

# Université des Antilles et de la Guyane

– Faculté des Sciences Exactes et Naturelles –

## THÈSE

présentée en vue d'obtenir le titre de

**Docteur de l'Université des Antilles et de la Guyane**

Spécialité : MATERIAUX

par

**Vanyna GOLABKAN**

Titre

**Approche analytique des mécanismes  
d'action anti-frottement et anti-usure  
de nouveaux additifs lubrifiants colloïdaux**

Soutenue le 23 Novembre 2005.

devant la Commission d'examen :

Mr J.M. MARTIN	Professeur IUF, LTDS, Ecole centrale de Lyon	Rapporteur
Mr R. SAUNDERS	Professeur, Université of the West Indies, St Augustine	
Mme L. ROMANA	Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur
Mr N.D. SPENCER	Professeur, ETH Zurich	
Mr J.L. MANSOT	Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Directeur
Mr A. RICARD	Chef Service Production, Archipel Guadeloupe	Invité



## *Remerciements*

*Je remercie Monsieur le Professeur Nicholas.D SPENCER pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur Jean-Michel MARTIN pour avoir examiné et jugé ce mémoire.*

*Que Monsieur le Professeur Jean-Louis MANSOT qui a dirigé ce travail, soit assuré de ma profonde et sincère reconnaissance.*

*Je souhaite tout particulièrement, remercier le professeur Ramsey SAUNDERS qui a examiné et jugé ce mémoire.*

*J'adresse tout mes remerciements à Madame Laurence ROMANA, professeur à l'Université des Antilles et de la Guyane, pour sa participation au jury de thèse et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Alain RICARD, Chef Service Production à la centrale d'EDF Archipel Guadeloupe, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur Yves BERCION Assistant-Ingénieur pour sa disponibilité et la qualité de son aide apportée lors des expériences de tribologie.*

*Que tous les membres du Groupe de Technologie des Surfaces et des Interfaces (MCF, doctorants et docteurs!) soient assurés de ma gratitude pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein du laboratoire, pour leurs encouragements et leur gentillesse.*

*Je n'aurais garde d'oublier Messieurs Ted SOUBDHAN Maître de conférences à L'Université des Antilles et de la Guyane et Rudy CALIF docteur au Groupe de recherche sur les Energies Renouvelables (G.R.E.R.), pour leur soutien et leurs sincères encouragements .*



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
1.1	Contexte de l'étude . . . . .	9
1.2	Position du problème . . . . .	10
1.2.1	Les additifs . . . . .	12
1.2.2	Etat actuel des connaissances sur la nature des phases interfaciales	13
1.3	Objectifs de l'étude . . . . .	15
1.4	Généralités sur les composés micellaires de cécanoate de métal . . . .	16
1.4.1	Description de l'état micellaire . . . . .	16
1.4.2	Synthèse des composés de cécanoate de métal . . . . .	17
1.4.3	Caractérisation des détergents surbasés . . . . .	18
1.5	Méthodologie de l'étude . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Propriétés tribologiques des additifs lubrifiants colloïdaux</b>	<b>23</b>
2.1	Dispositif expérimental . . . . .	23
2.2	Etude du comportement en frottement des additifs de cécanoate de métal . . . . .	29
2.3	Etude du comportement à l'usure des additifs de cécanoate de métal .	35
2.3.1	Description du protocole expérimental . . . . .	35
2.3.2	Etude quantitative de l'usure . . . . .	36
2.3.3	Etude qualitative de l'usure . . . . .	41
2.3.3.1	Analyse morphologique des surfaces usées . . . . .	41
2.3.3.2	Analyse topographique des surfaces usées. . . . .	50
2.4	Conclusion. . . . .	55
<b>3</b>	<b>Etude du composé de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium</b>	<b>57</b>
3.1	Propriétés tribologiques intrinsèques du film interfacial . . . . .	58
3.1.1	Durabilité du film . . . . .	58
3.1.2	Propriétés de transférabilité du film tribologique . . . . .	61
3.2	Etude micro-analytique par microscopie électronique en transmission	63

3.2.1	Conditions expérimentales . . . . .	63
3.2.2	Préparation des échantillons . . . . .	63
3.2.3	Etude microanalytique des micelles avant frottement . . . . .	64
3.2.3.1	Analyse chimique et moléculaire des micelles SDMH . . . . .	64
3.2.3.2	Analyse moléculaire : étude des structures fines aux seuils K du carbone et de l'oxygène . . . . .	66
3.2.3.3	Analyse morphologique et structurale des micelles . . . . .	71
3.2.4	Etude microanalytique du film tribologique formé au cours du frottement . . . . .	74
3.2.4.1	Analyse structurale du film tribologique . . . . .	74
3.2.5	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Conclusion : Le mécanisme d'action de l'additif de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium</b> . . . . .	<b>79</b>
4.1	Etude quantitative du comportement d'une suspension colloïdale de cécanoate de strontium . . . . .	80
4.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	80
4.1.2	Préparation du film d'additif . . . . .	80
4.1.3	Résultats expérimentaux . . . . .	81
4.1.4	Interprétation des résultats et discussion . . . . .	84
4.1.5	Evaluation des propriétés tribologiques intrinsèques des micelles à l'échelle du nanomètre . . . . .	86
4.2	Etude du comportement tribologique du film anti-usure à l'échelle nanométrique . . . . .	87
4.3	Test tribologique en présence de Carbonate de strontium . . . . .	88
4.4	Présentation du mécanisme d'action du diméthyle-3,5-hexanoate de strontium . . . . .	90
4.5	Etude du comportement à l'usure et au frottement du cécanoate de strontium pour un contact alumine/alumine . . . . .	93
	<b>Annexes</b> . . . . .	<b>98</b>
<b>A</b>	<b>Rapport d'expertise concernant l'écaillage des "segments racleurs" d'un moteur diesel semi-rapide de la centrale d'EDF Jarry Nord (Archipel Guadeloupe)</b> . . . . .	<b>99</b>
A.1	Introduction . . . . .	99
A.2	Méthodes expérimentales . . . . .	99
A.3	Résultats et discussion . . . . .	100

A.3.1	Description du phénomène d'écaillage . . . . .	100
A.3.2	Influence de la sévérité de l'usure . . . . .	104
A.4	Conclusion . . . . .	107
<b>B</b>	<b>La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS)</b>	<b>109</b>
B.1	Interactions électrons-matière . . . . .	109
B.2	Principe de la spectroscopie EELS . . . . .	110
B.3	Système de détection . . . . .	111
B.4	Exploitation des informations spectrales . . . . .	113
B.5	Analyse quantitative . . . . .	114
B.5.1	Cas d'un échantillon constitué d'un seul élément . . . . .	114
B.5.2	Cas d'un échantillon multi-élémentaire . . . . .	115
B.6	Structures près des seuils EELNES . . . . .	116
B.7	Images spectroscopiques . . . . .	118
B.7.1	Principe de l'imagerie filtrée en énergie . . . . .	118
	<b>Bibliographie</b>	<b>122</b>



# Chapitre 1

## Introduction générale

L'objet de ce travail est l'étude du mécanisme d'action de nouveaux additifs. Une meilleure connaissance du fonctionnement de ces additifs est fondamentale pour la réduction de l'usure dans les mécanismes en frottement. Du point de vue scientifique cette étude fait appel à plusieurs disciplines, et les différents aspects physico-chimiques s'y trouvent intimement liés.

### 1.1 Contexte de l'étude

Ces dernières années, les développements des moteurs diesels, consistent en l'augmentation de la pression cylindre maximale et l'allongement de la course du piston afin d'accroître la puissance de sortie et réduire la consommation de carburant.

Si l'on ajoute à cela l'augmentation de la charge sur le segment racleur afin de réduire la consommation d'huile et l'utilisation de métallurgies difficiles à lubrifier (chrome/fonte) on comprend bien que cette course à la puissance et à l'économie conduit à une "sévérisation" des conditions de lubrification.

D'autres facteurs aggravants, résultant de la détérioration de l'huile suite à la formation d'acide sulfurique lors de la combustion de fuels mal désulfurisés, [Shibata, 1994], [Hirai, 1993] sont responsables de l'usure corrosive sévère du système conduisant à une dégradation prématurée des organes métalliques en mouvement.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour origine un problème de lubrification industriel rencontré sur les moteurs diesels de forte puissance utilisés pour la production d'électricité dans les centrales d'EDF (Archipel Guadeloupe/Martinique). Le rapport d'expertise est présenté dans l'annexe A. Comme on peut le voir sur la figure 1.1 les organes du moteur peuvent subir une usure sévère (rayures) et des forces de frottement élevées pouvant conduire à un phénomène d'écaillage.

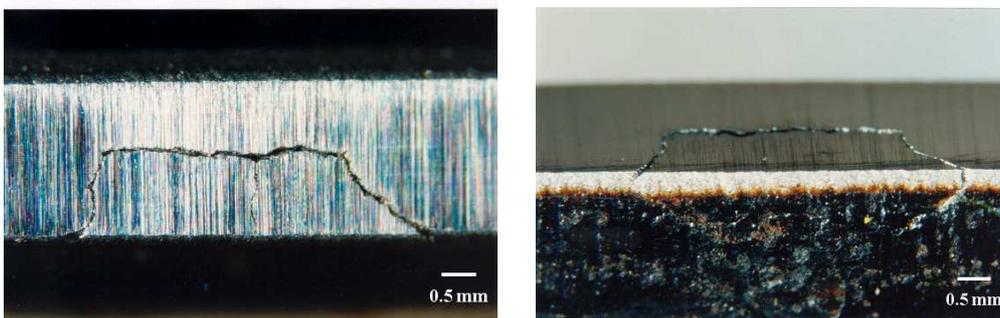


FIG. 1.1 – Usure d’un segment racleur d’un moteur diesel semi-rapide (JN2) de la centrale d’EDF Jarry Nord (Guadeloupe) conduisant à un phénomène d’écaillage. L’image de droite est une vue à 45° d’une amorce d’écaillage. On voit bien la fracture se propager sur le flanc du segment.

