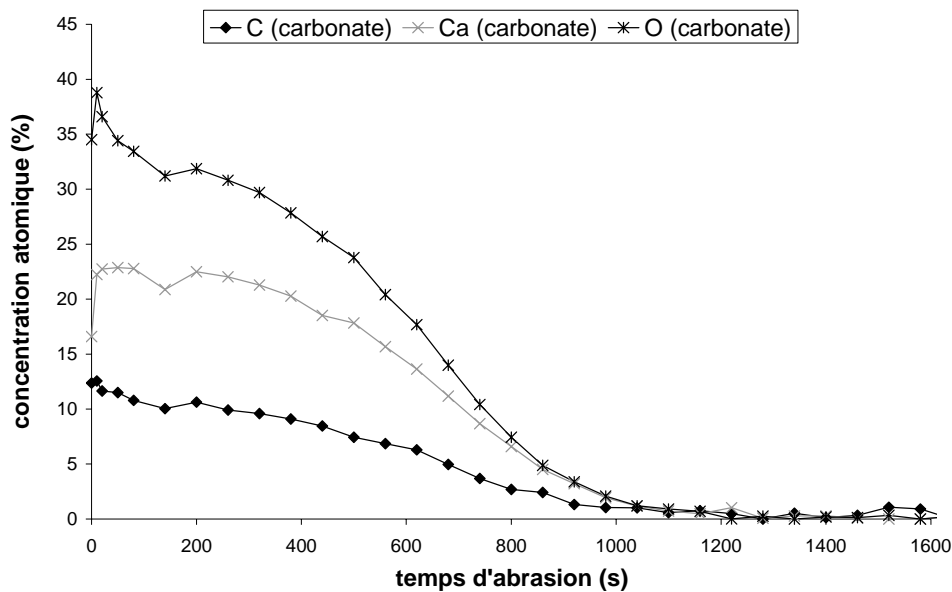


Figure 35 : profil de concentration XPS des seuls éléments du carbonate de calcium.

Figure 35: profile of XPS concentration for only calcium carbonate elements.

La Figure 35 met en évidence une décroissance similaire des éléments du carbonate de calcium tout au long du tribofilm. Par contre, dans ce profil, le soufre n'est plus détecté. Il est donc absent du tribofilm et éliminé lors du frottement. Les analyses surfaciques XPS de la figure 33 semblent caractériser une monocouche adsorbée de micelles. Ceci montre indirectement la possibilité pour les micelles de s'adsorber physiquement sur un échantillon minéral (non métallique).

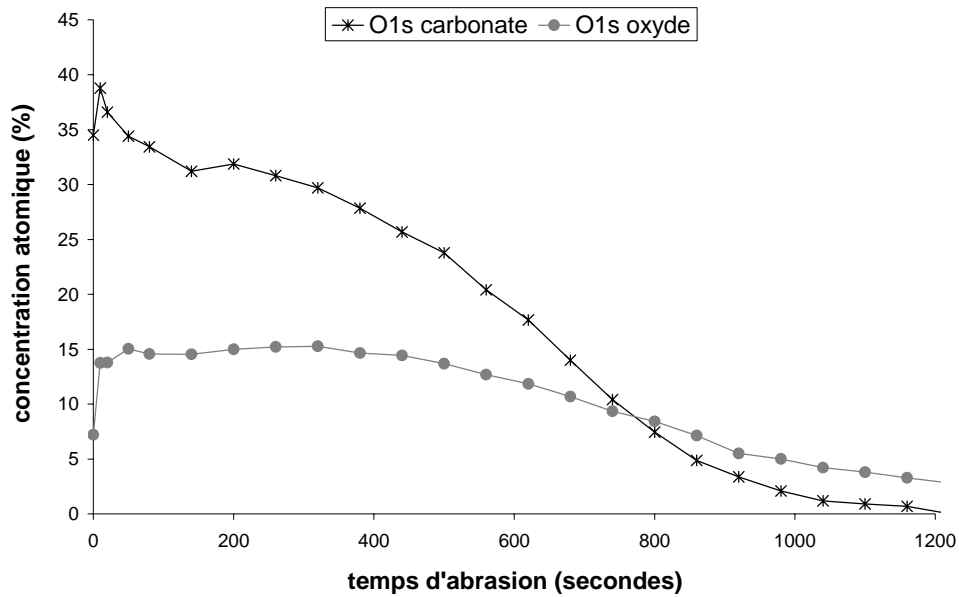


Figure 36 : profil XPS de l'oxygène (sous forme oxyde et carbonate).

Figure 36: XPS profile of oxide and carbonate oxygen element.

On peut remarquer aussi sur la Figure 35 que la quantité de calcium détectée sous forme carbonate est excédentaire. Pourtant la stœchiométrie entre le carbone et l'oxygène est respectée (la concentration en oxygène est trois fois plus importante que celle en carbone sur ce même spectre). Les analyses XPS précédentes ont montré une inertie chimique du carbonate de calcium vis à vis des photons X. Nous pensons donc que, lors de l'abrasion, les ions réduisent le carbonate de calcium en CaO et CO₂. Le dioxyde de carbone volatil disparaît du tribofilm et la surface serait donc enrichie en oxyde de calcium

La Figure 36 montre que l'oxygène sous forme oxyde est présent dans l'analyse mais surtout que sa concentration diminue à l'interface film substrat (après 800 secondes d'abrasion). Cela met en évidence la disparition de la couche native d'oxyde. Ce phénomène a été mis en évidence précédemment, à l'aide d'expériences de « cokage » sans aucun frottement [43]. L'oxyde de fer est réduit par les chaînes hydrocarbonées à l'aide d'une réaction acide-base puis le composé est chimisorbé sur le métal. L'action des ultrasons révèle la faible adhérence de ce dépôt. La Figure 37 met en évidence la disparition du tribofilm immergé dans l'eau après un passage aux ultrasons de 2 minutes. L'image optique du tribofilm en fin d'essai de frottement après un lavage à l'heptane simple, permet d'observer l'état de surface du plan avant cette étape.

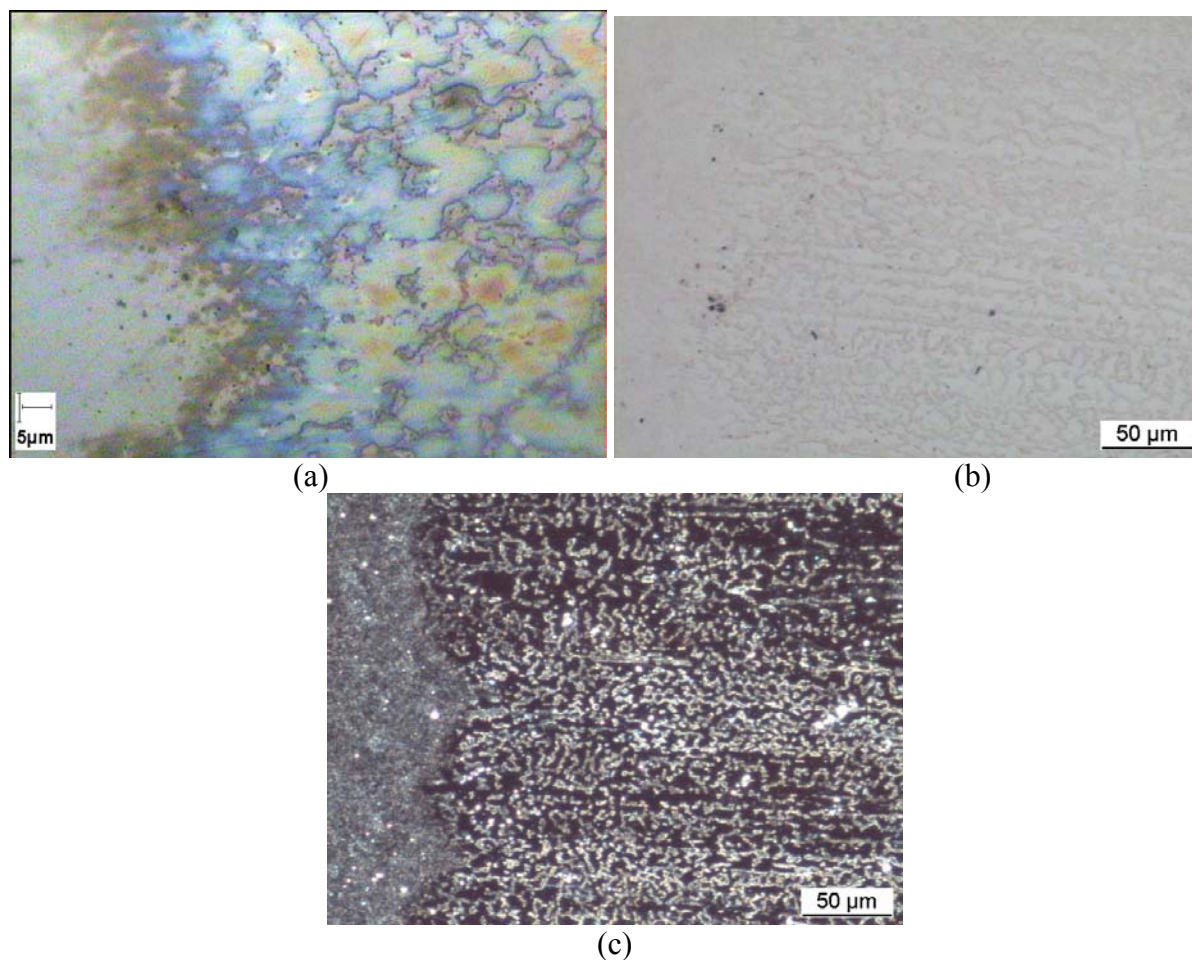


Figure 37 : images optiques de (a) un tribofilm lavé à l'heptane et (b) le même tribofilm trempé dans de l'eau passé 2 minutes aux ultrasons. Aucune rayure n'est visible après l'enlèvement du tribofilm comme le montre l'image (c) équivalente à l'image (b) exceptée qu'elle est prise en fond noir.

Figure 37: optical images of (a) one tribofilm rinsed by heptane and (b) the same tribofilm put in water and 2 minutes in an ultrasonic bath. No scar is visible after tribofilm disappearance as shown by image (c) which is equivalent to image (b) but obtained in dark field.

Il n'y pas de fer, sous forme oxyde, détecté dans ce profil XPS. L'oxygène sous forme oxyde semble donc être associé à un autre élément qui pourrait très bien être le calcium. En effet, on a montré que les ions réduisaient le carbonate de calcium en oxyde de calcium. Lorsqu'on regarde la quantité de calcium excédentaire sur la Figure 35, elle correspond bien à celle d'oxygène oxyde du profil de la Figure 36.

La Figure 38 représente le profil XPS des contributions du carbone. On remarque la disparition du carbone de contamination (c'est-à-dire des liaisons C-C et C-H) en moins de 20 secondes d'abrasion. Lorsque la profondeur d'analyse atteint le substrat, le carbone sous forme carbure apparaît. Cela laisse supposer que les chaînes surfactantes ont disparu du tribofilm et confirme la « digestion » de la couche native d'oxyde de fer. On retrouve la contribution du carbure de fer ou de chrome présent dans l'acier 100C6 (substrat) et non celle de l'oxyde de fer.

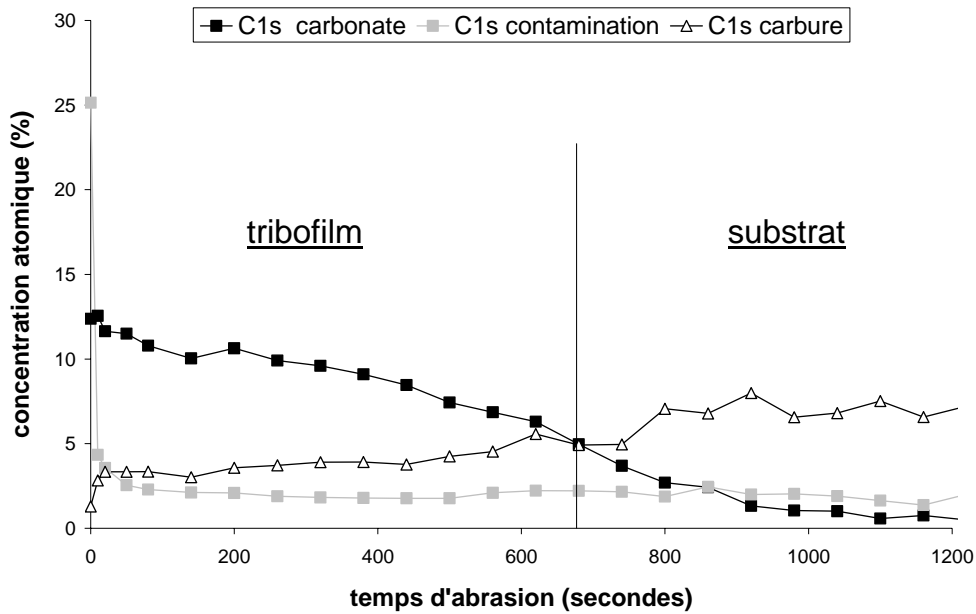


Figure 38 : Profil XPS sur l'élément carbone montrant la présence de carbonate, de liaisons C-C et C-H et enfin de carbure.

Figure 38: XPS profile on carbon element showing the presence of carbonate, C-C and C-H bondings and carbide.

Pour évaluer l'épaisseur de ce même tribofilme, un profil Auger a été effectué simultanément en deux points, l'un sur le tribofilme P1 et l'autre hors de celui-ci P2 (voir Figure 39).

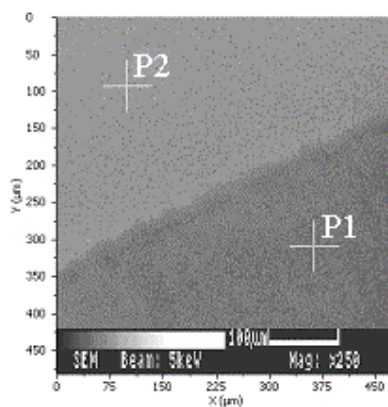


Figure 39 : image SEM définissant avant le profil Auger les points d'analyse dans le tribofilme et hors de celui-ci.

Figure 39: SEM image leading us to define before Auger profile two point of analysis: P1 on the tribofilm, P2 outside of the tribofilm.

On remarque qu'au point P2, les éléments majoritaires sont le fer et l'oxygène dès le début du profil (voir Figure 40). Compte tenu de l'épaisseur native d'oxyde de fer sur un acier 100C6 ($\cong 4\text{nm}$) et du temps d'abrasion nécessaire à sa disparition ($\cong 120\text{s}$), la vitesse d'abrasion calculée est de $0,03\text{nm/s}$. Nous remarquons de plus que le calcium, initialement présent disparaît au bout de 100s (soit environ 3nm) mettant en évidence des micelles adsorbées sur la surface sous la forme d'une seule monocouche incomplète (voir Figure 41).

Le profil au point P1, dans le film tribochimique montre la présence prépondérante du calcium et de l'oxygène provenant du surbasage de la micelle (carbonate de calcium). En prolongeant l'abrasion jusqu'à un temps supérieur à 3000s , on remarque qu'alors le fer devient prépondérant. Ainsi en considérant l'hypothèse que la vitesse d'abrasion du film tribochimique est identique à celle de l'oxyde de fer, l'épaisseur du film est alors estimée à 90nm .

On remarque sur ce même profil qu'au bout de 15s d'abrasion l'élément carbone a totalement disparu du film. Le film est pourtant constitué de carbonate de calcium (voir résultats XPS). La sensibilité du carbone sous forme carbonate en analyse AES est pratiquement équivalente à celle du calcium. Ce manque de détection ne peut donc pas provenir d'un artefact d'appareillage. Il semble que les électrons, tout comme les ions, réduisent le carbonate en dioxyde de carbone (CO_2) et oxyde de calcium (CaO). Dans ce cas, les analyses AES, détruisant la stabilité du tribofilm, deviennent inadaptées pour leur caractérisation.

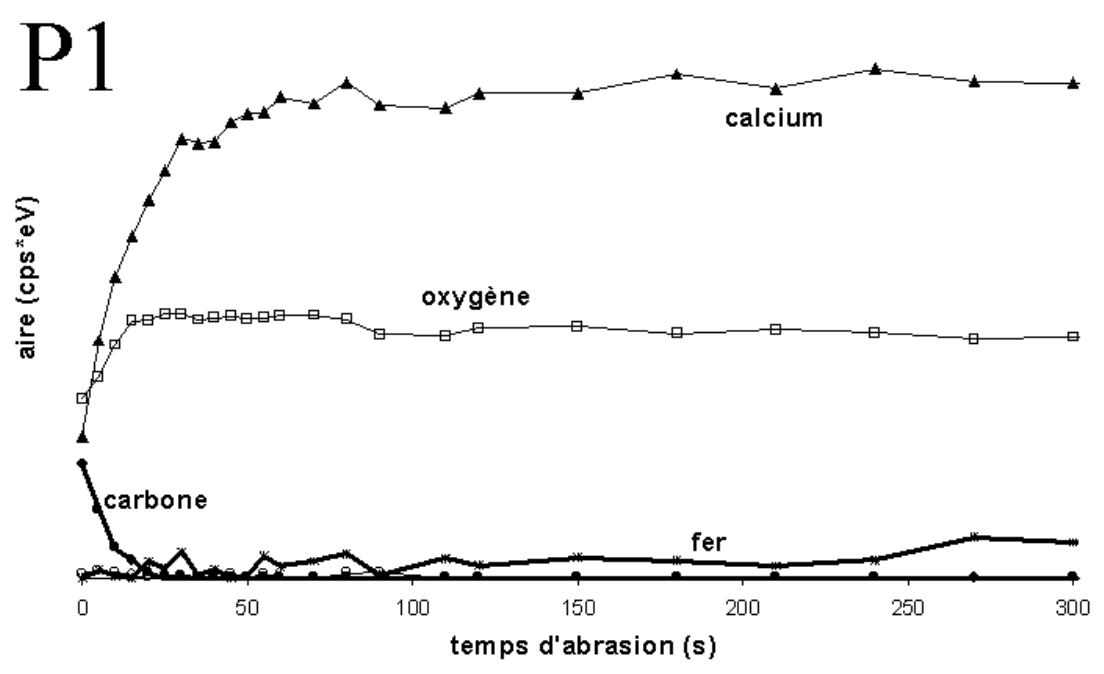
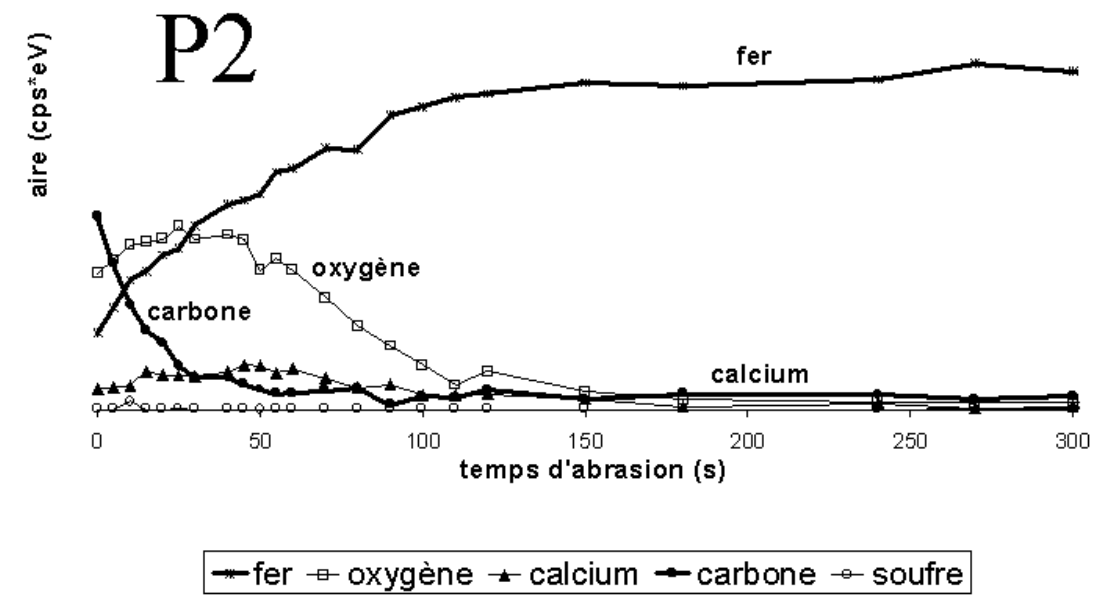


Figure 40 : profil AES fonction du temps d'abrasion pour tous les éléments présents sur la surface du tribofilme (point P1) et hors de celui-ci (point P2).

Figure 40: AES profile depending of the depth time for all elements detected in (P1 point) and outside (P2 point) of the tribofilme.

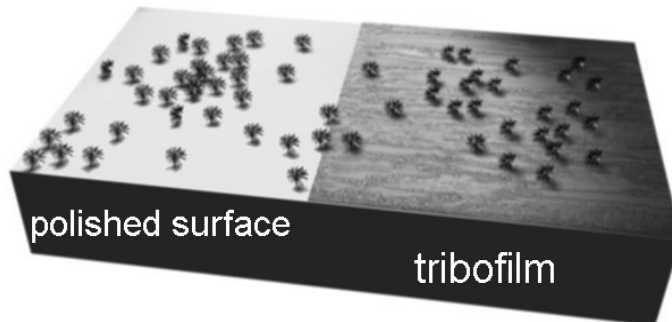


Figure 41 : schéma montrant l'adsorption, en une monocouche incomplète, des micelles sur la surface en acier 100C6 et sur le tribofilm.

Figure 41: schema of incomplete adsorbed monolayer of micelles on ASI 52100 steel and tribofilm.

3.3.b Analyse moléculaire (XANES/SIMS)

La Figure 42 montre des analyse XANES sur le seuil K du carbone, effectuées sur le film tribochimique formé après un test de frottement effectué sur le tribomètre Cameron-Plint ($P_{\max}=850\text{MPa}$, $T=\text{ambiante}$ et $V=200\text{mm/s}$ et surfaces antagonistes en acier 100C6). Les expériences sont effectuées en mode FY (épaisseur analysée $\cong 5\mu\text{m}$) pour s'affranchir des contributions des couches adsorbées. L'apparition la transition $1s/\sigma^*(\text{C-O})$ et l'augmentation de l'intensité du pic relatif à la transition $1s/\pi^*(\text{C=O})$ montrent une évolution de la chimie du tribofilm vers la calcite pure (voir Figure 42). La perte du fond continu et de l'épaulement relatif à la transition $1s/\sigma^*(\text{C-H})$ témoigne de la disparition de la structure micellaire (chaînes hydrocarbonées) dans le tribofilm.

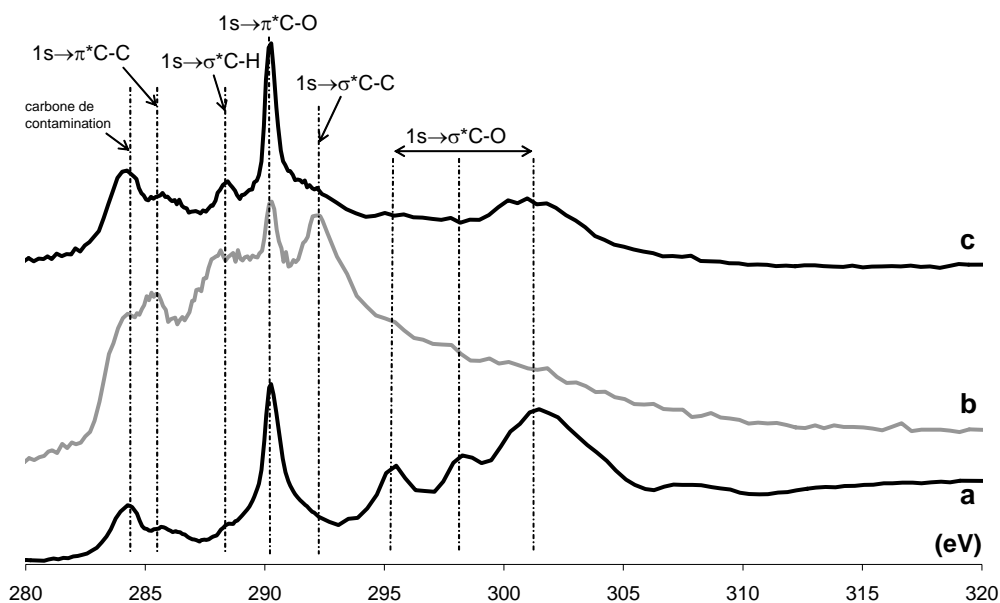


Figure 42 : spectres XANES sur le seuil C-K du carbone sur (a) de la calcite pure, (b) les micelles avant frottement et (c) le film tribologique après un test de frottement sur le tribomètre Cameron-Plint (conditions identiques aux précédentes).

Figure 42: XANES spectrum on carbon K-edge on (a) pure calcium carbonate, (b) micelles before friction and (c) tribofilm obtained after an experiment made on Cameron-Plint tribometer (same experimental conditions than previous ones).

La Figure 43 relative à des analyses XANES effectuées sur le seuil L du calcium, montre que les pics à 349,2eV et à 352,5eV dus au doublet de spin du seuil Ca-L du calcium, sont toujours présents quelque soit l'environnement du carbonate de calcium. Par contre, on voit apparaître dans le cas du tribofilm (Figure 43(c)) les pré-pics caractéristiques de la calcite (forme cristalline du carbonate de calcium), qui ne sont pas détectés dans la micelle de départ (Figure 43(b)). Le carbonate de calcium du film est donc cristallisé sous forme calcite. Comme précédemment, le pic des micelles dialysées (spectre b) à 355eV correspond à l'une des secondes harmoniques de la transition Fe-L du fer (à 712eV).

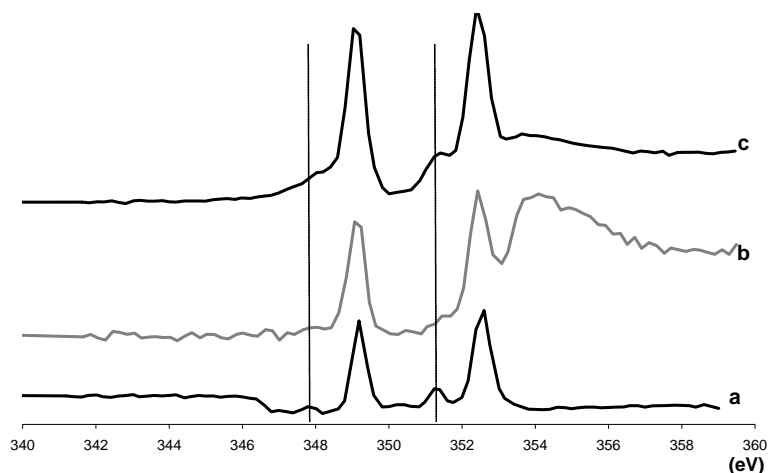


Figure 43 : spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du calcium dans le cas (a) de la calcite pure, (b) des micelles dialysées et (c) du tribofilm formé dans un test effectué avec le tribomètre Cameron-Plint.

Figure 43: XANES spectrum on calcium $L_{2,3}$ -edge on (a) pure calcite, (b) dialysed micelles and (c) tribofilm obtained after an experiment made on Cameron-Plint tribometer.

Le cœur de carbonate de calcium cristallise sous la pression de contact et le cisaillement. En même temps, on note la disparition lors du frottement de l'hydroxyde de calcium. La spectroscopie ToF-SIMS, sensible à l'extrême surface, permet de détecter les chaînes surfactantes. Les micelles adsorbées sur les surfaces ont rendu les analyses du tribofilm inexploitable. Bien que le rôle des chaînes surfactantes semble s'éclaircir (disparition mise en évidence par analyse XANES), l'emploi d'une expérience modèle, empêchant l'adsorption des micelles sur les surfaces frottées, est nécessaire.

3.4. Mise en place d'une expérience modèle pour la compréhension des phénomènes induits par le frottement

Cette démarche consiste donc à simplifier le système tribologique par un frottement dans une enceinte ultravide, exempte de toute contamination, et l'utilisation de techniques d'analyse de surface in-situ. Ce tribomètre sous UHV permet de simuler le frottement dans un contact lubrifié au moyen d'un pion en acier 100C6 sans renouvellement de l'additif. Cette démarche expérimentale nécessite l'emploi d'un tribomètre analytique sous ultravide (voir Figure 44) mieux décrit par ailleurs [44].

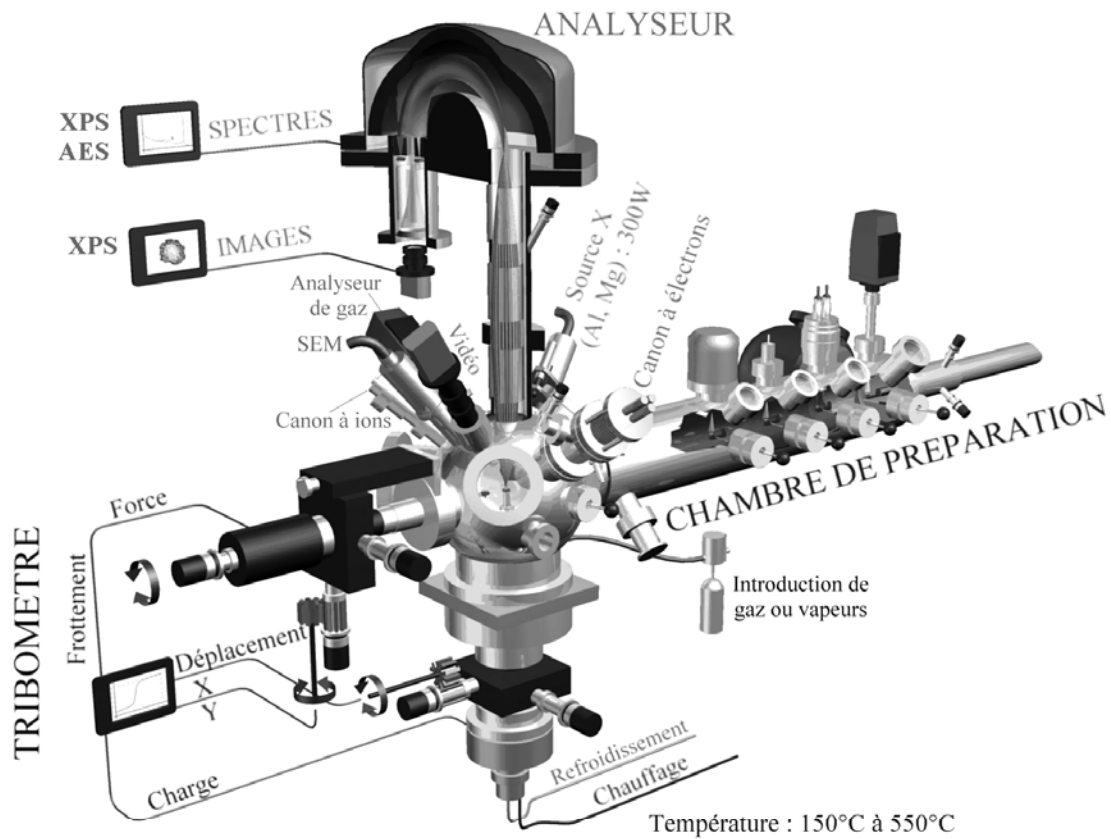


Figure 44 : schéma du tribomètre analytique sous ultravide, des outils d'analyse et de leurs caractéristiques.

Figure 44: schema of ultra-high vacuum analytical tribometer, of analytical tools and their characteristics.

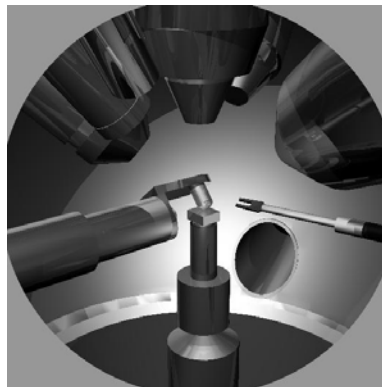


Figure 45 : schéma du tribomètre de contact pion plan inséré dans la chambre d'analyse du tribomètre analytique sous ultravide. Cette vision est celle qu'on obtient si l'on regarde dans le hublot de la Figure 44.

Figure 45: schema of pin on flat tribometer contained in UHV analytical tribometer. This view is one you have a look through the window in figure 44.

Les essais tribologiques sont obtenus à l'aide d'un tribomètre de géométrie de contact de type pion plan (voir Figure 45) sous ultravide avec une pression maximale de contact de 322MPa et une vitesse d'aller égale à celle du retour de 0,2mm/s. Les tests de frottement sont effectués sur un dépôt de micelles obtenu par évaporation d'heptane. L'épaisseur est suffisante pour que, dans une analyse XPS avant frottement, l'élément fer ne soit pas détecté. Les résultats de l'analyse XPS de ce dépôt sont identiques à ceux des micelles dialysées de

départ, présentés dans le paragraphe 2.2. Comme la couche native d'oxyde est consommée pendant le frottement, nous l'éliminons par abrasion ionique de la surface du pion avant le test (voir Figure 46). Les éléments détectés sur la surface du pion après frottement seront ainsi sans contestation possible associés à la formation d'un film de transfert représentatif des micelles frottées.

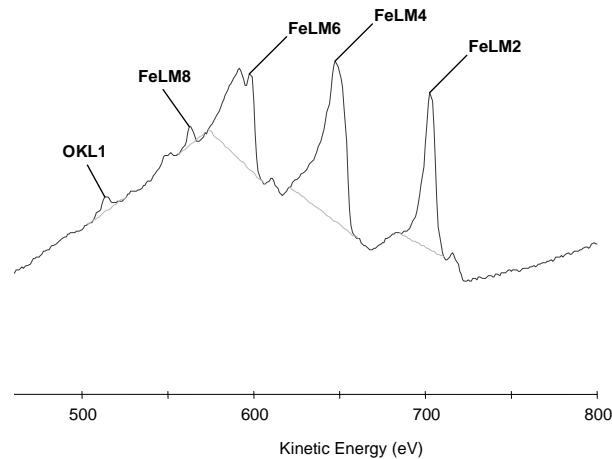


Figure 46 : spectre AES du pion en acier 100C6 avant frottement montrant l'élimination quasi-complète de l'oxyde de fer.

Figure 46: AES spectrum obtained on pin made of AISI 52100 steel before friction experiment showing the quasi-complete elimination of oxide oxygen.

Les résultats montrent que le coefficient de frottement se stabilise à une valeur de 0,15 très proche de celle obtenue en conditions lubrifiées (voir Figure 47). Nous pouvons donc supposer que les conditions finales (état chimique et structural du film tribochimique) sont proches de celles des films formés en conditions lubrifiées.

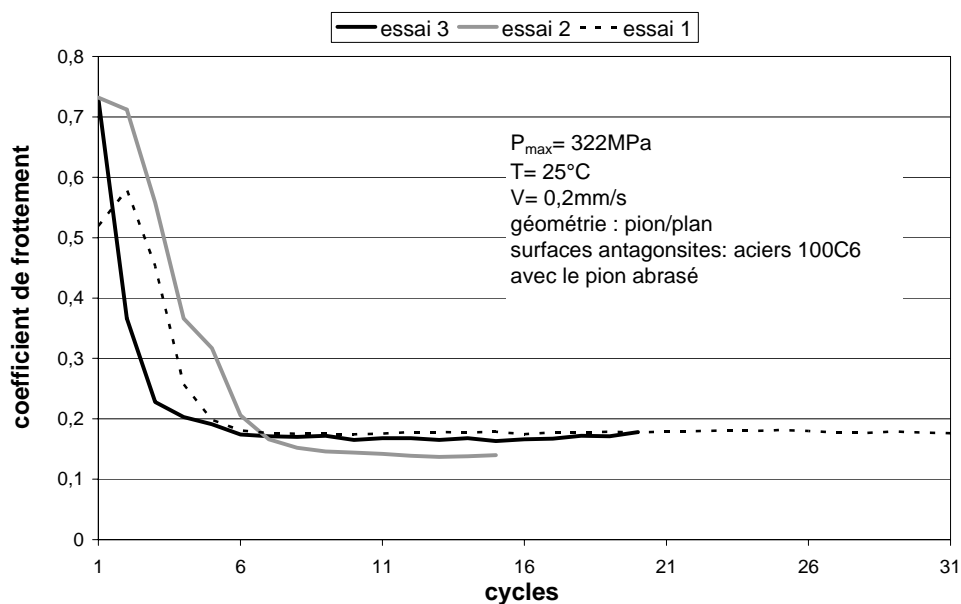


Figure 47 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des essais effectués sous ultravide sur un dépôt de micelles.

Figure 47: friction coefficient evolution as a function of cycle's number for experiments made in UHV conditions on a micelles coating.

L'observation de la trace de frottement en microscopie optique nous montre un dépôt craquelé par son passage dans l'ultraviolet et des excédents de micelles balayés aux extrémités de la trace de frottement (voir Figure 48). Les dimensions de la trace de frottement sont proches de la résolution latérale minimale de l'analyse XPS (surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$). De plus, les charges s'écoulent différemment suivant l'épaisseur. Cette technique d'analyse est inadaptée pour la caractérisation de la trace de frottement du plan.

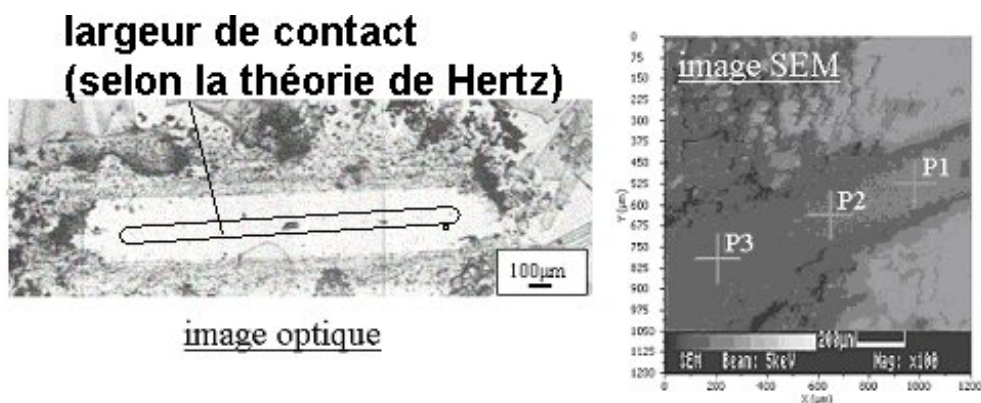


Figure 48 : images optique et SEM de la trace de frottement du plan après un essai de frottement sous UHV, définissant les points d'analyse AES.