On peut noter sur la figure 1.1 l’absence de film anti-usure adhérent sur la surface, film dont on précisera la fonction protectrice au cours de ce travail.

## 1.2 Position du problème

La lubrification peut être divisée principalement en trois domaines différents, explicitée à l’aide d’un diagramme appelé ”courbe de Stribeck” (figure 1.2). Il y a trois zones distinctes dans le graphe : régime limite, mixte et hydrodynamique. La description du comportement du film fluide lubrifiant est donnée dans le tableau 1.1.

Lors de la course du piston dans le cylindre ces différents régimes de lubrification seront rencontrés selon la vitesse du piston et la pression exercée sur les segments.

**Le régime de lubrification hydrodynamique.** La vitesse relative des pièces est grande, l’épaisseur du film liquide assurant la portance est supérieure à la hauteur des aspérités et les pressions générées dans le contact sont faibles. Dans ce cas il n’y a pas de contact solide-solide, l’usure est peu importante ou nulle. Les coefficients de frottement sont très faibles (0.001 à 0.01).

Des régimes de lubrification intermédiaire (**élastohydrodynamique, mixte**) pourront se produire le long de la course du piston pour des vitesses plus faibles et des pressions plus élevées.

Les conditions de lubrification les plus sévères sont rencontrées lorsque le piston atteint le point mort haut ou le point mort bas. En particulier au point mort haut le segment subit les pressions les plus fortes, les températures les plus élevées et une vitesse de glissement quasiment nulle, le lubrifiant est alors chassé du contact. On dit alors que l’on se trouve en **régime de lubrification limite**. Le coefficient

de frottement est plus élevé (ordre de grandeur 0.1-0.5) et l'usure peut-être très importante du fait de l'existence de contacts solide-solide. C'est à ce régime que nous nous intéresserons dans ce mémoire.

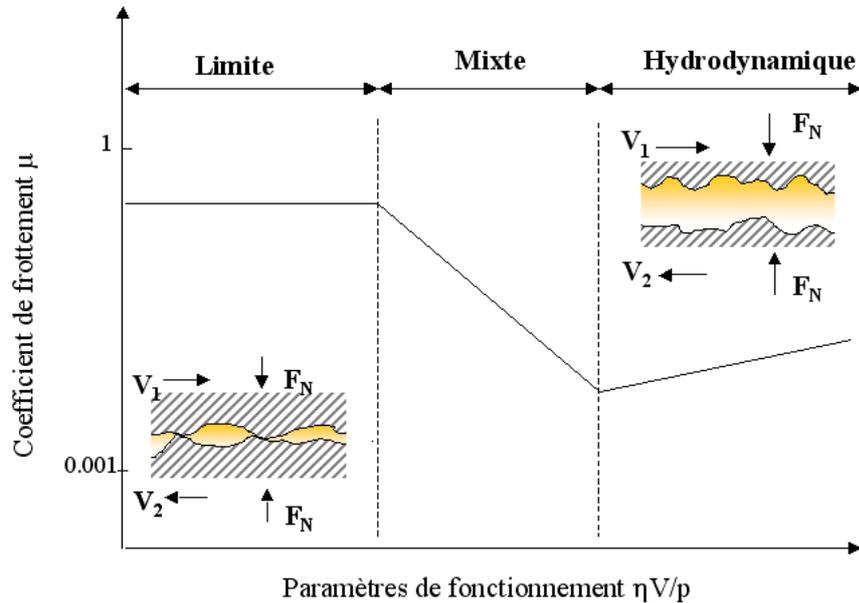


FIG. 1.2 – Courbe de Stribeck montrant les différentes zones d'évolution du frottement en fonction du paramètre  $\eta V/p$ .

Région	Conditions d'essais	Processus de frottement
limite	très fin film d'huile du aux faibles vitesses, basse viscosité, charge élevée température élevée	adhésion et labourage par aspérités (usure sévère)
mixte	le film d'huile croît en augmentant la vitesse/viscosité	le frottement se faisant par cisaillement du film et des aspérités décroît en augmentant la séparation des surfaces
hydrodynamique	film d'huile séparant complètement les surfaces	la résistance au cisaillement croît avec l'augmentation de l'épaisseur du film

TAB. 1.1 – Les régions de lubrification définies par la courbe de Stribeck.

### 1.2.1 Les additifs

Pratiquement et pour diminuer les risques d'usure en lubrification limite, on introduit dans les huiles lubrifiantes des substances chimiques spécifiques que l'on appelle additifs. Les huiles moteur actuelles, contiennent différents types d'additifs chimiques qui sont utilisés pour contrôler les dépôts, l'usure, la corrosion et l'oxydation : les dispersants, les détergents métalliques, les anti-oxydants, les anti-corrosions, les additifs anti-usure et les améliorants d'indice de viscosité.

- **Les dispersants et les détergents**

Le rôle des dispersants est de maintenir en suspension dans l'huile de lubrification les boues noires (ou sludge), les suies et autres précurseurs de dépôt dérivés de l'oxydation partielle du carburant.

Plusieurs types de dispersants sont utilisés dans les formulations pour contrôler les divers dépôts [Guerret-Piécourt *et al.*, 2001]. Une des caractéristiques commune à la plupart de ces dispersants est leur structure composée d'une chaîne solubilisante et d'un groupement polaire. Les trois principaux dispersants employés actuellement sont les succinimides, les esters succiniques et les alkylphénolamines. Les succinimides présentent le plus gros volume de dispersant produit industriellement.

- **Les additifs détergents anti-corrosion**

La détergence est la capacité à détacher les particules des parois métalliques.

Les sulfonates de calcium sont les détergents les plus employés. Ils sont synthétisés à partir d'acide sulfonique soluble dans l'huile et de chaux en présence d'anhydride carbonique. La fonction principale des sulfonates est la neutralisation de l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre contenu dans les carburants diesel.

- **Les additifs antioxydants**

L'oxydation de l'huile de lubrification provoque une augmentation de la viscosité, la formation de vernis, et la formation de boues noires. Parmi les additifs antioxydants les dialkyles dithiophosphates de zinc (ZnDTP) sont les plus commercialisés et sont utilisés dans la plupart des huiles de moteur essence ou diesel et dans les huiles lubrifiantes industrielles.

- **Les améliorants de l'indice de viscosité**

Les améliorants de l'indice de viscosité sont des polymères solubles dans l'huile. Il existe deux types de polymères de viscosité : les polymères non dispersants dont la seule charge est de diminuer la variation de viscosité, et les polymères dispersants

qui possèdent des fonctions chimiques complémentaires permettant la dispersion des particules présentes dans l'huile.

- **Les additifs anti-usure**

Les additifs extrême-pression (EP) et anti-usure sont employés pour former un film protecteur sur les surfaces métalliques.

Les dithiophosphates métalliques étudiés dès 1936 et lancés sur le marché sous forme de dithiophosphate de zinc à partir des années quarante ont connu depuis lors un développement considérable dans le domaine des huiles moteur et des lubrifiants industriels. Ceci est dû à plusieurs de leurs propriétés : antioxydante, anti-corrosive, et surtout anti-usure. Presque toutes les formulations modernes se basent sur l'utilisation des ZnDTP pour la réduction de l'usure. Mais ils servent aussi à empêcher l'oxydation et la corrosion.

### 1.2.2 Etat actuel des connaissances sur la nature des phases interfaciales

L'étude des processus d'action anti-usure des dithiophosphates, en particulier 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. Ce film se reforme simultanément grâce à l'additif présent dans la solution [Martin, 1978], [Georges *et al.*, 1979] . La figure 1.3 montre une surface d'acier 100C6 recouverte d'un film réactionnel présentant un aspect bleuté.

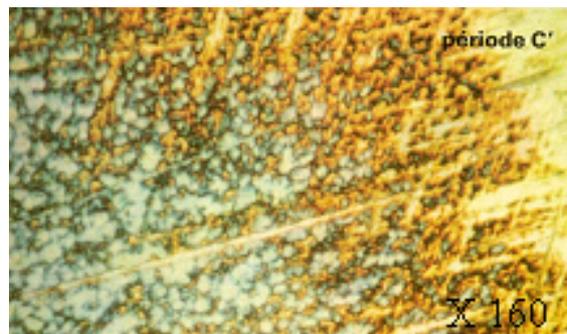


FIG. 1.3 – Photographie d'une surface d'acier recouverte d'un film réactionnel obtenu en présence de ZnDTP [Martin, 1978] .

La connaissance de la structure de ces films réactionnels est primordiale pour la compréhension des mécanismes d'action et du rôle anti-usure des additifs. La caractérisation des produits formés dans l'interface (film, particules d'usure) a montré que

la phase interfaciale résultait de réactions chimiques complexes entre les molécules d'additif, incorporées au lubrifiant de base, et les surfaces frottantes sous l'influence des paramètres physiques régnant dans le contact glissant (pression, température et cisaillement).

Les travaux antérieurs [Berbezier, 1984], [Martin *et al.*, 1984], [Martin *et al.*, 1986b], [Martin *et al.*, 1986a] ont mis en évidence l'état amorphe de la phase interfaciale constituée de polyphosphates de zinc et de composés sulfurés (FeS). Ceux-ci résultent de la dégradation des molécules de ZnDTP, amorcée par les réactions de chimisorption sur les surfaces. Les rôles des phosphates et des sulfures sont capitaux dans la réduction du frottement. Les polyphosphates éliminent les particules abrasives et consomment la couche surfacique native d'oxyde [Hallouis, 1989]. Les sulfures réagissent avec le FeO, produit par la réaction des polyphosphates pour former du FeS. Finalement, le tribofilm est composé de FeS inclus dans une matrice de polyphosphate de fer et de zinc comme le montre le schéma présenté dans la figure 1.4 [Bell et Delargy, 1992]

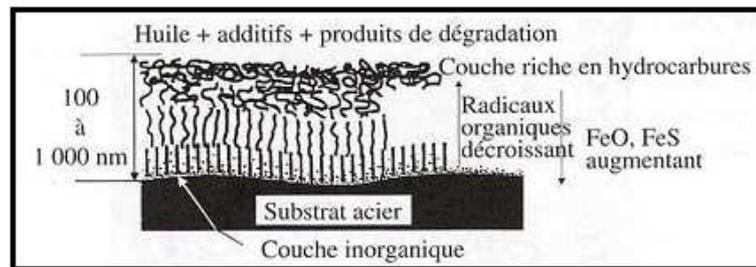


FIG. 1.4 – Représentation schématique des différentes couches formées par le ZnDTP d'après J.Bell et K.Delargy

Les propriétés réductrices de frottement et d'usure des dithiophosphates de zinc sont associées à la nature vitreuse du film tribologique [Martin, 1999].

L'efficacité du dithiophosphate de zinc est donc liée à sa réactivité avec les substrats dans la zone de frottement conduisant à la croissance d'un film tribologique protecteur.

Au delà des nouvelles réglementations sur l'environnement conduisant à la réduction des taux de phosphore et de soufre dans les lubrifiants et les carburants, un des problèmes posés par les additifs conventionnels est la nécessité, dans leur mécanisme d'action, de réagir avec les substrats. En particulier, la conception de nouvelles pièces mécaniques en matériaux inertes chimiquement (chrome, céramiques...) rend

ces additifs inopérants. Il s'ensuit une dégradation prématurée des organes en contact.

Les additifs micellaires organométalliques tels que les alkylaryl sulfonate de calcium (OCAS), les phénates alkyle de calcium (OCAP) ou les salicylates surbasés par excès de carbonate de calcium sont largement utilisés comme détergents et additifs anti-corrosif dans les huiles moteur [Mittal, 1977], [Marsh, 1987], [Mansot *et al.*, 1993]. Des travaux relativement récents effectués sur ces additifs ont montré que les composés OCABS présentaient également des propriétés anti-usure [Hallouis, 1989], [Mansot *et al.*, 1994a] sans impliquer dans leur mécanisme d'action de réactions avec les substrats.

De nouvelles générations d'additifs multi-fonctions basées sur ce constat sont en cours de développement. La plupart de ces nouveaux additifs sont soit des dispersions de nanoparticules stables d'espèces minérales tels les fullerènes de carbone, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> [Joly-pottuz, 2005] ou des micelles inverses neutres ou surbasées (au carbonate de calcium...), soit des molécules organominérales précurseurs de phases réductrices du frottement (MoS<sub>2</sub>...) [Cizaire, 2003].

### 1.3 Objectifs de l'étude

L'étude présentée dans de ce mémoire concerne les propriétés tribologiques de molécules de savons métalliques surbasées agrégées sous forme de micelles inverses lorsqu'elles sont dispersées dans des huiles d'hydrocarbure. Notre intérêt s'est porté sur des composés micellaires appartenant à la famille des savons d'acide de diméthyle-3,5-hexanoïque (que nous noterons acide cécanoïque CK<sub>8</sub>). Les trois additifs étudiés sont le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium, de calcium et de zirconium. La nature chimique, la structure physique et la morphologie du film tribologique formé au cours du frottement sera déterminée au moyen d'investigations en microscopie électronique en transmission. Les propriétés tribologiques du film seul seront également évaluées. Un mécanisme d'action d'un additif particulier de la famille des cécanoates de métaux ; le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium sera proposé.

Avant de présenter la démarche adoptée pour comprendre le fonctionnement de l'additif et son rôle anti-usure, une description générale du système étudié est donnée dans la partie suivante.

## 1.4 Généralités sur les composés micellaires de cécanoate de métal

### 1.4.1 Description de l'état micellaire

L'état micellaire est un état particulier de la matière correspondant à un arrangement donné de molécules amphiphiles (figure 1.5). La molécule amphiphile ou tensioactive est formée de deux parties ayant des propriétés de solubilité différentes. Généralement la partie allongée constituant la chaîne hydrocarbonée de la molécule possède un caractère lipophile. Elle est soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau. L'autre partie, la tête polaire, a un caractère hydrophyle et est soluble dans l'eau, mais pas dans l'huile. Ce comportement est commun à tous les détergents.

Les solutions binaires de tensioactif ne peuvent exister sous forme moléculairement dispersée que dans un domaine de concentration étroit, limité par une concentration au-delà de laquelle le tensioactif s'organise en agrégats. Cette concentration limite est appelée "concentration micellaire critique" ou CMC [Mittal, 1977].

En milieu polaire (eau), les molécules tensioactives s'associent sous forme de micelles directes de façon à ne présenter au solvant que leur partie hydrophile (figure 3.8 a).

En milieu apolaire (huile), Les parties lipophiles des molécules tensioactives sont tournées vers le solvant pour former des micelles inverses (figure 3.8 b). Les têtes polaires hydrophiles forment alors le cœur des micelles et peuvent stabiliser éventuellement de l'eau ou divers dérivés métalliques (oxydes, hydroxydes, chlorures, carbonates...), pour donner des dispersions stables de petites particules minérales (solutions colloïdales stabilisées).

L'aptitude des micelles à stabiliser divers composés minéraux est la conséquence de leur agitation thermique qui de ce fait s'oppose à la sédimentation. Par suite les particules restent en suspension même si les densités des phases dispersées et continues sont différentes.

La viscosité des systèmes inverses dépend d'un grand nombre de paramètres (taille des molécules du tensioactif, fraction volumique de la phase dispersée, fraction volumique de tensioactif, nature du solvant...) et permet d'obtenir selon le cas des matériaux fluides ou de véritables gels.

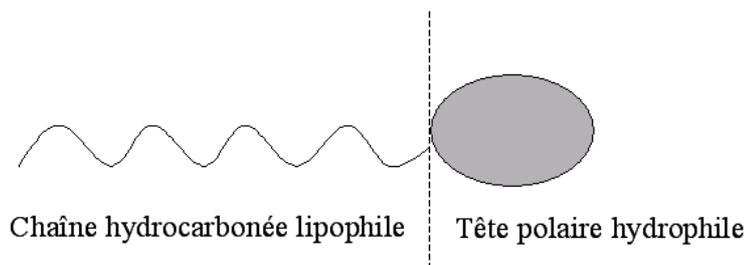


FIG. 1.5 – Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

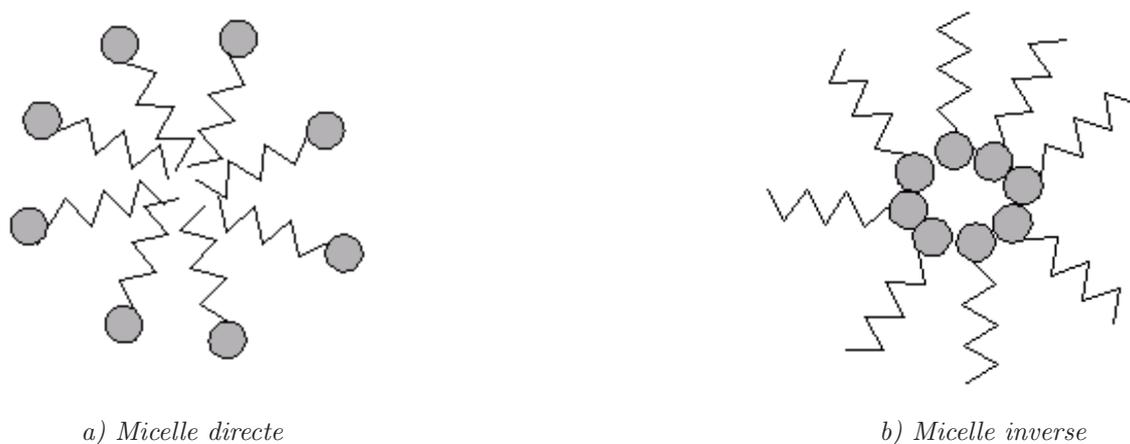


FIG. 1.6 – Représentation schématique des micelles.

### 1.4.2 Synthèse des composés de cécanoate de métal

Les dispersions micellaires de cécanoate de métal que nous allons étudier sont obtenues à partir d'un procédé de synthèse triphasique [Bray *et al.*, 1975], [Gergel, 1975]. La synthèse typique consiste à faire réagir un excès d'oxyde ou d'hydroxyde de métal, le surfactant (l'acide cécanoïque), avec un mélange d'hydrocarbures (solvant de la réaction) et de solvants polaires (promoteurs servant à activer la réaction). La synthèse des produits se fait suivant l'équation chimique 1.1, où Me représente le métal et R : le radical alkyl.



A partir de cette synthèse on peut obtenir des dispersions colloïdales dont les quantités de métal peuvent atteindre 50% d'excès par rapport à la stoechiométrie

en surbasant le milieu réactionnel (la basicité de ces produits étant définie comme le rapport du nombre d'équivalent gramme de métal sur le nombre d'équivalent gramme d'acide).

La méthode générale de surbasage consiste à carbonater par de l'anhydride carbonique l'oxyde ou l'hydroxyde de métal alcalino-terreux (base métallique) dispersé dans le milieu apolaire contenant un mélange d'agent dispersant ou tensioactifs, un solvant hydrocarboné de l'eau et des promoteurs. Le mélange réactionnel subit en fin de réaction une distillation, pour éliminer les produits volatils, et une filtration afin d'enlever les résidus solides [Belle *et al.*, 1990]. Cette réaction de 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 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 [Marsh, 1987], [Faure *et al.*, 1990], [Roman *et al.*, 1991],.

### 1.4.3 Caractérisation des détergents surbasés

La détermination de la structure des détergents surbasés a fait l'objet de nombreuses études par diffusion quasi-élastique de la lumière, microscopie électronique, [Belle *et al.*, 1990] , [Mansot *et al.*, 1993] et diffusion de neutrons aux petits angles [Roman *et al.*, 1991], [Ottewil *et al.*, 1992].