Figure 48: optical and SEM images of flat wear track after a friction test under UHV conditions. AES analyses points are defined.

Des analyses AES ponctuelles sont effectuées en trois points du film tribochimique (voir Figure 48). La comparaison des spectres AES des points P1, P2 et P3 sur la Figure 49 montre leur similitude.

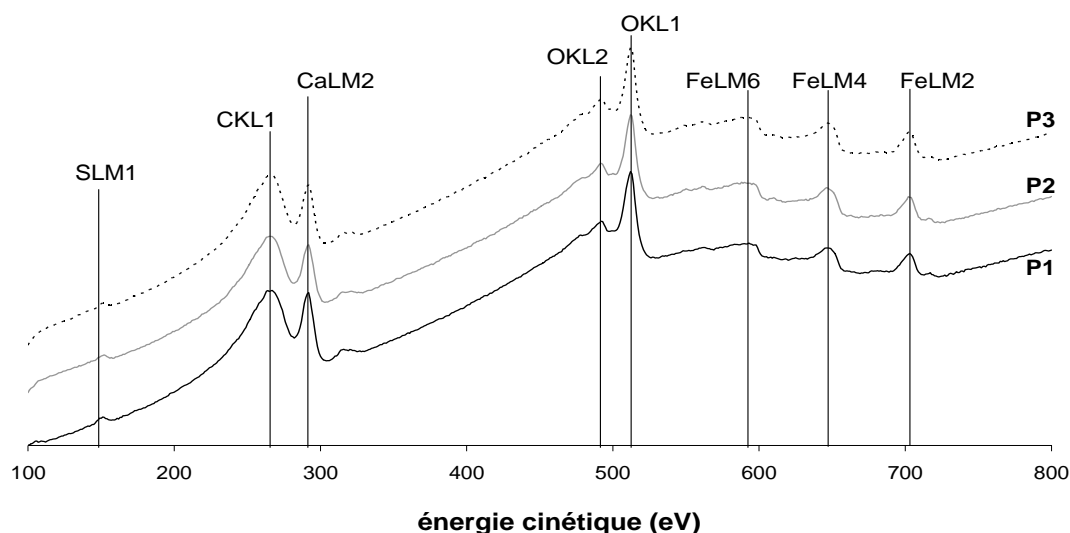


Figure 49 : spectres AES obtenus sur le tribofilm aux différents points définis précédemment.

Figure 49: AES spectra obtained on tribofilm in points previously defined.

Les analyses AES mettent en évidence la présence des éléments de la micelle, en particulier celle du soufre, ainsi que celle du fer. La chimie des micelles semble conservée après un faible nombre de cycles de frottement. L'épaisseur du film est mince due à priori au manque de réapprovisionnement de matière de la zone de contact.

La couche périphérique des micelles étant constituée par les chaînes surfactantes, le frottement semble donc s'effectuer entre les chaînes hydrocarbonées. Cette configuration s'apparente au tapis de Hardy. Les chaînes constituent une sorte de tapis brosse dont la surface libre est un plan de groupements terminaux (CH₃) à très faible énergie superficielle. La faible interaction entre les chaînes alkyls provoque donc un cisaillement faible entre les monocouches. Cette couche dense est capable de supporter des pressions modérées jusqu'à quelques centaines de MPa et permet de réduire le frottement et l'usure. Pourtant nous avons pu voir que, dans le cas des micelles, la valeur du coefficient de frottement était pratiquement inchangée par rapport à l'huile de base. C'est donc que la structure micellaire (et en particulier les chaînes surfactantes en périphérie du cœur de carbonate de calcium) n'est pas conservée pendant le frottement.

Une analyse XPS en zone réduite permet de quantifier la présence de chacun des éléments chimiques transférés sur le pion (voir Figure 50). Cette analyse XPS, effectuée sur la trace de frottement du pion, montre que les molécules de sulfonate et d'hydroxyde de calcium sont encore détectées après frottement. Les stœchiométries présentées dans la colonne de droite sont très proches de celles obtenues sur les micelles initiales. L'obtention après frottement de deux contributions pour les liaisons C-C et C-H dans le cas de l'élément carbone montre qu'une évolution des chaînes surfactantes (extrémité hydrocarbonée) s'est produite que nous pouvons identifier à partir d'une analyse ToF-SIMS.

Nom	Micelles frottées			Micelles initiale dialysées			Stoechiométrie Ap/av frottement
	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Concentration atomique (%)	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Concentration atomique (%)	
C1s	284.8	1.8	11.3				Contamination / rien
C1s	284.8	2.2	45.4	284.8	2.3	53.9	C-C, C-H / C-C, C-H
Ca2p3	347.1	2.1	4.1	347.2	2.0	5.5	CaC _{1,8} O _{1,9} / Ca(CO _{2,8}) _{1,3}
C1s	290.0	2.6	7.6	289.7	2.3	7.2	
O1s	532.3	2.2	7.8	531.6	2.2	20.4	
Ca2p3	348.0	1.8	3.1	348.0	1.9	2.2	CaS _{0,3} O _{4,1} / Ca(SO _{1,8}) _{0,8}
S2p3	167.2	2.9	0.8	168.0	2.8	1.8	
O1s	531.4	2.3	12.6	532.5	2.3	3.2	
Ca2p3	345.5	2.0	1.6	346.0	2.1	1.0	Ca(OH) _{2,1} /
O1s	529.8	2.0	3.4	530.4	2.1	4.8	Ca(OH) _{4,8}
Fe2p3	706.5	2.1	2.3				fer métal / rien

Figure 50 : tableau de données expérimentales et de quantification obtenues sur le film de transfert formé par les micelles sur le pion dans un essai de frottement sous ultravide.

Figure 50: table of experimental data and quantification obtained on transfer film of the pin in tribological experiment made in UHV conditions.

Les spectres ToF-SIMS du même tribofilms sont réalisés avec un canon à argon à 11keV sur une surface de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ avec une dose de $5 \cdot 10^8$ ions/cm² et une résolution en masse de 7500 (à $m/z=29$ sur wafer de silicium). La comparaison sur la Figure 51 des spectres ToF-SIMS en polarité négative avant et après frottement met parfaitement en évidence la disparition des chaînes surfactantes carbonées pendant le frottement. En effet on remarque qu'au-delà de la masse de 300uma, aucune espèce moléculaire n'est détectée de manière représentative dans le spectre représentatif des micelles frottées alors que ce n'est pas le cas dans le spectre avant frottement. Les chaînes sont donc coupées par le cisaillement en une unité stable correspondant au noyau aromatique accompagné de deux groupements méthyles stabilisés par l'électron délocalisé du noyau aromatique ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}_3$).

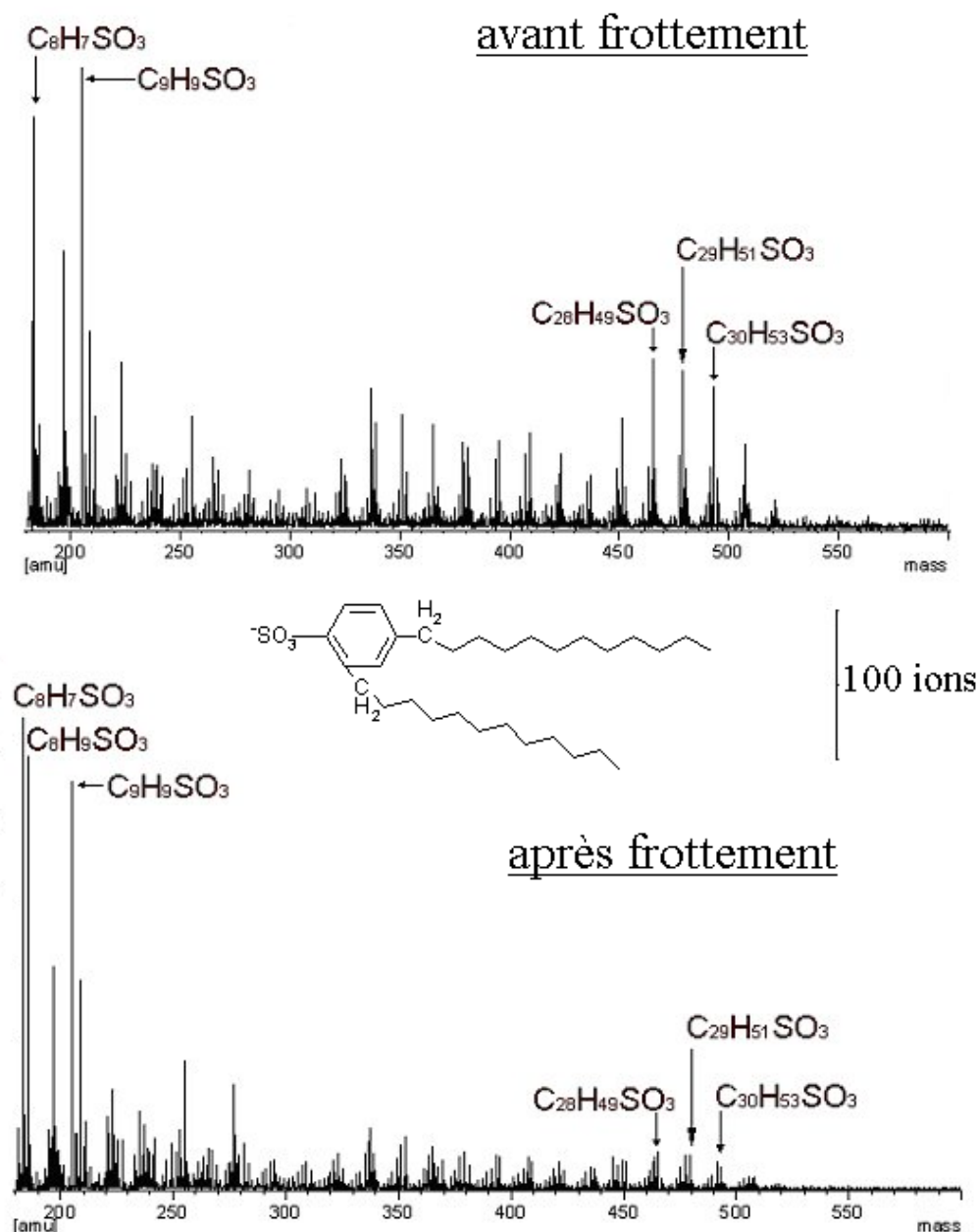


Figure 51 : spectres ToF-SIMS en polarité négative obtenus sur les micelles de sulfonate de calcium surbasé carbonate dialysées et sur la trace de frottement du plan après le test sous UHV.

Figure 51: ToF-SIMS spectra in negative polarity obtained on dialysed micelles and on flat wear track after friction test made on UHV conditions.

3.5. Mécanismes tribochimiques

3.5.a *Cinétique de formation*

Le comportement anti-usure de ces micelles peut être détaillé en trois étapes :

1) Initialement, le taux d'usure est constant et élevé, correspondant aux propriétés dispersées de ces nanoparticules [23]. Les additifs ou le lubrifiant sont adsorbés, généralement par monocouche sur les surfaces métalliques pour créer sous de fortes pressions et hautes températures un nouveau produit condensé [26]. Les surfaces de frottement apparaissent néanmoins propres optiquement, sans présence de film protecteur. Dans le goulet d'entrée du lubrifiant, les produits surfaciques sont tout d'abord mélangés puis durant leur passage dans l'interface, ils donnent un milieu colloïdal [25]. La première phase, sans protection anti-usure efficace des surfaces, est de très courte durée. Nous avons en effet montré que les micelles s'adsorbaient très rapidement sur les surfaces et qu'une fois le film enlevé (à l'aide des ultrasons), la surface qui apparaissait est très peu marquée (pas de rayures).

2) Ensuite, le taux d'usure diminue et un film interfacial se forme avec une recouvrance partielle des surfaces en contact. Les cœurs minéraux de calcium cristallisent sous forme de calcite, forme allotropique la plus stable du carbonate de calcium et s'agrègent pour former un film polycristallin, adhérant aux surfaces métalliques. L'organisation graphitique des cycles aromatiques limite l'extension de la calcite obligeant les cristaux à rester de petite taille.

3) Enfin, on atteint un régime avec un taux d'usure constant et très faible. Les surfaces sont recouvertes d'un film protecteur épais et homogène, de l'ordre de 100nm. La délamination du film tribochimique permet la protection des surfaces en frottement par usure sacrificielle. Le renouvellement de ce film tribochimique entre les surfaces antagonistes cisillées est assuré par l'adsorption des micelles surbasées sur les surfaces frottées.

3.5.b *Rôle de l'hydroxyde de calcium*

Nous avons montré en couplant les techniques MET, XPS et ToF-SIMS que de la chaux résiduelle, provenant d'une carbonatation incomplète du cœur de la micelle, était encore présente dans le produit final. Cette chaux, en modifiant la structure du carbonate (nombre de coordination et longueur des liaisons Ca-O) empêche la cristallisation du carbonate de calcium. Présente à l'interface surbasage-surfactant, elle participe aux propriétés anti-usure de la micelle. Mais cet hydroxyde n'est bénéfique que sous forme colloïdale. L'ajout d'hydroxyde de calcium en poudre dans le milieu n'apporte pas de propriétés anti-usure [9]. Or les profils XPS effectués sur les films tribochimiques tendent à mettre en évidence l'absence de la chaux dans le film. Elle serait éjectée du contact en même temps que les chaînes surfactantes de sulfonate. Cela expliquerait la structure cristalline finale du film, constitué exclusivement de carbonate de calcium sous forme calcite.

3.5.c *Rôle des chaînes surfactantes*

A l'aide d'analyses EDX obtenues dans un MET et effectuées sur les particules d'usure, Hoornaert et al. ont évalué l'évolution des espèces sulfurées de la molécule de sulfonate dans le film interfacial. Le rapport Ca/S passe de 12 pour la micelle à 20 dans le film tribochimique ce qui montre la perte de l'élément soufre durant le processus de frottement [31]. Nous avons confirmé ce résultat par un profil XPS où l'élément soufre n'est pas détecté. La présence, lors d'analyses MET, de soufre sur les particules d'usure provient très certainement des micelles adsorbées sur ces particules puisque, comme nous l'avons montré par des profils XPS et Auger, les micelles s'adsorbent tout aussi facilement sur les surfaces métalliques que sur le film tribochimique.

Hoornaert et al. [31] ont montré, sur le spectre EELS de la fenêtre du carbone au seuil K, que le frottement modifie les particules micellaires d'alkylarylsulfonates de calcium surbasées carbonates et, en particulier, qu'elles perdent la majeure partie de leurs chaînes hydrocarbonées. Ce phénomène est mis en évidence par la disparition de la transition $1s \rightarrow \sigma^*C-C$ due à l'hybridation sp^3 . Pourtant il semble qu'un pseudo carbone graphitique (présence de la liaison $1s \rightarrow \pi^*C-C$), caractéristique de l'hybridation sp^2 , soit toujours présent. Une image filtrée en perte d'énergie obtenue sur le plasmon du carbone montre que ce carbone est localisé entre les grains de calcite de la particule d'usure.

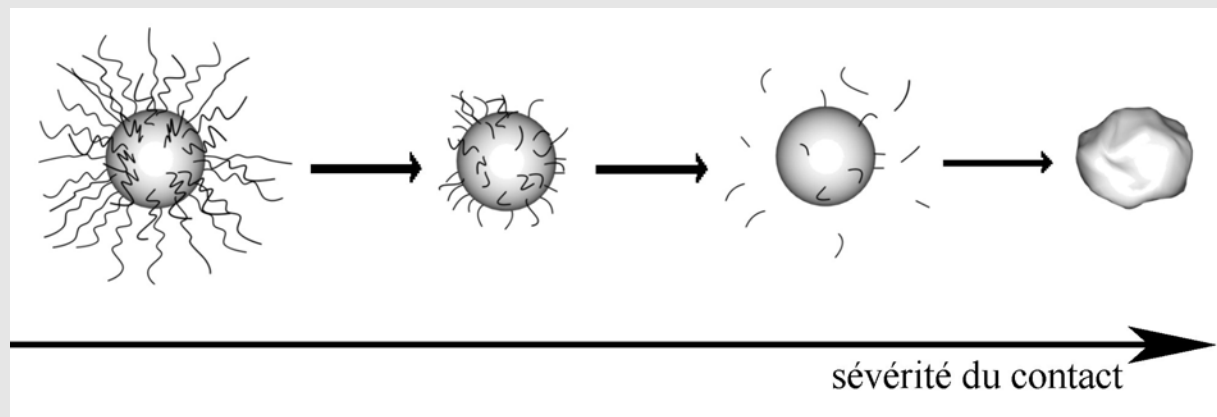
Nous avons aussi mis en évidence cette perte des chaînes hydrocarbonées par une analyse XANES. Les chaînes vont en premier lieu se briser pour donner des chaînes plus courtes. Cela expliquerait, dans le cas d'une sévérité de contact moindre, la présence de carbone entre les grains de calcite des particules d'usure. Puis, après plusieurs passage dans la zone de contact ou pour une augmentation de la sévérité du contact, les chaînes surfactantes sont totalement arrachées, entraînant avec elles la tête polaire hydrophile et très certainement le contre-ion de calcium, expliquant la disparition de l'hydroxyde de calcium. La modification de la structure micellaire de l'additif, lorsqu'il est sujet à des contraintes de frottement, repose en particulier sur la dégradation des molécules de sulfonate dont la partie hydrocarbonée est cassée puis éjectée du contact laissant ainsi la possibilité aux cœurs de carbonate de calcium de s'agglomérer puis de cristalliser.

3.6. Synthèse

Initialement, les micelles sont composées d'un cœur en carbonate de calcium sous forme calcite. Par MET, on l'estime en moyenne à 10nm. Celui-ci est sous forme amorphe car il reste de la chaux résiduelle mise en évidence par analyse XPS. Cet hydroxyde de calcium est le résultat d'une carbonatation incomplète lors de l'élaboration de ces micelles. Les chaînes surfactantes d'une longueur théorique de 1,2nm sont de la forme $C_{30}H_{53}SO_3$ déterminée par analyse ToF-SIMS.

Cet additif donne quelles que soient les conditions expérimentales et l'environnement un coefficient de frottement de l'ordre de 0,1. En particulier la réponse est identique en contact lubrifié comme sous ultravide. Lors de tests tribologiques, un film tribochimique se forme dès les premiers cycles de frottement quelque soit la pression de contact (allant de 330MPa jusqu'à 1,1GPa) et même à température ambiante. L'épaisseur de ce tribofilme, obtenue par l'utilisation simultanée de l'abrasion ionique et des analyses AES et XPS, est estimée à 100nm. Les usures du plan (rayures du polissage visible après enlèvement du tribofilme à l'eau et aux ultrasons) et du cylindre (pas de méplat visible) sont quasiment nulles.

Dans un milieu sans lubrifiant et pour des conditions de frottement peu sévères, les chaînes surfactantes des micelles sont brisées pendant le frottement sous ultravide. Il reste dans un premier temps des chaînes plus courtes liées au cœur de carbonate de calcium de formule $C_8H_9SO_3$ mise en évidence par analyse ToF-SIMS. Puis finalement après plusieurs passages dans la zone de contact ou des conditions sévères de frottement, les chaînes surfactantes sont totalement arrachées, les liaisons ioniques $Ca^+SO_3^-$ ne résistant ni aux pressions de contact ni au cisaillement. Au final il ne reste qu'un film de carbonate de calcium cristallisé sous forme calcite, posé sur le fer métallique, la couche native d'oxyde ayant été réduite par les carbonates.



Références :

1. Belle, C., et al. *Mécanisme des réactions polyphasiques : cinétique de formation de carbonate de calcium colloïdal en milieu apolaire*. J Chim Phys, 1990, **87**, 93-104.
2. Delfort, B., et al. *Surbased colloidal product containing organic sulfur and their use as detergent additives having an antiwear and extreme-pressure effect in lubricating oils*. US patent n° 5,324,440. 1994.
3. Hunt, M.W. *Overbased alkali metal sulfonates*. US patent n° 4,867,891. 1989.
4. Lallement, J., et al. *Nouveaux additifs détergents superbasiques et leur préparation*. RF n°74 11255. 1974.
5. Lallement, J., et al. *Produits colloïdaux renfermant du soufre, et/ou du phosphore, et/ou du bore, leur préparation et leur utilisation comme additifs pour lubrifiants*. brevet européen n° 0 598 646 A1. 1993.
6. Whittle, J.R. *Method of preparing overbased calcium sulfonates*. US patent n°4,427,559. 1984.
7. Roman, J.P., et al., *Formation and structure of carbonate particles in reverse microemulsions*. Journal of colloid and interface science, 1991, **144**, 2, 324-339.
8. Mansot, J.L., et al. *Colloidal antiwear additives 1. Structural study of overbased calcium alkylbenzene sulfonate micelles*. Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspects, 1993, **71**, 123-134.
9. Rounds, F.G. *Effect of detergents on ZDP antiwear performance as measured in four-ball wear tests*. Lubrication engineering, 1989, **45**, 12, 761-769.
10. Paley, Simon. *Etude des interactions polyphasiques. Application au procédé de carbonatation*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Marseille : Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, 1985, 204.
11. Duncan, C.H., et al. *Mechanism of acid neutralization by overbased colloidal additives in hydrocarbon media*. Langmuir, 2000, **16**, 340-346.
12. Chevalier, Y., et al. *The emulsification of inorganic colloidal particles in an organic medium*. Polymer colloid and solid particles, 2000, **115**, 100-105.
13. Guerret-Piécourt, C., et al., *Role of complexation in the interaction between antiwear and dispersant additives in lubricants*. Lubrication science, 2001, **13**, 3, 201-218.
14. Chivé, Agnès, *Etude de la synthèse et du mécanisme de formation de thiophosphates de calcium colloïdaux en milieu organique*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Paris : Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1997, 203.

15. Arndt, E.R. et al. *Characterization of calcium alkylaryl sulfonates containing encapsulated solids*. Journal of colloid and interface science, 1988, **123**, 1, 230.
16. Sun, J.X., et al. *The effect of concentration, solvent, and temperature on aggregation of a commercial calcium sulfonate additive as studied by FTIR and light scattering techniques*. Tribology transactions, 1997, **40**, 4, 633-638.
17. Tricaud, C., et al. *Lubrication science*, 1989, **1**, 3, 207.
18. Giasson, S., et al. *Small angle X-ray scattering (SAXS) on calcium sulfonate dispersions : effects of friction on microstructure*. Journal of colloid and interface science, 1992, **153**, 2, 355-367.
19. Faure, D., et al. *Study of the formation of colloidal overbased calcium sulfonate detergents: analytical determinations of particle size and interpretation of carbonation mechanism*. in *Proceeding of the Japan International Tribology Conference*, oct. 29-Nov. 1, 1990, Nagoya (Japan). Printed in Japan by Osaki Printing Co. : Japanese society of Tribologists, 1990, 2056.
20. Giasson, S., *Mécanisme d'action des sulfonates de calcium hyperbasiques en régime de lubrification limite*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Paris : Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1992, 174.
21. Delfort, B., et al., *Functionalization of overbased calcium sulfonates. Synthesis and evaluation of antiwear and extreme-pressure performances*. Lubrication engineering, 1995, **51**, 12, 981-990.
22. Delfort, B., et al., *Phosphosulfuration of colloidal calcium carbonate -- Evaluation of antiwear and extreme pressure properties*. Tribology transactions, 1998, **41**, 1, 140-144.
23. Mansot, J.L., et al. *Colloidal antiwear additives 2. Tribological behaviour of colloidal additives in mild wear regime*. Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspects, 1993, **75**, 25-31.
24. Kapsa, P., et al. *Antiwear mechanism of ZDDP in the presence of calcium sulfonate detergent*. Journal of lubrication technology, 1981, **102**, 486-496.
25. Georges, J.M. *Colloidal behaviour of film in boundary lubrication. Microscopic aspects of adhesion and lubrication*. in *proceeding of 19th Leeds-Lyon : Thin solid film*, 1991, Lyon (France). Published by D. Dowson, Elsevier, 1992.
26. Georges, J.M., et al. *Friction with colloidal lubrication*. in *Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes* . I.L. Singer and H.M. Pollock (eds.). Printed in the Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1992, 263-286.
27. Mazuyer, D., et al., *Microtribology, squeeze, and friction of the colloidal layer*. Lubrication science, 1995, **7**, 4, 309-317.

28. Giasson, S., et al. *Study of microstructural transformation of overbased calcium sulphonates during friction*. Lubrication engineering, 1993, **5**, 91-111.
29. Giasson, S., et al. *Study of boundary film formation with overbased calcium sulfonate by PM-IRRAS spectroscopy*. Thin solid films, 1994, **252**, 111-119.
30. Chinas-castillo, F. et al. *Film formation by colloidal overbased detergents in lubricated contacts*. Tribology transactions, 2000, **43**, 3, 357-366.
31. Hoornaert, P., et al. *Tribochemistry of overbased sulfonate detergents : a TEM study*. in *Proceeding of the Japan International Tribology Conference*, oct. 29-Nov. 1, 1990, Nagoya (Japan). Printed in Japan by Osaki Printing Co. : Japanese society of Tribologists, 1990, 2056
32. Hallouis, Martine, *Etude analytique des phases tribochimiques avec des additifs colloïdaux. Apport de la microscopie filtrée en énergie*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 1989, 93.
33. Palermo, T., et al., *Study of deposit and friction films of overbased calcium sulfonate by PM-IRRAS spectroscopy*. Lubrication science, 1996, **8**, 119-127.
34. Normand, V., et al., *Micellar calcium borate as an antiwear additive*. Tribology letters, 1998, **5**, 235-242.
35. O'Connor, S.P., et al. *Overbased lubricant detergents: a comparative study*. Lubrication science, 1994, **6**, 297-325.
36. Martin, J.M., et al. *EXAFS of calcium in overbased micelles*. Wear, 1986, **107**, 355.
37. Martin, J.M., et al., *Interactive Image-spectrum EELS: application to elemental mapping of lubricant colloids*. Microscopy, microanalysis, microstructures, 1995, **6**, 53-63.
38. Martin, J.M., et al. *Energy filtered electron microscopy (EFEM) of overbased reverse micelles*. Ultramicroscopy, 1989, **30**, 321-328.
39. Kasrai M., et al., *Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in SiL and K-edge absorption spectroscopy*. Applied surface science, 1996, **99**, 4, 303-312.
40. Mansot, J.L., et al., *Local structure analysis in overbased reverse micelles*. Physica B, 1989, **158**, 237-239.
41. *ToF-SIMS surface analysis by mass spectrometry*. Edited by John C. Vickerman and David Briggs. Printed in the UK by the Charlesworth Group : IM Publications and Surface Spectra limited, 2001, 789, ISBN: 1901019039.
42. Vickerman, J.C. and A. Swift, *Secondary Ion Mass Spectrometry - The surface Mass Spectrometry*, in *Surface analysis : the principal techniques*, edited by J.C. Vickerman. England : John Wiley & Sons Ltd, 1997, 457, ISBN 0-471-95939 1.

43. Barbon-Fernandez, S., et al. *Mechanisms of action of nitrogenous detergent-dispersant additives in fuel*. in *Proceeding of the International Tribology Conference*, oct. 29-Nov. 2, 2000, Nagasaki (Japan). Printed by Ohsato Printing Center Co. : Japanese society of Tribologists, 2000, 2356.
44. Le Mogne, T., et al. *Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester*. in *proceeding of 25th Leeds-Lyon: Lubrication at the frontier: The role of the interface and surface layers in the thin film and boundary regime*, sept. 8-sept 11, 1998, Lyon (France). Published by D. Dowson, Elsevier, 1999, 893.

Partie 2 :

Nanoparticules creuses à couches concentriques

Le bisulfure de molybdène *sous toutes ses formes*

Pouvoir lubrifiant du MoS₂

3.7. Aspect bibliographique du mode d'action du MoS₂ comme réducteur de frottement :

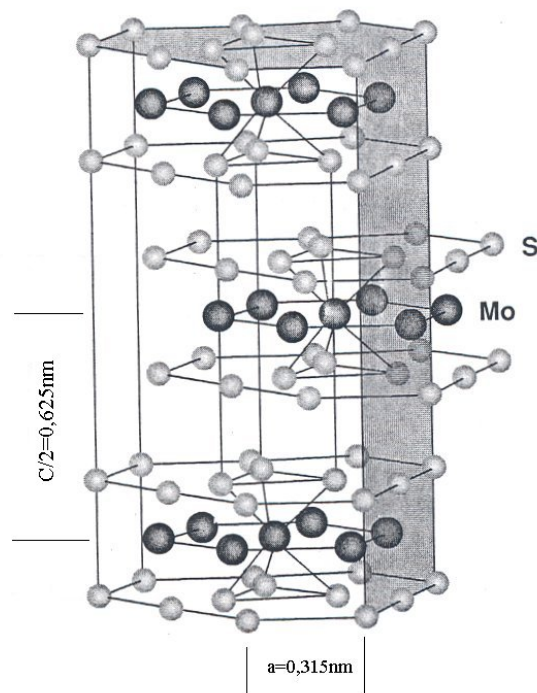
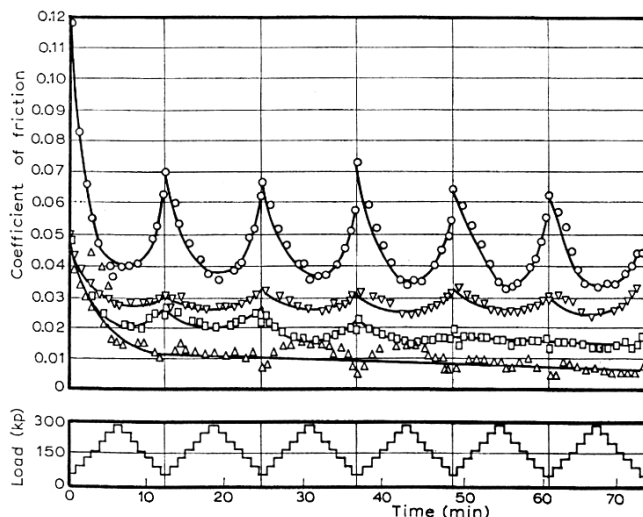


Figure 52 : schéma montrant la structure cristallographique du MoS₂.

Figure 52: schema of MoS₂ crystallographic parameters.

Le bisulfure de molybdène (MoS_2) possède une structure lamellaire correspondant à un empilement de feuillets S-Mo-S qui lui confère ses propriétés tribologiques (voir Figure 52). Des liaisons covalentes joignent les atomes de molybdène à ceux de soufre dans une configuration hexagonale. Ces sandwichs S-Mo-S sont reliés entre eux par des forces de Van der Waals présentes entre les atomes de soufre, donnant une faible contrainte interlamellaire de cisaillement. Takahashi et al. ont montré que la transition de la structure hexagonale à rhomboédrique pouvait être associée à un glissement de 60° selon le plan (0001) des atomes de soufre [1]. Cette évolution s'effectuant parallèlement au plan de glissement, aisément cisailable, sera initiée par le frottement. Cela pourrait être une explication du glissement aisé du composé lamellaire dans le cas de transformations réversibles permettant le cisaillement à des distances assez importantes [2]. En accord avec les aspects de dissipation d'énergie dans un cristal lors du glissement des surfaces, Sokoloff et al. ont montré qu'en l'absence de dislocations, le cisaillement interlamellaire du MoS_2 ne peut se produire [3]. La contrainte à appliquer devient pratiquement équivalente à la force de rupture du matériau. Les dépôts de MoS_2 ont une durée de vie 100 à 1 000 fois supérieure lorsqu'ils sont frottés en présence d'air sec que lorsque l'atmosphère est humide [4]. Cela est dû à un changement du mode d'usure du dépôt. D'une délamination feuillet par feuillet, on passe à des épaisseurs cisillées beaucoup plus importantes.

Les dépôts de MoS_2 ont une longévité deux fois plus importante sur les céramiques que sur les aciers. Dans le cas du titane, elle peut être 3 à 4 fois supérieure [5], [6]. L'usure du substrat (acier) contribue à la réduction de l'endurance du dépôt d'autant plus que les liaisons interfaciales entre l'acier et le dépôt sont faibles. En accord avec un modèle du contact Hertzien correspondant à un cristal de MoS_2 face à une bille en acier 100C6, le coefficient de frottement diminue lorsque la charge augmente selon l'équation $\mu \propto (F)^{-0.32}$ (voir Figure 53) à condition qu'il y ait toujours une humidité relative dans l'atmosphère du test [7].

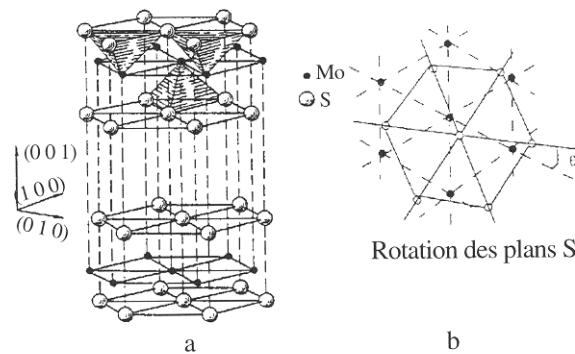


Effect of humidity and load on the coefficient of friction of molybdenum disulfide,
Relative humidity (%): \circ = 16.2; ∇ = 6.5; \square = 0.12; \triangle = 0.

1. **Figure 53 : coefficient de frottement stabilisé et charge en fonction du temps pour un test de 3 billes de composition identique contre un dépôt de MoS_2 sur un acier 440C [7].**

Figure 53: steady-state value of friction coefficient and load as a function of time in the case of 3 balls made of same materials and one ball of MoS_2 coating deposited on 440C steel from [7].

Lorsqu'il est utilisé en film mince et sous une importante pression de contact, le MoS_2 présente un très faible coefficient de frottement. Une analyse théorique proposée par Hirano [8] montre que lorsque la structure hexagonale MoS_2 effectue une rotation de 30° , les structures sont alors incommensurables (voir Figure 54). Les atomes de soufre de deux plans ne se correspondent plus et lors du déplacement relatif des deux plans, la dissipation de frottement va être minimisée. La photographie prise en MET par Martin et al. [11] d'une particule de MoS_2 ayant frottée confirme que les deux plans superposés de la bande de cisaillement ont tourné d'un angle de 30° (voir Figure 55). Ce mécanisme d'orientation des plans de glissement permet de réduire considérablement le coefficient de frottement jusqu'à atteindre des valeurs de frottement non mesurables dans certaines zones de l'interface [9], [10].



2. **Figure 54 : structure cristallographique du bisulfure de molybdène montrant qu'avec une rotation des plans de soufre la structure devient incommensurable d'après [11].**

Figure 54: MoS_2 crystallographic parameters showing the possible spin of sulphur atoms to obtain an incommensurable structure from [11].

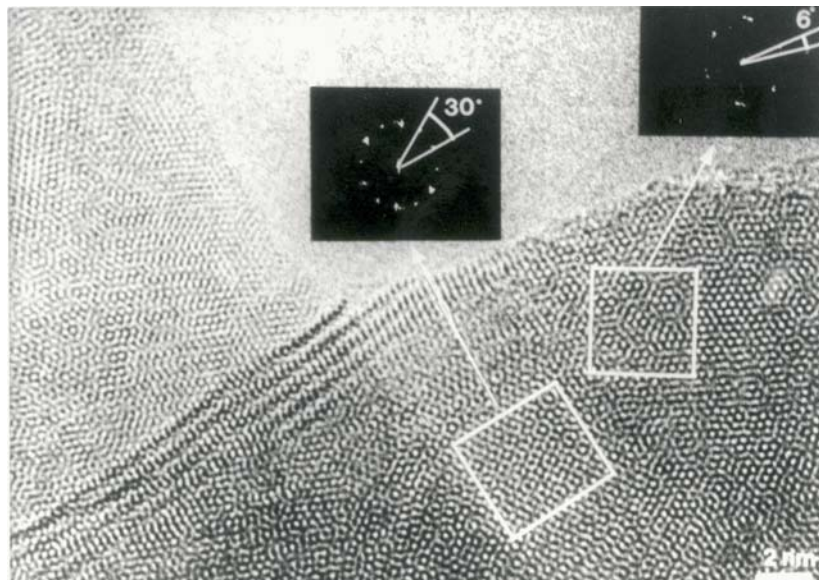
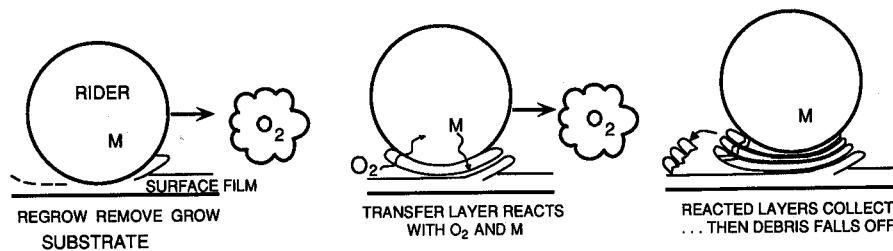


Figure 55 : cliché de microscopie électronique à transmission mettant en évidence deux réseaux hexagonaux correspondant aux plans du soufre dans le MoS_2 et qui ont subi une rotation dans le plan de 30° d'après [11].

Figure 55: TEM image of two hexagonal lattices of sulphur in a MoS_2 structure showing the spin of 30° in basal plan from [11].