La caractérisation de savons métalliques en solutions hydrocarbonées par microscopie électronique et diffusion de la lumière ont permis de déterminer la taille et la structure des micelles de cécanoate de calcium, de plomb et de zirconium [Mansot *et al.*, 1988], [Makhloufi, 1989], [Makhloufi *et al.*, 1995].

#### Les micelles au calcium

Les micelles de calcium sont constituées d'un cœur de carbonate de calcium entouré de molécules amphiphiles.

Les résultats obtenus en diffusion de la lumière ont permis de déterminer la taille des micelles pour différentes concentrations. Pour des sels de basicité 1.6 et 2.5 le rayon de gyration est respectivement de 2 nm et 2.5 nm conduisant à un diamètre de cœur minéral de l'ordre de 3 nm. Lors des processus de dilution, les propriétés diffusives ne mettent pas en évidence de CMC ni de phénomènes d'agrégation. Ces résultats confirment la grande stabilité de ces micelles.

### Les micelles au zirconium

Dans le cas de ce composé, les investigations en diffusion de la lumière ont permis de mesurer le rayon de gyration moyen dans une gamme élevée de concentrations. Les valeurs trouvées sont respectivement de 1.5 et 2 nm pour les basicités de 1 et 1.5.

A haute dilution ( $[C] < 0.5\%$ ) un phénomène de déstabilisation a été observé avec formation de gros agrégats dont le rayon hydrodynamique est de l'ordre de 100 nm. L'observation en microscopie électronique de cet additif (à forte dilution) a confirmé la formation de ces agrégats. Ces résultats tendent à montrer l'aspect dynamique des micelles de cet additif dont la structure peut évoluer en fonction de la concentration.

### Les micelles au Plomb

Le comportement des micelles au plomb est similaire à celui des micelles de zirconium. A basse concentration, les micelles s'associent pour former des agrégats. Le rayon de gyration de ces édifices est de l'ordre de 2 à 3 nm pour des sels de basicité 1 et 1.5. La caractérisation complète de la structure de ces composés et des différentes évolutions en fonction de la concentration a été réalisée par Wéry [Wéry-Venturini, 1992], [Mansot *et al.*, 1994b]. Ce travail a en particulier bien montré la nature dynamique des micelles de cécanoate de plomb.

Comme nous le verrons dans le chapitre 3, le dernier composé de notre étude, le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium, présente des propriétés voisines de celles du composé au plomb c'est-à-dire la formation de micelles dynamiques.

Pour chacun des trois sels caractérisés, les rayons de gyration mesurés aux différentes basicités sont répertoriés dans le tableau suivant.

	Basicité	Rayon (nm)
Calcium	1,6	2
	2.5	2.5
Zirconium	1,6	2
	2.5	2.5
Plomb	1,6	2
	2.5	2.5

TAB. 1.2 – Tableau donnant les rayons de gyration pour les sels caractérisés aux différentes basicités.

## 1.5 Méthodologie de l'étude

La tribologie est un domaine pluridisciplinaire où les échelles dimensionnelles des phénomènes étudiés sont variables (du mètre caractéristique de la machine à l'angström caractéristique des interactions atomiques et moléculaires). Le comportement des matériaux est un élément essentiel contrôlant la nature du contact et par voie de conséquence les lois de frottement et d'usure. Les sollicitations locales auxquelles est soumise la matière dans l'interface déterminent son comportement et influencent de façon importante ses propriétés et sa structure en favorisant des transformations physico-chimiques.

Les propriétés tribologiques des additifs seront étudiées à l'échelle macroscopique au moyen d'un tribomètre alternatif sphère/plan. Ce dispositif est un simulateur adapté au problème industriel traité. Les différents paramètres tribologiques utilisés pour les tests de frottement et d'usure (pression moyenne de contact, vitesse de glissement...) sont choisis de manière à se rapprocher le plus possible des conditions existant lors du frottement du segment sur la chemise au voisinage du point mort haut dans les moteurs diesels à combustion interne (à l'exception de la température).

A l'échelle moléculaire, un nanotribomètre constitué d'un microscope à force atomique couplé à un microscope à force latérale (AFM/LFM) permettra d'étudier le comportement et les propriétés tribologiques de la suspension colloïdale confinée à l'interface de glissement.

La compréhension des évolutions chimiques et structurales des additifs lors du frottement passe par une caractérisation préalable complète de l'additif étudié avant frottement.

Du fait du confinement des matériaux dans l'interface, il est difficile de les étudier directement dans le contact en fonctionnement. Les analyses sont donc effectuées ex-situ (post-mortem), à la fin des essais, après séparation des surfaces en contact. En considérant la taille des molécules d'additifs (de l'ordre du nanomètre) et l'épaisseur réduite à quelques centaines de nanomètre des films tribologiques, le choix des techniques d'observation et d'analyse s'impose à nous. La microscopie photonique et la microscopie électronique en transmission associée aux méthodes de spectroscopie par perte d'énergie d'électrons transmis (EELS), émission des rayons X (EDXS) permettront de quantifier l'usure, de déterminer la composition chimique, la structure physique et la morphologie de l'additif initial, du film tribologique et des particules d'usure formés au cours du frottement.

La suite du mémoire est donc organisée de la façon suivante :

**Le chapitre 2** est consacré à l'étude, à l'échelle macroscopique, des propriétés tribologiques de trois additifs de la famille des cécanoates de métal. La caractérisation du comportement tribologique de l'additif sera effectué au moyen d'un tribomètre alternatif sphère/plan. L'usure des surfaces sera étudiée grâce aux différentes techniques : mesure de la résistance électrique de contact, microscopie optique et topographie des surfaces usées. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence les principales caractéristiques de l'action anti-usure et anti-frottement des additifs étudiés.

**Le chapitre 3** est dédié à la caractérisation de l'additif initial (le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium) et du film formé au cours des test tribologiques . La microscopie électronique étant particulièrement adaptée à l'étude des nanoparticules est le moyen mis en œuvre pour les investigations de morphologie, structure et composition. La comparaison des microstructures de l'additif initial et du film interfacial permettra de déterminer les modifications physico-chimiques subies par l'additif au cours du frottement. Dans ce chapitre les propriétés tribologiques intrinsèques du film seul seront évaluées au moyen de deux expériences de frottement mises au point à cet effet.

Enfin, **Le chapitre 4** apporte les éléments à l'échelle moléculaire permettant de comprendre le comportement de la suspension colloïdale confinée à l'interface de glissement. La technique utilisée pour ces investigations est la microscopie à force atomique couplée à un microscope à force latérale (AFM/LFM). Les propriétés de frottement intrinsèques des micelles de cécanoate de strontium et du film seront évaluées à l'échelle du nanomètre. La combinaison de l'ensemble des résultats nano et macrotribologiques associées aux analyses de l'additif et du film, conduira à proposer un mécanisme d'action de l'additif de cécanoate de strontium.

Un schéma de synthèse décrivant la démarche de l'étude est proposé dans la figure 1.7.

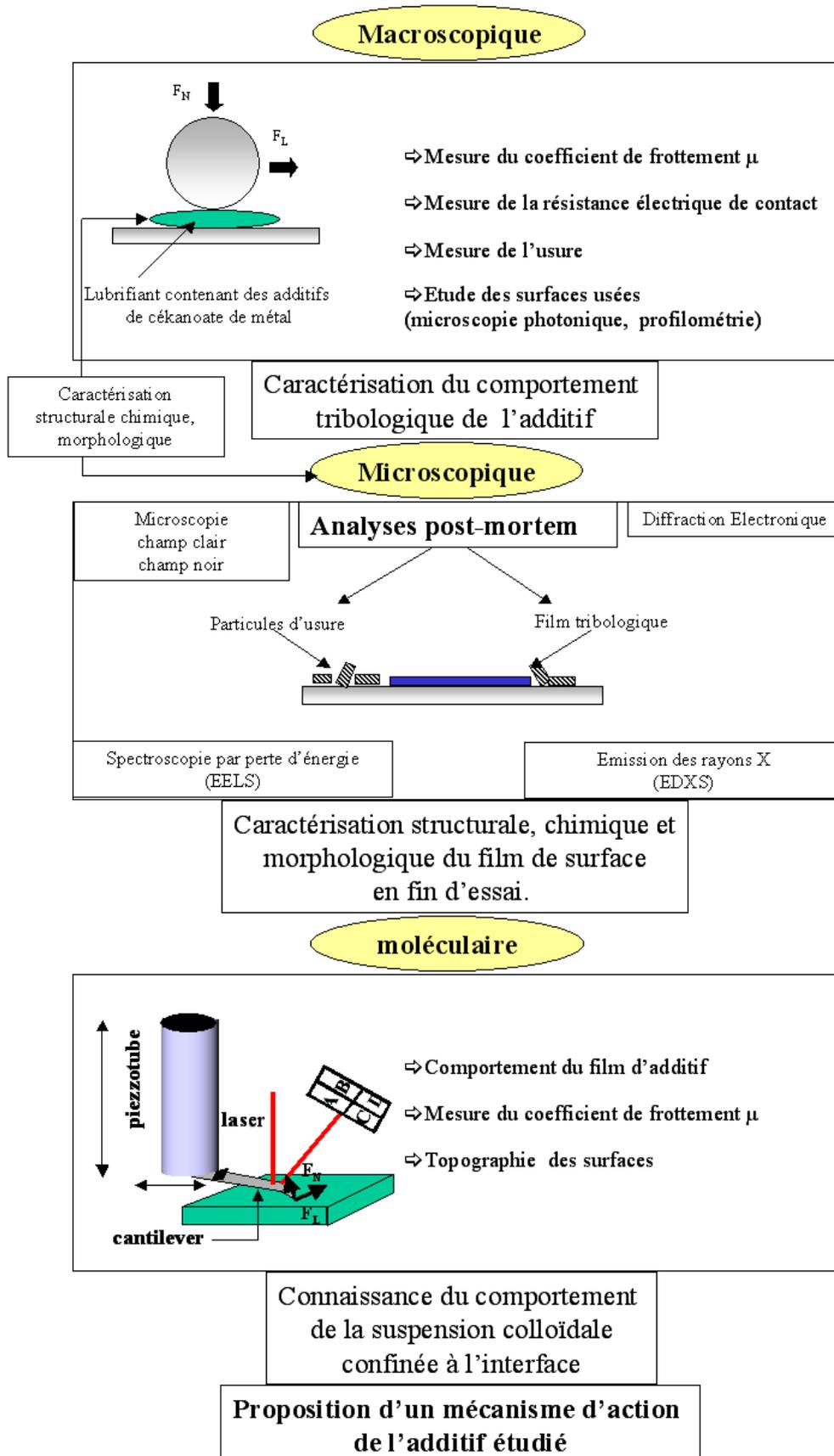


FIG. 1.7 – Méthodologie de l'étude.

# Chapitre 2

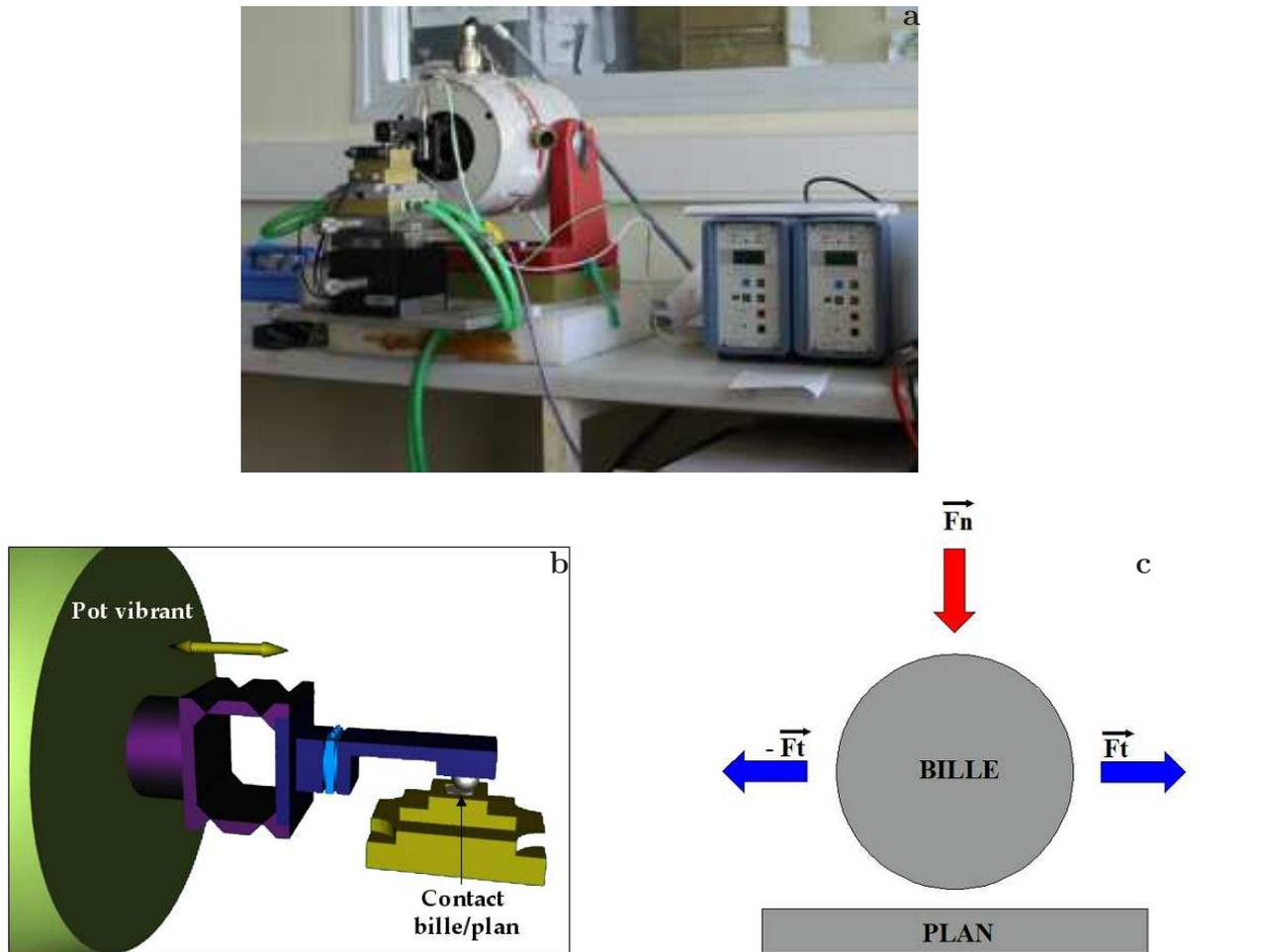
## Propriétés tribologiques des additifs lubrifiants colloïdaux

Ce chapitre présente les propriétés tribologiques de trois composés micellaires appartenant à la famille des savons d'acide de diméthyle-3,5-hexanoïque (que nous noterons acide cécanoïque -CK<sub>8</sub>). Les produits se différencient par la nature du métal. Les capacités réductrices du frottement et de l'usure de ces additifs seront évaluées au cours de tests de frottement réalisés à l'aide d'un tribomètre de géométrie sphère/plan. Les différents paramètres tribologiques utilisés dans les tests (pression moyenne de contact, vitesse de glissement) nous situent dans le régime de lubrification limite.

### 2.1 Dispositif expérimental

#### Description et caractéristiques tribologiques

Le dispositif expérimental mis en place pour évaluer l'efficacité du lubrifiant est un tribomètre alternatif sphère/plan dont la représentation schématique est donnée dans la figure 2.1. Dans ce tribomètre, une bille de rayon 4,75 mm est mise au contact d'un plan fixe et s'y déplace alternativement grâce à un pot vibrant, à la vitesse de 6 mm/s. Une charge de 10 Newtons est appliquée sur la bille, ce qui conduit à une pression moyenne de contact de 0.73 Gpa. Les essais se font à température ambiante (23°C), à l'air libre.



### Contexte tribologique

$F_N$  : 10 N

Vitesse de glissement :  $6 \text{ mm.s}^{-1}$

$P_m$  : 0.73 Gpa

Température :  $23^\circ\text{C}$

### Grandeurs mesurées

⇒ Coefficient de frottement  $\mu = \frac{F_T}{F_N}$ .

⇒ Résistance électrique de contact (REC).

⇒ Usure quantitative des surfaces frottantes.

### Contexte métallurgique

$\emptyset$  bille : 4.75 mm

Métallurgie bille/plan : Acier 100C6

Module de young (E) : 205 Gpa

Coefficient de Poisson ( $\nu$ ) : 0.3

Dureté Vickers : 850

Rugosité : 2 nm crête/crête

FIG. 2.1 – Description du dispositif expérimental. **a** : Photographie du tribomètre, **b** : Représentation schématique de l'appareil, **c** : Géométrie sphère/plan.

Les mesures effectuées à partir de ce dispositif sont les suivantes :

- Le coefficient de frottement dynamique  $\mu$  :

$$\mu = \frac{|F_T|}{F_N} \quad (2.1)$$

$F_T$  : force tangentielle

$F_N$  : force normale

Les mesures des forces normales et tangentielles se font par l'intermédiaire de capteurs piezoélectriques. Le déplacement du bras (sur lequel est fixé la bille) est mesuré à l'aide d'un capteur inductif de position.

- La mesure de la résistance électrique de contact (REC), déterminée en mesurant la différence de potentiel aux bornes du contact en y faisant circuler un courant électrique constant de  $100 \mu\text{A}$ .
- L'aspect qualitatif de l'usure des pièces frottantes est appréhendé, par l'observation en microscopie photonique, des surfaces en fin d'essai. L'évolution quantitative de l'usure est obtenue par mesure de la cicatrice d'usure sur le plan.

## Contexte métallurgique

Le matériau utilisé pour évaluer les propriétés tribologiques des composés est l'acier 100C6. Cette surface est réactive et conductrice du courant électrique. La composition élémentaire de l'acier 100C6, exprimée en pourcentage, est présentée dans le tableau 2.1. L'élément majeur constituant du matériau est le fer, présent à hauteur de 97%.

Fe	Cr	Mn	Si	P	C	S
97	1.45	0.35	0.23	0.025	1	0.025

TAB. 2.1 – Composition élémentaire en pourcentage de l'acier 100C6.

Les propriétés mécaniques de l'acier 100C6 sont données dans la figure 2.1 et permettront de déterminer l'aire de contact de Hertz dans la configuration sphère/plan (Cf théorie de Hertz P.19).

Les plans en acier 100C6 utilisés pour l'étude sont systématiquement poli-miroir afin de minimiser les effets de rugosité sur le coefficient de frottement. Le procédé de polissage consiste à utiliser successivement du papier abrasif variant selon la taille des grains ( $35\ \mu\text{m}$  à  $18\ \mu\text{m}$ ). Le polissage est affiné ensuite sur des tissus imprégnés d'une suspension dans l'éthanol de grains de diamant allant de  $6$  à  $1\ \mu\text{m}$ . Les images en microscopie optique de la figure 2.2 montrent l'évolution de l'état de la surface après son polissage. Au départ la surface présente un quadrillage très marqué de rayures qui s'affinent ensuite grâce au procédé de polissage pour atteindre l'état, poli-miroir.

Les surfaces sont rincées successivement dans un bain d'acétone suivi d'un bain d'éthanol puis d'éther de pétrole soumis aux ultrasons afin d'éliminer toutes les particules résultant du procédé de polissage.