Des tests de frottement entre une bille en acier et un dépôt de MoS₂ sur un plan en acier effectué dans l'ultravide ont montré par analyse AES in-situ que du MoS₂ était transféré sur la bille et que les deux surfaces antagonistes avaient des compositions identiques [13]. Des tests supplémentaires à l'aide d'un tribomètre 4 billes ont été effectués sur ce même dépôt dans des atmosphères variables (argon ou air) et avec divers matériaux (billes en acier, en WC :CO ou en saphir) [14], [15]. Dans tous les cas, un film de transfert, bien défini, est observé dans la zone de contact sur la bille avec des débris d'usure autour de cette trace [16]. En terme d'usure, celle-ci est réduite seulement à partir d'une concentration de 10% de MoS₂ dans une huile formulée [17]. Les particules d'usure semblent être constituées d'une succession de couches d'oxyde de fer et d'un oxyde (Fe, Mo) contenant du soufre. Les éléments soufre et oxygène ayant des variations tout à fait opposées lors d'un profil AES laissent supposer que le soufre a été remplacé par l'oxygène pendant le frottement (phénomène d'oxydation du MoS₂). Quant aux éléments fer et oxygène, ils semblent avoir diffusés à travers le film. Pourtant en général, les analyses AES montrent que le film de transfert de MoS₂, puis l'interface, et enfin la bille ont été oxydés ou convertis en un oxyde (Fe, Mo). Par MET, des produits de réaction tribochimique entre le MoS₂, le fer et/ou l'oxygène tels que FeMoO₄, Fe₂MoO₄ et MoO₃ ainsi que le produit initial MoS₂ sont retrouvés dans les débris d'usure [18]. Les cristallites de MoS₂ sont de plus structurées : leur plan basal est orienté de façon parallèle à l'interface. Finalement la formation d'un état stable de frottement à partir de MoS₂ peut se décomposer en trois étapes (voir Figure 56) :

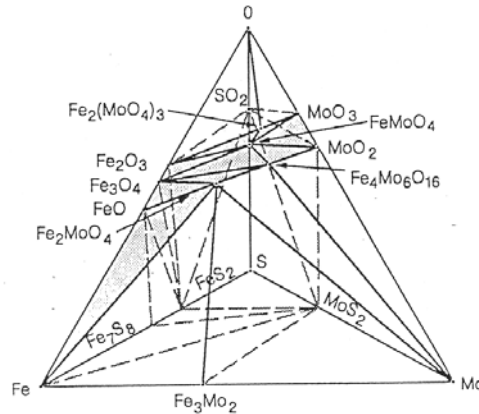


3. **Figure 56 : schéma du processus d'usure (détachement et formation du film de transfert) produisant le troisième corps pendant un test de frottement sous air d'après [13].**

Figure 56: wear process schema (development of transfer film) creating the third body during a friction test under ambient atmosphere from [13].

- Premièrement, (image de gauche), une fine couche est arrachée du dépôt sur le substrat et se transfère sur la pièce mobile.
- Puis (schéma du centre), le film de transfert réagit avec son environnement en particulier avec les gaz comme le dioxygène (O₂) et le composé de la pièce mobile. Bien qu'une réaction solide-gaz ne soit pas normalement attendue à basse température ($t < 100^{\circ}\text{C}$), le fin film de transfert peut réagir car les épaisseurs de diffusion sont faibles (seulement quelques couches atomiques) et que des défauts vont permettre la diffusion.
- Finalement (à droite) comme de nombreuses couches s'accumulent sur la pièce mobile, constituant le film de transfert dont l'épaisseur augmente considérablement, des particules d'usure se cassent et tombent dans la trace de frottement. Elles sont ensuite identifiées comme troisième corps servant à maintenir les propriétés lubrifiantes du dépôt en jouant le rôle de réservoir de matière active [20], [21].

Selon ce modèle, le film de transfert formé à partir du glissement d'un acier sur le MoS₂ dans l'air est le résultat de réactions tribochimiques entre les produits MoS₂, O₂ et Fe explicitées par le diagramme de phase quaternaire Mo-S-Fe-O.



4. **Figure 57 : diagramme de phase quaternaire simplifié du Mo-S-Fe-O.**

Figure 57: quaternary phase diagram of Mo-S-Fe-O.

L'obtention d'un faible coefficient de frottement nécessite trois conditions :

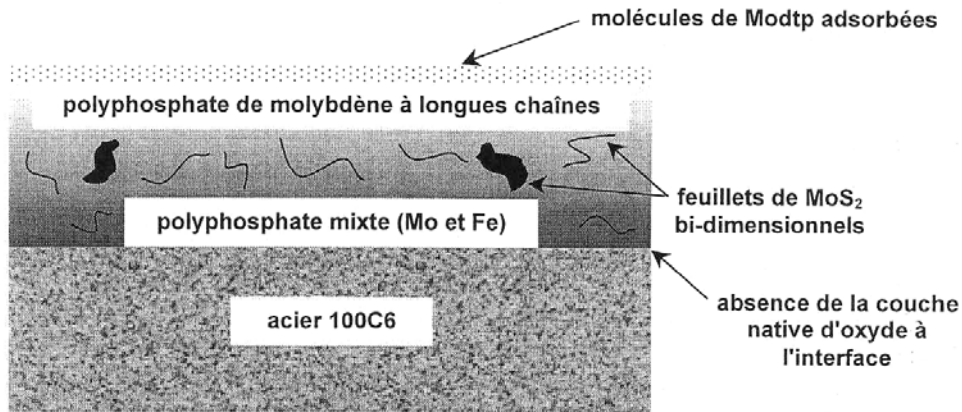
- 1) L'élaboration d'un film de transfert sur les surfaces antagonistes selon le modèle proposé précédemment.
- 2) La réorientation des plans de base (0001) des grains de MoS₂ parallèlement à la direction de glissement (dans le film de transfert, le film lui-même et éventuellement le troisième corps). Ce phénomène se produit rapidement durant le frottement et a été mis en évidence par une étude des grains de MoS₂ de l'interface, à l'échelle nanométrique.
- 3) L'absence de contaminants. La présence d'oxygène par exemple en substitution à l'atome de soufre modifie la structure lamellaire et rend ainsi le cisaillement difficile entre les plans de base. C'est aussi le cas du carbone ou de la vapeur d'eau.

Pouvoir lubrifiant des feuillets de MoS₂

3.8. Cas des mono-feuillets

Les additifs anti-friction sont très souvent employés pour leur aptitude à former des feuillets de bisulfure de molybdène (MoS₂) dans la zone de contact. C'est le cas du dithiocarbamate de molybdène (Modtc) ou du dithiophosphate de molybdène (Modtp). Le film formé à partir de Modtc possède une matrice constituée essentiellement de thiocarbamates et de chaînes alkyles avec des mono-feuillets de MoS₂ [22]. Ce MoS₂ est formé par le frottement puisque en dehors de la zone de contact, il n'est plus détecté. Comme dans le cas du Modtc, le film obtenu par frottement du Modtp présente des mono-feuillets de MoS₂. Par contre, ce film, homogène et beaucoup plus épais que dans le cas précédent, est

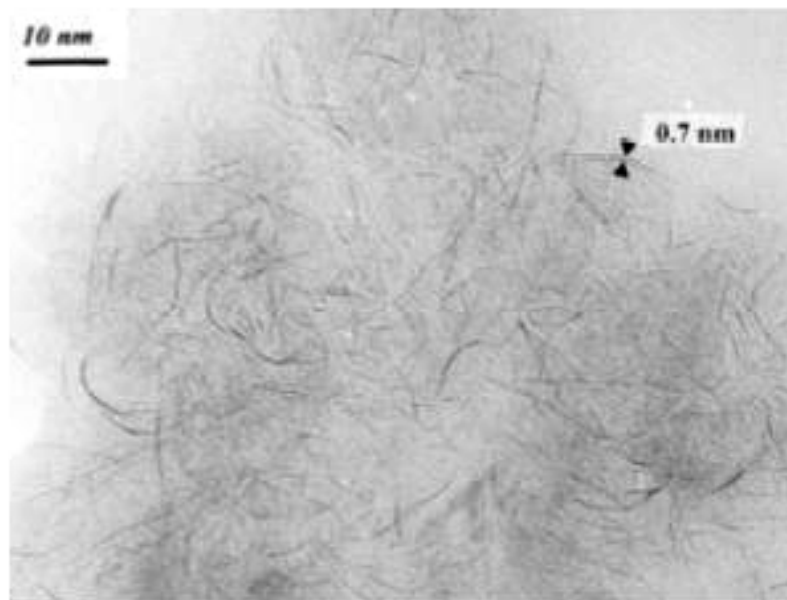
constitué d'une matrice phosphate, alliant ainsi des propriétés anti-usure à celle réductrice de frottement. Dans ce cas, la cinétique de formation du film de transfert est plus longue puisqu'elle nécessite la digestion de l'oxyde natif des surfaces en acier [23].



5. **Figure 58 : Représentation schématique du tribofilm de Modtp d'après [24].**

Figure 58: scheme of Modtp tribofilm from [24].

La Figure 59 montre des mono-feuillets de MoS₂ dispersés dans la matrice de verre de phosphate. A certains endroits de l'image, la distance de 0,7nm entre les plans de base (0002) est observée.



6. **Figure 59 : image MET d'une particule d'usure obtenue après un essai effectué sur le tribomètre Cameron-Plint d'après [23].**

Figure 59: TEM micrograph of wear particles obtained from the Cameron-Plint friction test [23].

3.9. Cas des multi-feuillets de MoS₂

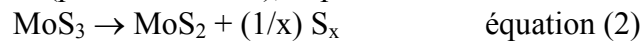
3.9.a Synthèse et caractérisation

Ce composé, de haute surface spécifique, est préparé par une réaction en solution aqueuse selon la procédure suivante [25].

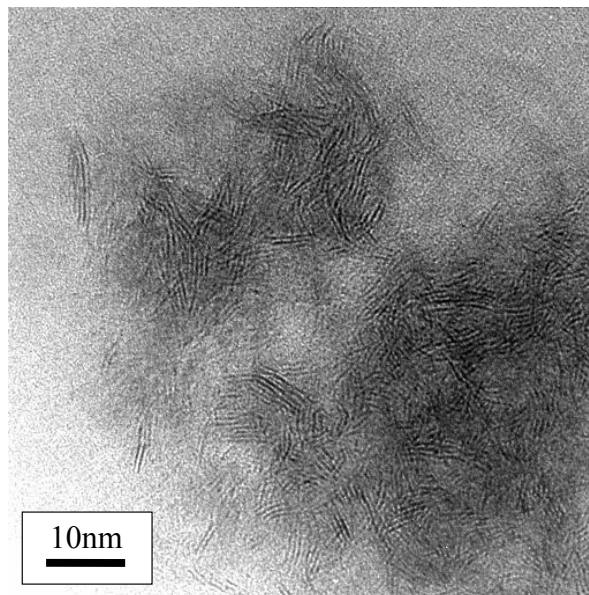
2.8g de (NH₄)₂MoS₄ sont dissous dans 100ml d'eau distillée avec 8g de sulfate d'hydroxylamine ou 2ml d'hydrazine aqueuse préalablement dilués dans 100ml d'eau. Le surfactant, du chlorure de cetyltriméthylammonium est ajouté à la solution à une concentration de 0.1mol/L. Le mélange est chauffé et mélangé à flux constant à l'aide d'un refroidisseur à air pendant 6 heures. On sait qu'en milieu acide le tétrasulfure de molybdène réagit selon l'équation 1



et qu'à cette température (proche de 650K), le produit MoS₃ est réduit selon l'équation 2.



Le précipité est filtré puis lavé à l'eau distillée et enfin séché à 373K dans une atmosphère sèche. Enfin le composé solide est calciné pendant 2 heures sous un flux d'azote à une température comprise entre 573K et 873K. Au final, le composé est formé de MoS₂ avec une quantité de 5% en masse de carbone. Ce composé est produit à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) à Villeurbanne.



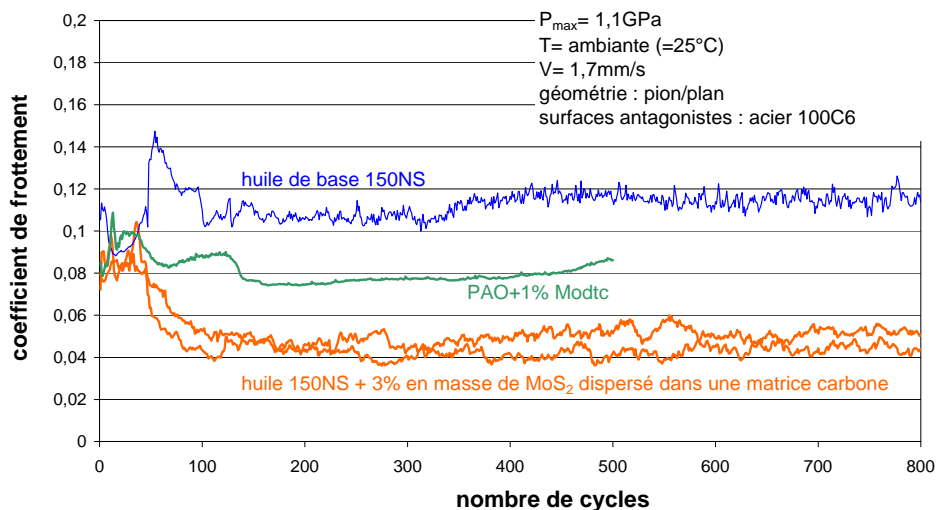
7. **Figure 60 : images MET de multi-feuillets de MoS₂ contenus dans une matrice carbone.**

Figure 60: TEM images of multi-layered MoS₂ included in carbon matrix.

Les images MET montrent des structures multi-feuillets (2-5 feuillets), d'une longueur moyenne de 10nm, orientées indifféremment dans la matrice carbone (voir Figure 60). Ces images rappellent beaucoup celles des feuillets de MoS₂ obtenus par frottement du Modtc ou Modtp (voir Figure 59), à l'exception qu'ici la concentration en mono-feuillets est plus faible.

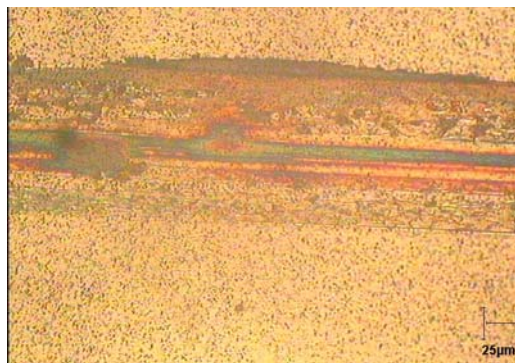
3.9.b Tests tribologiques

Le produit concentré à 3% (en masse) dans une huile minérale 150NS est testé sur un tribomètre de géométrie de contact de type pion plan à une pression maximale de 1,1GPa à température ambiante. Les deux surfaces antagonistes sont en acier 100C6, polies miroir à l'aide d'une suspension aqueuse de grains de diamant de 1 μ m ($R_a=20$ nm), et glissent l'une sur l'autre à une vitesse relative de 1,7mm/s. On remarque que le coefficient de frottement atteint une valeur stabilisée de 0,04. Cette valeur est inférieure à celle obtenue avec les additifs organiques à base de molybdène (voir Figure 61). Les traces de frottement sur le plan montrent un film inhomogène et coloré (voir Figure 62). De plus, on remarque tout autour de la trace de frottement des points noirs. Ils correspondent à des amas de ces nanoparticules agglomérés. Même après plusieurs lavages à l'heptane, ils sont toujours présents sur la surface du plan ce qui montre leur forte adhérence sur les surfaces oxydées.



8. **Figure 61 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour un mélange PAO+3% (en masse) de MoS₂ dispersé dans une matrice carbone.**

Figure 61: friction coefficient as a function of cycles number for a lubricant made of PAO+3wt.% of MoS₂ dispersed in carbon matrix.



9. **Figure 62 : image obtenue en microscopie optique de la trace de frottement sur le plan (essai 150NS+3% MoS₂ dispersé dans matrice carbone, P_{max}=1,1GPa, T=25°C, V=1,7mm/s, surfaces en 100C6).**

Figure 62: optical images of flat wear track (test 150NS+3% MoS₂ dispersed in carbon matrix, P_{max}=1,1GPa, T=25°C, V=1,7mm/s, surfaces made of AISI 52100).

Les particules d'usure collectées sur le pion en fin d'expérience sont observées par MET. On remarque que la structure des feuillets a peu évolué (voir Figure 63). Comme cela a été souvent montré dans la bibliographie, la réduction du frottement est maximale lorsque les feuillets sont orientés parallèlement à la direction de frottement (soit perpendiculaires au faisceau du microscope). Les images obtenues par MET semble confirmer cette hypothèse étant donné qu'un nombre plus faible de feuillets de MoS₂ sont mis en évidence. Mais la diffraction électronique des particules après frottement ne permet pas de distinguer les plans (002) pour avoir une réponse quant au possible alignement des feuillets avec la direction de frottement (voir Figure 64). La trop grande luminosité du faisceau central masque cette information. Les plans (100) et (110) montrent que ces particules d'usure sont constituées de MoS₂.

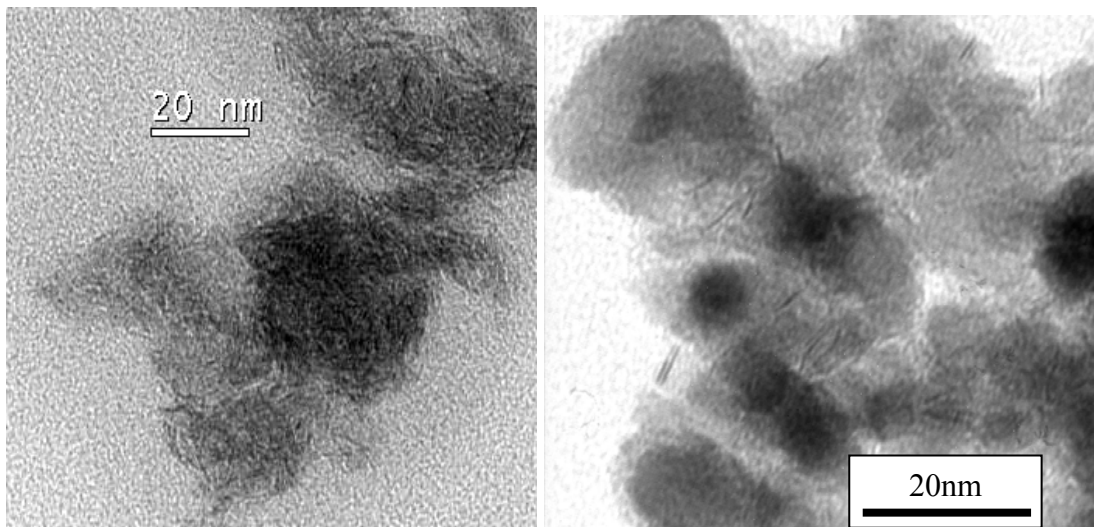
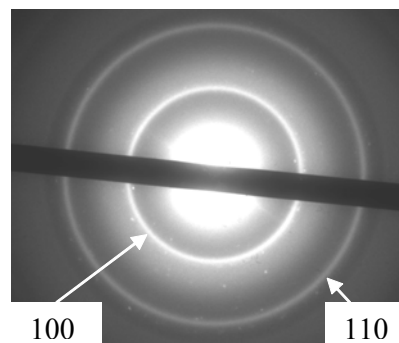


Figure 63 : images MET des particules d'usure récupérées sur le pion après les tests tribologiques (essai 150NS+3% MoS₂ dispersé dans matrice carbone, P_{max}=1,1GPa, T=25°C, V=1,7mm/s).

Figure 63: TEM images of wear particles collected on the pin after friction experiment (test 150NS+3% MoS₂ dispersed in carbon matrix, P_{max}=1,1GPa, T=25°C, V=1,7mm/s).

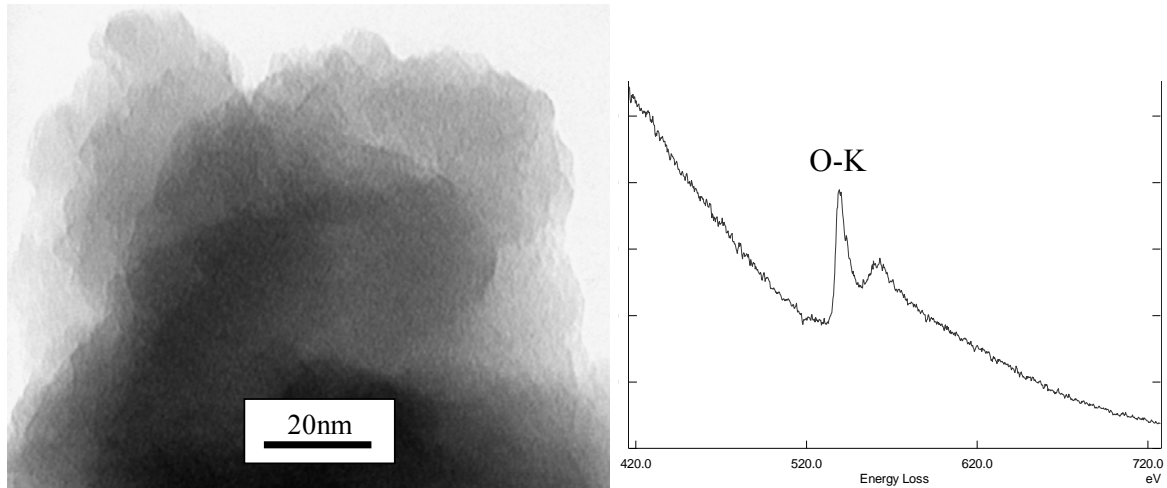


10. Figure 64 : cliché de diffraction électronique des particules d'usure.

Figure 64: diffraction patterns of wear particles.

Pourtant un inconvénient majeur persiste encore. On sait que les feuillets de MoS₂ sont très sensibles à l'oxydation par leurs extrémités (effet de bord). Malgré une réduction de la

cinétique d'oxydation des feuillets due à la présence de la matrice en carbone, celle-ci n'est pas totalement inhibée et après un mois de conservation de cette poudre à l'air ambiant, on remarque en MET que les feuillets ont complètement disparu et que le composé est très oxydé (voir Figure 65). Pour conserver ses propriétés tribologiques bénéfiques, cette poudre doit être régulièrement sulfurisée à haute température.



11. **Figure 65 : image MET obtenu sur le même échantillon après une conservation "à l'air" pendant un mois et spectre EELS correspondant centré sur l'oxygène.**

Figure 65: TEM images and EELS spectrum of old sample of MoS₂ dispersed in carbon matrix after a month preserving in air.

Les Fullerènes Inorganiques ou IF-MoS₂

3.10. Elaboration

Ces composés nommés par leurs élaborateurs, Reshef Tenne et son équipe à la Weizmann Institute of Science en Israël, Fullerènes Inorganiques de MoS₂ seront dans ce manuscrit appelés soit fullerènes soit IF-MoS₂. Toute étude des propriétés des IF-MoS₂ requiert une quantité non négligeable de ces nanomatériaux en une phase stable et pure [26]. De plus, comme de nombreuses propriétés de ces nanoparticules solides sont dépendantes de leur taille, il est nécessaire de connaître la distribution en taille et de pouvoir la reproduire. La technique traditionnelle de fabrication de matériaux fullerènes (ou de nanotubes) reste l'utilisation d'une décharge électrique puis l'extraction des particules du mélange ainsi formé [27]. Cette méthode n'est évidemment pas simple à contrôler, ni facile à mettre en œuvre. De plus, le phénomène de purification est fastidieux et de longue durée ce qui influence fortement le prix final du produit.

La croissance des IF jusqu'à une taille contrôlée ainsi que le contrôle de la distribution en taille de l'ensemble des particules fabriquées, est possible par l'intermédiaire d'une réaction en phase gazeuse. Dans ce cas, chaque nanoparticule est isolée dans la chambre de réaction et la seule possibilité pour cette particule de libérer son excédent d'énergie est d'entrer en collision avec les atomes du gaz noble présent dans la chambre ou avec ses parois. Le développement d'une méthode d'élaboration des fullerènes à travers une réaction en phase

gazeuse nécessite un bon contrôle des divers paramètres (tels que la source de gaz) et une bonne connaissance de l'équilibre des phases présentes dans la chambre de réaction. Une synthèse en phase gazeuse à partir d'une poudre de trioxyde de molybdène est désormais utilisée pour produire quelques milligrammes d'IF-MoS₂ [27]. Ce nouveau procédé, utilisant des matières premières de faible coût et un matériel de production standard, permet d'obtenir des produits peu chers. Dans les toutes premières secondes de la réaction, la surface externe de l'oxyde métallique réagit avec le gaz (H₂S) et forme un feuillet fermé constitué d'une monocouche de MoS₂ (voir Figure 66).

Gas-phase reaction

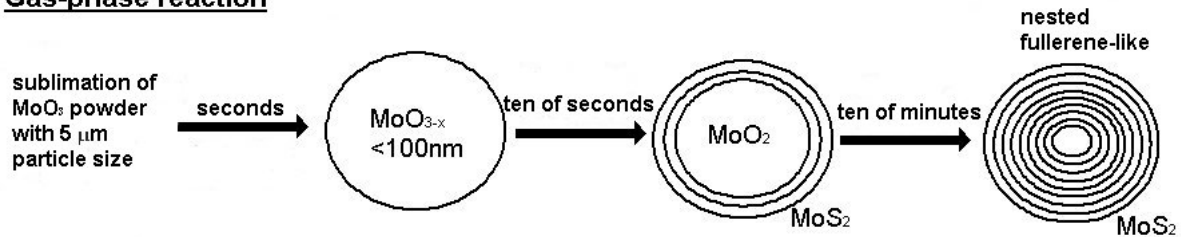


Figure 66 : représentation schématique du modèle de croissance des fullerènes inorganiques de MoS₂.

Figure 66: schema of IF-MoS₂ growth model.

Pour produire ces IF-MoS₂, de la poudre de MoO₃ est partiellement réduite à MoO_{3-x} dans une atmosphère réductrice contenant un mélange de gaz avec 5% d'H₂ et 95% de N₂ [26]. Ensuite MoO_{3-x} est sublimé à 650°C puis réagit avec H₂S. Ainsi, une rapide diffusion de l'hydrogène au travers des feuillets permet une complète réduction du cœur oxyde (MoO_{3-x}) de la particule en MoO₂ en une ou deux minutes. Le cœur est ensuite progressivement converti en sulfure (IF) au travers d'une réaction de diffusion contrôlée qui prend fin au bout de 30 minutes. Cette synthèse produit de copieuses quantités d'IF-MoS₂. Quelques mg de produit pur et de taille quasiment uniforme sont obtenus à l'aide d'un réacteur à double compartiment [28]. La surface de sulfure du feuillet, inerte, empêche la fusion des particules en entités macroscopiques qui provoquerait la formation d'une phase de 2H-MoS₂ (plaquettes micrométriques) plutôt que celle de IF-MoS₂.

L'oxyde de molybdène est volatil dans des conditions réductrices au dessus de 700°C [27]. C'est pourquoi, une réaction en phase gazeuse a été adoptée pour la synthèse des IF-MoS₂. Comme la sublimation de la poudre de MoO₃ n'est pas instantanée, la transformation de l'oxyde de molybdène en sulfure de molybdène n'est pas homogène sur toute la circonférence de la nanoparticule, particulièrement au début de la réaction. La zone intermédiaire, entre le cœur de MoO₂ et les surfaces externes faites d'IF-MoS₂, apparaît sans une structure en feuillet bien définie et se compose principalement d'un oxysulfure de molybdène désordonné. La conversion en particule fullerène est totale au bout de 30 minutes de réaction à 850°C. Le mécanisme de croissance peut être assimilé à un mécanisme de substitution, fortement opposé au modèle de croissance par agrégation, proposé initialement. La taille des nanoparticules de MoO_{3-x} déterminée par celle des particules de MoO₃ précurseurs (déposées sur le cristal de quartz dans le réacteur) augmente avec la température (de 10nm à 820°C à 100nm à 870°C) influençant directement la taille des IF. On peut remarquer que les particules ayant une forme sphérique au début du procédé de sulfuration montrent une morphologie en facettes, avec des arêtes et des angles bien définis, en fin de

réaction. Des dislocations coins sont formées et se retrouvent à la frontière entre les deux types de morphologie (sphérique et en facettes).

Deux principes permettent de synthétiser des particules d'IF-MoS₂ avec une très bonne reproductibilité et un très bon rendement :

- Tout d'abord, la réaction de réduction à l'aide du dihydrogène est plus rapide et permet de réduire la formation d'oxyde.
- Ensuite, la formation d'une fine peau de sulfure contrôle la taille finale de la particule, la fin de la transformation en sulfure se faisant à l'intérieur de la particule.

Le taux de conversion des oxydes initiaux en fullerènes atteint 100% avec une réaction en phase gazeuse alors qu'il n'est que de quelques pourcents dans la réaction à l'aide d'une décharge électrique. Mais tous les paramètres doivent être contrôlés avec beaucoup de précision. Une modification des conditions expérimentales de synthèse des fullerènes produit de grandes quantités de nanotubes et de cristaux de MoS₂, sous forme de plaquettes, au détriment de la structure fullerène [26].

L'énergie de liaison entre les feuillets atomiques c'est à dire entre Mo et S est de type covalente (forte) alors que celle entre les feuillets moléculaires c'est à dire entre deux feuillets de MoS₂ est de type de Van der Waals (faible) [29]. Il est peu probable que la croissance des particules fullerènes se fasse feuillet par feuillet car la structure finale obtenue serait, au vu de la théorie, instable [30]. Un modèle prévoit la transformation des particules d'une structure sphérique en une structure à facettes pour :

- une épaisseur (soit un nombre de feuillets) dépassant une valeur critique
- un rayon de courbure très faible, minimisant une valeur critique.

Bien qu'une comparaison concluante entre la théorie et l'expérience ne puisse être effectuée à l'heure actuelle, cette théorie a permis d'élaborer un modèle continu servant de guide dans la synthèse des IF.

Comme la surface externe des particules fullerènes est constituée d'un plan de base c'est à dire avec une faible énergie de surface, ces matériaux semblent idéaux pour des applications telles que la lubrification solide [27]. En effet, n'adhérant ni entre eux ni à la surface du substrat, les auteurs pensent qu'ils peuvent facilement rouler ou glisser [29]. Le roulement semble pourtant improbable étant donnée qu'il nécessite l'adhésion sur l'une ou l'autre des surfaces antagonistes.

3.11. Travaux antérieurs

3.11.a De caractérisation structurale

Les techniques de nano-analyse telle que la spectroscopie d'émission de rayons X (EDS) ou par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis (EELS) permettent de confirmer que les IF-MoS₂ sont uniquement composés d'atomes de molybdène et de soufre [26]. Une expansion, associée à une contrainte résiduelle due au changement de conformation dans cette structure fermée, est attendue dans les matériaux IF [26]. Cette contrainte, dans les nanoparticules, est reliée aux liaisons entre les feuillets et aux dislocations présentes entre les

atomes des différents feuillets. La mesure à l'aide de réflexions des rayons X établit clairement l'expansion des cellules unitaires des IF selon l'axe c [28]. Cela indique une dépendance systématique de la distance inter-feuillet, constante selon l'axe c et similaire au matériau massif, sur la taille moyenne des particules IF.

L'énergie potentielle d'une particule fullerène provient de trois principales composantes [30] :

- la courbure de la particule ou l'énergie élastique de liaison.
- l'énergie de dislocation. Ces dislocations permettent de diminuer l'énergie nécessaire pour effectuer le glissement entre deux plans, la structure cristalline de la particule étant dans tous les cas interrompue.
- l'énergie de surface, en particulier due aux joints de grains.

3.11.b De leur rôle de lubrifiant

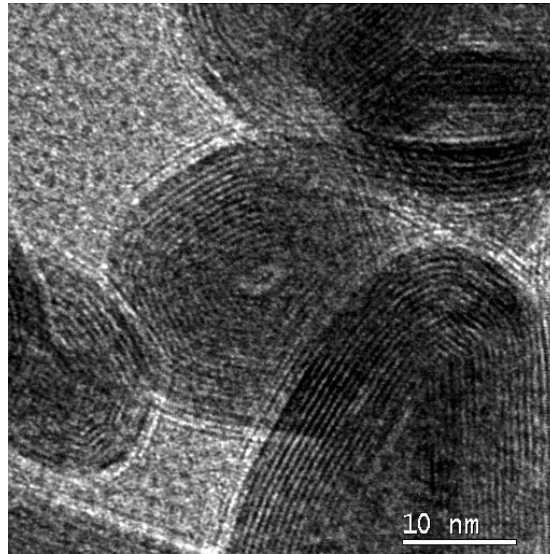
Les dichalcogènes métalliques sous forme de feuillets sont aussi utilisés sous forme de lubrifiant solide. Par l'absence de liaisons pendantes sur leur surface, les IF-MoS₂ semblent idéaux pour la lubrification solide par cisaillement ou par roulement [29]. Les études réalisées sur ces structures fullerènes se sont préférentiellement développées sur le bisulfure de tungstène (WS₂). Mais les analogies possibles des comportements tribologiques de ces deux composés (IF-WS₂ et IF-MoS₂) nous ont amené à nous intéresser aux études préalables sur les IF-WS₂.

Les IF-WS₂ surpassent les lubrifiants solides 2H-WS₂ et 2H-MoS₂ en termes de frottement, d'usure et de durée de vie pour de nombreux tests [31]. Ces performances sont attribuées à son inertie chimique, possédant ainsi une faible adhésion sur tout substrat, et à sa structure creuse en peau d'oignon, lui apportant de l'élasticité, permettant ainsi à la particule de rouler plutôt que de glisser [29]. Un panel d'expériences a permis de conclure que le coefficient de frottement μ diminue lorsque la taille des fullerènes augmente [32]. L'usure quant à elle est fonction de la concentration en additif dans le lubrifiant et diminue lorsque la fraction massique de lubrifiant solide augmente [29]. Le mécanisme de protection est très efficace puisque le film ne se forme que sur les zones de contact : il n'y a pas de perte inutile de produit. Le WS₂ en plaquettes (2H-WS₂) ne réduit pas le frottement même si un film se forme car celui-ci est rugueux et désorganisé [33], [31]. Ces nanoparticules d'IF-WS₂, incorporées dans des lubrifiants (huile ou graisse), montre des performances tribologiques bénéfiques grâce à leur structure sphérique et leur absence de liaisons pendantes [29], [32], [34].

Une autre application importante des fullerènes en tant que lubrifiant solide, est obtenue en imprégnant dans une matrice poreuse ces nanoparticules [35], [36]. De récentes expériences ont démontré les propriétés lubrifiantes supérieures des nanoparticules fullerènes imprégnées dans une matrice poreuse en comparaison avec des particules lubrifiantes commerciales (telles que 2H-WS₂ ou 2H-MoS₂) [37], [38]. La portée des applications potentielles de telles nanostructures est démontrée par la large gamme d'industriels, intéressés par ces nouveaux lubrifiants solides, tels que les producteurs de voitures ou de machines outils, les agences gouvernementales, les élaborateurs de lubrifiants, les producteurs de matériel de sport, de dispositifs médicaux... et bien d'autres encore.

Caractérisation physique et chimique des IF-MoS₂

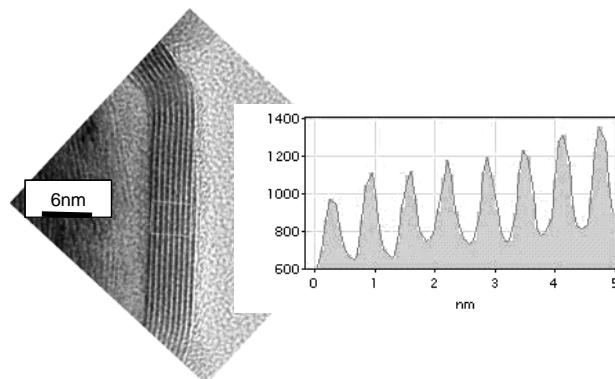
3.12. Taille et morphologie des particules



12. Figure 67 : images HR-MET des IF-MoS₂.

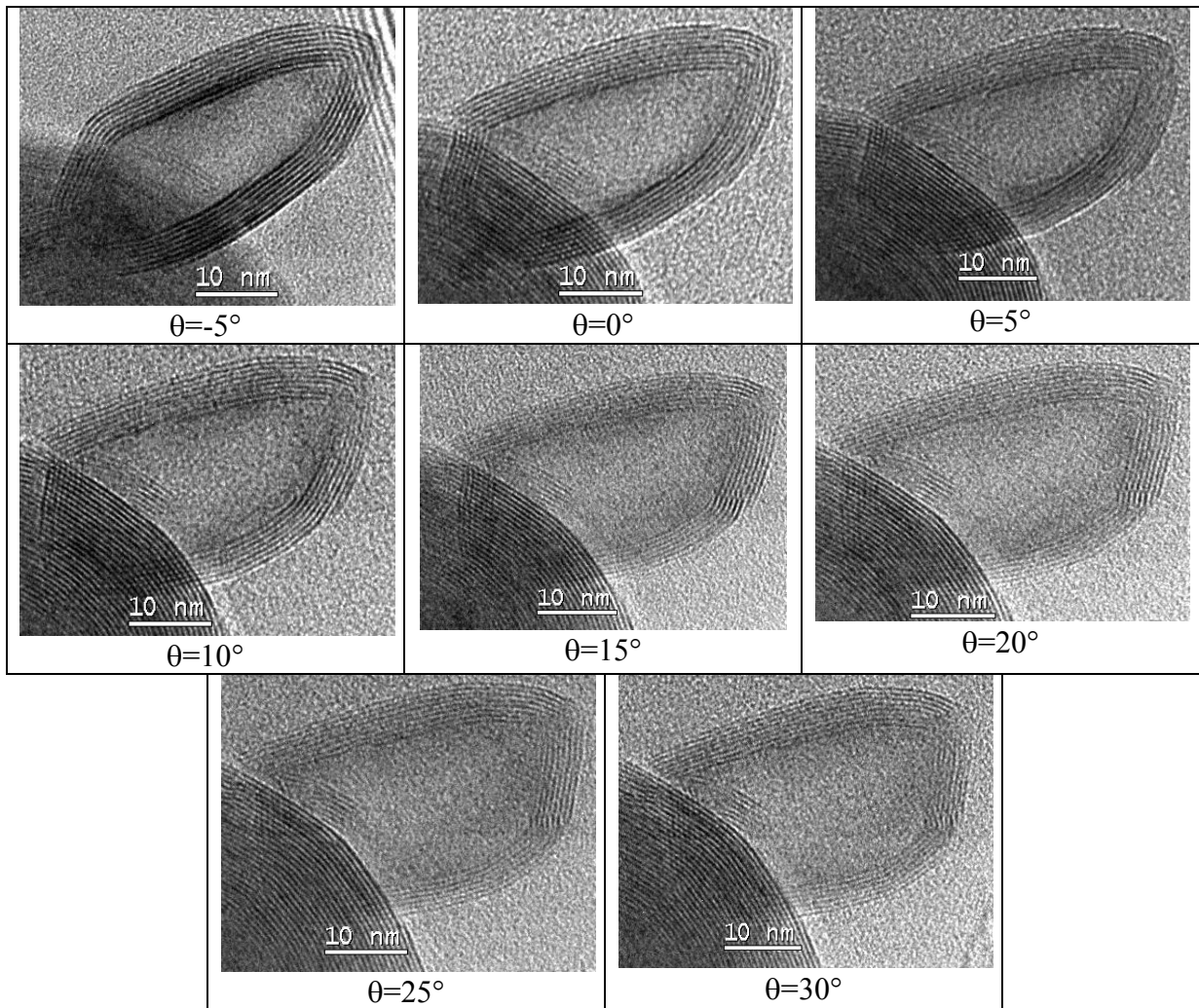
Figure 67: HR-TEM micrograph of IF-MoS₂.