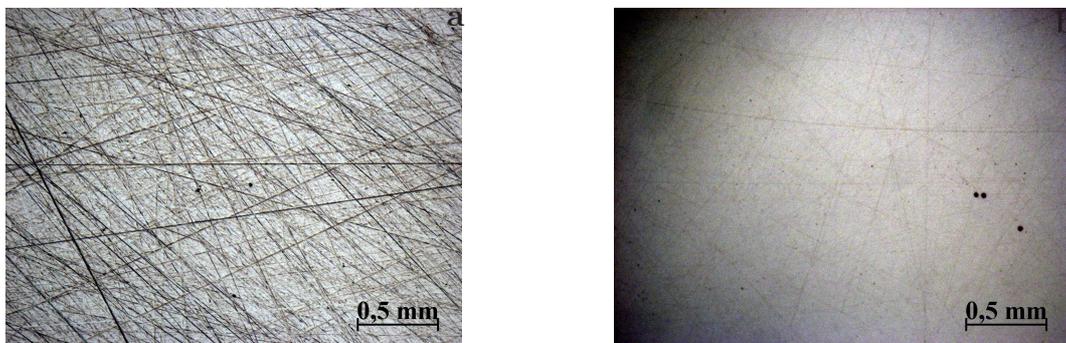


FIG. 2.2 – Evolution de l'état morphologique de la surface en acier 100C6 au cours du procédé de polissage **a** : surface polie avec du papier abrasif dont la taille des grains est de  $18\ \mu\text{m}$ , **b** : surface poli-miroir (utilisation de grains de diamant de  $1\ \mu\text{m}$ ).

La rugosité de la surface a été évaluée au moyen d'un microscope à force atomique (AFM). L'image topographique ainsi qu'un relevé profilométrique sont présentés dans la figure 2.3. La surface polie-miroir montre une rugosité de  $2\ \text{nm}$  crête à crête.

## Théorie de Hertz

Dans le cas de surfaces idéalement lisses et d'un contact purement élastique, les relations définies par la théorie de Hertz permettent d'établir les équations définissant le rayon de contact ( $a$ ) ainsi que la pression moyenne ( $P_m$ ) régnant dans le contact [Georges, 2000],[Timoshenko, 1970], [Johnson *et al.*, 1971]. Les expressions du rayon de contact, de la pression moyenne et de la pression maximale ( $P_o$ ) sont données par les relations 2.2, 2.3 et 2.4.

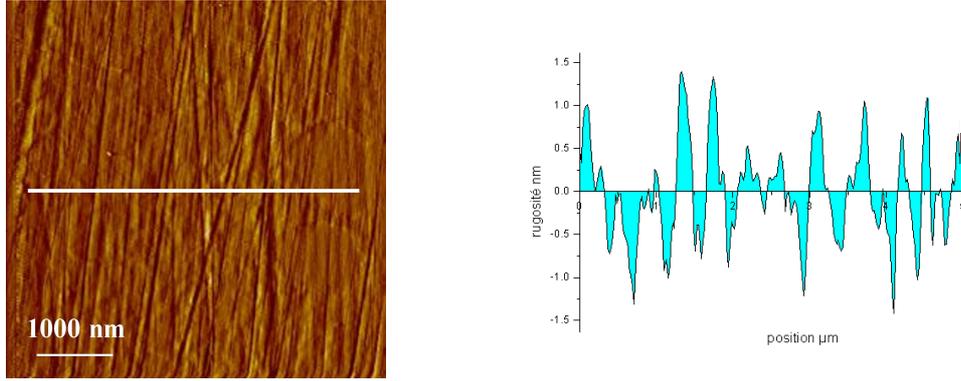


FIG. 2.3 – Etat de rugosité de surface en acier 100C6 déterminé par la technique de microscopie à force atomique (AFM). La rugosité de la surface est de 2 nm.

$$a = \left[ \frac{3F_N R}{4E^*} \right]^{1/3} \quad (2.2)$$

$$P_m = \frac{F_N}{\pi a^2} \quad (2.3)$$

$$P_o = \frac{3}{2} P_m \quad (2.4)$$

où  $F_N$  correspond à la force normale appliquée et  $R$  au rayon de la sphère.  $E^*$ , le module de Young réduit a pour expression :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \quad (2.5)$$

Les indices 1 et 2 correspondent respectivement au matériau de la sphère et du plan. Dans notre cas les surfaces antagonistes sont de même nature (acier 100C6, acier 100C6), la constante  $\nu$  représentant le coefficient de Poisson.

Les valeurs calculées des grandeurs physiques régnant dans le contact sont regroupées dans le tableau 2.2.

Supports	a ( $\mu\text{m}$ )	Pm (Mpa)	Po(Mpa)
acier 100C6/acier 100C6	65.8	662	993

TAB. 2.2 – Grandeurs physiques régnant dans le contact déterminées par la théorie de Hertz pour le couple acier 100C6/ acier 100C6.

Le diamètre de l'aire de contact ( $132 \mu\text{m}$ ) prédit par la théorie de Hertz pour notre

contact sphère/plan sera utilisée comme référence "usure zéro" pour évaluer l'usure engendrée au cours des tests de frottement de ces additifs.

## Le lubrifiant

Les tests tribologiques sont effectués en milieu liquide. La figure 2.4 présente le dispositif de l'expérience. Une quantité suffisante de lubrifiant est introduite dans un réservoir conçu à cet effet afin que le contact sphère/plan soit entièrement plongé dans un bain de lubrifiant.

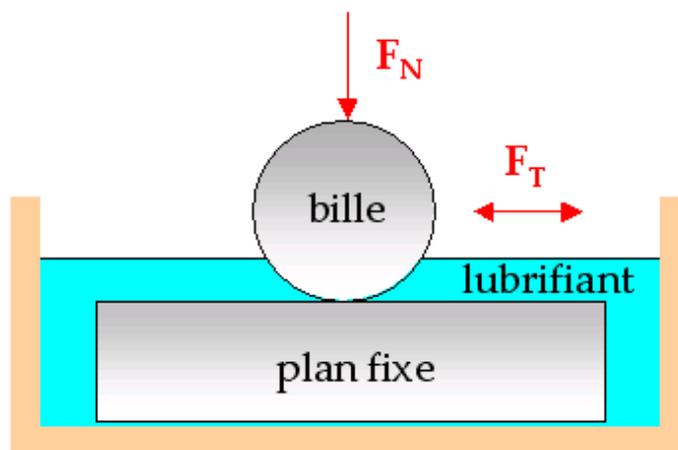


FIG. 2.4 – Dispositif de l'expérience.

Les lubrifiants éprouvés sont toujours constitués d'une huile de base, le dodécane, à laquelle on ajoute l'additif. Les produits utilisés pour cette étude sont synthétisés suivant un procédé classique triphasique décrit dans le chapitre précédent. Les trois additifs micellaires testés au cours des essais de frottement et d'usure appartiennent à la famille des diméthyle-3,5-hexanoate de métal. Les solutions lubrifiantes sont préparées pour des concentrations en poids de l'additif dans l'huile de base, variant de 0.06% à 10%.

Les additifs étudiés sont répertoriés dans le tableau 2.3. Pour chaque composé, la concentration de la solution originale est calculée à partir du pourcentage de métal qu'elle contient. La basicité du produit donne la proportion stoechiométrique des constituants de l'additif (R : radical alkyle M : 143g.mol<sup>-1</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> M : 60g.mol<sup>-1</sup>, Métal; Ca M : 40g.mol<sup>-1</sup>, Sr M : 88g.mol<sup>-1</sup>, Zr M : 91g.mol<sup>-1</sup>). Les dispersions micellaires peuvent ainsi être préparées pour des concentrations en poids précises constituant ainsi le lubrifiant dont l'efficacité est évaluée au cours de tests de frottement.

Additifs micellaires	Proportion stoechiométrique	Concentration initiale des additifs poids/poids
CaCK <sub>8</sub> (10% Ca, B = 2.5)	[2.5 Ca <sup>2+</sup> , 2R <sup>-</sup> , 1.5 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	48%
SrCK <sub>8</sub> (19% Sr, B = 2)	[2 Sr <sup>2+</sup> , 2R <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	57%
ZrCK <sub>8</sub> (22.5% Zr B = 1.75)	[1.75 Zr <sup>2+</sup> , 2R <sup>-</sup> , 0.75 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	70%

TAB. 2.3 – Additifs micellaires étudiés pour évaluer les propriétés réductrices de frottement des additifs lubrifiants colloïdaux.

Les lubrifiants sont préparés à l’instant précis de leur utilisation. L’ensemble du matériel nécessaire pour effectuer les essais (verrerie, réservoir du lubrifiant, vis, surfaces) doit être précautionneusement rincé avant chaque essai afin d’éviter tous les risques de contamination de la solution micellaire.

Les conditions tribologiques et expérimentales ayant été précisées, nous nous attacherons dans la suite de ce chapitre à évaluer les propriétés réductrices du frottement et de l’usure des additifs.

## 2.2 Etude du comportement en frottement des additifs de cécanoate de métal

Afin d’évaluer les propriétés réductrices de frottement des lubrifiants additivés, le coefficient de frottement et la résistance électrique aux bornes du contact sont simultanément mesurés. La valeur du coefficient de frottement est obtenue en faisant une moyenne sur l’ensemble des mesures effectuées. La reproductibilité des mesures est déterminée à partir d’une série de tests réalisés plus d’une dizaine de fois. Pour caractériser le comportement en frottement des additifs étudiés trois tests tribologiques sont effectués :

- un test en contact non lubrifié utilisé comme référence.
- un test en présence de dodécane pur, sans additif.

- un test en présence de dispersion micellaire de diméthyle-3,5-hexanoate de calcium (CDMH), de strontium (SDMH) ou de zirconium (ZDMH).

Dans le but de déterminer la concentration conduisant à une efficacité optimale du produit, des essais à différentes concentrations ont été réalisés pour les trois composés étudiés.

### • Tests sans additif

La figure 2.5 présente les évolutions du coefficient de frottement et de la résistance électrique de contact, en fonction du nombre de passages du frotteur, en absence totale d'additif dans l'huile de base.