Ces fullerènes sont des polyèdres concentriques avec une structure creuse en feuillets. Ils peuvent être surnommés oignons en comparaison avec les images de MET similaires à un oignon coupé en deux (voir Figure 67). En tiltant l'échantillon dans la colonne du microscope de -5° à 30° , on remarque que l'image de la nanoparticule observée reste semblable tout au long de l'analyse (voir Figure 69). Cela met en évidence le caractère concentrique fermé de ces nanoparticules. La distance $c/2=0.625\text{nm}$ entre les plans de base (0002) de MoS₂ montre que la structure cristallographique hexagonale du cristal de MoS₂ est conservée dans les fullerènes inorganiques (voir Figure 68). Le diamètre de ces nanoparticules est compris entre 15nm et 60nm.



13. Figure 68 : HR-MET image mettant en évidence la similitude des distances entre les plans de base (0002) entre la structure inorganique fullerène et le cristal de MoS₂. Les pics sur le graphique de droite sont représentatifs d'un niveau de gris important.

Figure 68: HR-TEM image showing the correspondence among crystal and fullerene of basal-plane distance (0002) of MoS₂. Peaks on the right graph show a great grey level.



14. **Figure 69 : images HR-MET des IF-MoS₂ tiltées mettant en évidence le caractère concentrique fermé et non hélicoïdal de ces nanoparticules.**

Figure 69: HR-TEM images of IF-MoS₂ tilted from minus five to thirty degrees to show the closed concentric character and not helicoidal of these nanoparticles.

3.13. Structure locale et arrangement des feuillets

Les spectres Raman sont réalisés à température ambiante avec un laser Argon de longueur d'onde excitatrice $\lambda=514\text{nm}$. Le faisceau transmis par l'intermédiaire d'un microscope optique analyse, avec un objectif de grossissement *50, représente une zone circulaire de $7\mu\text{m}$ de diamètre. La puissance du laser sur l'échantillon est de $47\mu\text{W}$ et la diffraction du faisceau réfléchi après l'échantillon est analysée par les réseaux 300tr/mm . Dans cette configuration, la résolution est de $0,7\text{cm}^{-1}$. Chaque spectre est obtenu après une exposition au faisceau de 1500s. Une lampe spectrale à vapeur de mercure, de nombre d'onde 1122cm^{-1} , est utilisée à chaque acquisition pour calibrer les spectres en nombre d'ondes.

Prédit par sa structure cristallographique hexagonale, le MoS₂ doit fournir un spectre Raman avec 4 pics caractéristiques [39]. Le premier à 383cm^{-1} (mode E_{2g}^1) est relatif au mouvement des atomes de Mo+S dans le plan parallèle aux feuillets. Le mouvement des atomes de S le long de l'axe z (perpendiculairement aux feuillets) donne un pic à 409cm^{-1}

(mode A_{1g}). Le pic à 34cm^{-1} n'est pas observé dans des conditions standard d'analyse, inséré dans la raie Rayleigh, et celui à 286cm^{-1} , possédant une intensité très faible dans la structure hexagonale pour des atomes de molybdène en coordination trigonale, est rarement observé. Par contre, la présence des pics à 287cm^{-1} et 408cm^{-1} , combinée à l'absence du pic à 383cm^{-1} montre la présence de MoS_2 sous forme hexagonale mais avec des atomes de molybdène en coordination octaédrique [40].

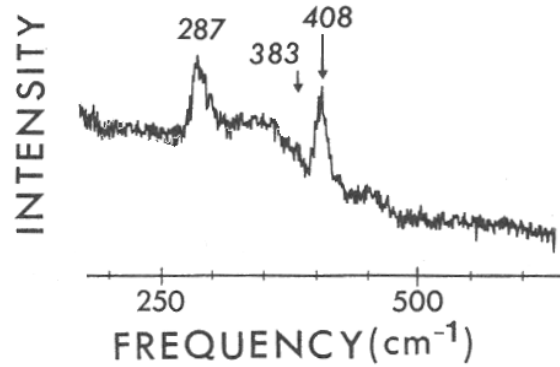


Figure 70 : spectre Raman du MoS_2 hexagonal avec un atome de molybdène en coordination trigonale d'après [40].

Figure 70: Raman spectrum of MoS_2 trigonally coordinated in hexagonal form from [40].

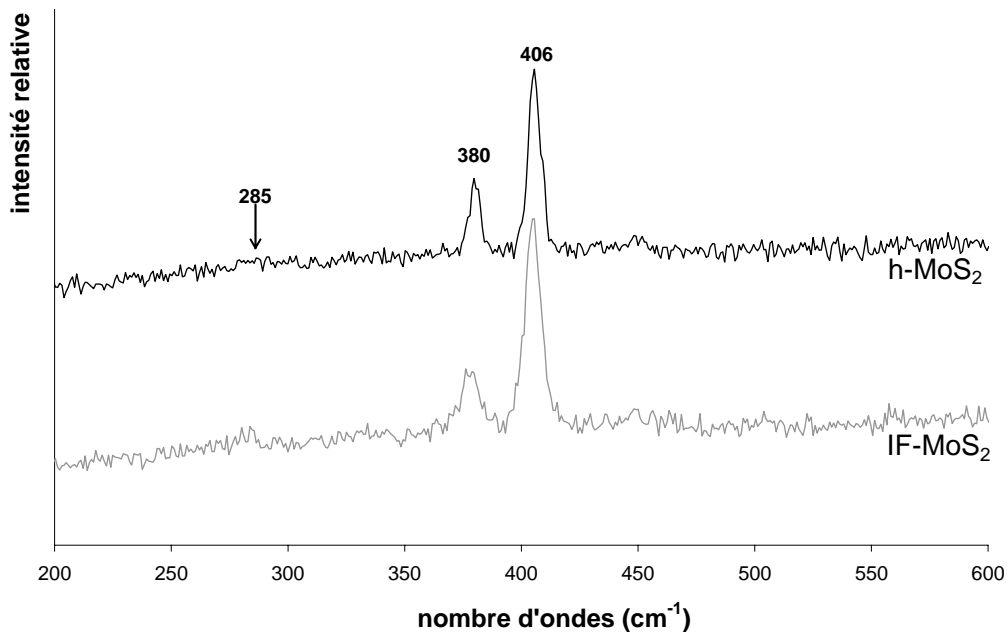


Figure 71 : spectres Raman obtenus à température ambiante d'une poudre commerciale de MoS_2 hexagonale et des IF- MoS_2 avec un atome de molybdène de coordination octaédrique.

Figure 71: Room-temperature Raman spectra of commercial powder of hexagonal MoS_2 and IF- MoS_2 octahedrally coordinated.

Le spectre Raman des IF- MoS_2 n'est pas différenciable de celui des h- MoS_2 (voir Figure 71). En comparaison avec le spectre du MoS_2 hexagonale avec les atomes de

molybdène en coordination trigonale de la bibliographie, on peut conclure que les fullerènes ont une structure cristallographique hexagonale « standard » c'est-à-dire avec les atomes de molybdène en coordination octaédrique. Cette valeur de coordination pour les atomes de molybdène prend son intérêt dans le comportement tribologique du MoS₂.

Les essais en diffraction des rayons X sont effectués à l'aide d'un diffractomètre de poudre à géométrie Guinier (fonctionnement en mode transmission). Le faisceau incident, monochromatique, correspond à la raie K_{α1} du Cuivre ($\lambda=0,15406\text{nm}$). L'échantillon est compacté en une palette puis placé entre deux films de cellulose. Le diffractogramme, mesuré avec une résolution angulaire de 0,125° est obtenu à température ambiante sous pression atmosphérique dans le domaine angulaire compris entre 5° et 48°. Le spectre donne l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

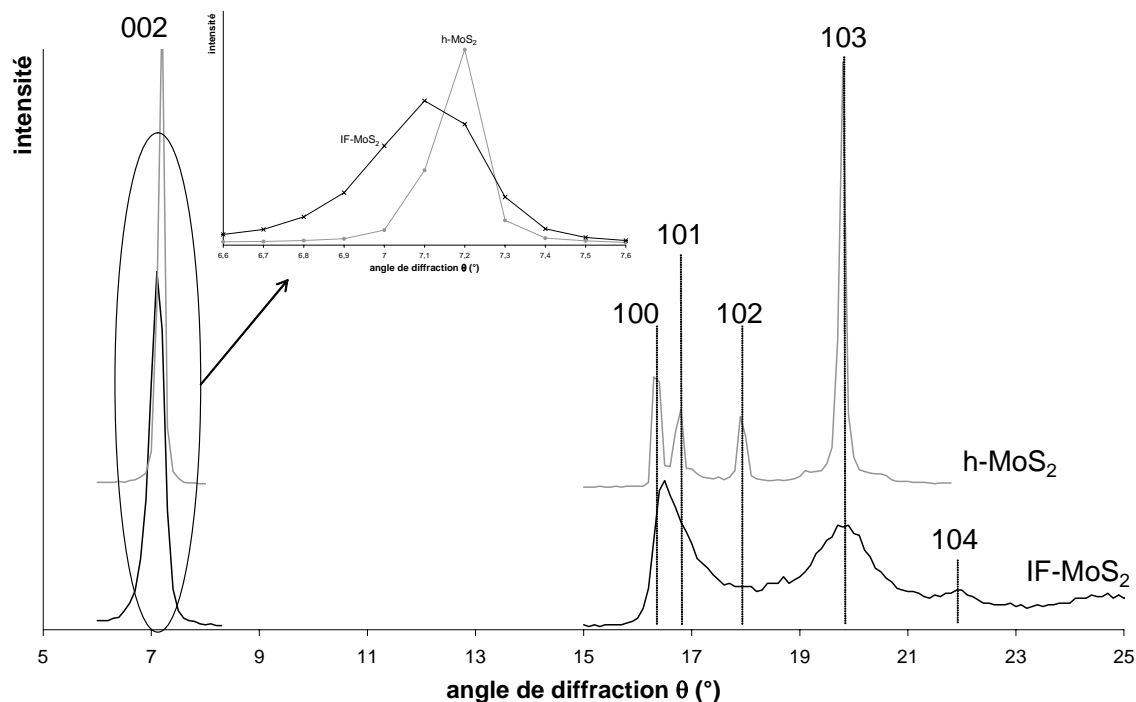


Figure 72 : spectre de diffraction X des poudres de h-MoS₂ et d'IF-MoS₂ en fonction de l'angle θ de diffraction.

Figure 72: X-ray diffraction spectrum of powder of h-MoS₂ and IF-MoS₂ as a function of diffraction angle θ .

Dans les composés lamellaires, les pics de diffraction dans les plans du type (00l) sont associés à une organisation selon l'axe c (perpendiculaire aux feuillets) alors que les pics de type (hk0) sont représentatifs des plans de base des feuillets. L'importante intensité du pic (002), comparée aux autres, indique la présence de feuillets parfaitement empilés. La largeur à mi-hauteur de ce pic, plus importante dans les cas des fullerènes que dans celui du MoS₂ hexagonal, met en évidence la faible taille des nanoparticules de fullerènes. Pour les pics de type (hk0), la plus grande largeur à mi-hauteur, comparée à celle du pic (002), est aussi due à la taille nanométrique des fullerènes (en comparaison avec h-MoS₂) mais surtout à un grand nombre de défauts d'empilement dans les feuillets (type dislocation). Ces défauts, présents dans les plans de base des feuillets de MoS₂ dans les structures fullerènes, ont pu être mis en évidence en MET à haute résolution (voir Figure 73). Le grand nombre de dislocations, visibles en HR-MET, peut être considéré comme un point positif dans l'optique d'une

application tribologique puisque les dislocations permettent de diminuer l'énergie nécessaire pour effectuer le glissement entre deux plans (donc le frottement) [30].

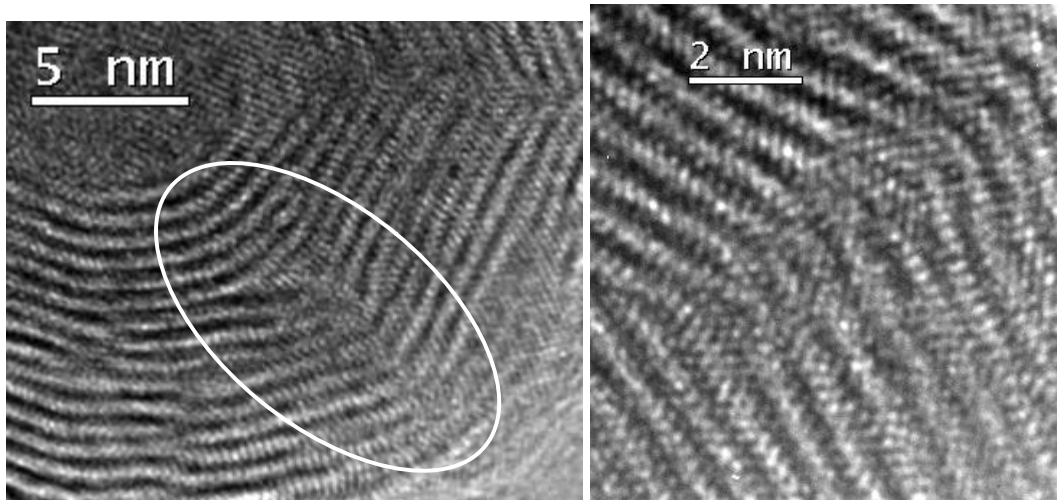


Figure 73 : images HR-MET d'une dislocation présente dans le plan des feuillets de MoS₂, reproduite tout le long de l'axe c, créant une analogie avec un joint de grain.

Figure 73: HR-TEM micrographs of dislocation being in basal plane of MoS₂ layer transferred to each layer along c axis showing a similitude with grain boundary.

Le décalage aux faibles angles du pic (002) des nanoparticules fullerènes, comparé à celui du MoS₂ commercial hexagonal (voir Figure 72, zoom), indique une dilatation de la liaison Mo-Mo selon l'axe c. Elle a été estimée à 0,78% de sa valeur initiale ce qui correspond à une dilatation de 0,005nm. Elle est attribuée aux contraintes résiduelles des nanoparticules, dues à la courbure des feuillets [30].

La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) donne accès à la distribution radiale locale autour d'un atome absorbeur donné. Il est ainsi possible de déterminer la nature, le nombre et les distances des atomes voisins. Des analyses EXAFS sont effectuées sur le seuil K du molybdène à 20keV. La concentration optimale de MoS₂ (sous forme hexagonale ou fullerène) étant de 28mg/cm², il est mélangé à de la cellulose. Le tout est ensuite déposé dans une cavité de 1cm², d'épaisseur adaptée (55µm dans notre cas), entre deux faces de Kapton. Le Kapton, film de polyimide, est souvent employé en spectroscopie EXAFS car il est facile à préparer en feuilles minces et il est peu absorbant. Ces quantités sont destinées à obtenir un saut idéal (1-1,5) au cours des enregistrements en transmission. Les essais sont réalisés à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble sur la ligne BM29. L'énergie des positrons est de 6,03GeV avec un courant moyen de 200mA.

La Figure 74 représente le spectre d'absorption $f(E)=\log(I/I_0)$, avec E correspondant à l'énergie du faisceau incident de rayons X. Dans un premier temps il convient de déterminer l'énergie de seuil E_0 (point d'inflexion dans le saut d'absorption), qui correspond à l'énergie minimale requise pour extraire l'électron de cœur du Mo. Dans les deux échantillons, il a été évalué à 19900eV. Ce spectre n'est pas représentatif des données expérimentales brutes puisque le signal correspond à l'absorption de l'atome isolé $\mu_0(E)$, somme du fond continu et de la contribution oscillante que l'on souhaite extraire. Ce fond continu est approximé par une droite avant seuil et par une fonction spline dans la zone EXAFS.

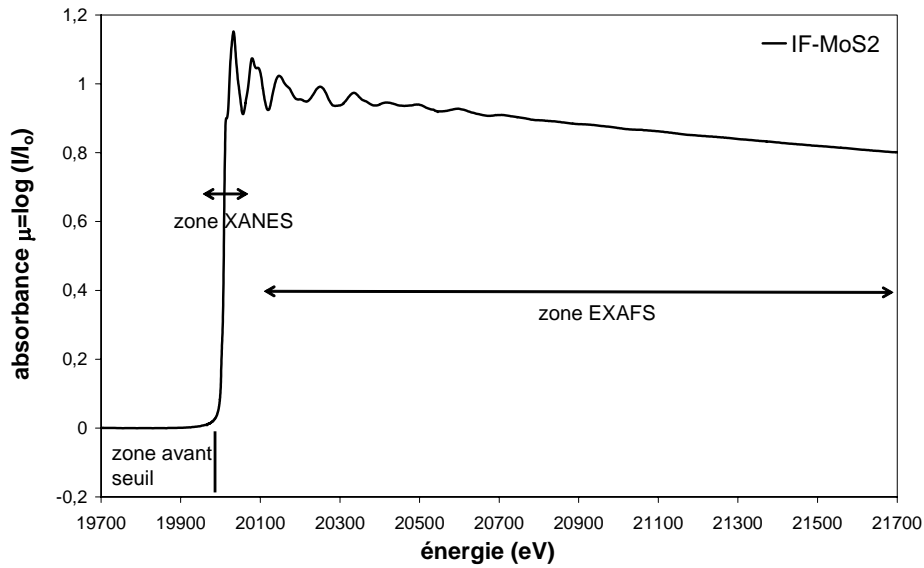


Figure 74 : spectre d'absorption des IF-MoS₂.

Figure 74: absorption spectrum of IF-MoS₂.

Dans la zone EXAFS s'étendant de 20100 à 21700eV, on observe des modulations de l'absorbance. Nous allons les décrire avec un formalisme de diffusion simple. Les modulations EXAFS (ou fonction d'interférence) sont obtenues sur la Figure 75 par conversion du spectre d'absorbance dans l'espace des vecteurs d'onde avec :

$$\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)] / \mu_0(k)$$

et

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

La pondération en k^3 permet de compenser l'amortissement du signal à grand k , réduisant les phénomènes de diffusion multiple présents aux faibles k .

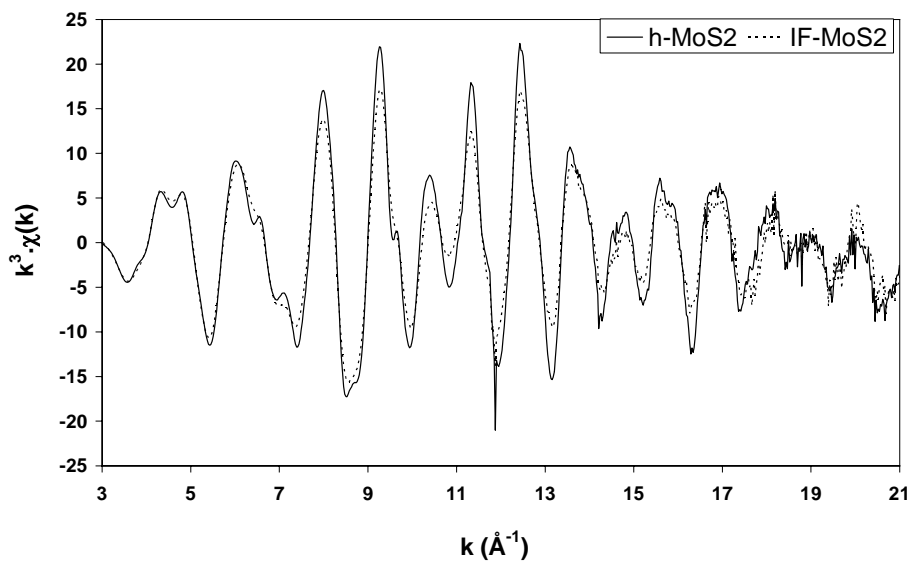


Figure 75 : spectres expérimentaux des fonctions d'interférences des deux composés h-MoS₂ et IF-MoS₂.

Figure 75: experimental spectra of interference functions for two components h-MoS₂ and IF-MoS₂.

Les spectres expérimentaux des fonctions d'interférence résultent des contributions de tous les atomes entourant l'atome absorbeur, dans la limite du libre parcours moyen de l'atome éjecté. Cela correspond à la première sphère de voisins entourant l'atome de molybdène, c'est-à-dire aussi bien les atomes de soufre que de molybdène situés dans le même plan (001) que l'atome absorbeur. Calais et al. ont démontré que, pour ce type de système, il n'existe pas de contribution venant de la diffusion multiple sur ces deux premiers pics [41].

Les transformés de Fourier des deux spectres du MoS₂ (hexagonal et fullerène) présentent deux pics principaux. Le premier pic situé à 0,241nm correspond aux premiers voisins soufre. Le second pic à 0,315nm correspond aux premiers voisins de molybdène dans le plan du feuillet. Un filtre de Fourier a été réalisé sur ces deux premiers pics et modélisés à l'aide de l'équation EXAFS :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum N_j A_j(k) (1/R_j^2) \exp(-2R_j/\lambda) \exp(-2k^2\sigma_j^2) \sin [2k R_j + \phi_{ij}(k)]$$

où S_0^2 représente un facteur d'échelle, λ le libre parcours moyen, $A(k)$ l'amplitude de rétrodiffusion et $\phi_{ij}(k)$ le terme de déphasage induit par l'élément adsorbé et l'atome rétrodiffuseur.

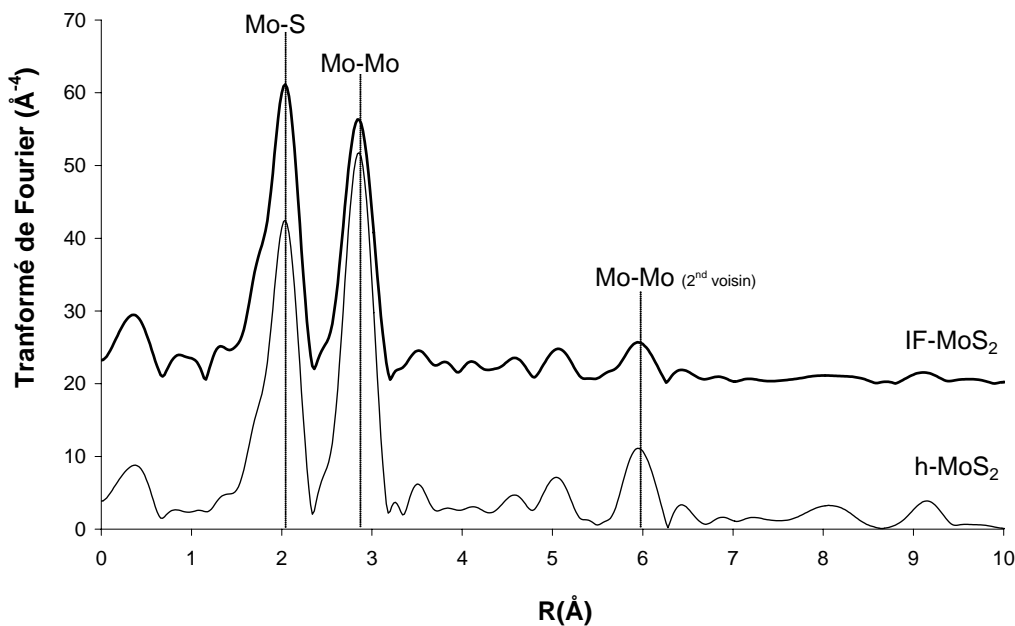


Figure 76 : transformées de Fourier des spectres EXAFS des MoS₂ sous forme hexagonale (h-MoS₂) et fullerène (IF-MoS₂).

Figure 76: Fourier transformation of EXAFS spectra of MoS₂ having hexagonal or fullerene structures.

Les résultats de modélisation sont donnés dans le tableau de la Figure 77. Les paramètres suivants sont déterminés :

R : distance à laquelle se trouvent les voisins d'une espèce donnée autour de l'atome absorbeur.

N : nombre de ces voisins.

σ^2 : facteur de Debye-Waller qui traduit le désordre statique et thermique.

ΔE_0 : décalage par rapport au seuil d'absorption E_0 .

Les incertitudes expérimentales sont celles données par le logiciel de modélisation. Le résidu donne une estimation de la validité de la modélisation. Il est faible car la partie imaginaire de la transformée de Fourier inverse, extraite du signal EXAFS expérimental et de la modélisation, coïncide pour les deux structures (voir Figure 78, cas du IF-MoS₂).

	h-MoS ₂		IF-MoS ₂	
	Mo-S	Mo-Mo	Mo-S	Mo-Mo
R(Å)	2,404±6.10⁻⁴	3,158±5.10⁻⁴	2,406±6.10⁻⁴	3,157±7.10⁻⁴
N (10-20%)	5,78±0,06	6,29±0,08	5,89±0,07	5,03±0,09
ΔE0 (eV) (±0,3)	3,0±0,2	0,5±0,1	3,3±0,2	5,3±0,2
σ ² .10 ³ (Å ²)	3,24.10 ⁻³ ±5.10 ⁻⁵	3,68.10 ⁻³ ±4.10 ⁻⁵	3,46.10 ⁻³ ±5.10 ⁻⁵	4,18.10 ⁻³ ±6.10 ⁻⁵
résidu	8,2.10 ⁻³		1,3.10 ⁻²	

Figure 77 : tableau des résultats des affinements de structure des deux formes de MoS₂ pour les deux premières sphères de coordination autour de l'atome absorbeur.

Figure 77: table of structural refinement results obtained for both MoS₂ corresponding at the first two coordination sphere surrounding absorber atom.

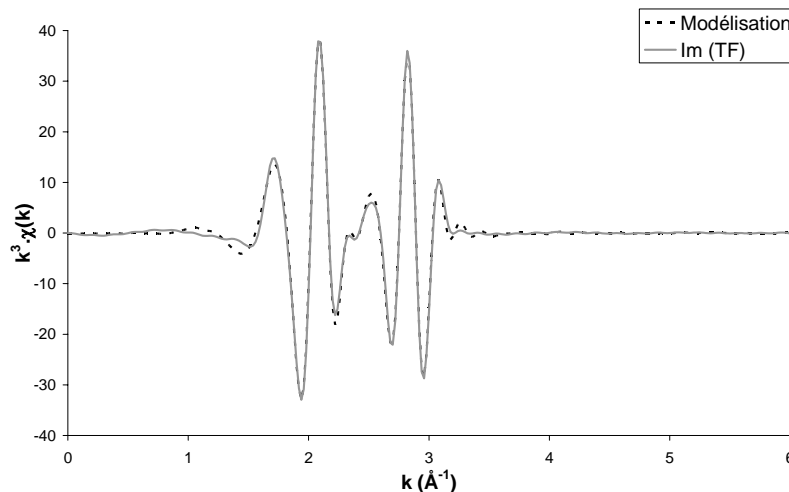


Figure 78 : comparaison de la modélisation du MoS₂ avec la partie imaginaire de la transformée de Fourier du spectre expérimental dans le cas des fullerènes.

Figure 78: comparison of MoS₂ model and imaginary part of Fourier transformation of experimental spectra in IF-MoS₂.

Dans le cas du fullerène, la position des deux pics reste constante indiquant que la distance moyenne des couches de coordination est inchangée dans cette structure fermée. Par contre, le pic représentatif de la liaison Mo-Mo a considérablement diminué d'intensité. On peut considérer deux hypothèses :

- Soit le nombre de voisins du molybdène a diminué. Cela reviendrait à affirmer que la structure hexagonale du MoS₂ n'est pas respectée. Or cela semble être en désaccord avec les résultats obtenus par les autres techniques d'analyse (Raman).
- Soit un plus grand désordre, de type statique, apparaît dans la structure fullerène. On peut supposer cette seconde hypothèse plus vraisemblable. Les feuillets de MoS₂ doivent se courber pour aboutir à cette structure multi-

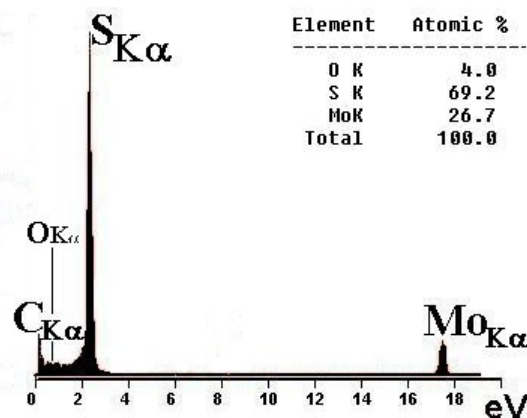
feuillet concentrique et fermée. Si l'on considère les travaux de Shido et al. [42], on peut considérer que les nanoparticules fullerènes sont constituées d'une multitude de parties droites de MoS₂ juxtaposées, d'une taille de 10nm.

Ce plus grand désordre dans les liaisons Mo-Mo est confirmé avec le pic des seconds voisins situés à 0.598nm, toujours dans le feuillet (001), où l'intensité du pic est plus faible dans le cas des fullerènes (en comparaison avec le MoS₂ hexagonal commercial).

Le couplage de toutes ces techniques de caractérisation structurale a permis de mettre en évidence l'organisation des feuillets de MoS₂ sous forme hexagonale par la spectroscopie Raman mais aussi grâce au MET ($c/2=0,625\text{nm}$). Mais la structure fermée de ces fullerènes, créant des distorsions dans les liaisons Mo-Mo, impose dans l'alignement des feuillets une organisation discontinue, mise en évidence par EXAFS. Les feuillets d'IF-MoS₂ sont constitués de plans hexagonaux de h-MoS₂ d'une taille approximative de 10nm, joints par des dislocations. Une dilatation de l'espacement inter-feuillet, estimée à 1% de la longueur initiale, a été détectée par XRD. Ces résultats sont confirmés par MET haute résolution.

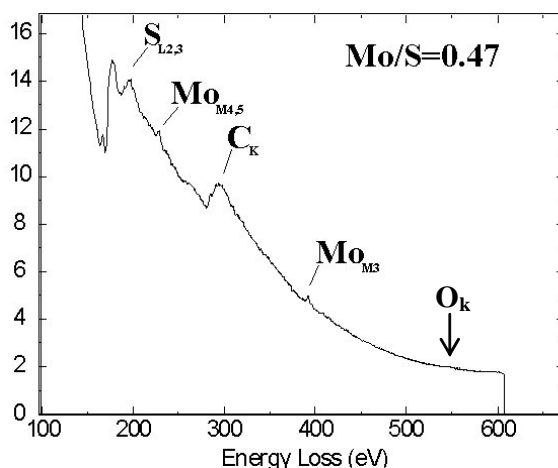
3.14. Chimie de surface des fullerènes

Les analyses EDS ou EELS effectuées sur une ou plusieurs nanoparticules d'IF-MoS₂ mettent en évidence la faible oxydation de ces feuillets, en comparaison avec des produits commerciaux où la concentration atomique en oxygène est de l'ordre de 20%. L'oxygène est très peu détecté en EDS (voir Figure 79) voire absent du spectre EELS (voir Figure 80) car la taille de sonde est inférieure au diamètre de la nanoparticule. L'analyse s'effectue alors sur son centre réduisant la contribution des surfaces externes. La stoechiométrie du système est proche de celle de la molybdénite.



15. **Figure 79 : analyse EDS et quantification correspondante moyennée sur plusieurs nanoparticules d'IF-MoS₂ (JEOL 2010 FEG à 200keV, taille de sonde=100nm).**

16. *Figure 79: EDS analysis and average quantification of several IF-MoS₂ nanoparticles (JEOL 2010 FEG operating at 200keV, size of probe=100nm).*



17. **Figure 80 : spectre EELS obtenu sur le centre d'une nanoparticule d'IF-MoS₂ (JEOL 2010 FEG à 200keV, taille de sonde=1nm).**

Figure 80: EELS spectrum obtained on one nanoparticle of IF-MoS₂ on the centre (JEOL 2010 FEG operating at 200keV size of probe=1nm).

La grande pureté de ce composé est mise en évidence par une analyse XPS. Les spectres XPS sont effectués avec la raie K α de l'aluminium (Al_(K α) =1486,6eV) en large zone (surface analysée \cong 9mm²) sur les IF-MoS₂. La procédure de la « méthode des poudres » a été suivie permettant ainsi d'analyser les nanoparticules dans leur état brut (pas de contamination par un solvant). La Figure 81 met en évidence l'absence de l'oxygène sur les dix premiers nanomètres de la surface des nanoparticules. On peut affirmer que la structure fullerène fermée inhibe l'oxydation. En effet, ce phénomène se produisant préférentiellement sur les bords, par insertion d'un atome d'oxygène entre les atomes de molybdène et de soufre, cette structure fullerène fermée réduit fortement l'oxydation du MoS₂. L'inertie chimique des fullerènes est largement démontrée par cette analyse puisque même le carbone de contamination, servant en général de référence interne pour tous les systèmes n'est pas détecté. A notre connaissance, il n'existe pas d'autres spectres XPS sans carbone de contamination pour des produits ayant été mis en contact avec l'air ambiant.

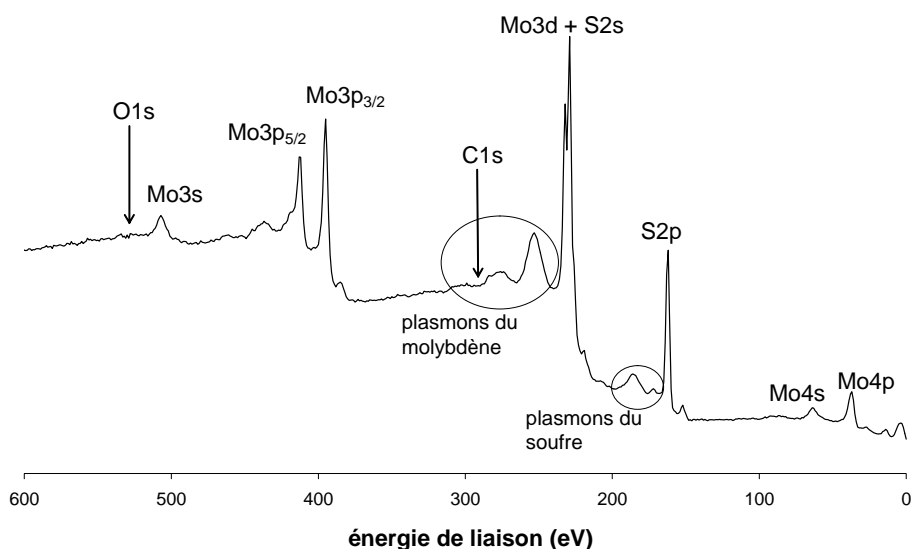


Figure 81 : spectre XPS général obtenu sur la poudre d'IF-MoS₂.

Figure 81: XPS general survey obtained on IF-MoS₂ powder

Le rapport des concentrations atomiques de soufre sur molybdène, S/Mo=2,0, correspond à la stoechiométrie de la molybdénite. Nous mettons ainsi en évidence la grande pureté de notre composé (voir Figure 82).

Pic XPS	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Coefficient de sensibilité	Concentration atomique (%)	Stœchiométrie expérimentale/théorique
S2p3	162.0	1.3	0.31	66.7	MoS _{2,0} / MoS ₂
Mo3d5	229.2	1.3	1.5	33.3	

Figure 82 : tableau de données expérimentales et de quantification obtenues à partir de l'analyse XPS sur la poudre d'IF-MoS₂.

Figure 82: table of experimental data and quantification obtained from XPS analysis on IF-MoS₂ powder.

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est l'étude des structures fines près du seuil d'absorption d'un élément donné. Qualitative, elle donne des renseignements sur la structure électronique et sur la stéréochimie du centre absorbant. La Figure 83 montre les spectres XANES dans les modes FY et TEY, obtenus sur le seuil K du soufre. Ces spectres sont réalisés au CSRF (Canadian Synchrotron Radiation Facility) avec des électrons à une énergie de 1GeV. Le domaine d'énergie à balayer impose le choix de la ligne DCM (double crystal monochromater). La résolution énergétique est alors de 0,1eV et la zone analysée de 2*2mm². L'épaisseur analysée sur le seuil K du soufre en mode TEY est de 50nm alors qu'en mode FY, elle est supérieure à 5µm.

On remarque que, quel que soit le mode d'analyse, toutes les formes de MoS₂ (cristal, poudre ou IF) possèdent le pic caractéristique de la forme réduite du soufre S₂⁻ à 2473eV. La présence du pic caractéristique de la forme sulfate à 2484eV n'est jamais observé dans le cas du cristal clivé de MoS₂. La poudre de MoS₂ hexagonale possède ce pic dans les deux modes d'analyse, confirmant la présence de Mo(SO₄) dans ce type de composé. Alors que le pic (soufre sous forme sulfate) est présent en mode TEY pour les IF-MoS₂, sa contribution est négligeable en mode FY. Cela confirme que la structure fullerène est très peu oxydée en comparaison avec la poudre commerciale. Ces analyses mettent de plus en évidence une localisation du phénomène d'oxydation sur les feuillets externes des nanoparticules fullerènes.

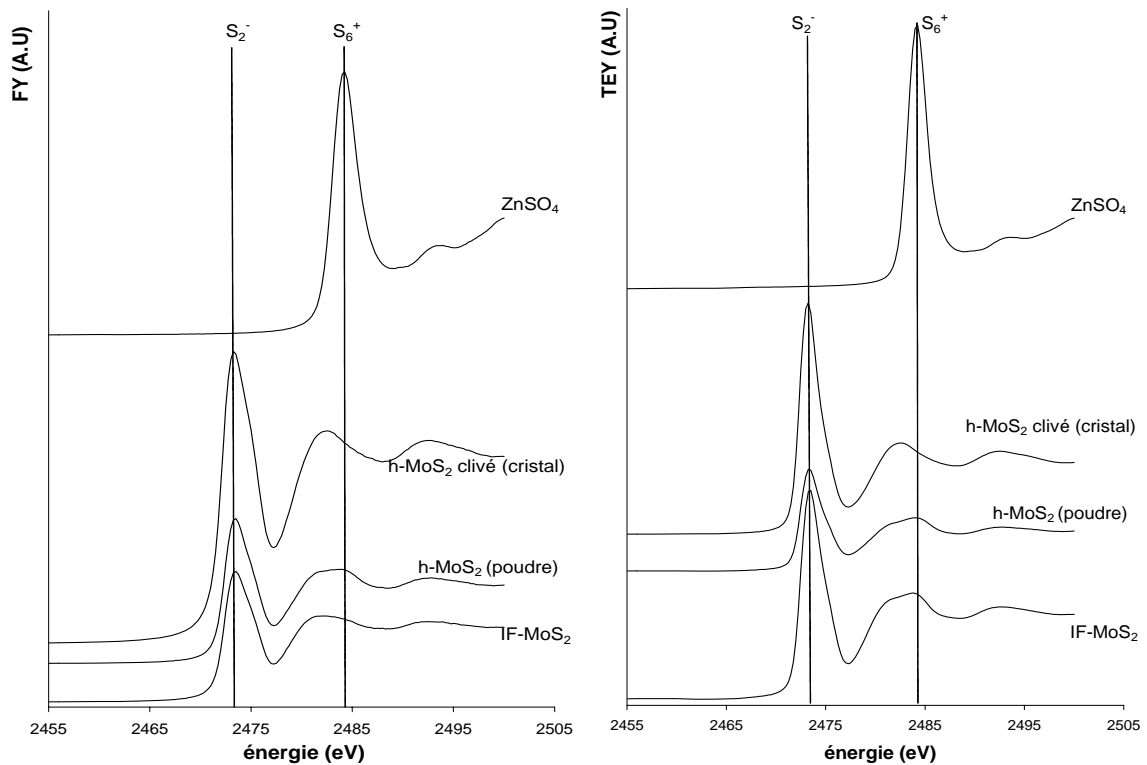


Figure 83 : spectres XANES en mode FY et TEY sur le seuil K du soufre de différentes formes de MoS_2 .

Figure 83: S K-edge XANES spectra of different kinds of MoS_2 forms recorded in FY and TEY mode.

Les spectres XANES réalisés en mode TEY sur le seuil L du soufre sur toutes les formes de MoS_2 proviennent d'une épaisseur d'échantillon encore plus faible, d'environ 5nm, comparable à celle de la spectroscopie XPS (voir Figure 85). On retrouve les pics des contributions sulfates sur la poudre commerciale et les fullerènes (le cristal clivé n'est pas du tout oxydé). On se rend compte que le phénomène d'oxydation est plus marqué que sur le seuil K du soufre, les pics associés aux formes sulfates étant mieux définis. En XPS, le pic sous forme sulfate du soufre n'est pas détecté. Par contre pour ce lot, l'analyse XPS donne une concentration en oxygène de 0,8%. L'oxydation est donc bien un phénomène d'extrême-surface (lieu où se situent les bords des feuillets). La croissance des $IF-MoS_2$ ne se faisant pas feuillet par feuillet (structure instable), il est possible qu'elle puisse être incomplète laissant, comme le montre la Figure 84, des bords sur les feuillets externes. Plus l'analyse est sensible à l'extrême surface, plus elle rend compte de ces croissances incomplètes.

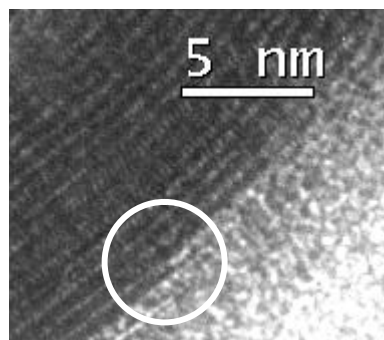


Figure 84 : image HR-MET obtenue sur l'extrémité incomplète d'un feuillet d' $IF-MoS_2$.

Figure 84: HR-TEM micrograph obtained on an incomplete external layer of $IF-MoS_2$.

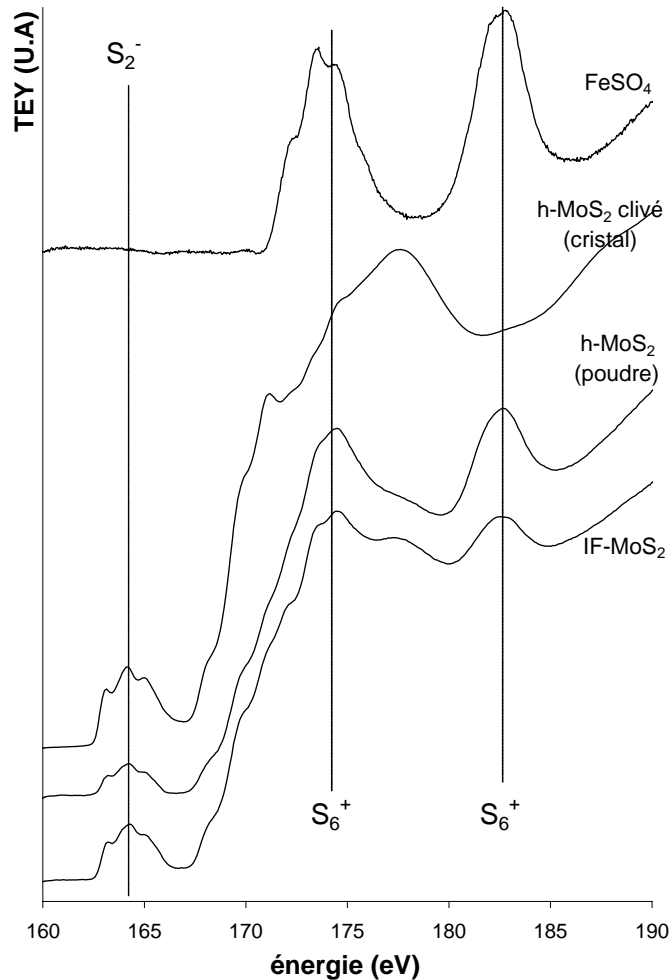


Figure 85 : spectres XANES en mode TEY sur le seuil L du soufre de différentes formes de MoS₂.

Figure 85: S L-edge XANES spectra of different kinds of MoS₂ forms recorded in TEY mode.

Pour les analyses ToF-SIMS, les spectres sont réalisés avec un canon en gallium à 25keV sur une aire de 100*100µm² avec une dose de 5.10⁸ ions/cm². La résolution en masse de 7500 (à m/z=29 sur wafer de silicium) est obtenue par l'intermédiaire d'un spectromètre à temps de vol. L'épaisseur analysée proche de 1nm correspond aux molécules (ou à des fragments de celles-ci) présentes sur la monocouche externe de la nanoparticule.

La Figure 86 permet de mettre en évidence les pics caractéristiques d'une forme oxydée (MoO_x ou MoS_xO_y), beaucoup plus intenses dans le cas de la poudre hexagonale de MoS₂ que dans les IF-MoS₂. L'analyse ToF-SIMS n'étant pas quantitative, cette conclusion est obtenue en prenant pour référence l'intensité du pic de MoS₂, qui permet de s'affranchir des conditions opératoires. La comparaison de l'intensité de ce pic avec celle des pics des formes oxydées du même spectre, est ensuite possible. Cette étape est effectuée pour chacune des deux formes de MoS₂ (hexagonale et fullerène). Enfin les rapports obtenus pour les mêmes formes oxydées peuvent être comparés pour les deux structures de MoS₂. On peut ainsi en déduire que le MoS₂ hexagonale est plus oxydé que le fullerène. Même en étant sensible à l'extrême surface, la contribution du MoO₃ est négligeable dans le cas des IF-MoS₂.

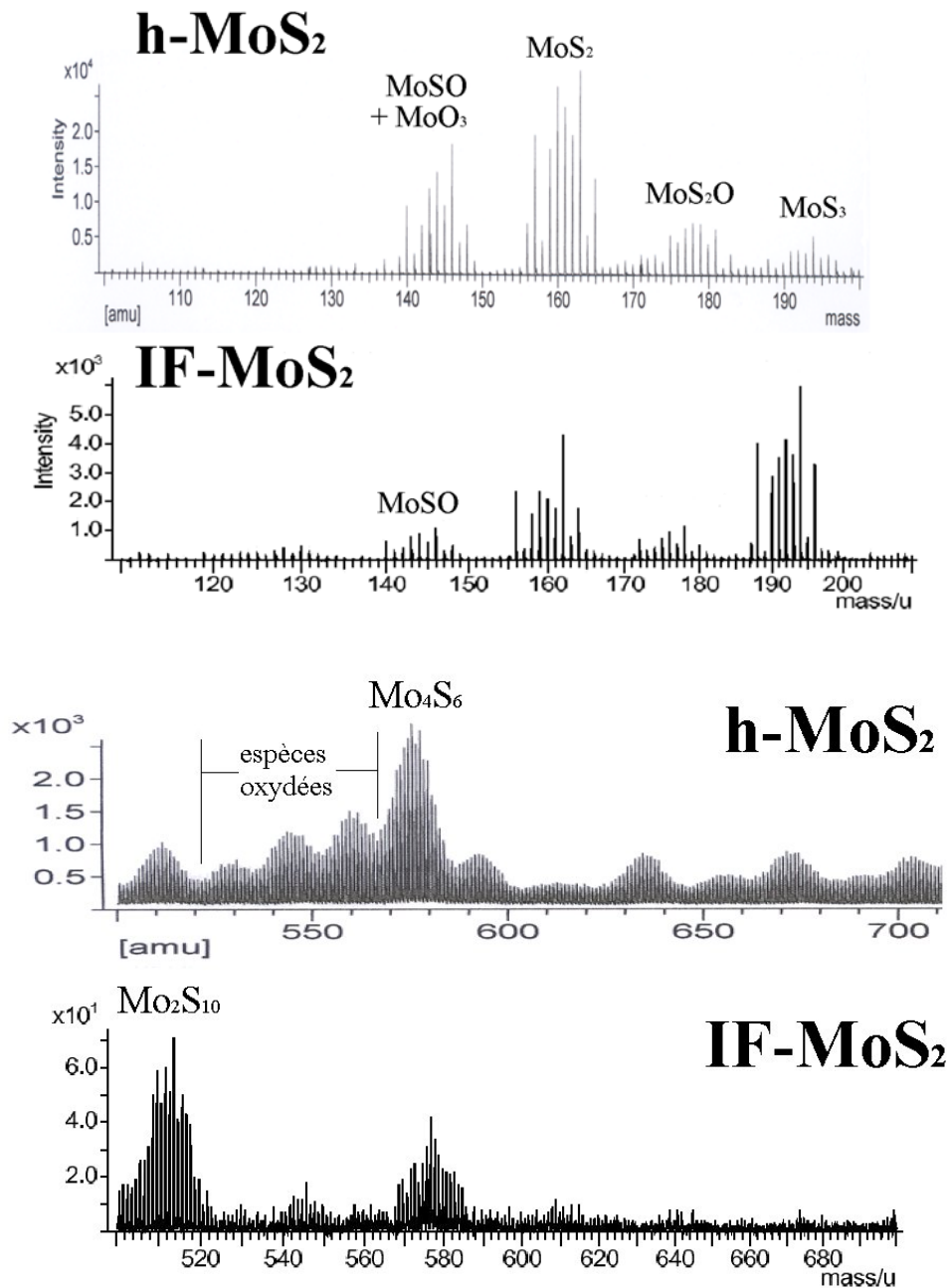


Figure 86 : spectres ToF-SIMS en polarité négative d'un dépôt d'IF-MoS₂ obtenu par évaporation de toluène et d'une poudre de MoS₂ hexagonal (h-MoS₂).

Figure 86: ToF-SIMS spectrum in negative polarity of IF-MoS₂ coating obtained by methyl benzene evaporation and of hexagonal MoS₂ powder (h-MoS₂).

La spectroscopie XPS a permis d'évaluer la quantité d'oxygène, présente dans les IF-MoS₂, à moins de 1% (en concentration atomique). Le couplage des techniques XANES et ToF-SIMS a montré que les espèces oxydées étaient du type sulfate de molybdène et qu'elles se développaient préférentiellement sur les feuillettes externes de la structure fermée. Les nanoparticules étudiées sont des composés très purs de MoS₂.

Mécanismes de lubrification

3.15. Dans un environnement spécifique (ultravide)

3.15.a Les propriétés réductrices de frottement

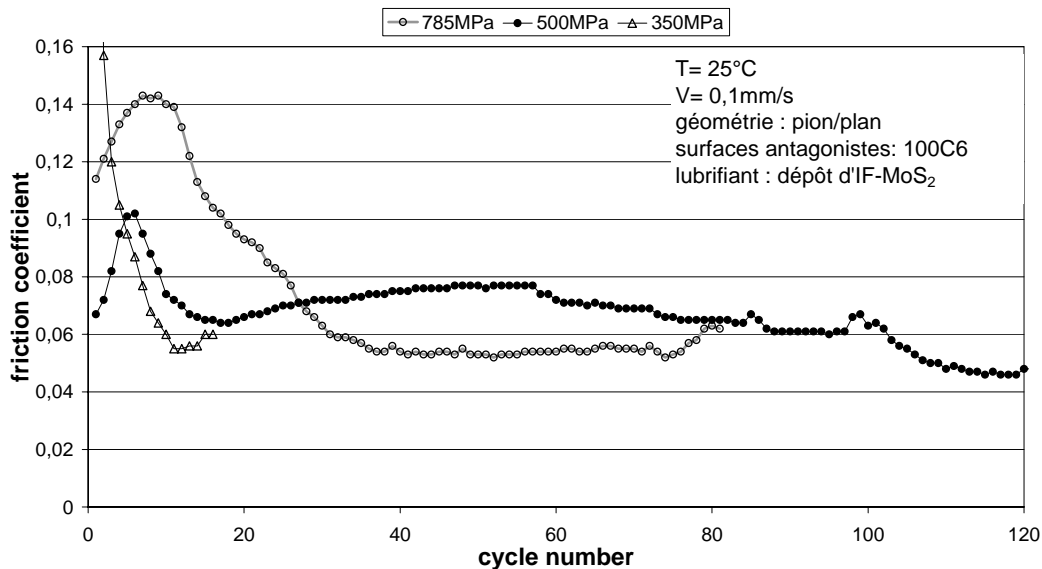


Figure 87 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles et de la pression de contact pour un test de frottement sous ultravide.

Figure 87: friction coefficient evolution as a function of cycle's number and contact pressure for friction test made on UHV conditions.

Les expériences tribologiques de la Figure 87 sont effectuées sur un dépôt d'IF-MoS₂ obtenu par évaporation de toluène sur un acier 100C6. Les essais sont réalisés à température ambiante, pour une vitesse de glissement de 0,1 mm/s et une géométrie de contact de type pion plan. La valeur du coefficient de frottement stabilisée pour ces essais sous ultravide ($0,04 < \mu < 0,06$) est sensiblement plus faible que celle obtenue avec les produits commerciaux actuels, utilisant le Modtc ou le Modtp en contact lubrifié [24].

Schwarz et al. [43], [44] ont montré que les interactions de Van der Waals entraînaient une forte adhésion des nanoparticules sur le substrat. Cela explique, malgré l'inertie chimique des IF, l'adhésion des nanoparticules sur le plan an acier 100C6 lors des essais tribologiques effectués sur ultravide.

3.15.b Apport des techniques de caractérisation (XPS/AES)

Le dépôt d'IF-MoS₂ sur acier 100C6 formé par évaporation de toluène est très pur. Ni le fer ni l'oxygène ne sont détectés par spectroscopie Auger (voir Figure 88).

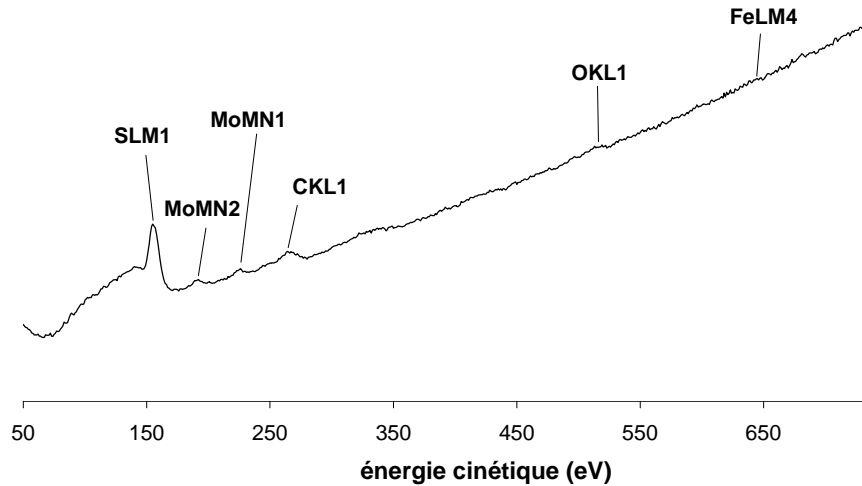


Figure 88 : spectre AES du dépôt d'IF-MoS₂ formé par évaporation de toluène.

Figure 88: AES spectrum of IF-MoS₂ coating elaborated by toluene evaporation.

La Figure 89 montre la présence de molybdène et de soufre dans la trace de frottement du pion et non hors de celle-ci, caractérisant la nature du film de transfert du pion. Une analyse XPS sur le pion permet de savoir si l'additif d'IF-MoS₂ a évolué chimiquement pendant le frottement (voir Figure 90).

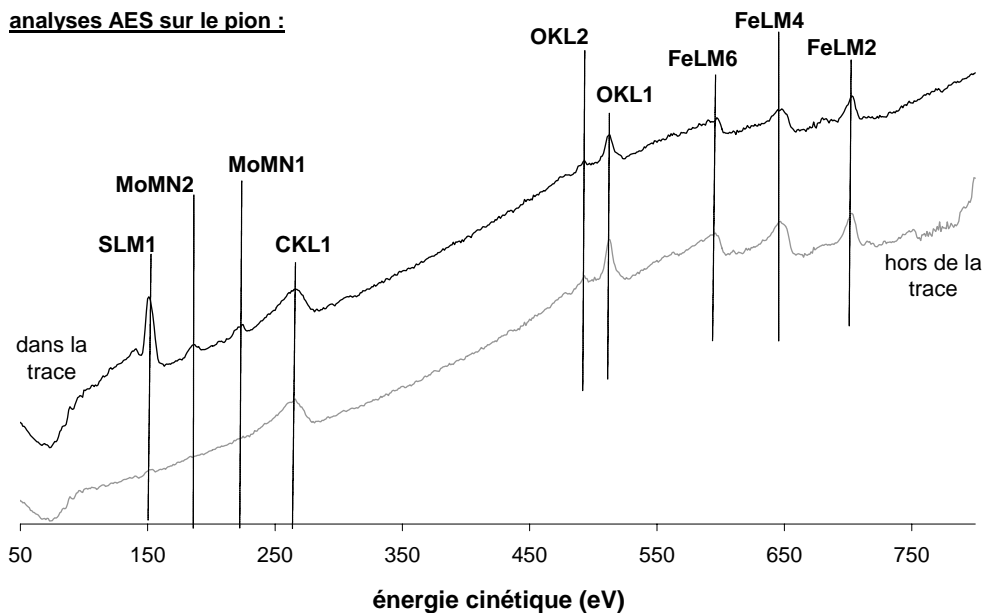


Figure 89 : spectres AES de la trace de frottement du pion (P=320MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, ultravide) et d'une zone en dehors de la trace.

Figure 89: AES spectra obtained on pin wear track (P=320MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, ultravide) and outside of the wear track.

<u>Nom</u>	<u>Centre énergie de liaison (eV)</u>	<u>FWHM (eV)</u>	<u>Fonction de sensibilité</u>	<u>Concentration atomique (%)</u>	<u>Formule chimique Théorique / expérimentale</u>
C1s	284.8	2.15	0.25	36.4	contamination
Mo3d5	229.2	1.81	1.60	2.9	MoS ₂ / MoS _{1,8}
S2p3	162.0	1.65	0.31	5.3	
Fe2p3	706.9	1.47	2	8.6	métallique
Fe2p3	710.7	3.54	2	7.6	FeOOH / FeOOH
O1s	530.0	2.27	0.79	15.4	
Fe2p3	708.8	2.45	2	10.5	Fe ₂ O ₃ / Fe ₂ O _{1,2}
O1s	531.6	1.40	0.79	13.2	

Figure 90 : tableau des données expérimentales et de la quantification des éléments présents sur le pion par analyse XPS.

Figure 90: table of experimental data and quantification obtained on element being on the pin surface after a XPS analysis.

On remarque que la stoechiométrie du bisulfure de molybdène est pratiquement conservée après frottement et en particulier que la présence de MoO₃ n'est pas détectée. La structure fullerène fermée a permis d'inhiber l'oxydation du MoS₂ jusqu'à l'entrée de la nanoparticule dans le contact. On peut donc penser que le frottement se produit entre les nanoparticules de MoS₂ et non à l'interface film/substrat. La nature du substrat semble peu influencer la valeur stabilisée du frottement.

3.16. Influence d'un contact lubrifié

3.16.a Les propriétés réductrices de frottement

Les essais de frottement sont effectués sur un tribomètre de géométrie de contact de type pion plan, à température ambiante, avec une pression maximale de contact de 1,1GPa et une vitesse de glissement du pion de 3,4mm/s. Différentes concentrations de fullerènes ont été testées dans deux huiles de base (une minérale et une synthétique).

La Figure 91 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les huiles de base additivées avec les fullerènes. Un comparatif des valeurs stabilisées du coefficient de frottement dans le cas des huiles de base seules ou du MoS₂ hexagonal est effectué. Une réduction du frottement comprise entre 40% et 60% est observée lorsque les nanoparticules fullerènes sont ajoutées à l'huile de base. La valeur du coefficient de frottement stabilisée ($\mu=0,05\pm0,01$) est sensiblement plus faible que celle obtenue dans les produits commerciaux actuels, utilisant le Modtc ou le Modtp. Dans le cas des nanoparticules fullerènes, le coefficient de frottement est beaucoup plus bas qu'avec le MoS₂ sous forme hexagonale.

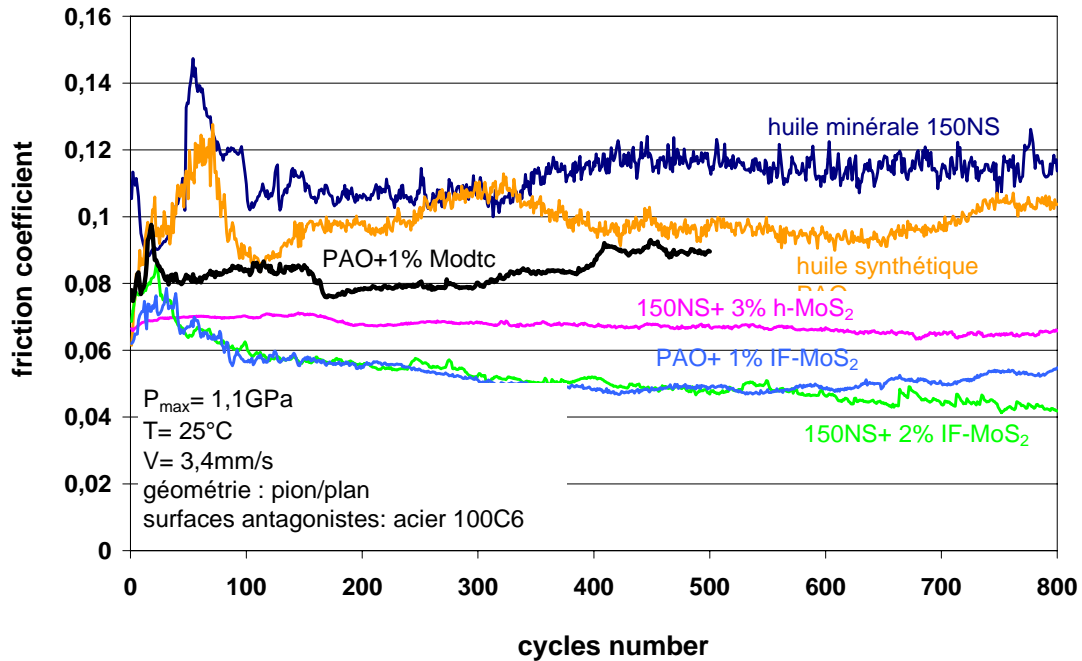


Figure 91 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles et de la nature du lubrifiant.

Figure 91: friction coefficient evolution as a function of cycle number and lubricant nature.

On peut remarquer que la valeur du coefficient de frottement est plus élevée en début de test qu'à la fin de celui-ci. L'observation en microscopie optique du pion montre la présence d'un film de transfert sur le pion en fin de test. Une période initiale transitoire, nécessaire à l'élaboration du film de transfert, est donc mise en évidence. Elle correspond à une évolution chimique et/ou structurale des nanoparticules fullerènes pour aboutir à un faible frottement.

3.16.b Propriétés du tribofilm (AES, XANES et Raman)

Un profil Auger, effectué simultanément sur le tribofilm du plan et hors du tribofilm, permet de connaître la composition chimique du film selon sa profondeur ainsi qu'une estimation de son épaisseur (voir Figure 92). La couche native d'oxyde d'un acier 100C6 de 4nm nécessite 30 secondes d'abrasion ionique pour l'éliminer. La vitesse d'abrasion est d'environ 0,1nm/s. Le tribofilm disparaît après un temps d'abrasion de 300s (perte des éléments soufre et molybdène). On peut donc estimer son épaisseur à 30nm.

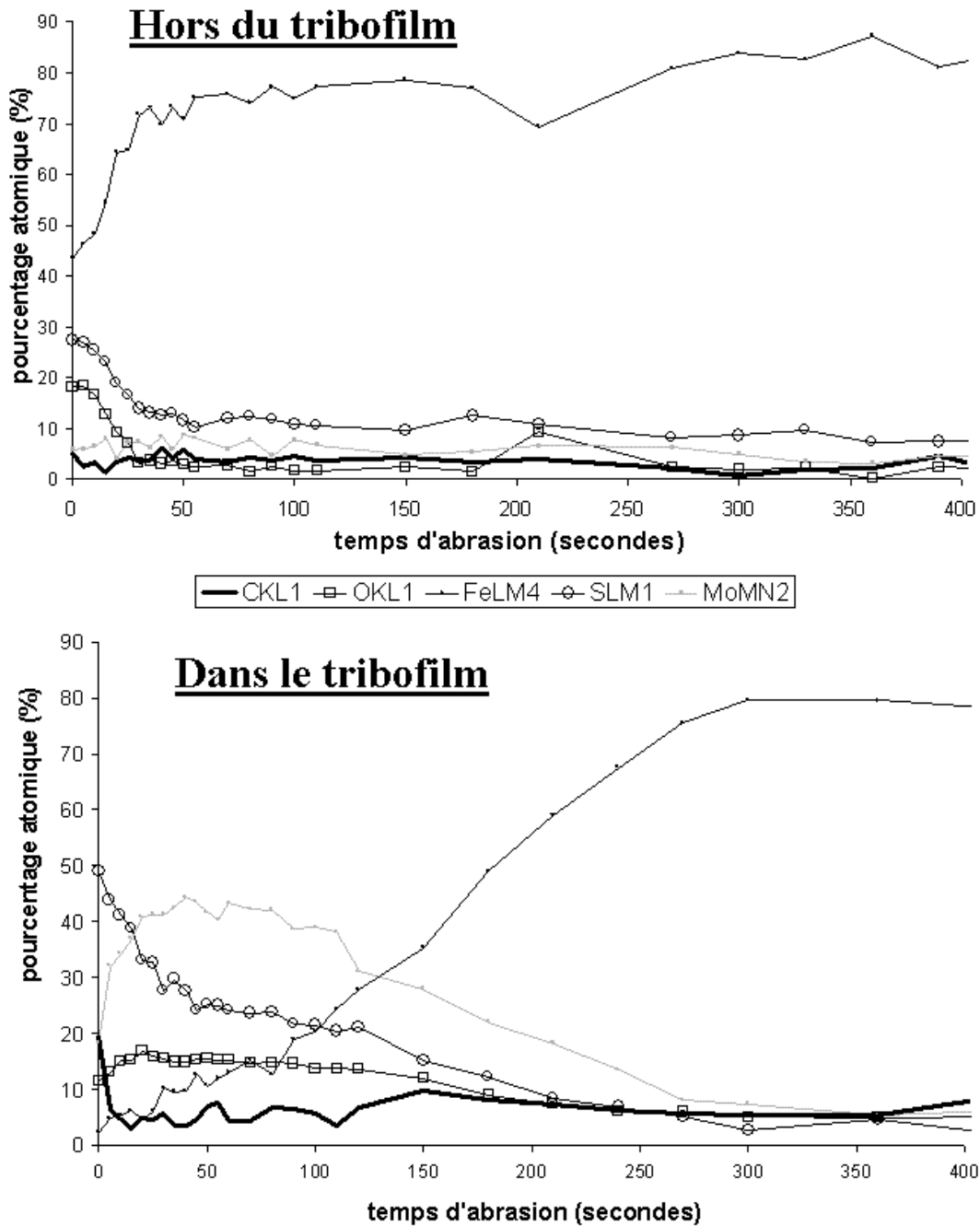


Figure 92 : profil Auger obtenu sur le tribofilm et hors de celui-ci.

Figure 92: Auger profile obtained on tribofilm and outside of tribofilm.

Les spectres XANES dans la trace de frottement du plan sont effectués dans les mêmes conditions que précédemment (au CSRF, ligne DCM, résolution de 0,1eV et surface analysée de 2*2mm²). La Figure 93 montre une comparaison des spectres réalisés sur les nanoparticules fullerènes (avant frottement) et sur la trace de frottement du plan. La similitude des spectres, avec en particulier la présence de soufre sous forme sulfate dans les deux cas, laisse envisager une conservation de la chimie des nanoparticules dans le frottement. Les pics caractéristiques des formes sulfates n'étant pas plus prononcés, l'oxydation superficielle ne semble pas s'être accrue avec le frottement malgré la présence de l'oxygène de l'air.

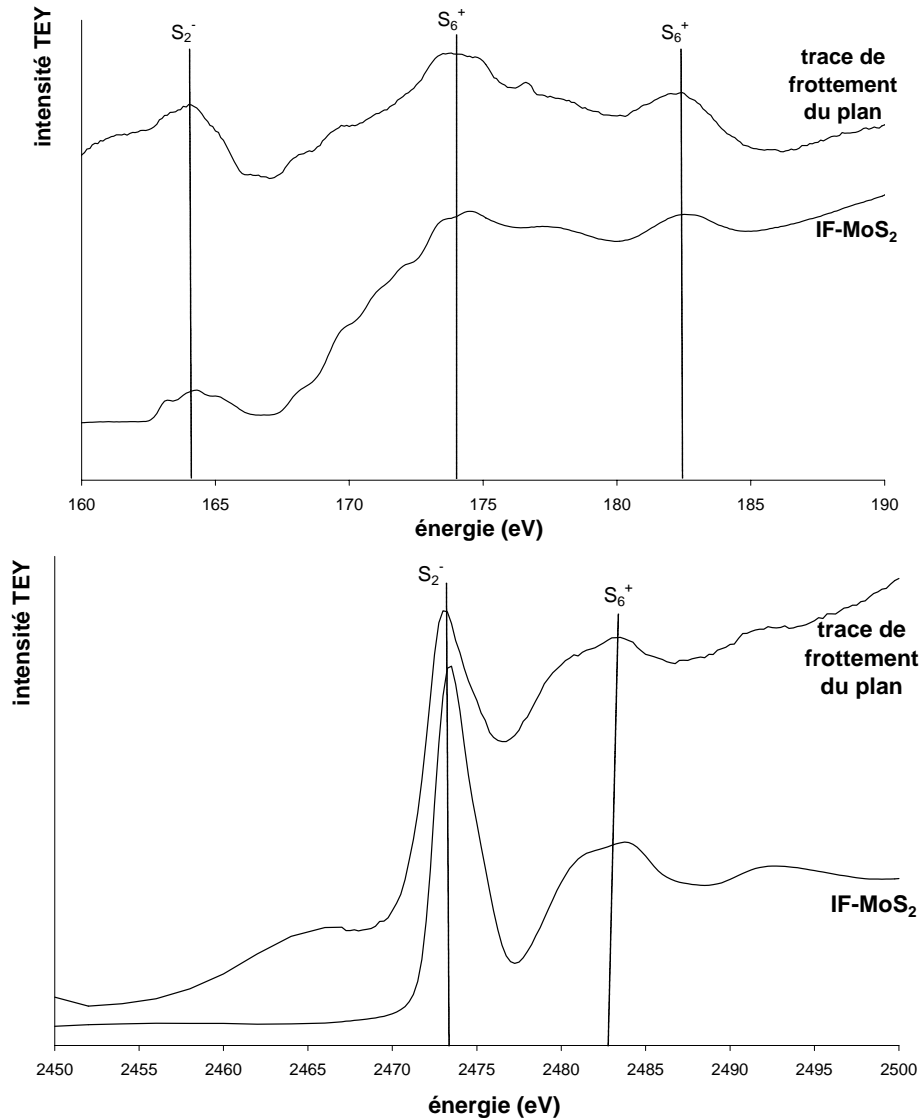


Figure 93 : spectres XANES comparatifs entre les fullerènes avant frottement et la trace de frottement du plan en mode TEY sur le seuil K ($e \approx 50\text{nm}$) et L ($e \approx 5\text{nm}$) du soufre.

Figure 93: XANES spectra of IF-MoS₂ and flat wear track in TEY mode and for S-K ($e \approx 50\text{nm}$) and S-L ($e \approx 5\text{nm}$) edges.

Les spectres XANES obtenus sur le tribofilme en mode FY ont un rapport signal sur bruit beaucoup plus faible que ceux en mode TEY (voir Figure 94). Cela met en évidence la faible épaisseur du tribofilme, estimée par le profil Auger à 30nm. Mais quelle que soit la profondeur de la zone analysée, l'oxydation des nanoparticules ne semble pas plus marquée.

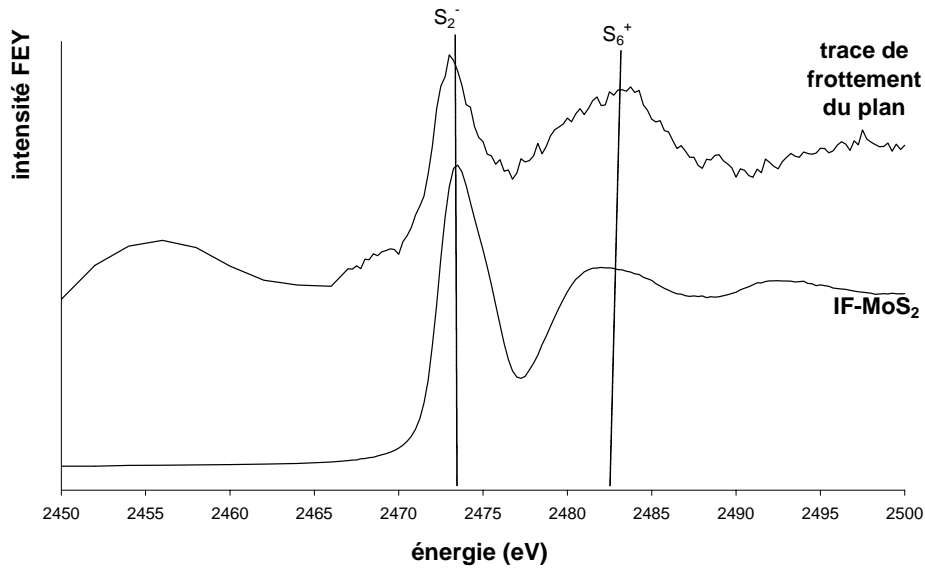


Figure 94 : spectres XANES comparatifs entre les fullerènes avant frottement et la trace de frottement du plan en mode FY sur le seuil K ($e>5\mu\text{m}$) du soufre.

Figure 94: XANES spectra of IF-MoS₂ and flat wear track in FY mode and for S-K ($e>5\mu\text{m}$) edge.

La Figure 95 reprend l'analyse Raman de la trace de frottement du plan et montre la présence des deux pics caractéristiques du MoS₂ (à 380 et 407 cm⁻¹). On remarque que le pic très peu intense à 282 cm⁻¹ est mieux détecté après frottement. On peut se demander s'il ne serait pas représentatif du MoO₃ (possédant un pic intense à 287 cm⁻¹). Or dans le spectre du MoO₃, le pic le plus intense se trouve à 820 cm⁻¹. Il n'est pas détecté sur notre spectre ce qui nous confirme l'hypothèse que les fullerènes frottés ne sont pas pour autant oxydés en MoO₃.