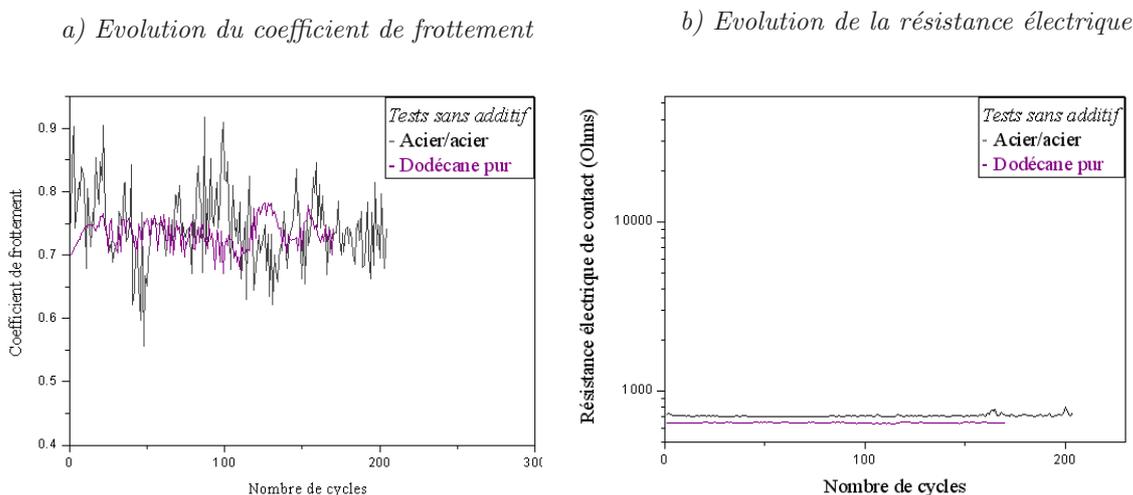


FIG. 2.5 – Evolution du coefficient de frottement et de la résistance électrique de contact en fonction du nombre de cycles en absence d'additif.

Le test de frottement en présence de dodécane pur indique un coefficient de frottement élevé, de l'ordre de 0.7, valeur caractéristique du contact acier/ acier (reportée sur la figure 2.5). Parallèlement, la résistance électrique de contact reste inférieure à 1000  $\Omega$ . Le test est interrompu après 200 cycles, l'usure de la bille et du plan étant déjà très élevée à ce stade du test tribologique.

### • Tests en présence d'additifs

La figure 2.6 présente les résultats tribologiques obtenus sur les trois produits à différentes concentrations. Les évolutions du coefficient de frottement et de la résis-

tance électrique de contact pour différentes concentrations sont données.

### *Le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium*

Les différentes concentrations testées pour déterminer le seuil d'efficacité de ce produit sont les suivantes : 0.06%, 0.3%, 0.6%, 1.5%, 3%, 5% et 10%. La courbe donnant l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la concentration ne traduit aucune influence de ce paramètre sur le coefficient de frottement. Celui-ci reste stable autour d'une valeur de  $0.13 \pm 0.02$ , et ce quelle que soit la concentration testée. Corrélativement, la résistance électrique de contact initialement inférieure à 1000  $\Omega$ , s'élève à plus de 100 000  $\Omega$  après une dizaine de cycles, et ceci dès les plus faibles concentrations en additif (0.06%). Cette période (10 cycles) où les valeurs de la résistance électrique de contact sont très fluctuantes et augmentent rapidement correspond à l'apparition dans l'interface d'une substance diélectrique.

L'évolution de la résistance électrique de contact étant similaire pour toutes les concentrations testées, seules trois courbes à 0.06%, 5%, 10% sont présentées évitant de ce fait la superposition des signaux. L'ensemble des tests tribologiques effectués en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium suggère l'efficacité de ce composé pour de très faibles proportions en additif.

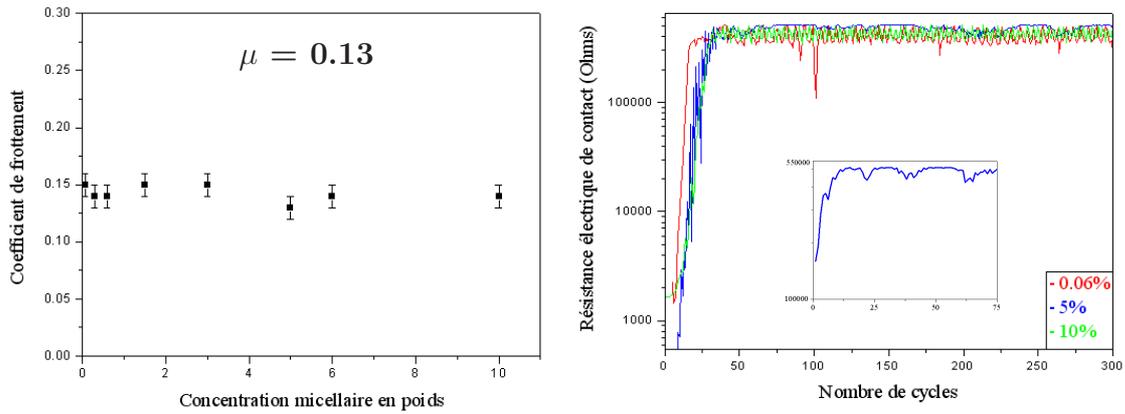
### *Le diméthyle-3,5-hexanoate de calcium*

Dans le cas du cécanoate de calcium, quatre concentrations ont été testées : 0.1%, 0.5%, 2.5% et 5%. Ce composé semble se comporter de façon analogue au précédent. La courbe représentative de l'évolution du coefficient de frottement traduit de nouveau une stabilité de celui-ci autour d'une valeur de  $0.11 \pm 0.01$ . Parallèlement, la mesure de la résistance électrique de contact révèle l'établissement d'un film tribologique isolant après une trentaine de cycles environ et ceci dès la plus faible concentration testée. L'additif au calcium est également efficace aux très faibles concentrations.

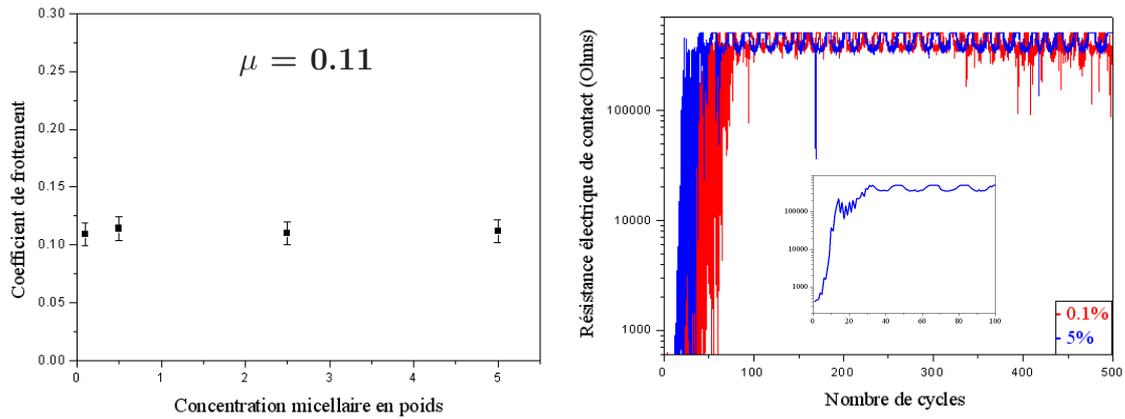
### *Le diméthyle-3,5-hexanoate de zirconium*

Le composé au zirconium semble se comporter différemment des deux autres additifs. A l'exception du coefficient de frottement qui reste constant autour de la valeur de  $0.13 \pm 0.02$ , la résistance électrique de contact quant à elle ne tend à croître qu'à partir d'une concentration de 7% . Pour toutes les concentrations inférieures à 7% la mesure indique une valeur nulle de celle-ci.

a) Diméthyle-3,5-hexanoate de strontium



b) Diméthyle-3,5-hexanoate de calcium



c) Diméthyle-3,5-hexanoate de Zirconium

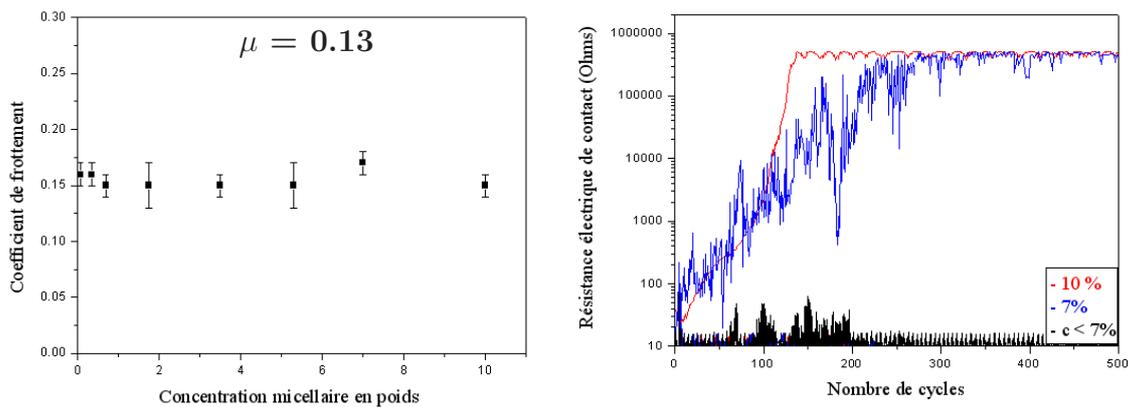


FIG. 2.6 – Evolution du coefficient de frottement et de la résistance électrique de contact pour des concentrations en additif variant de 0.06% à 10%.

L'augmentation de la résistance électrique de contact n'est observée qu'à partir d'une concentration de 10%. Dans le cas de cet additif, l'établissement de la résistance électrique de contact ne se fait qu'après une centaine de cycles. A la fin de cette période dite d'induction, la valeur de la résistance électrique de contact se stabilise indiquant la formation à l'interface d'un film tribologique isolant.