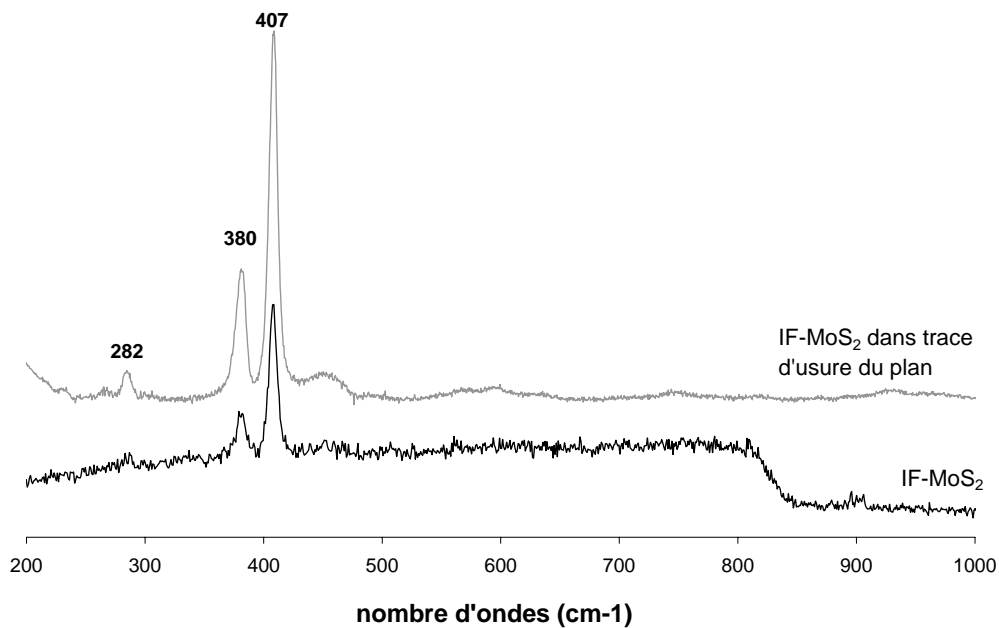


Figure 95 : spectres Raman des IF-MoS2 purs et avant frottement ou dans la trace de frottement du plan.

Figure 95: Raman spectra of pure IF-MoS₂ and flat wear track.

Le MoS_2 est toujours sous la forme cristallographique hexagonale mais avec des valeurs de coordination pour les atomes de molybdène différentes. Dans le cas le plus courant (standard), celle-ci est trigonale. Autrement elle est octaédrique. La structure de coordination octaédrique peut être obtenue à partir de la structure de coordination trigonale en tournant d'un angle de 60° autour de l'axe c un atome de soufre d'un plan de base (voir Figure 96). D'après [45], la présence sur un spectre Raman des pics à 287cm^{-1} et 408cm^{-1} couplée à l'absence du pic à 383cm^{-1} met en évidence que le MoS_2 est de coordinance octaédrique. Les fullerènes inorganiques ont initialement une structure hexagonale avec les atomes de Mo en coordination trigonale. Mais l'augmentation notable de l'intensité du pic à 287cm^{-1} montre que dans le frottement le MoS_2 passe d'une structure de coordination trigonale à octaédrique ce qui permet de satisfaire les conditions d'incommensurabilité [11].

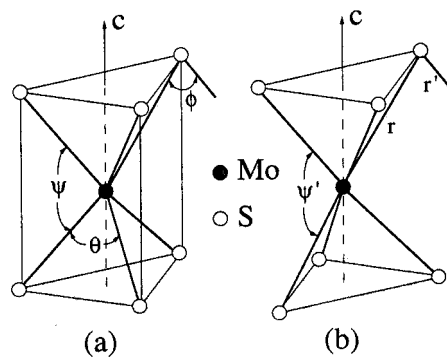


Figure 96 : diagramme schématique de la structure du MoS_2 avec (a) un prisme trigonal et (b) une coordination octaédrique d'après [45].

Figure 96: schematic diagram of the structure of MoS_2 with (a) trigonal prismatic and (b) octahedral coordination. from [45].

D'après Takahashi [2], l'unité fondamentale du cristal de MoS_2 est un assemblage de molécules de MoS_2 , reliées par des liaisons covalentes, formant un prisme trigonal. L'évolution de la structure de coordination trigonale à octaédrique apparaît le long de la zone de glissement. La transformation (trigonale \rightarrow octaédrique) se produit réversiblement dans la structure cristalline caractéristique du MoS_2 , donnant un glissement intergranulaire aisé. Cette évolution structurale est la cause du faible frottement d'un point de vue cristallographique.

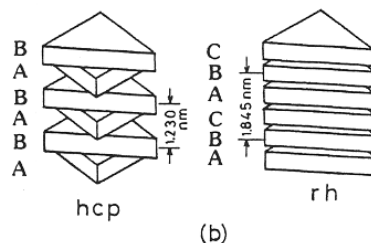


Figure 97 : Ressemblances cristallines entre la structure rhomboédrique (rh) et hexagonale (hcp). Dans l'hexagonal, l'orientation des feuillets de MoS_2 est perpendiculaire alors que dans la rhomboédrique, les feuillets sont parallèles d'après [2].

Figure 97: crystalline similitude between hexagonal compact (hcp) and rhombohedral (rh) crystals. Hcp adjacent- MoS_2 layers in antiparallel orientation; rhombohedral all- MoS_2 layers in parallel orientation from [2]

3.17. Similitudes avec des systèmes connus contenant du MoS₂ hexagonal

Les particules d'usure sont collectées sur le pion après différents tests de frottement, aussi bien en contact lubrifié que sous ultravide, puis observées en MET à haute résolution (JEOL 2010FEG à 200keV). Elles révèlent trois étapes dans l'évolution structurale des nanoparticules fullerènes. Premièrement, la forte pression appliquée sur les nanoparticules creuses les aplatit, leur donnant une structure plus oblongue (voir Figure 98).

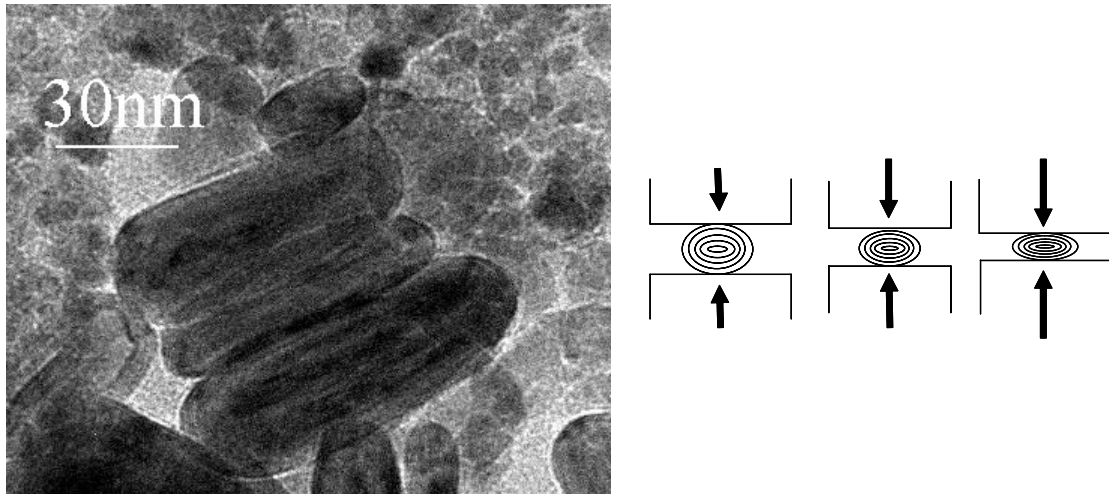


Figure 98 : image HR-MET de particules d'usure d'IF-MoS₂ représentatives des structures fullerènes initiales aplaties (essai à P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, sous ultravide).

Figure 98: HR-TEM micrograph of IF-MoS₂ wear particles showing flattened fullerene nanoparticles (test with P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, under UHV conditions).

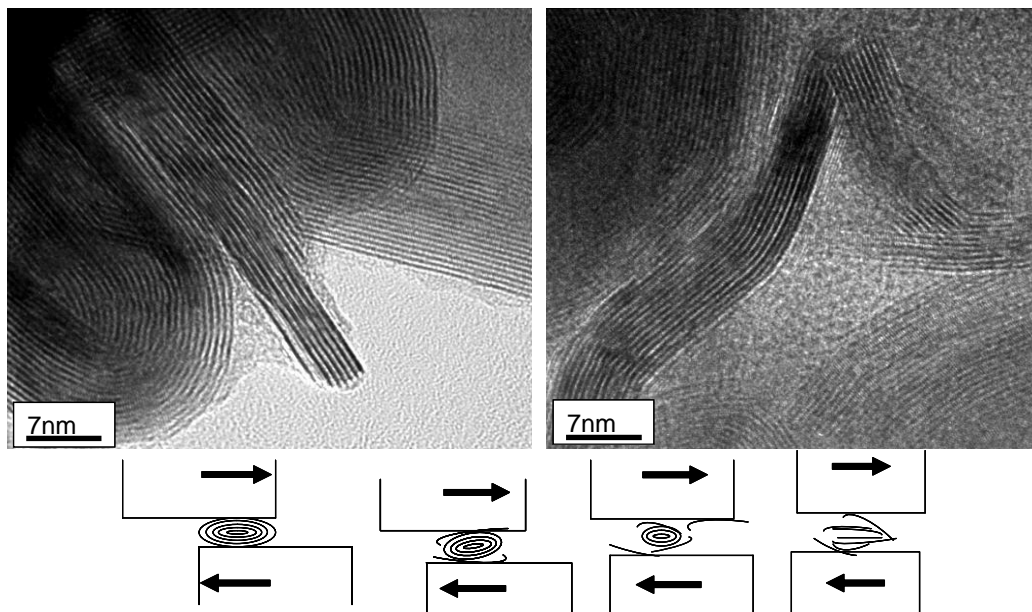


Figure 99 : images HR-MET de particules d'usure d'IF-MoS₂ représentatives des structures fullerènes cassées (essai à P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, sous ultravide).

Figure 99: HR-TEM micrographs of IF-MoS₂ wear particles showing broken fullerene nanoparticles (test with P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, under UHV conditions).

Ensuite, le cisaillement important finit par casser cette structure fermée en amas de feuillets de MoS₂ (voir Figure 99). Ces fractures se produisent préférentiellement aux extrémités de la structure oblongue, là où la courbure est la plus importante et donc les contraintes les plus grandes (voir Figure 99, image de gauche). Mais la nanoparticule peut se casser en d'autres endroits, voire plusieurs fois, donnant des feuillets de faible longueur (voir Figure 99, image de droite). Finalement les amas de feuillets glissent les uns sur les autres ne laissant que quelques feuillets libres et indépendants dans la zone de contact (voir Figure 100). Ces feuillets s'orientent finalement parallèlement à la direction de glissement permettant un glissement inter-feuillet, caractéristique du bas frottement du MoS₂.

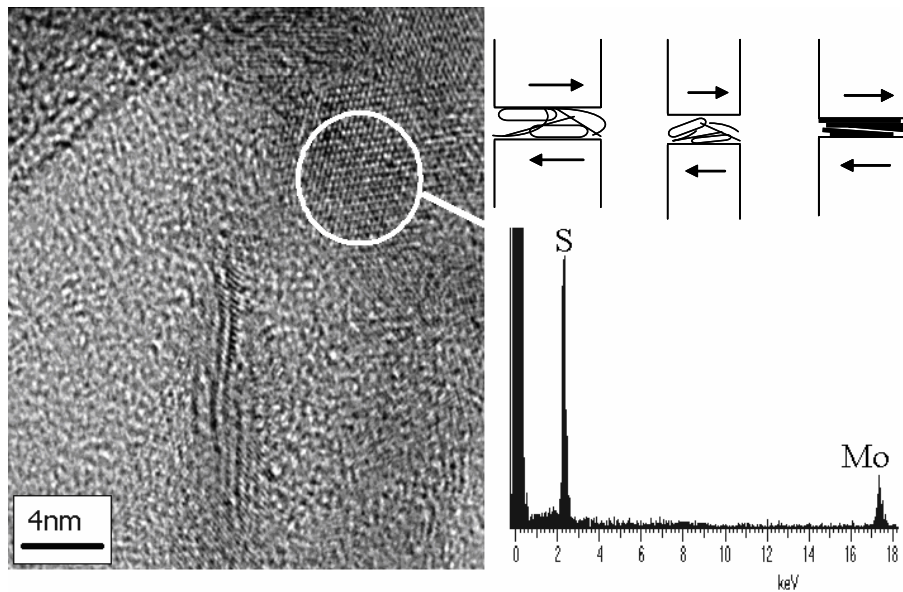


Figure 100 : images HR-MET de particules d'usure d'IF-MoS₂ représentatives des structures fullerènes en multi-feuillets s'orientant dans le sens du glissement et analyse EDS dans la zone encadrée (taille de sonde=3nm) (essai à P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/S, sous ultravide).

Figure 100: HR-TEM micrographs of IF-MoS₂ wear particles showing multi-layered fullerene nanoparticles, parallel to sliding direction and EDS analysis in zone circled (size of probe=3nm) (test with P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, under UHV conditions).

Enfin quelques feuillets libres de MoS₂ satisfont aux conditions d'incommensurabilité (voir figure 101). En effet, on peut remarquer, à l'aide de la diffraction électronique obtenue sur les particules d'usure prélevées sur le pion après un test de frottement, qu'un angle de 30° sépare les atomes de soufre de deux plans consécutifs de base. Les faibles quantités de feuillets de MoS₂ libres dans le contact couplées aux faibles proportions de ces feuillets libres orientés selon les conditions d'incommensurabilité permettent d'expliquer la faible intensité du pic à 282cm⁻¹ dans le spectre Raman effectué sur la trace de frottement (voir figure 95).

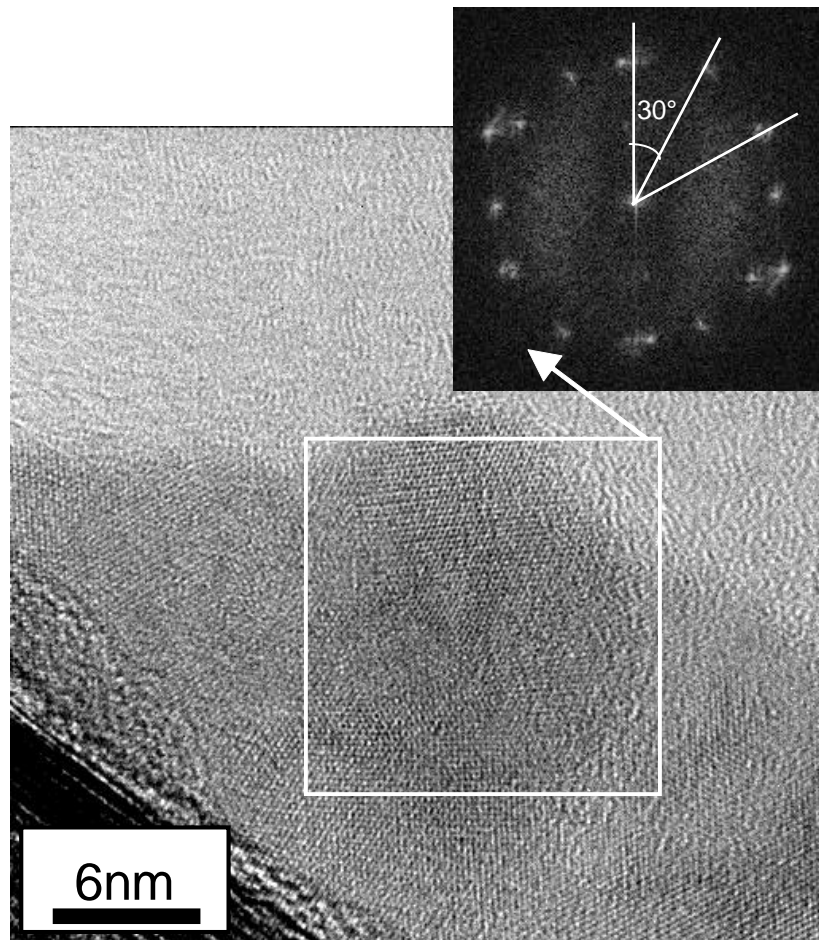


Figure 101 : images HR-MET d'une particule d'usure d'IF-MoS₂ représentative des feuillets de MoS₂ en condition d'incommensurabilité. La diffraction électronique permet de mieux mettre en évidence l'angle de 30° séparant les atomes de soufre de deux plans consécutifs de base (essai à P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/S, sous ultravide).

Figure 101: HR-TEM micrographs of IF-MoS₂ wear particles showing incommensurability condition and diffraction pattern highlighting the 30° angle between sulfur atoms of two basal planes (test with P=785MPa, T=25°C, V=0,1mm/s, under UHV conditions).

3.18. Synthèse

Nous avons ainsi étudié le MoS₂ sous forme fullerène nommé par ses créateurs « Inorganic-Fullerene-like nanoparticles of molybdenum disulphide » ou IF-MoS₂. Des analyses XPS préalables de l'additif ont montré sa grande pureté chimique par l'obtention d'une stoechiométrie moléculaire S/Mo=2,0. L'absence du pic de carbone de contamination, servant généralement à calibrer les spectres, même après une conservation à l'air ambiant de plus de six mois, a mis en évidence la grande inertie chimique de ce composé. Des analyses XANES et ToF-SIMS ont montré la très faible oxydation de ce composé, même en extrême surface. Le couplage d'analyses de diffraction X, de spectroscopies Raman et d'EXAFS ont permis de définir l'organisation cristallographique des ces nanoparticules fullerènes, sous forme hexagonale. Un désordre statique dans l'environnement de l'atome molybdène des IF, par rapport à un MoS₂ hexagonale commerciale contenant en moyenne une concentration atomique de 20% en oxygène, a été démontré par EXAFS. Ce fait surprenant provient essentiellement de la structure sphérique de la nanoparticule qui contraint les liaisons Mo-Mo pour supporter la courbure. En effet, l'obtention de nanoparticules sphériques à partir de MoS₂ hexagonale nécessite des distorsions dans les liaisons (dilatation de 1% pour la liaison Mo-Mo inter-feuillets), un décalage des angles et la présence de nombreux défauts (dislocations observées en HR-MET).

Ces « anomalies » n'enlèvent rien aux propriétés tribologiques des nanoparticules d'IF-MoS₂ puisque quelque soit le type de contact, lubrifié ou en dépôt, le coefficient de frottement descend jusqu'à 0,05 même avec une pression de contact supérieure à 1GPa. Il a même été montré que la présence de dislocations diminuait le frottement.

Un film, réducteur du frottement, se forme sur les surfaces antagonistes et agit par délamination de la structure hexagonale du MoS₂, à l'aide des faibles interactions de Van der Waals entre les atomes de soufre de deux feuillets voisins. Ce film, de faible épaisseur ($\cong 30\text{nm}$) n'a pas subi les effets néfastes d'une oxydation (XPS et XANES). Une évolution cristallographique, passage de la structure hexagonale à la structure rhomboédrique, mise en évidence par une analyse Raman se produit pendant le frottement pour encore le faciliter. Des prélèvements de particules d'usure à différents stades ont montré que les nanoparticules commençaient par s'aplanir sous la pression de contact jusqu'à devenir oblongue. Puis sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement, ces nanoparticules cassent donnant des feuillets libres de MoS₂ dans le contact. Leur comportement tribologique devient alors analogue à celui de la molybdénite ou des additifs moléculaires (produisant des feuillets de MoS₂ sous frottement dans la zone de contact).

Références :

1. Takahashi, N., et al. *High resolution transmission electron microscope observation of stacking faults of molybdenum disulphide in relation to lubrication*. Wear, 1991, **146**, 107-123.
2. Takahashi, et al. *Stacking faults in hexagonal and rhombohedral MoS₂ crystals produced by mechanical operation in relation to lubrication*. Wear, 1993, **167**, 163-171.
3. Sokoloff, J.B. *Theory of energy dissipation in sliding crystal surfaces*. Physical review B, 1990, **42**, 1, 760-765.
4. Bolster, R.N., et al., *Preparation by ion-beam-assisted deposition, analysis and tribological behavior of MoS₂ films*. Surface and coatings technology, 1991, **46**, 2, 207-216.
5. Singer, I.L. *Solid lubrication processes*. in *Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes*. I.L. Singer and H.M. Pollock (eds.). Printed in the Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1992, 237-261.
6. Seitzman, L.E., et al. *IBAD MoS₂ lubrication of titanium alloys*. Surface and coatings technology, 1996, **78**, 10-13.
7. Winer, W.O., *Molybdenum disulfide as a lubricant : a review of the fundamental knowledge*. Wear, 1967, **10**, 422-452.
8. Hirano, M., et al., *Anisotropy of frictional forces in muscovite mica*. Physical review Letter, 1991, **67**, 19, 2642-2645.
9. Donnet, C., et al. *Super-low friction of oxygen-free MoS₂ coatings in ultra-high vacuum*. in International Conference on the Metallurgical Coatings and Thin Film (ICMCTF), 1993, San Diego, USA.
10. Martin, J.M., et al., *Superlubricity of MoS₂ : crystal orientation mechanisms*. Surface and coatings technology, 1994, **68/69**, 427-432.
11. Martin, J.M., et al., *Superlubricity of molybdenum disulphide*. Physical review B, 1993, **48**, 14, 10583-10586.
12. Georges, J.M. *Frottement, usure et lubrification: La tribologie ou science des surfaces*. Paris : éditions Eyrolles et CNRS éditions, 2000, 424.
13. Wahl, K.J., et al. *A triboscopic investigation of the wear and friction of MoS₂ in a reciprocating sliding contact*. Wear, 1998, **214**, 212-220.

14. Fayeulle, S., et al. *Analysis of transfer films on steel and Co-WC during sliding against MoS₂-coated steel in argon*. Surface and coatings technology, 1990, **41**, 1, 93-101.
15. Singer, I.L., et al. *Wear behavior of triode-sputtered MoS₂ coatings in dry sliding contact with steel and ceramics*. Wear, 1996, **195**, 7-20.
16. Singer, I.L., et al., *In situ analysis of the tribochemical films formed by SiC sliding against Mo in partial pressures of SO₂, O₂ and H₂S gases*. Journal of vacuum Sci. Technol. A, 1996, **14**, 1, 38-45.
17. Arbabi, H. et al. *Investigation into the lubricating effectiveness of molybdenum disulphide dispersion in a fully formulated oil*. Tribology international, 1986, **19**, 2, 87-91.
18. Wahl, K.J., et al. *Wear behavior of Pb-Mo-S solid lubricating coatings*. Wear, 1999, **230**, 175-183.
19. Singer, I.L., *How third-body processes affect friction and wear*. MRS bulletin, 1998. **23**, 6, 37-40.
20. Wahl, K.J. et al. *Role of the third body in life enhancement of MoS₂*. in *The third body concept*. 1996: Elsevier Science B.V.
21. Wahl, K.J. et al. *Quantification of a lubricant transfer process that enhances the sliding life of a MoS₂ coating*. Tribology letters, 1995, **1**, 59-66.
22. Grossiord, C., et al., *MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate (Modtc)*. Tribology international, 1998, **31**, 12, 737-743.
23. Grossiord, C., et al., *In situ MoS₂ formation and selective transfer from Modtp films*. Surface and coatings technology, 1998, **108-109**, 352.
24. Grossiord, Carol. *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène*. Manuscrit de thèse en Sciences des Matériaux. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 1999, 146.
25. Afanasiev, P., et al. *Surfactant-Assisted Synthesis of highly dispersed molybdenum sulfide*. Chem. Mater., 1999, **11**, 3216-3219.
26. Tenne, R. *Doped and heteroatom-containing fullerene-like structures and nanotubes*. Advanced materials, 1995, **7**, 12, 965-995.
27. Feldman, Y., et al. *Bulk synthesis of inorganic fullerene-like MS₂ (M=MO, W) from the respective trioxides and the reaction mechanism*. Journal of american chemical society, 1996, **118**, 5362-5367.
28. Feldman, Y., et al. *High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes*. Science, 1995, **267**, 222-225.

29. Rapoport, L., et al. *Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants*. Nature, 1997, **387**, 791-793.
30. Srolovitz, D.J., et al. *Morphology of nested fullerenes*. Physical review letters, 1995, **74**, 10, 1779-1782.
31. Drummond, C., et al. *Microtribology and Friction induced material transfer in tungsten disulfide nanoparticles additives*. adv. Funct. Mater., 2001, **11**, 348.
32. Rapoport, L., et al. *Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants : structure-function relationship*. Wear, 1999, **225-229**, 975-982.
33. Rapoport, L., et al. *Friction and wear of hollow nanoparticles of WS₂. study and applications*. in *Proceeding of the International Tribology Conference*, oct. 29-Nov. 2, 2000, Nagasaki (Japan). Printed by Ohsato Printing Center Co. : Japanese society of Tribologists, 2000, 2356.
34. Golan, Y., et al. *Microtribology and direct force measurement of WS₂ nested-like fullerene nanostructures*. Advanced materials, 1999. **11**, 11, 934-937.
35. Rapoport, L., et al. *Slow release of fullerene-like WS₂ nanoparticles as a superior solid lubrication mechanism in composite matrices*. Advanced engineering materials, 2001, **3**, 1-2, 71-75.
36. Rapoport, L., et al., *Friction and wear of bronze powder composites including fullerene-like WS₂ nanoparticles*. Wear, 2001, **249**, 1-2, 150-157.
37. Leshchinsky, V., et al., *Inorganic nanoparticle impregnation of seld lubricated materials*. International journal of powder metallurgy, 2002, **38**, 5, 50-57.
38. Rapoport, L., et al., *Modification of contact surfaces by fullerene-like solid lubricant nanoparticles*. Surface and coatings technology, 2003, **163-164**, 405-412.
39. McDevitt, N.T., et al. *The use of Raman scattering to study disorder in pulsed laser deposited MoS₂ films*. Thin solid film, 1994, **240**, 76-81.
40. Jimenez, I., R. et al. *Fine structure at the X-ray absorption π^* and σ^* bands of amorphous carbon*. Diamond and related materials, 2003, **12**, 110-115.
41. Calais, C., et al., *Crystallite size determination of highly dispersed unsupported MoS₂ catalysts*. Journal of catalysis, 1998, **174**, 130-141.
42. Shido, T. et al. *Why EXAFS underestimated the size of small supported MoS₂ particles*. J. Phys. Chem. B, 1998, **102**, 8426-8435.
43. Schwarz, U.S., et al. *Deformation and tribology of multi-walled hollow nanoparticles*. Europhysics letters, 2000, **50**, 6, 762-768.

44. Schwarz, U.S. et al. *Phase behavior and material properties of hollow nanoparticles*. Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics, 2000, **62**, 5, 6957-6967.
45. Sandoval, S.J., et al., *Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂*. Physical review B, 1991, **44**, 8, 3955-3962.

Etude prospective sur les avantages du carbone graphitique.

4. Les nanoparticules à base de carbone

Il existe deux formes cristallines stables du carbone, le graphite et le diamant. Dans le graphite, les atomes de carbone hybridés sp^2 sont localisés en plans d'hexagones symétriques (voir Figure 102). Les plans des liaisons covalentes σ du carbone sont fortement liés dans ce plan et donnent une contrainte de cisaillement élevée alors que les plans de Van der Waals π de carbone permettent un glissement interplanaire aisé. Le graphite, contrairement au MoS_2 fonctionnant pourtant sur le même principe « du jeu de carte », lubrifie mieux en atmosphère humide. Ce phénomène est dû à l'adsorption de l'eau entre les feuillets de graphène réduisant encore les forces de liaisons inter-feuillets. Dans le diamant, seul des carbones hybridés sp^3 existent et s'organisent en un réseau tridimensionnel de structure cubique à faces centrées (CFC) (voir Figure 102). Avec la densité atomique la plus élevée parmi tous les produits carbonés et hydrocarbonés et ses carbones reliés par des liaisons fortes σ , le diamant possède des propriétés mécaniques exceptionnelles avec notamment une dureté et un module d'Young les plus hauts des matériaux connus [1].

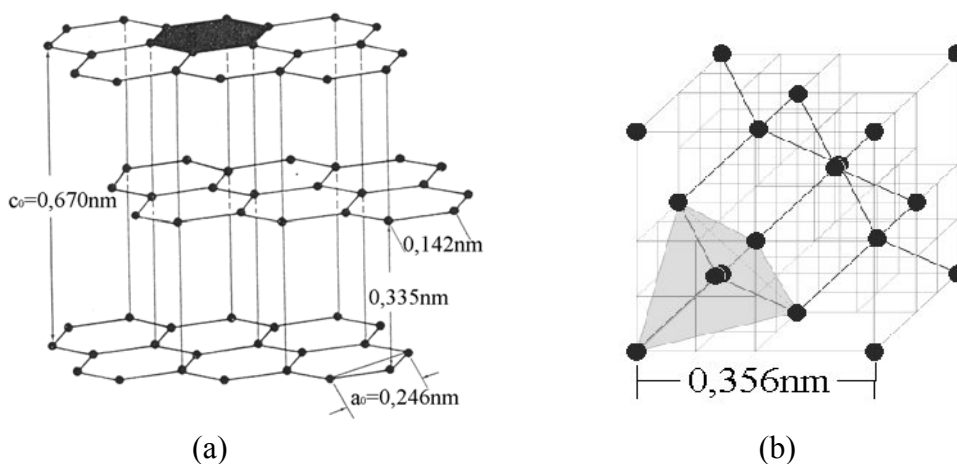


Figure 102 : structure cristallographique (a) hexagonale du graphite et (b) cubique à faces centrées du diamant.

Figure 102: crystallographic structure of (a) hexagonal graphic and (b) CFC diamond.

Mais la nécessité de développer des lubrifiants solides possédant un frottement et une usure faible, dans les conditions ambiantes mais aussi sous des conditions extrêmes de température et d'humidité, a contraint les élaborateurs à développer de nouvelles structures à base de carbone. Les deux plus reconnues pour leur capacité tribologique vous sont présentées ici.

4.1. Les dépôts Diamond-like carbon (DLC)

Les dépôts de carbone en général, et ceux de DLC en particulier, montrent un comportement à l'usure et au frottement dépendant des conditions atmosphériques, de la nature complexe des dépôts et des inhomogénéités dans le film [2]. Sugimoto et al. ont montré que les dépôts de DLC frottés contre une bille en acier pouvaient donner un coefficient de frottement inférieur à 0.01 dans l'ultravide [3]. Pour identifier les produits interfaciaux formés, un test a été interrompu lorsque $\mu=0.007$ et la microscopie IR a été utilisée pour analyser toutes les surfaces. Ils ont observé que le dépôt et les débris d'usure avaient une identité IR identique à celle du DLC initial alors que le film transféré sur le pion montrait un spectre très différent, indiquant un transfert sélectif des hydrocarbures sp^3 et non des liaisons Si-H. Ainsi, malgré la tendance d'ajout délibéré d'additifs ou de dopants tels que le silicium, il semble que les propriétés tribologiques soient essentiellement dues à la présence du carbone et à son organisation chimique. Les spectres IR polarisés ont montré que ce film de transfert possédait, de plus, des molécules hydrocarbonées orientées dans le sens du glissement. Kim et al. ont observé qu'un dépôt de DLC testé sous pression atmosphérique montrait un comportement au frottement et à l'usure dépendant de son environnement gazeux [4]. Dans le cas d'une bille en nitrure de silicium (Si_3N_4) frottée contre un dépôt DLC siliconé, trois cas de figures sont observés :

- En air sec, le film de transfert et les débris d'usure sont des composés carbonyles formés tribochimiquement par oxydation des hydrocarbures du dépôt DLC. Le coefficient de frottement est alors relativement haut mais l'usure est faible.
- En atmosphère humide (50% Rh), le film de transfert est composé d'hydrocarbures oxydés et de silice hydratée provenant de la bille. Le coefficient de frottement est plus faible mais l'usure est plus importante [5].
- Sous argon sec, un film de transfert identique au dépôt DLC initial recouvre la zone de contact de la bille. Les conditions de frottement sont optimales (le coefficient de frottement et l'usure sont les plus faibles) et résultent d'un glissement entre le dépôt DLC et le film de transfert.

Le comportement tribologique des DLC est donc attribué, dans 4 atmosphères différentes, aux réactions tribochimiques, donnant de manière distincte des films de transfert différents. Par contre, ce type de composé ne peut être utilisé que sous forme de dépôt et non comme additif à ajouter dans un lubrifiant liquide. Le couplage des additifs avec ce type de couches minces peut aussi être envisagé comme une solution à la pollution atmosphérique actuelle et devenir une voie de développement futur. Mais ceci constitue une autre voie de recherche que celle que nous avons choisie d'adopter. C'est pourquoi aucune étude ne s'est effectuée sur le comportement tribologique des DLC dans ce travail de recherche.

4.2. Les fullerènes C₆₀

Découvert en 1985, les fullerènes ont permis aux trois auteurs de la découverte, deux chercheurs américains, Robert F. CURL Jr. et Richard E. SMALLEY, et un anglais, Sir Harold W. KROTO, d'obtenir le prix Nobel de chimie en 1996. Ces fullerènes peuvent être fabriqués en large quantité en chauffant à haute température deux bâtons de graphite, grâce à une décharge par arc électrique, dans une atmosphère d'hélium, sous une pression de 13kPa. Ces bâtons sont consommés et forment une suie contenant approximativement 10% de C₆₀ et C₇₀. Cette suie est traitée avec du benzène permettant la dissolution des fullerènes qui sont ensuite séparés du solvant par chromatographie.

Les fullerènes C₆₀ prennent la forme de dômes géodésiques creux formés d'un patchwork de pentagones et d'hexagones. A température ambiante, cette molécule cristallise dans le réseau cubique à faces centrées, les atomes de carbone étant liés par de faibles liaisons de Van der Waals. Les fullerènes C₆₀ peuvent être mis en suspension dans des solvants tels que le toluène ou le benzène et sont aisément sublimés. Leur résistance, leur capacité à supporter les hautes charges, leur faible énergie de surface, leur haute stabilité chimique, leur structure sphérique et leurs faibles liaisons intermoléculaires offrent au C₆₀ un grand potentiel pour différentes applications mécaniques ou tribologiques [6]. Contrairement aux premières formes du carbone telles que le graphite ou le diamant qui étaient des formes infinies solides, ce « nouveau » composé est de type moléculaire ayant pour conséquence une limite finie pour toutes ces propriétés. Cette molécule de C₆₀ possède 20 hexagones et 12 pentagones lui conférant la plus haute symétrie possible, icosaédrique (voir Figure 103) [7]. Sa taille est alors fixe et de 0,71nm en diamètre. Les fullerènes semblent donc être la forme la plus pure et la plus stable du carbone.

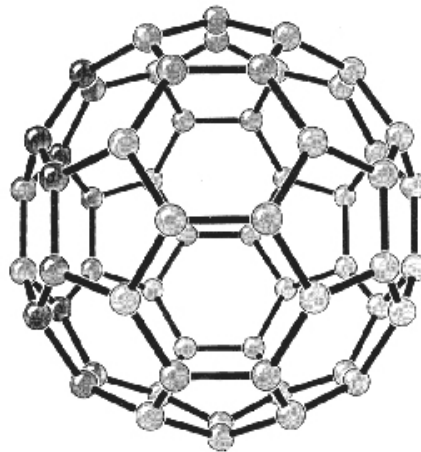


Figure 103 : schéma de la molécule fullerène C₆₀.

Figure 103: schema of C₆₀ molecule.

Lors de tests tribologiques contre une bille en acier ASI 52100 de diamètre 5mm pour une pression hertzienne de contact de l'ordre de 200MPa, un dépôt de C₆₀ donne un coefficient de frottement stabilisé compris entre 0,11 et 0,18 suivant la température de l'essai [8]. Le plus faible frottement correspond aussi à la plus faible usure et se produit à une température de 110°C. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'à cette température la molécule de C₆₀ peut créer, plus aisément qu'à des températures plus basses, un film de

transfert sur le pion et qu'au-delà de cette température, la molécule peut s'oxyder (voir Figure 104). Le taux d'humidité influence grandement la valeur du coefficient de frottement. Pour une humidité relative de 80%, le coefficient de frottement atteint 0,08 avec en contrepartie une diminution considérable de la durée de vie du dépôt [6].

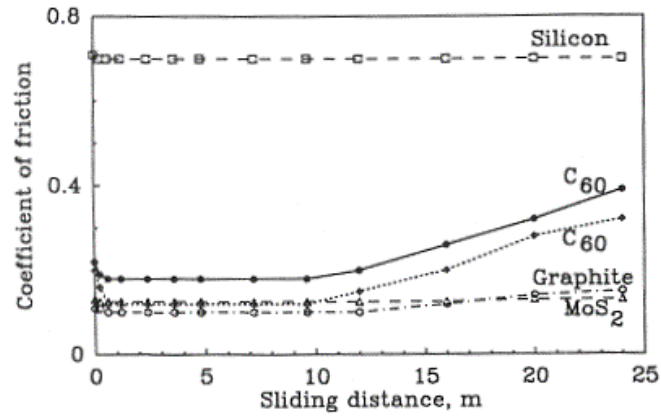


Figure 104 : variation du coefficient de frottement avec la distance totale de frottement d'un film de C₆₀ contre une bille en acier ASI 52100 à différentes températures allant de l'ambiante à 320°C pour une charge normale de 1N, une vitesse de glissement de 2,4mm/s et une humidité relative de 35% d'après [6].

Figure 104: friction coefficient evolution with total friction distance of C₆₀ film tested against a ASI 52100 ball at temperatures from ambient to 320°C for a normal load of 1N, a sliding velocity of 2,4mm/s and a relative humidity of 35% from [6].

4.3. Les oignons de carbone

Les oignons de carbone que nous allons étudier sont des structures de type sphérique, moins bien définies que les fullerènes ou les nanotubes. Leur taille est de quelques dizaines de nanomètres. Ils sont constitués de pseudo-sphères ou polyèdres de graphite concentriques. Ils peuvent être creux ou pleins et dans certains cas, ils englobent une particule métallique de catalyseur (Ni, Y, Co...). La formation des oignons de carbone a été décrite pour la première fois par Ugarte [9]. Il a observé que des particules de suie de carbone (noir de carbone graphitique) sont transformées en oignons de carbone quasi-sphériques sous l'irradiation intense du faisceau d'électrons dans un microscope électronique à transmission (voir Figure 105). Ce phénomène a été montré quelques années plus tard après environ 180s d'irradiation sous le faisceau électronique du MET en utilisant comme « matière première » non plus les particules de suie mais des nanoparticules polyédriques obtenues l'aide d'un arc électrique [10].

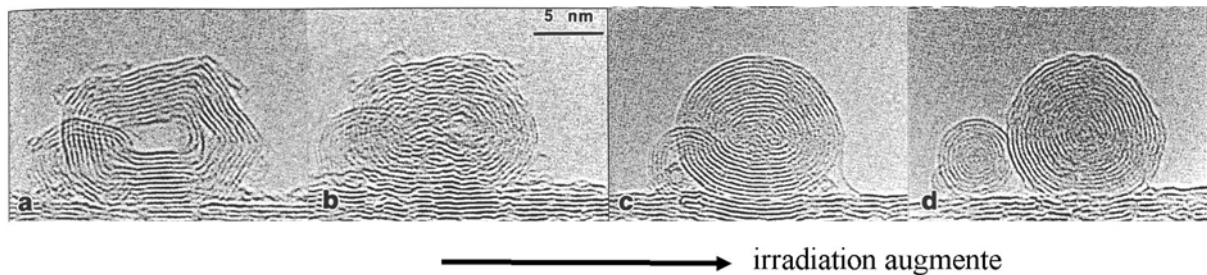


Figure 105 : formation d'une particule de type oignon de carbone quasi-sphérique sous l'irradiation d'un faisceau électronique d'un MET d'après [10].

Figure 105: quasi-spherical carbon onion nanoparticle elaboration with a TEM electron beam from [10].

4.3.a Synthèse et caractérisation

Ces oignons de carbone ont été élaborés par Satoshi Tomita de l'université de Kobe au Japon. Deux méthodes d'élaboration ont été développées et donnent des structures similaires. Dans les deux cas, le réactif est constitué de nanoparticules de diamant commerciales de 5nm de diamètre recuites à partir de méthodologies différentes selon l'application.

- Dans la première, environ 20mg des nanoparticules commerciales de diamant sont insérées et tassées dans un bâton de graphite de diamètre de 5mm et de longueur de 7mm perforé en son centre par un trou de 2,5mm de diamètre. Le bâton de graphite est recuit sous vide ($<2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa) par l'irradiation d'un faisceau d'électrons. Ce recuit est effectué pendant 30 minutes à une température comprise entre 700°C et 2200°C.
- Dans la seconde, ces nanoparticules commerciales de diamant sont insérées dans un creuset en tungstène et chauffé sous vide ($<10^{-2}$ Pa) par conduction thermique. Ce recuit s'effectue à des températures comprises entre 1700°C et 2000°C.

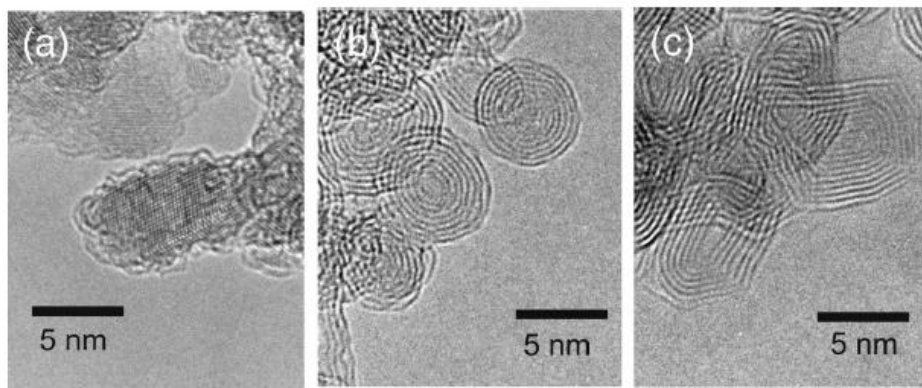


Figure 106 : images HR-MET (a) des nanoparticules commerciales de diamant, (b) des oignons sphériques de carbone obtenus pour un recuit vers 1700°C et (c) des oignons polyédriques de carbone élaborés pour une température de recuit au-delà de 1900°C [11].

Figure 106: HR-TEM images of (a) commercial nanoparticles of diamond, (b) spherical carbon onions annealing at 1700°C and (c) polyhedral carbon onions annealing at 1900°C and above from [11].

Initialement, les nanoparticules commerciales de diamant possèdent une couche de carbone amorphe en surface (voir Figure 106(a)). Après le recuit, les nanoparticules de diamant sont transformées en oignons de carbone (voir Figure 106(b)). Au delà de 1900°C, des oignons de structure polyédrique facettée deviennent les composants principaux des produits de réaction. Ces oignons polyédriques consistent en des plans sp^2 de graphite davantage organisés, donnant des feuillets plus distincts et une taille plus importante des oignons. Cette augmentation de taille provient de la différence de densité entre le diamant et le graphite (voir Figure 106(c)).

Comme le montrent les clichés HR-MET de la Figure 107, les oignons de carbone que nous avons étudiés (élaborés selon le 1^{er} procédé après un recuit à 1700°C) ont une structure légèrement moins bien définie.

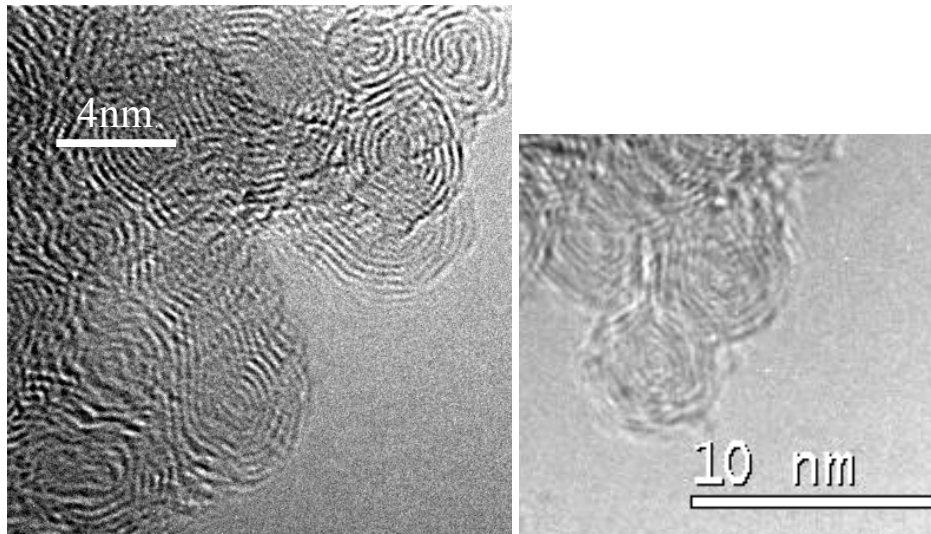


Figure 107 : images HR-MET des oignons de carbone que nous avons utilisés.

Figure 107: HR-TEM images of carbon onions we have studied.

Les feuillets observés en HR-MET correspondent aux plans graphitiques. L'espace entre deux feuillets, de 0,34nm, correspond assez bien avec les données cristallographiques du graphite (espacement entre deux plans de graphène). La Figure 107 montre des nanoparticules, homogènes en taille, de 5nm de diamètre, en accord avec l'étude de Tomita [12]. Produit à partir de nanoparticules de diamant très homogènes en taille, cette caractéristique provient de leur phase d'élaboration. Des analyses X sont effectuées sur la grille observée en MET. On remarque que le carbone est le seul élément détectable dans ces oignons et qu'ainsi, aucun contaminant ne vient perturber le système.

Selon Tomita [12], les oignons sphériques possèdent un spectre EELS proche de celui des nanoparticules de diamant en particulier dans le nombre de pics (voir Figure 108 (b)). En effet dans les deux cas on retrouve deux pics à 290eV et 303eV et un épaulement aux alentours de 297eV, mettant ainsi en évidence la présence de liaisons sp^3 dans le cas des oignons sphériques. Par contre, cette structure fine dans la transition $1s \rightarrow \sigma^*$ pour les spectres (a) et (b) disparaît complètement dans le cas des oignons de carbone polyédriques. Cela prouve ainsi la complète transformation des liaisons sp^3 en liaisons sp^2 pour cette structure (passage du diamant au graphite). Les oignons sphériques possèdent des domaines de plans graphitiques avec des défauts de liaisons pendantes en périphérie (liaisons diamant sp^3). Les oignons polyédriques ont, quand à eux, une structure graphitique ordonnée résultant d'une graphitisation plus poussée. Cette évolution des liaisons sp^3 vers les liaisons sp^2 avec la température de recuit a aussi été mise en évidence par de la diffraction X à partir d'un rayonnement synchrotron [13].

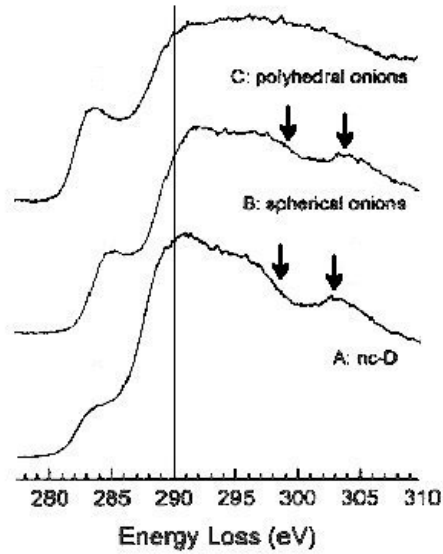


Figure 108 : spectres EELS effectués dans la région du seuil K du carbone pour a) les nanoparticules commerciales de diamant, b) les oignons de carbone sphériques et c) les oignons de carbone polyédriques [12].

Figure 108: EELS spectrum in carbon K-edge core loss region of (a) 5nm commercial diamond nanoparticles, (b) spherical carbon onions and (c) polyhedral carbon onions from [12].

Nous avons étudié les oignons de carbone par EELS (JEOL 2010 FEG à 200keV, taille de sonde=1nm) (voir Figure 109). On peut remarquer que nos échantillons, malgré un recuit effectué à 1700°C, ont une structure identique à celle du graphite. La similitude des spectres EELS ne permet pas de considérer la possible présence de la forme diamant. Mais la taille de sonde choisie nous a amené à ne considérer que le centre des oignons de carbone. On peut se demander si cette structure résiduelle de type diamant est préférentiellement présente en périphérie des nanoparticules.

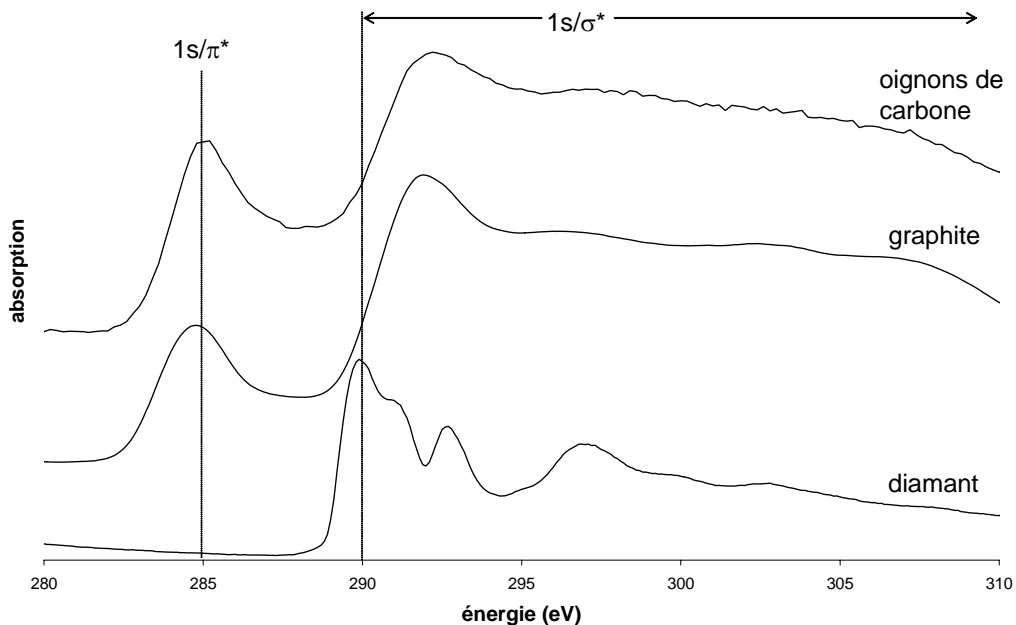


Figure 109 : spectre EELS obtenu sur le diamant, le graphite et les oignons de carbone.

Figure 109: EELS spectra obtained on diamond, graphite and our sample of carbon onions.

La Figure 110 montre les spectres XANES obtenus en mode TEY sur le seuil K du carbone imposant une profondeur d'analyse de l'ordre de 5nm. Les analyses s'effectuent donc sur un ensemble de nanoparticules c'est-à-dire que les contributions du spectre sont émises aussi bien par le centre que les surfaces externes de ces oignons de carbone. Ces spectres sont réalisés au CSRF sur la ligne DCM avec une résolution de 0,1eV et une zone d'analyse de 2*2mm². On retrouve dans le cas du graphite et des oignons de carbone le pic caractéristique de la liaison sp² (π) du carbone alors qu'il est absent du spectre du diamant. Pour ces deux structures (graphite et oignons de carbone), le spectre de la liaison sp³ (σ) est identique alors que dans le cas du diamant, il est tout autre. D'un point de vue cristallographique, ces oignons semblent plus apparentés au graphite qu'au diamant.

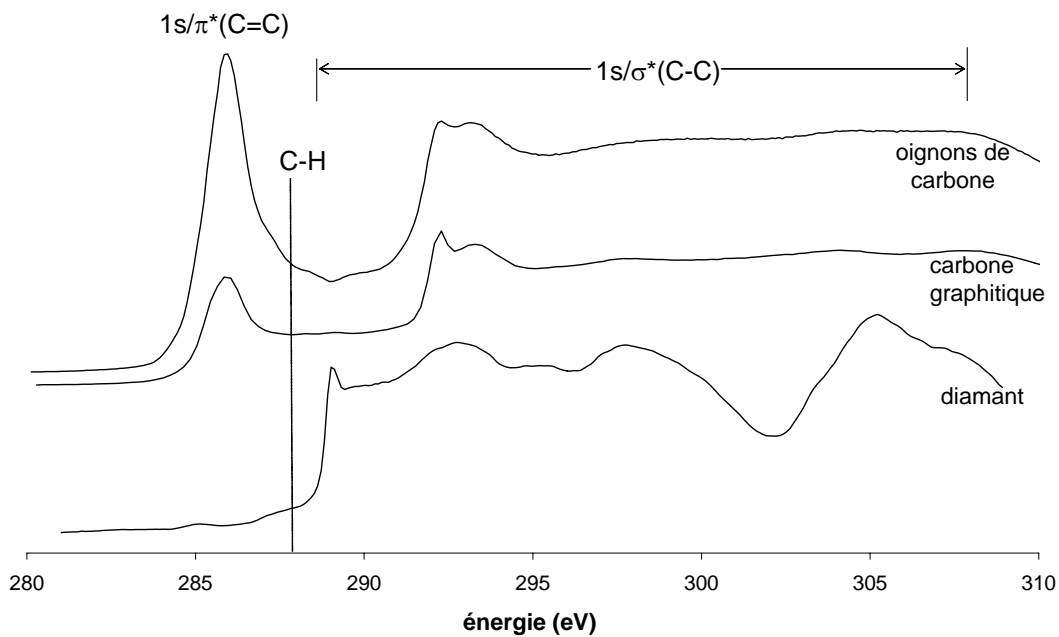


Figure 110 : spectres XANES au seuil K du carbone comparatifs entre les oignons de carbone, une poudre de carbone graphitique et le diamant.

Figure 110: carbon K-edge XANES spectra obtained on carbon onions, graphitic powder and diamond.

4.3.b Essais tribologiques préliminaires et conclusions

Nous allons tout d'abord voir l'influence de la concentration en additifs sur les propriétés tribologiques du mélange. Nous avons testé cet additif à des concentrations de 1% et de 0.25% en masse ajouté à une huile de base de type PAO. Le tribomètre utilisé est de géométrie de contact de type pion plan et les surfaces antagonistes sont toutes deux en acier 100C6 polies miroir. La pression maximale de contact est de 1,1GPa et le test est effectué à température ambiante.

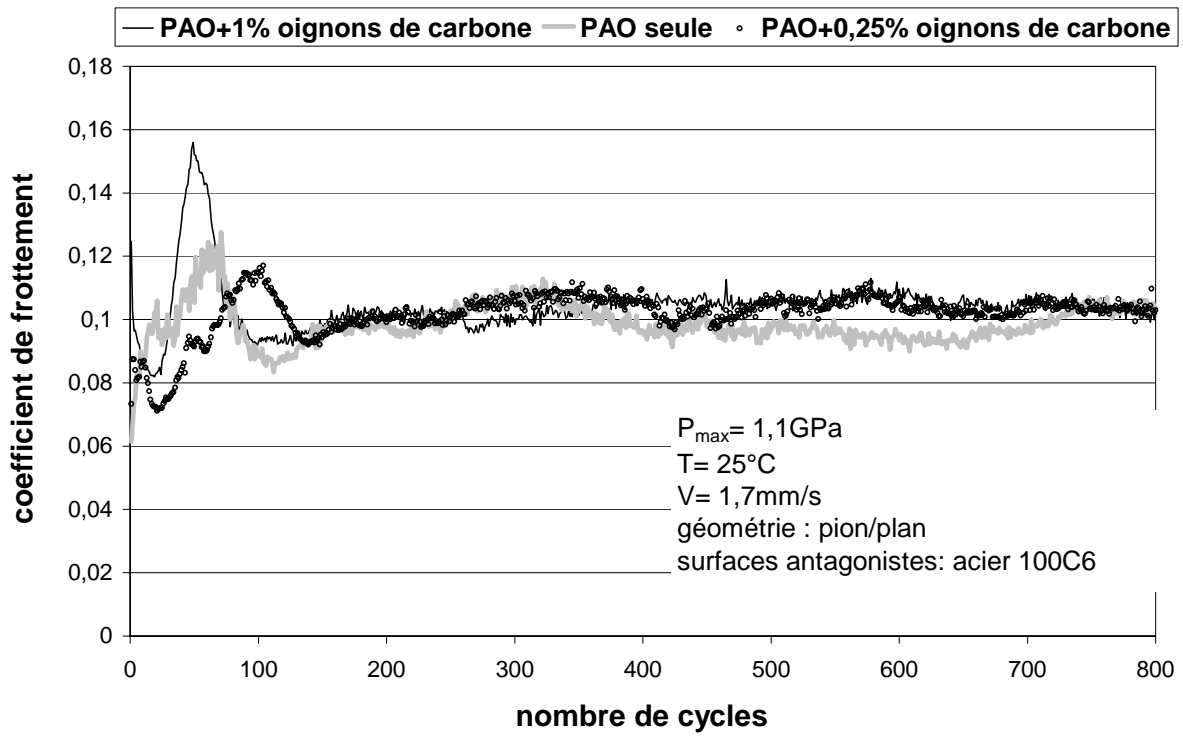


Figure 111 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

Figure 111: friction coefficient variation function of cycle's number for a lubricant.

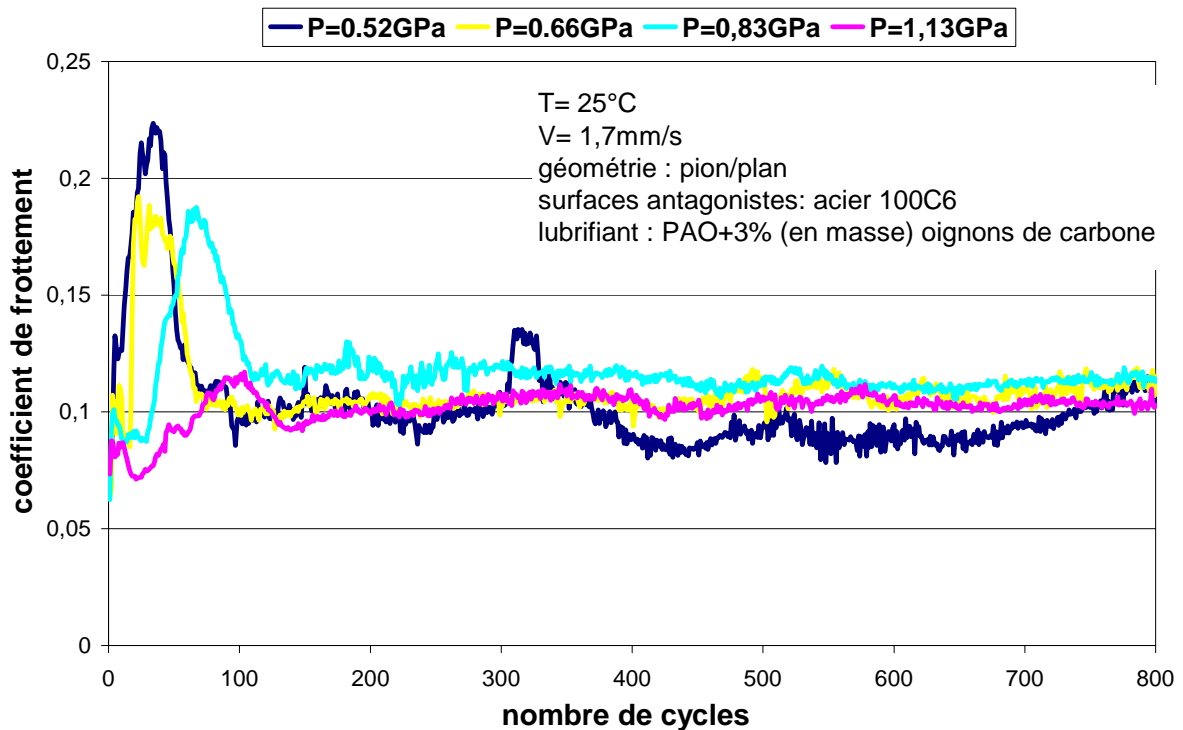


Figure 112 : évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles.

Figure 112: friction coefficient variation with cycle's number.

On peut remarquer que les courbes de frottement obtenues à partir du mélange PAO avec 1% ou 0,25% en masse d'additifs donnent des résultats similaires (voir Figure 111). Nous pouvons ainsi ajouter une quantité minimale d'additif pour une efficacité équivalente. Nous avons donc regardé l'influence de la pression sur le mélange PAO+0,25% en masse d'oignons de carbone. On peut remarquer que, quelle que soit la pression dans la zone de contact, la valeur du coefficient de frottement est identique et qu'elle est proche de celle de l'huile de base seule (voir Figure 112).

Par contre malgré la durée de l'essai, on peut observer par microscopie optique que les surfaces antagonistes (pion et plan) sont très peu marquées par le frottement et que l'usure, en particulier du pion, est très faible. Le plan semble protégé par un film assez épais (voir Figure 113). Les rayures sont des conséquences du système étant donné que le mouvement est linéaire et alternatif. Le pion n'est pas usé, les défauts initiaux du pion étant toujours visibles en surface ainsi que sa sphéricité (pas de méplat) (voir Figure 113) ce qui n'est pas le cas dans le cas de l'utilisation de l'huile PAO seule (voir Figure 114).

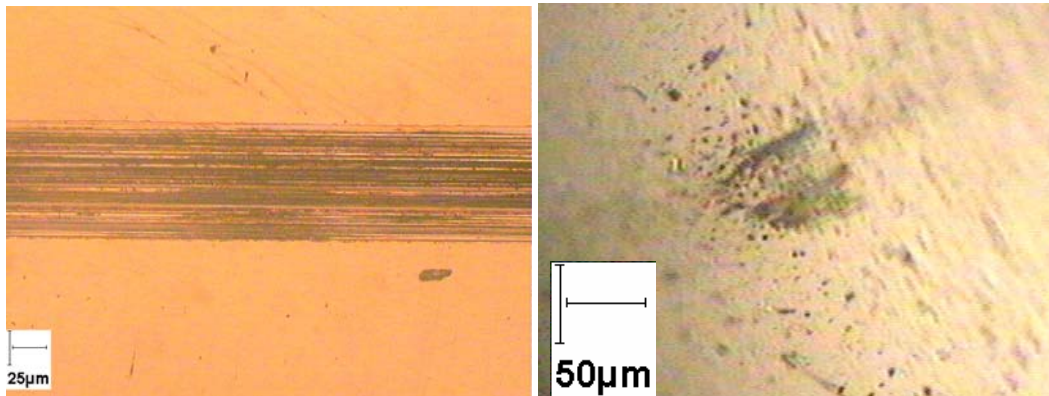


Figure 113 : images obtenues en microscopie optique des états de surface du plan et du pion après frottement pour le mélange lubrifiant composé d'huile PAO+1% oignons de carbone.

Figure 113: optical images of flat and pin wear tracks for lubricant made of PAO+1% of C onions.

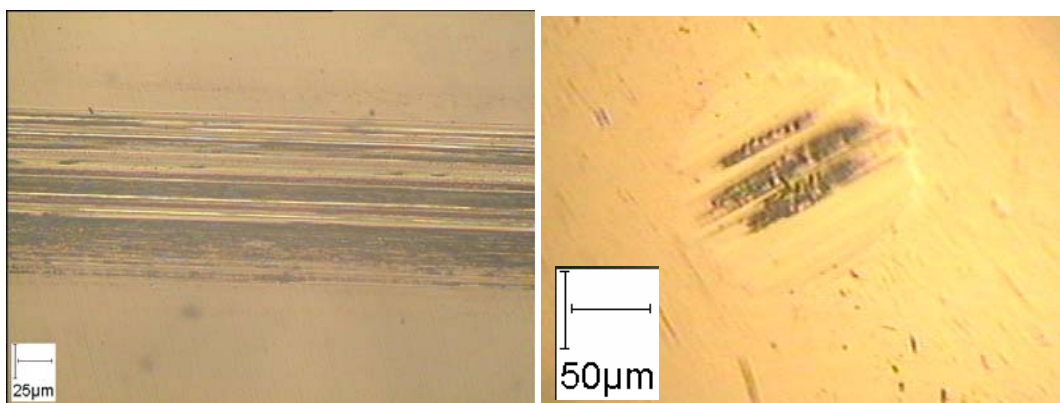


Figure 114 : images obtenues en microscopie optique des états de surface du plan et du pion après frottement pour l'huile PAO seule.

Figure 114: optical images of flat and pin wear tracks for PAO oil alone.

L'étude profilométrique de la trace de frottement du plan après frottement met en évidence la très faible usure de la surface du plan frottée, avec une hauteur de film supérieure à celle de la surface initiale (voir Figure 115). Il n'y a donc pas a priori d'usure initiale de la surface, un film tribochimique semblant posé dessus. Une observation au MEB (microscope électronique à balayage) de la trace de frottement aurait aussi pu nous apporter les preuves du caractère anti-usure de ce matériau en mettant en évidence une trace de frottement en surépaisseur par rapport au niveau initial du plan poli miroir. L'observation des particules d'usure par HR-MET ne permet plus de discerner des structures caractéristiques en oignons de carbone. Le frottement a certainement (en analogie avec les IF-MoS₂) cassé ces structures concentriques fermées.

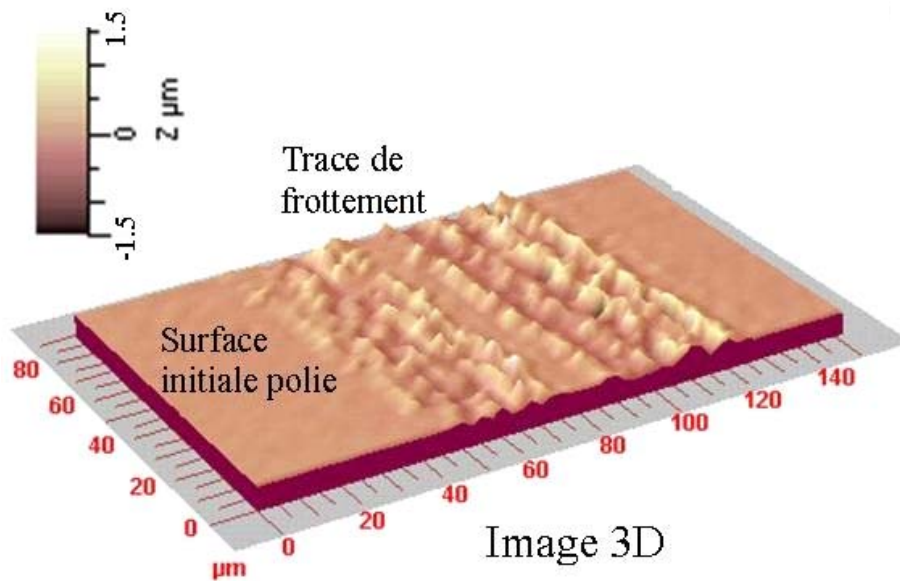


Figure 115 : (a) images topographique 2D et 3D de l'état de surface du plan après le test de frottement à température ambiante sous une pression maximale de contact de 1,1GPa pour le mélange PAO+0,25% (en masse) d'oignons de carbone.

Figure 115: (a) 2D and 3D images of wear track of the flat for experiment at ambient temperature, maximal Hertzian pressure of 1,1GPa and for a lubricant made of PAO+0.25% in weight of carbon onions.

4.3.c Synthèse

Des analyses X effectués sur ces oignons de carbone, ont mis en évidence la présence de carbone comme composant unique. Le couplage des technique EELS et XANES a permis de montrer que malgré les attentes, les oignons de carbone sphérique, élaborés à 1700°C étaient exclusivement sous forme graphitique.

Ces oignons de carbone ont montré une capacité à réduire l'usure lorsqu'ils sont employés dans des conditions sévères de régime limite. Les feuillettes de graphite, présents entre les surfaces antagonistes, sont fragmentés. Par leur structure de type graphitique, il semble envisageable que ces oignons de carbone soient aussi réducteurs de frottement (à des

Conclusion générale.

pressions de contact plus faibles, à des concentrations en additif plus importantes ou dans des environnements différents).

Références :

1. Fontaine, Julien. *Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC (diamond-like carbon) pour la lubrification des mécanismes spatiaux*, Manuscrit de thèse en science des Matériaux. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, 2000, 120.
2. Lifshitz, Y. *Pitfalls in amorphous carbon studies*. Diamond and related materials, 2003, **12**, 130-140.
3. Sugimoto, I. et al. *Oriented hydrocarbons transferred from a high performance lubricative amorphous C:H:Si film during sliding in a vacuum*. Applied physic letters, 1990, **56**, 19, 1868-1870.
4. Kim, D.S., et al. *The effects of oxygen and humidity on friction and wear of diamond-like carbon films*. Surface and coatings technology, 1991, **49**, 1-3, 537-542.
5. Scharf, T.W. et al. *Monitoring transfer films and friction instabilities with in situ Raman tribometry*. Tribology letters, 2003, **14**, 1, 3-8.
6. Bhushan, B., et al. *Fullerene (C60) films for solid lubrication*. Tribology transactions, 1993, **36**, 573-580.
7. Soifer, Y.M., et al. *Internal friction and elastic properties of the high pressure-induced phases of solid C60*. Journal of alloys and componds, 2000, **310**, 292-299.
8. Bhushan, B., et al. *sublimed C60 films for tribology*. Applied physic letters, 1993, **62**, 25, 3253-3255.
9. Ugarte, D. *Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation*. nature, 1992, **359**, 6397, 707-709.
10. Ugarte, D. *Graphitic nanoparticles*. MRS bulletin, 1994, **novembre 1994**, 39-42.
11. Tomita, S., et al. *Structure and electronic properties of carbon onions*. Journal of chemical physics, 2001, **114**, 17, 7477-7482.
12. Tomita, S., et al. *Electron energy-loss spectroscopy of carbon onions*. Chemical physics letters, 1999, **305**, 225-229.
13. Tomita, S., et al. *Diamond nanoparticles to carbon onions transformation : X-ray diffraction studies*. Carbon, 2002, **40**, 1469-1474.

Deuxième chapitre. Conclusion générale

L'étude des additifs de lubrification est reliée à l'importance économique de la réduction du frottement et de l'usure dans les mécanismes de frottement. L'augmentation de la puissance des moteurs, entraînant une augmentation des températures, n'est pas toujours favorable à l'utilisation des additifs anti-usure classiques dont la stabilité thermique modérée limite l'usage au-delà de certaines limites. L'homogénéisation actuelle des huiles formulées à l'aide de nombreux additifs organiques nécessite une certaine inertie chimique de ces additifs vis-à-vis de leur environnement. Notre choix s'est donc porté sur des particules micellaires et les structures du type « fullerène ».

Afin d'exploiter le potentiel réducteur de frottement et anti-usure de ces nanoparticules, il est nécessaire de bien comprendre le processus de formation du film tribochimique. Des études préalables des additifs par MET, XPS, ToF-SIMS, Raman, XANES et EXAFS ont été réalisées afin de définir le système initial. Le mécanisme de formation du tribofilm a été étudié à partir de différents essais de frottement, réalisés sur divers tribomètres pour couvrir toute la gamme du régime de lubrification limite. Les analyses des films tribochimiques, effectuées à l'aide des mêmes techniques d'analyse de surface (XANES, ToF-SIMS, XPS/AES, Raman) ont permis d'établir des modèles qualitatifs et cinétiques du mécanisme de formation.

Les études de caractérisation des micelles dialysées ont permis de détailler leur structure avec en particulier une technique analytique capable de donner sans ambiguïté la composition et l'organisation des chaînes surfactantes. Au vu de la bibliographie, le carbonate de calcium pur et cristallisé n'existe pas. Le couplage de techniques analytiques sensibles à l'échelle nanométrique, a permis de déterminer la nature de cette impureté (hydroxyde de calcium) et de quantifier sa présence dans la micelle dialysée. Lorsque les sulfonates de calcium hyperbasiques sont soumis au frottement, leur structure micellaire est détruite. Le processus initial de formation du film tribochimique est l'adsorption des micelles à la surface de frottement. Dans des conditions de lubrification peu sévères, le cisaillement et la pression de contact entraînent la fragmentation des chaînes surfactantes en molécules de plus faible taille produisant la matière intergranulaire nécessaire pour assurer la cohésion du film. La lubrification est de type superplastique (déformation superplastique) et les déformations, en particulier celles dues cisaillement, sont absorbées par ces joints de grains carbonés. Enfin, la formation du film tribochimique dans des tests de longue durée (ou pour des conditions très sévères), n'est possible que par l'expulsion complète des chaînes de sulfonate. Annulant les répulsions stériques entre les micelles, elles permettent aux cœurs de carbonate de calcium de s'agglomérer et éventuellement de fusionner. La croissance du film est ensuite assurée après

l'apport des micelles dans la zone de contact, le renouvellement du mécanisme et la coalescence des cœurs de micelles avec les premières couches formées. Le film recouvre ainsi totalement les surfaces et son épaisseur est de l'ordre de 100nm. Il est essentiellement constitué de carbonate de calcium cristallisé sous forme calcite, physisorbé sur les surfaces antagonistes, contrairement aux additifs anti-usure classiques qui forment préférentiellement un film de structure amorphe et lié chimiquement avec le substrat métallique.

Le bisulfure de molybdène sous forme fullerène (IF-MoS₂) montre par sa structure fermée une grande inertie chimique vis-à-vis de son environnement, en particulier de l'oxygène de l'air. La très faible oxydation des IF-MoS₂ est seulement présente sur les feuillets externes de cette structure et correspond à un état intermédiaire d'oxydation, sous forme de sulfate, le trioxyde de molybdène n'étant pas détecté dans cette forme fullerène. Son élaboration en phase gazeuse permet un contrôle précis des réactions et de leur cinétique, aboutissant à un produit de grande pureté. Sa structure cristalline de type hexagonale est contrainte à s'adapter au rayon de courbure, imposé par la sphéricité de la nanoparticule fullerène. Une dilatation des distances inter-feuillets permet de supporter cette structure fermée alors que dans le plan des feuillets, ce phénomène se traduit par une disjonction de ces feuillets en domaines plans hexagonaux, reliés entre eux par des défauts de type dislocation. La valeur du coefficient de frottement, obtenue pour des conditions expérimentales sévères, est largement inférieure aux valeurs de coefficient des additifs organiques à base de MoS₂. Ces propriétés tribologiques sont de plus valables en contact lubrifié mais aussi sous ultravide. Les analyses du film tribochimique ont montré qu'il était constitué de MoS₂, avec toujours une faible oxydation sous forme sulfate en extrême surface. Cette oxydation ne s'est pas développée pendant le frottement permettant ainsi à la nanoparticule de conserver tout son potentiel de réducteur de frottement. Une évolution de la structure hexagonale vers la structure rhomboédrique semble se produire durant les essais tribologiques afin de faciliter encore le glissement. La pression de contact exercée sur les nanoparticules creuses les déforme donnant des structures oblongues. L'ajout du cisaillement provoque la rupture des nanoparticules. Des feuillets indépendants de MoS₂ lubrifient alors la zone de contact et s'orientent parallèlement au glissement pour augmenter leur efficacité.

La mise en évidence du comportement réducteur de frottement et anti-usure de ces nanoparticules est incontestable. En perspective, il serait intéressant d'évaluer les performances d'un mélange de tels additifs et en particulier, leur possible synergie. Mais l'étude reste encore longue avant le développement d'une huile formulée à l'aide de nanoparticules, les phénomènes de coût, de capacité de production, de vieillissement du produit restant encore sans réponse.

Annexes

Annexe 1 : Données expérimentales obtenues sur des composés standard.

Analyse par XPS :

Les analyses sont effectuées à l'aide de la raie K_{α} de l'aluminium (1486,6eV) en « small area » 4/4. L'exploitation est effectuée avec la table Wagner en aluminium et les coefficients de sensibilité de chaque élément sont ajustés à nos conditions expérimentales. Les différents composés sont sous forme de poudre. Cette poudre est déposée sur un fil d'indium en spirale dans un creuset. L'ensemble est mis sous pression entre deux surfaces inertes pour aplanir de façon homogène la surface à analyser. Cette méthode dite des poudres limite la contamination du produit. La profondeur d'analyse est de l'ordre de 10nm. Le passage de ces composés 'standard' permet de définir dans nos composés plus complexes (multi composantes) les contributions de chacune de ces formes chimiques. Ces analyses seront particulièrement utiles dans le cas du pic de calcium ou d'oxygène où toutes les contributions se retrouvent.

1. Le carbonate de calcium (CaCO_3)

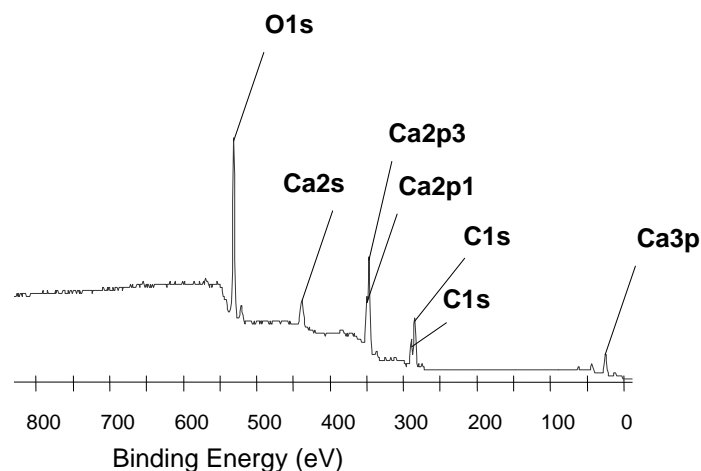


Figure 116 : spectre général XPS obtenu sur le carbonate de calcium (CaCO_3).

Le spectre général de la figure 117 permet de déterminer quels éléments sont présents sur la surface du carbonate de calcium. Ensuite chaque élément est étudié avec une plus grande précision en effectuant les analyses sur des fenêtres d'énergie réduite, caractéristiques de chaque élément et apportant une meilleure résolution. La figure 118 montre pour chacun des éléments du carbonate de calcium, ces fenêtres d'étude. Les spectres expérimentaux sont enfin déconvolués pour obtenir les données expérimentales du produit dans des conditions d'analyse précises. Nous déterminons ainsi des tables de référence nécessaires à l'analyse postérieure d'échantillons plus complexes.

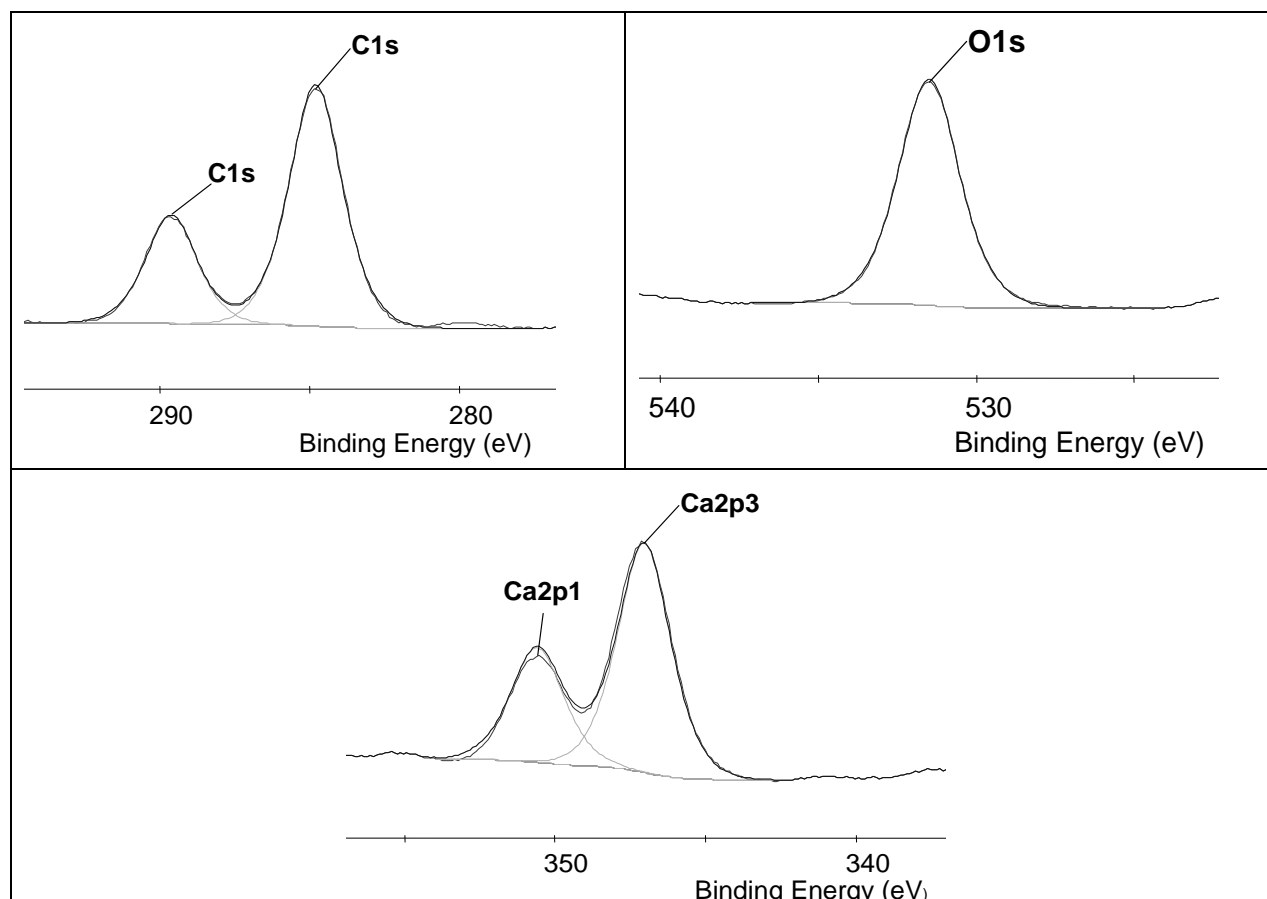


Figure 117 : spectres XPS détaillés de chaque élément présent dans le carbonate de calcium.

La figure 119 met en évidence la pureté du standard analysé étant donné que la stoechiométrie attendue du composé est retrouvée. La présence du carbone de contamination s'explique par le fait que le produit était conservé à l'air ambiant et est tout à fait normale.

Nom	Énergie du centre (eV)	Coefficient de sensibilité	FWHM eV	Concentration atomique (%)	stoechiométrie
C1s	284.80	0.25	2.17	31.74	CaCO _{3,0}
C1s	289.62	0.25	2.10	13.62	
O1s	531.49	0.79	2.34	41.03	
Ca2p3	347.05	0.98	2.16	13.61	
Ca2p1	350.60	0	2.16	0.00	

Figure 118 : tableau de données expérimentales permettant de décomposer les pics de chaque composante.

2. L'hydroxyde de calcium ou chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

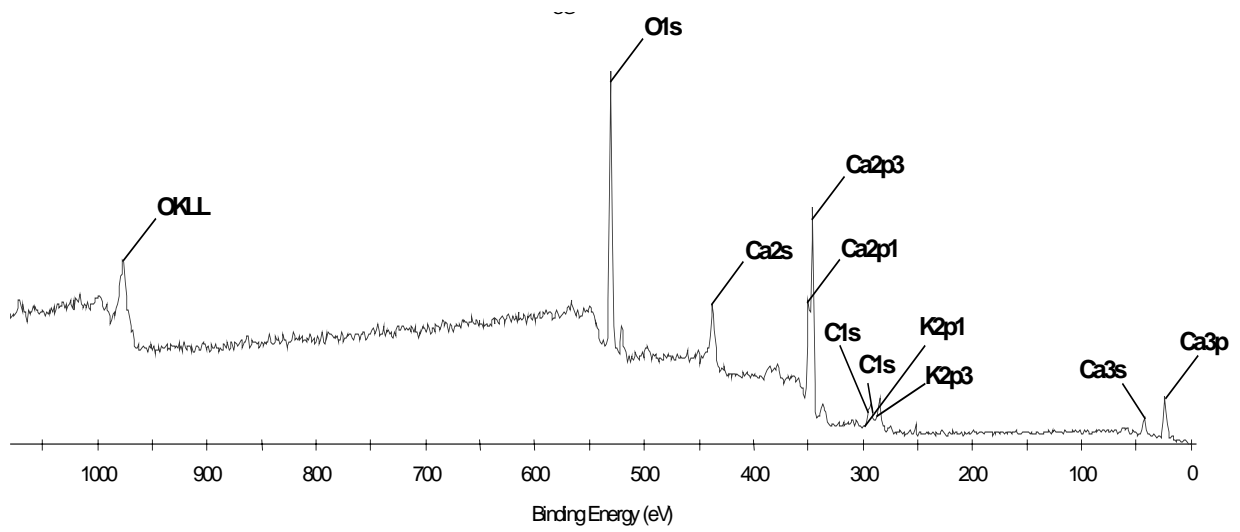


Figure 119 : spectre général XPS obtenu sur l'hydroxyde de calcium

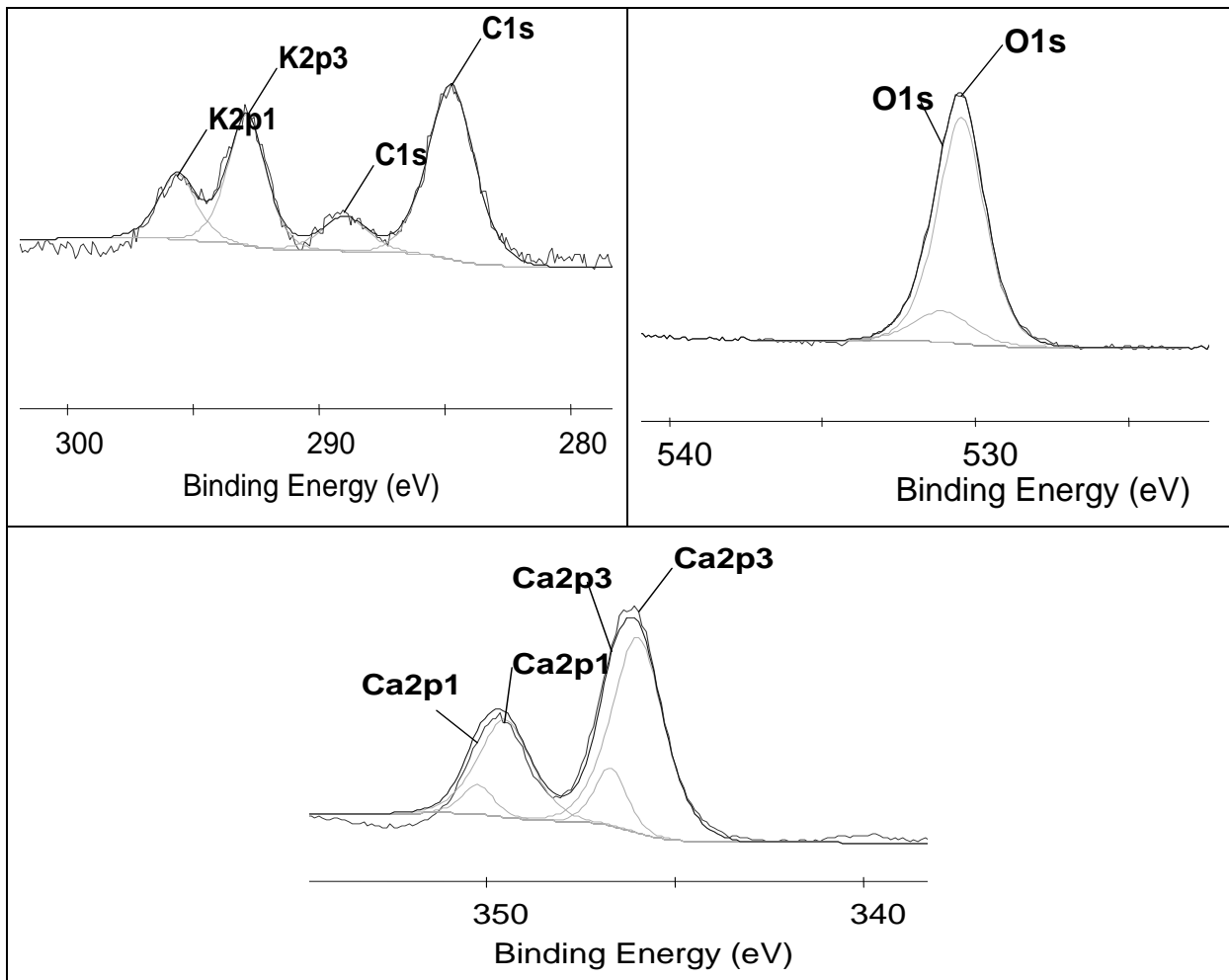


Figure 120 : spectres XPS détaillés de chaque élément présent dans la chaux.

Le spectre général de la figure 120 montre la présence de calcium et d'oxygène mais aussi de contaminants tels que le carbone ou le potassium. La contamination du carbone est attendue sachant que le produit a été conservé sous ambiance atmosphérique (à l'air ambiant). La pureté du composé selon Merck est de 97%. Le potassium semble être un contaminant connu pour l'hydroxyde de calcium. Les spectres XPS détaillés de chaque élément montre qu'une faible quantité de calcium se trouve sous forme carbonate. Le standard de carbonate de calcium va nous permettre de décomposer ce pic de calcium précisément afin d'obtenir les données expérimentales 'réelles' de la chaux permettant de décomposer chacun des pics (calcium, oxygène) comme le montre la figure 122.

Nom	Composante moléculaire	Énergie du centre (eV)	Coefficient de sensibilité	FWHM (eV)	At. %	stoechiométrie
C1s	Contamination	284.74	0.25	2.23	17.32	C-H, C-C
K2p3	Contamination	292.86	0.83	1.82	3.22	
K2p1	Contamination	295.63	0.41	1.82	0.00	
C1s	Carbonate	288.98	0.25	2.23	3.48	CaCO _{2,1}
Ca2p3	Carbonate	346.69	0.98	1.02	3.69	
Ca2p1	Carbonate	350.24	0.53	1.02	0.00	
O1s	Carbonate	531.08	0.79	2.24	7.40	
Ca2p3	Hydroxyde	345.97	0.98	1.70	20.90	Ca(OH) _{2,1}
Ca2p1	Hydroxyde	349.52	0.53	1.70	0.00	
O1s	hydroxyde	530.47	0.79	1.89	43.99	

Figure 121 : tableau de données expérimentales permettant de décomposer les pics de chaque composante.

3. Le sulfate de calcium CaSO_4 :

La forme stable de sulfonate de calcium n'existe pas en composé pur. Nous avons donc choisi un composé de structure très proche, le sulfate de calcium. Le spectres XPS de la figure 123 met en évidence la seule présence des éléments attendus du sulfate de calcium et ainsi la pureté de ce composé.

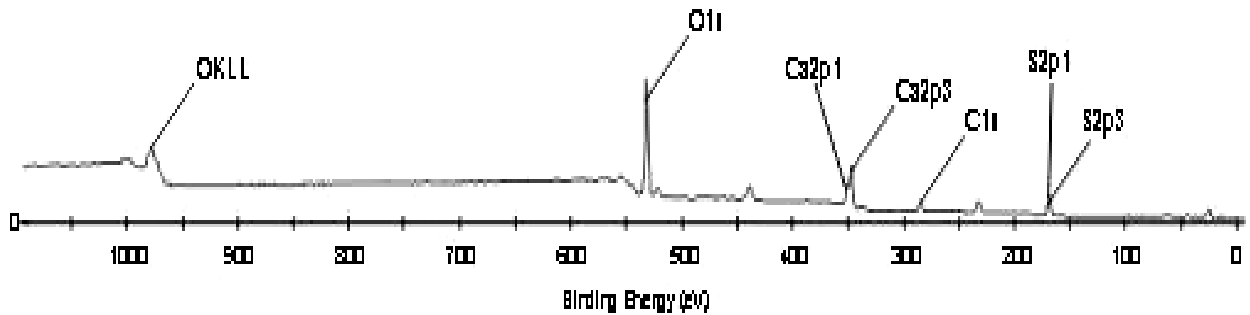


Figure 122 : spectre général XPS obtenu sur le sulfonate de calcium.

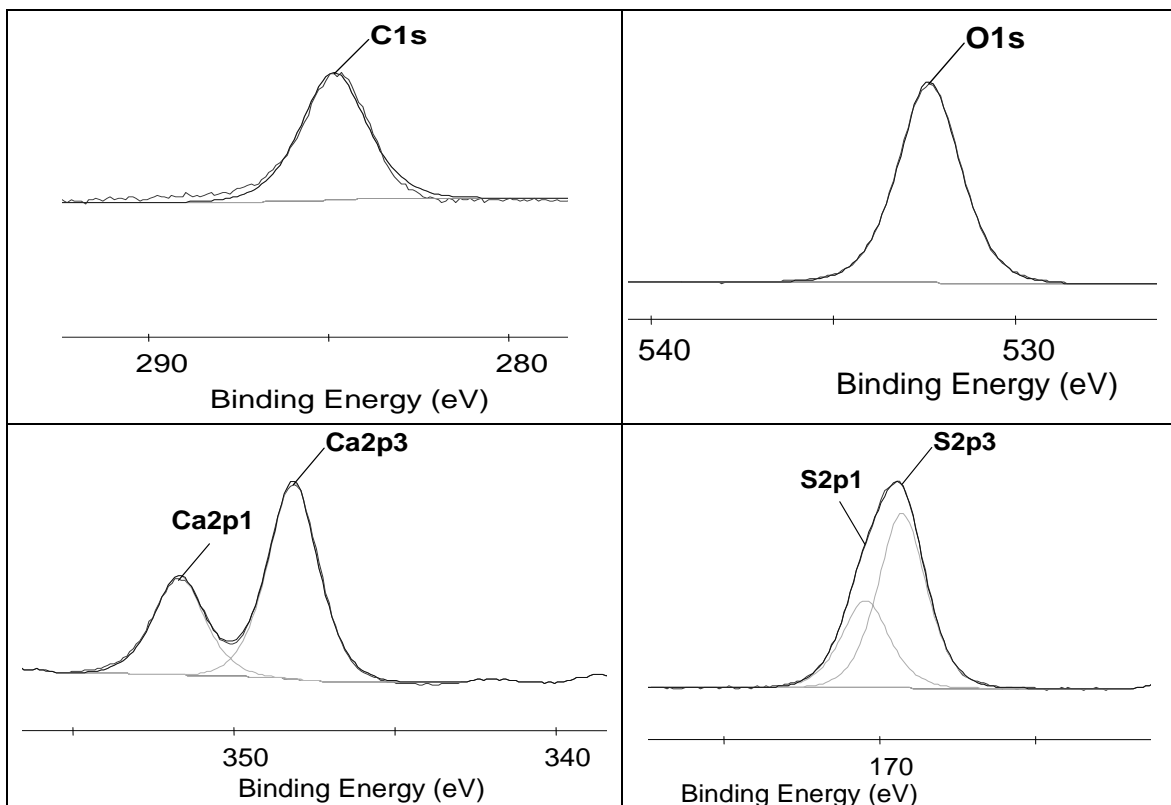


Figure 123 : spectres XPS détaillés des éléments présents dans le sulfonate de calcium.

Les spectres de la figure 124 montrent que les contributions recalculées des pics correspondent parfaitement aux résultats expérimentaux. Nous savons que la position du centre du pic de soufre est fonction de son degré d'oxydation (énergie plus élevée pour un

degré d'oxydation plus haut). Dans le cas du sulfonate, la position en énergie du pic de soufre sera légèrement inférieure ($\approx 1\text{eV}$). Nous imposerons comme dans le cas des autres pics la position en énergie tout en laissant un domaine d'incertitude plus large. Comme le soufre ne possède qu'une contribution (avec deux composantes $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$), cette légère incertitude ne posera aucun problème dans l'exploitation des spectres des micelles. Ces composés 'standard' sont indispensables dans le cas des pics de calcium et d'oxygène essentiellement. Les résultats sont donnés dans la figure 125.

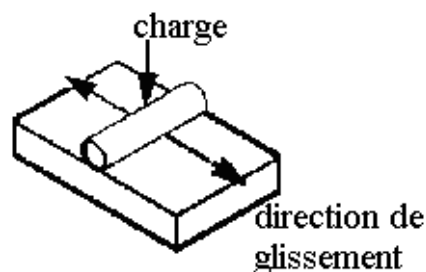
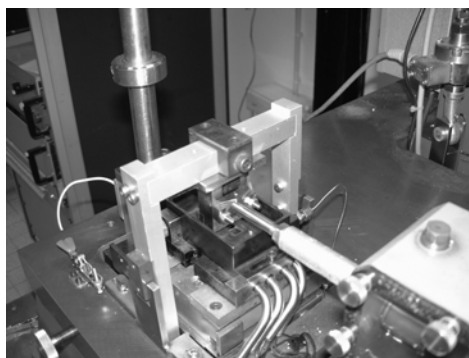
Nom	Énergie du centre (eV)	FWHM (eV)	Coefficient de sensibilité	Concentration atomique (%)	stoechiométrie
C1s	284.85	2.22	0.25	12.02	contamination
Ca2p3	348.17	1.92	0.98	14.77	
Ca2p1	351.72	1.92	0.53	0.00	
O1s	532.36	2.07	0.79	58.48	CaSO _{4,0}
S2p3	169.29	1.88	0.31	14.72	
S2p1	170.47	1.88	1	0.00	

Figure 124 : tableau de données expérimentales permettant de décomposer les pics de chaque composante.

Annexe 2 : Caractéristiques techniques des différents tribomètres utilisés dans cette étude.

4. Le tribomètre Cameron-Plint.

Une partie des essais de frottement sont réalisés sur un Tribomètre alternatif à haute fréquence, de géométrie de contact de type cylindre/plan, sous ambiance atmosphérique. Il est nommé tribomètre Cameron-Plint. Ses intervalles de fonctionnement sont définis dans la Figure 125.



Charge	20 → 450 N
Vitesse de chargement max.	25 N/s
Température	ambiante → 200°C
Fréquence	1 → 80 Hz
Vitesse	2 → 2400mm/s
Amplitude	1 → 15 mm
Dimensions ✓ de la plaquette ✓ du cylindre	10 x 8 x 2 (mm) Ø = 6 mm, L = 6 mm

Figure 125 : Caractéristiques du tribomètre Cameron-Plint.

Le produit à tester est introduit dans un creuset contenant déjà le plan. La charge est appliquée par un moteur pas-à-pas sur la surface mobile contenant le cylindre. La figure 127 schématise les échantillons et donne leurs dimensions.

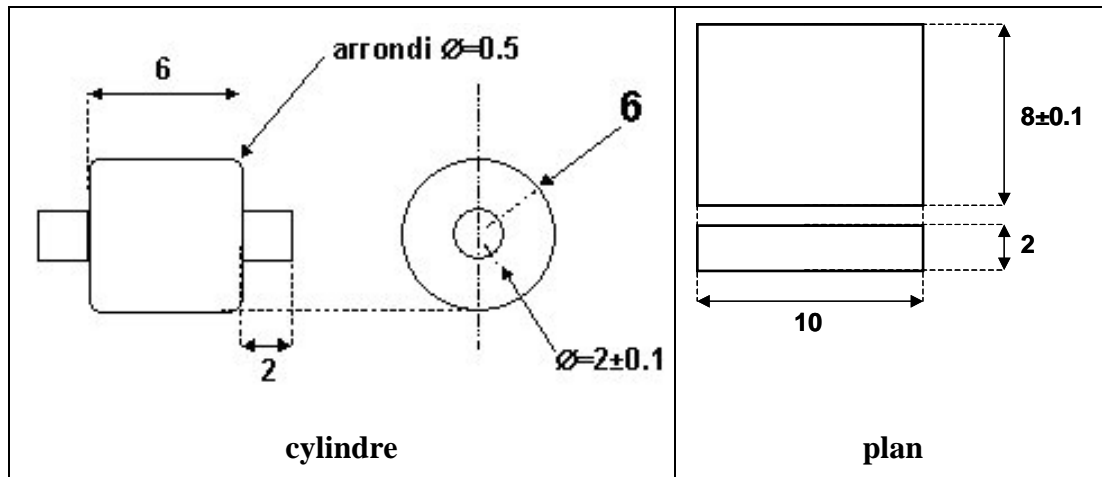


Figure 126 : schémas des plans et des cylindres utilisés lors des essais.

Nous avons utilisé cette machine en régime rectiligne alternatif, avec une amplitude de déplacement fixée à 8 mm. Les dimensions du film tribochimique formé sont de 8mm par 6mm ce qui donne une large surface pour des analyses postérieures. La charge appliquée est de 350N ce qui correspond à une pression de 850MPa. La lubrification étudiée est de type limite comme l'illustre le schéma de la figure 128.

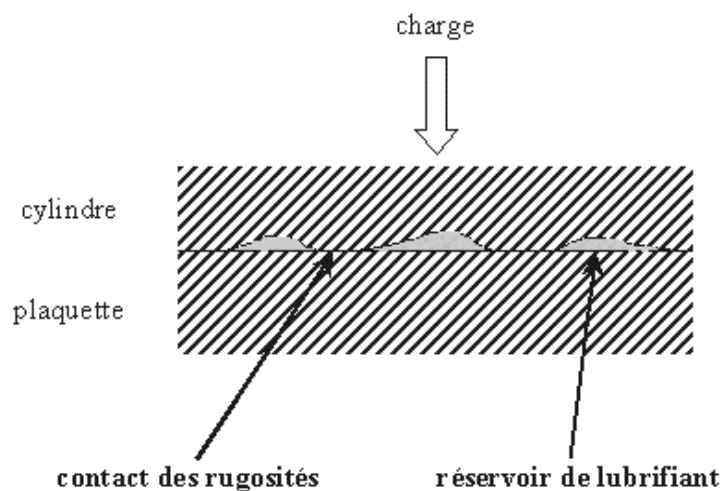


Figure 127 : schéma des collisions cylindre/plan dans le contact.

Au cours du test, la charge et la force tangentielle sont enregistrées (pas de mesure = 2s, intégration sur 300 ms avec une fréquence d'échantillonnage de 1000 Hz). Le coefficient de frottement est obtenu par le rapport de la moyenne des mesures de force tangentielle sur la

moyenne des mesures de charge. Ce coefficient de frottement est ensuite tracé en fonction du temps. Les surfaces des plans sont observées après ces tests par microscopie optique.

A partir des considérations précédentes, nous avons établi une procédure schématisée dans la figure 129, qui sera utilisée pour chaque lubrifiant :

- ✓ introduction des échantillons et immersion dans le lubrifiant
- ✓ mise en marche du moteur à 200 mm/s
- ✓ départ de la rampe de chargement
- ✓ départ de l'acquisition des mesures
- ✓ une fois la charge de 350 N atteinte, le test continue à température, charge et vitesse constantes pendant 1 heure.

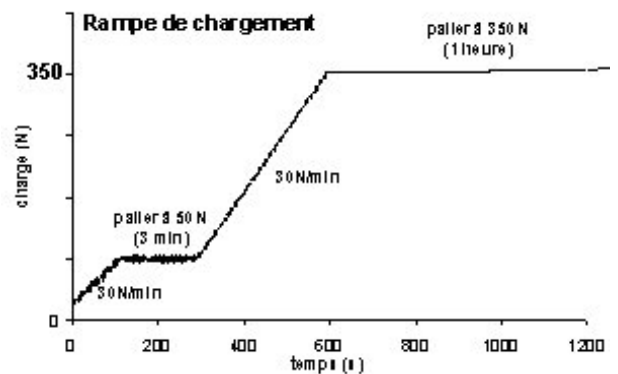


Figure 128 : courbe représentative de la procédure de mise en pression et de son évolution.

Il faut remarquer que dans le contact des échauffements importants apparaissent. En effet, lorsqu'on effectue les tests à température ambiante c'est à dire sans aucun mode de chauffage, la température de la solution (huile + micelles) atteint au moins 40°C durant le palier d'une heure sous une charge de 350N.

5. Les tribomètres de géométrie de contact pion/plan.

5.1. utilisé sous ambiance atmosphérique.

Le tribomètre sphère/plan représentée sur la figure 130 donne un mouvement unidirectionnel alternatif. Le contact est ponctuel et le test permet de caractériser à la fois le comportement tribologique du lubrifiant et du matériau. L'acier et la bille utilisés sont en acier 100C6 polis avec une solution aqueuse de taille de grains de diamant de 6 μ m, 3 μ m puis 1 μ m ($R_a \approx 20$ nm). Le rayon de la bille est de 3mm. Les expériences sont réalisées sous ambiance atmosphérique à une fréquence de déplacement de 0,5Hz. La charge imposée varie de 0,5 à 5N ce qui correspond à une pression maximale de contact de 0,52 à 1.10GPa. La trace de frottement correspond à une surface de 3400 μ m de long sur 86 μ m de large. Les additifs sont testés pendant 800 cycles ce qui correspond à une durée d'essai de 27 minutes. Les conditions du test sont très sévères : on est en régime limite avec une usure importante.

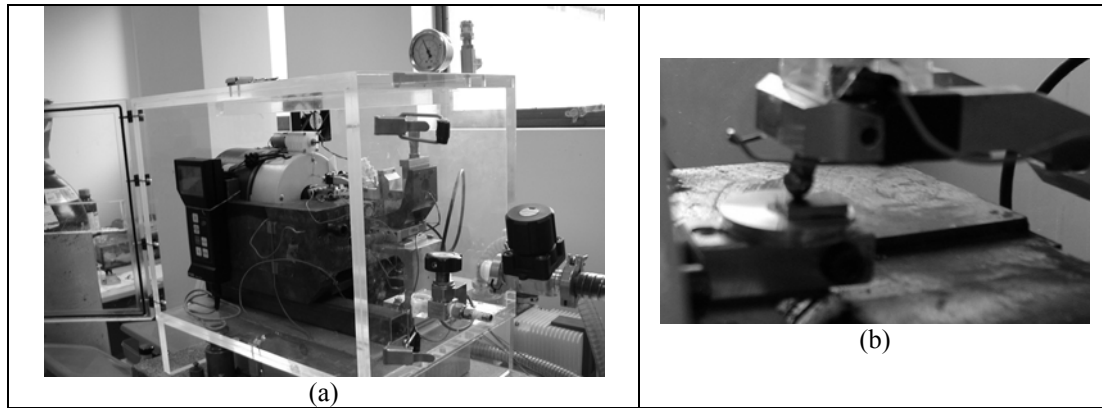


Figure 129 : image du tribomètre de géométrie de contact de type pion/plan utilisé sous ambiance atmosphérique (a) vue générale, (b) vue spécifique de la zone de contact.

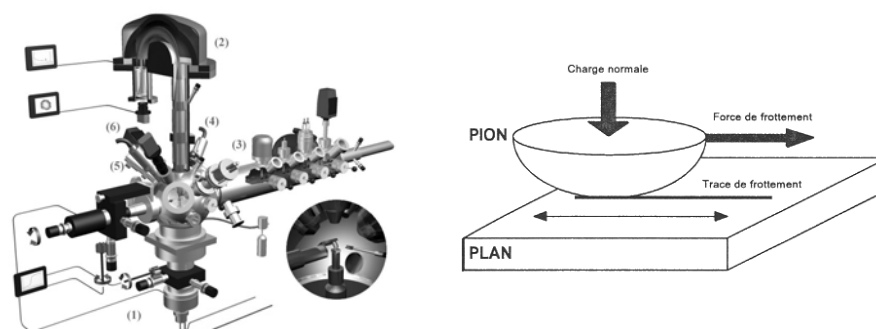
L'installation permet à la fois de mesurer la force tangentielle et la résistance de contact. La force normale étant imposée par l'utilisateur, on déduit des variations de la force tangentielle (enregistrées par l'intermédiaire d'un capteur piézo-électrique) celles du coefficient de frottement. D'autre part, la mesure de la résistance de contact entre le plan et la sphère permet de connaître l'état du contact. En effet, tant qu'elle reste faible, on a un contact conducteur. Si elle venait à augmenter d'un facteur 10 000 (au moins), on aurait alors présence d'un isolant entre le plan et la sphère, preuve de la formation d'un film tribochimique, protecteur des surfaces antagonistes lors de l'essai. Les possibilités d'étude avec ce tribomètre sont résumées dans la figure 131.

Charge	0,2 → 5N
environnement	✓ pression partielle de gaz (N ₂ , O ₂ , H ₂ O...)
Température	ambiante → 80°C
Fréquence	0,05 → 2,0Hz
vitesse	0,05 → 13,6mm/s
Amplitude	0,5 → 3,4mm
Dimensions ✓ de la plaquette ✓ du pion	10 x 8 x 2 (mm) ∅ = 1,5 à 12mm

Figure 130 : étendue du domaine de fonctionnement du tribomètre pion/plan fonctionnant sous atmosphère contrôlée.

5.2. utilisé sous un ultravide ($\approx 10^{-9}$ hPa).

Nous avons réalisés les expériences de frottement en utilisant un tribomètre de géométrie de contact pion/plan, en mouvement alternatif réciproque. Dans nos différents essais, les conditions mécaniques sont les suivantes : rayon de la sphère 4mm, charge variant de 1N à 3N et vitesse de 0,2mm/s. Au cours d'un aller retour du pion (un cycle), l'évolution de la force de frottement est enregistrée au moyen d'un capteur piézo-électrique et l'évolution de la charge au moyen d'un capteur inductif. Les expériences sont réalisées à température ambiante dans l'ultravide ($P \approx 10^{-9}$ hPa). Les spécificités techniques de ce tribomètre sont résumées dans la figure 132.



Charge	0,5 → 5N
Environnement	✓ ultravide ($P \approx 10^{-9}$ hPa) ✓ pression partielle de gaz (N ₂ , O ₂ , H ₂ O...)
Température	-150°C → 550°C
Fréquence	0,01 → 0,25Hz
Vitesse	10μm/s → 2mm/s
Amplitude	0,5 → 4mm
Dimensions ✓ de la plaquette ✓ du pion	10 x 8 x 2 (mm) ∅ = 8 ou 16 mm

Figure 131 : tableau donnant les possibilités de fonctionnement du tribomètre pion/plan inclus dans la chambre d'analyse XPS/AES.

Résumé

La substitution des molécules organiques agressives par des particules minérales réductrices de frottement et d'usure a été l'idée directrice de ce travail de recherche. Le but est ainsi de réduire la concentration de produit dans le lubrifiant ainsi que l'émission de gaz polluants. Le régime de lubrification limite est particulièrement adapté à ce type d'étude, en particulier pour discriminer l'efficacité des nanoparticules testées.

Nous nous sommes intéressés initialement à un additif aux propriétés anti-usure. Une étude physico-chimique, par EFTEM, XPS et ToF-SIMS, des sulfonates de calcium hyperbasiques dialysés a permis de décrire ces nanoparticules comme des cœurs de carbonate de calcium rendus amorphes par la présence d'hydroxyde de calcium résiduel et entourés de chaînes surfactantes composées de didodécylbenzène sulfonates. Leur action anti-usure a été mise en évidence, grâce à l'emploi de divers tribomètres aux géométries de contact variables, par la présence d'un tribofilm épais et présent sur une surface exempte de rayures. Lorsque l'additif est soumis aux contraintes de frottement, sa structure micellaire est détruite. Les chaînes hydrocarbonées conditionnent initialement le frottement en se fragmentant puis lors de l'augmentation de la sévérité du contact, les chaînes de

sulfonate sont expulsées du tribofilm. La croissance du film tribochimique s'opère alors par l'agglomération et la cristallisation des cœurs de carbonate de calcium dénudés de leurs chaînes détergentes.

Nous avons dans un deuxième temps mis en évidence les possibilités de réduction du frottement par les nanoparticules de MoS₂ sous forme « inorganic fullerene (IF) ». Le pouvoir lubrifiant des feuillets de MoS₂ s'est avéré équivalent quelque soit le nombre de feuillets, laissant penser que la valeur du frottement est un caractère intrinsèque à la nature du composé. Les nanoparticules « fullerène » ont été définies par HR-MET comme une structure multi-feuillets concentrique fermée. Le couplage du Raman, de la diffraction X et de l'EXAFS a permis de montrer que l'organisation de ces feuillets était sous forme hexagonale avec des distorsions dans les liaisons Mo-Mo pouvant aller jusqu'à un allongement de 1% de la longueur initiale. La stabilité chimique d'une telle structure, en particulier vis-à-vis de l'oxydation, est tout à fait notable. Des analyses XPS, XANES et ToF-SIMS ont permis de déceler moins de 1% de produit oxydé, principalement concentré sur les feuillets externes voir incomplets de ces fullerènes. Lors du frottement, ces structures sont fragmentées par les importantes pressions et le cisaillement en feuillets libres et indépendants dans la zone de contact. Nous obtenons alors un système classique de lubrification par le MoS₂.

Nous avons finalement pu montrer que ces systèmes lubrifiants constitués de nanoparticules étaient tout aussi efficaces dans la protection des surfaces antagonistes que les formulations classiques à base de molécules organiques, beaucoup plus toxique pour l'environnement et les utilisateurs.

Mots clés : tribologie, usure, frottement, XPS, ToF-SIMS, XANES, Raman, EXAFS, tribomètres, nanoparticules.

Abstract

The replacement of aggressive organic molecules by mineral particles which could reduce friction and wear has been the main idea of this research work. The aim is thus to reduce product concentration in lubricant and pollutant gas emission. Boundary lubrication regime is well suited for this type of study in particular for being discriminative in tested nanoparticles efficacy.

We are firstly being interested in an anti-wear additive. A physical and chemical study of dialyzed overbased calcium sulfonates by EFTEM, XPS and ToF-SIMS lead to describe nanoparticles as calcium carbonate core, still amorphous by the residual presence of calcium hydroxide and surrounded by didodecylbenzene sulfonate surfactant chains. Their anti-wear action has been investigated by coupling many tribometers with different contact geometry. Rubbing surfaces were protected by a thick tribofilm being on surfaces without any scratches. When additive is in contact area under high pressure and shearing, micellar structure is broken. Hydrocarbonated chains initially control friction by being broken up and then with increasing of contact severity, sulfonate chains are expelled out of the tribofilm. Tribofilm growth corresponds then to agglomeration and crystallization of calcium carbonate core striped of detergent chains.

We have shown then friction reduction capabilities of inorganic-fullerene (IF) MoS₂ nanoparticles. Lubricating power of MoS₂ layers is as good whatever the layers number leading thinking that friction value is intrinsic character of compound nature. Fullerene nanoparticles were described by HR-TEM as a concentric and closed multi-layered structure. Coupling of Raman, XRD and EXAFS have shown that MoS₂ layers were well organised in hexagonal form with distortion in Mo-Mo bonds reaching 1% of initial length. Chemical stability of such structure, in particular in regard of oxidation, is very impressive. XPS, XANES and ToF-SIMS analyses have lead to conclude that less of 1% of the structure is oxidized and this phenomenon is more concentrated on the outer and incomplete layers. In friction contact, fullerenes are broken by high pressure and shearing to give small stack and single sheets of MoS₂. A classical MoS₂ lubrication system is then found.

We have finally highlighted that lubricating system made of nanoparticles are as efficient as classical formulations made of organic molecules in rubbing surfaces protection. They are moreover less toxic for users and environment.

Key words: tribology, wear, friction, XPS, ToF-SIMS, XANES, Raman, EXAFS, tribometer, nanoparticles.