Les résultats tribologiques obtenus au cours de ces tests indiquent une réduction du coefficient de frottement lors de l'introduction d'additifs à l'huile de base. Celui-ci passe de **0.7** (dodécane pur) à **0.11-0.13** (présence d'additif) et ceci dès les plus faibles concentrations (pour les trois composés). Ce constat permet de mettre en évidence l'efficacité anti-frottement de ces additifs de la famille des cécanoates de métaux. Parallèlement la mesure de la résistance électrique de contact a révélé la formation à l'interface d'un film tribologique isolant, mis en évidence dans des travaux antérieurs sur les composés de sulfonate de calcium [Hallouis, 1989], [Mansot *et al.*, 1994a]. Les composés au strontium et au calcium possèdent la particularité de former un film isolant dès les plus faibles concentrations tandis que l'additif au zirconium ne peut être utilisé que pour une concentration minimale de 10%.

#### • Origine de l'efficacité réductrice de frottement des additifs de cécanoate de métal

Les additifs étant formés de savons métalliques constitués de chaînes d'acide cécanoïque ( $CK_8$ ), un test de frottement en présence d'acide cécanoïque à 5% en poids dans du dodécane est réalisé, afin de déterminer le rôle respectif de chacun de leurs constituants. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles est comparée à celle des trois additifs étudiés respectivement à 5% pour les composés au strontium et au calcium puis à 10% dans le cas du zirconium. Les résultats obtenus pour ces tests sont présentés dans la figure 2.7a et sont comparés aux travaux réalisés par Zisman sur les propriétés tribologiques des acides gras (figure 2.7b).

On peut noter que pour l'ensemble des solutions le coefficient de frottement est plus faible que celui du dodécane pur et reste stable sur toute la durée de l'essai.

Le coefficient de frottement mesuré en présence d'acide cécanoïque est de **0.17** en bon accord avec les travaux de [Zisman, 1950](figure 2.7 b), [Bowden et Tabor, 1964].

La réduction du coefficient de frottement observé en présence de cécanoate de strontium ou de zirconium (**0.13**) pourrait être attribué à la formation d'un film

adsorbé de molécules de savons (de taille supérieure à celle de l'acide cécanoïque), laissant supposer que les micelles d'additifs se déstabilisent à l'interface lubrifiant/surface.

En présence de cécanoate de calcium l'abaissement supplémentaire du coefficient de frottement (**0.11**) proviendrait de la physisorption des micelles sur les surfaces comme dans le cas des alkylbenzènes sulfonate de calcium ( $\mu = 0.1$  [Cizaire, 2003]). Ceci serait lié à une plus grande stabilité de ces structures micellaires.

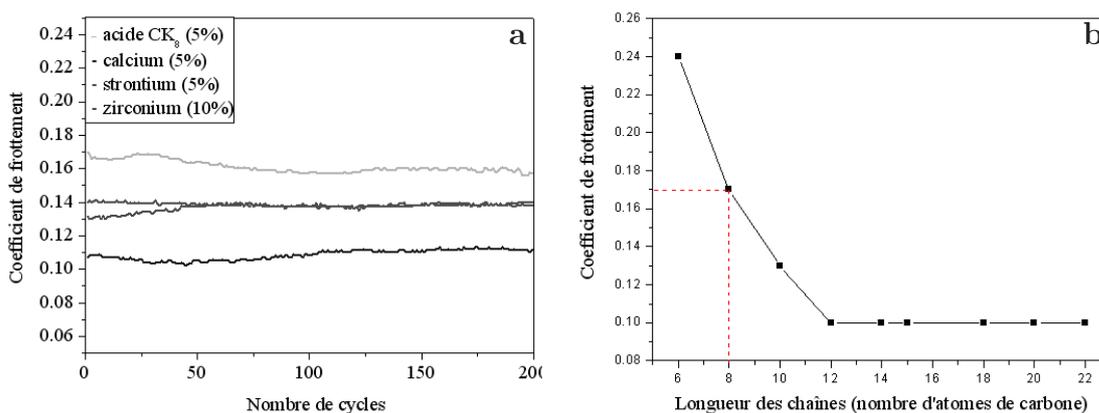


FIG. 2.7 – **a** : Comparaison des évolutions du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles en présence d'acide  $CK_8$  et d'additifs de diméthyle-3,5-hexanoate de métal (SDMH (5%), CDMH (5%), ZDMH (10%)). **b** : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre d'atomes de carbone constituant les chaînes organiques des acides d'après [Zisman, 1953]. La valeur du coefficient de frottement obtenue au cours des tests tribologiques est en parfait accord avec celle annoncée par Zisman.

L'ensemble des résultats exposés ci-dessus ont permis de mettre en évidence les propriétés réductrices de frottement des additifs micellaires de cécanoate de métal. Le suivi simultané de l'évolution du coefficient de frottement et de la résistance électrique de contact, au cours des tests tribologiques, a montré d'une part la réduction du frottement dès l'origine de l'essai et d'autre part la formation à l'interface d'un film tribologique isolant.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'évaluation des propriétés réductrices de l'usure des trois additifs étudiés. L'observation morphologique des surfaces en fin d'essai et particulièrement du film formé y sera détaillée.

## 2.3 Etude du comportement à l'usure des additifs de cécanoate de métal

La démarche adoptée pour étudier l'usure des matériaux consiste à suivre l'état morphologique des surfaces à différents stades du test tribologique. L'analyse qualitative et quantitative de l'usure repose ainsi sur l'observation réalisée en microscopie optique des cicatrices d'usure ainsi que leurs relevés profilométriques.

### 2.3.1 Description du protocole expérimental

Le protocole expérimental élaboré pour ces essais consiste à effectuer six traces d'usure en présence d'un même lubrifiant sur une surface en acier 100C6 polie-miroir. Chaque trace correspond respectivement à 10, 100, 200, 500, 1000 et 2000 cycles (nombre de passages de la bille sur le plan). Les conditions tribologiques de l'expérience sont inchangées et ont été décrites au paragraphe 1 de ce chapitre. Le coefficient de frottement et la résistance électrique de contact sont systématiquement mesurés pour s'assurer de la formation du film à l'interface.

Au début de l'essai, le contact sphère/plan est plongé dans un bain de lubrifiant. Lorsque le nombre de cycles est atteint, la bille est détachée du plan et légèrement tournée pour éviter la superposition des empreintes d'usure sur la sphère. Les traces sont ainsi espacées d'un intervalle régulier de 0.5 mm les unes des autres, permettant l'observation et la mesure systématique des cicatrices d'usure du plan et de la bille. Une photographie de la surface de l'échantillon comprenant les six traces est montrée dans la figure 2.8.

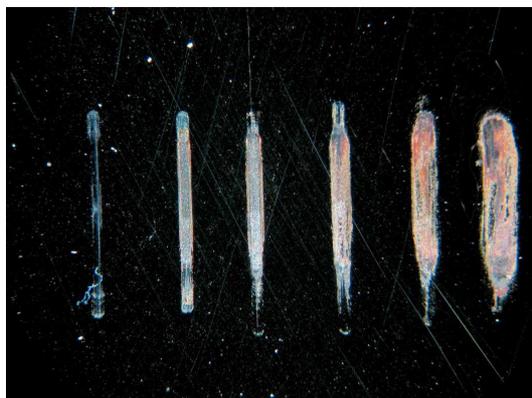


FIG. 2.8 – Photographie de la surface de l'échantillon comprenant les six traces d'usure (contact lubrifié par du dodécane seul).

Les lubrifiants testés au cours de ces essais sont les suivants :

- Dodécane pur.
- Une solution de dithiophosphate de zinc à 1% en poids dans du dodécane.
- Les trois dispersions micellaires dans le dodécane à différentes concentrations en additif.

L'évolution de la largeur de la trace d'usure à différents stades du test tribologique en présence de ces lubrifiants conduira à suivre quantitativement l'usure des matériaux. L'étude comparative des essais tribologiques en présence ou non d'additif permettra d'appréhender les propriétés anti-usure des additifs de la famille des cécanoates métalliques.

### 2.3.2 Etude quantitative de l'usure

Les évolutions de la largeur de la trace d'usure en fonction du nombre de cycles en présence de dodécane pur, de dithiophosphate de zinc à 1% et des trois additifs de cécanoate de métal, pour des concentrations différentes, sont présentées dans les figures 2.9, 2.10, 2.11.

La courbe d'usure obtenue en présence de dodécane seul, indique une largeur de  $130\ \mu\text{m}$  de la cicatrice d'usure au début de l'essai. Au fur et à mesure de l'avancement du test tribologique la largeur de la trace d'usure croît rapidement pour atteindre au bout de 2000 cycles une dimension de  $470\ \mu\text{m}$ . Les largeurs mesurées des cicatrices d'usure correspondant au diamètre de l'aire du contact en géométrie sphère/plan excèdent largement la valeur prédite par la théorie de Hertz de  $132\ \mu\text{m}$  et ce dès les premiers passages du frotteur sur le plan. Ce qui révèle alors l'usure sévère des matériaux en absence d'additif.

La présence de ZnDTP dans l'huile de base conduit à une réduction significative de l'usure, toutefois son action anti-usure n'est pas immédiate puisqu'elle nécessite une réaction chimique avec le substrat [Martin, 1978]. En effet la mesure de la cicatrice, de  $130\ \mu\text{m}$ , effectuée au début du test se stabilise à  $150\ \mu\text{m}$  après 1000 cycles. Les largeurs mesurées des cicatrices d'usure dans le cas du ZnDTP sont nettement inférieures à celles mesurées pour le dodécane pur mais restent supérieures au diamètre Hertzien signifiant l'usure du matériau malgré la présence d'additif conventionnel.

### ***Le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium***

Les concentrations testées dans le cas de ce composé sont les suivantes : 0.06%, 0.3%, 0.6%, 1.5%, 3%, 5% et 10%. Les résultats obtenus pour 0.06%, 1.5%, 3%, et 5% sont présentés dans la figure 2.9, les mesures de résistance électrique de contact sont également données.

Pour les quatre essais, la mesure de la largeur de la cicatrice d'usure, reste constante ( $130 \pm 10 \mu\text{m}$ ) durant toute la durée de l'essai ce qui traduit l'absence totale d'usure en présence d'additif au strontium, et ceci, dès les plus faibles concentrations. Parallèlement, la mesure de la résistance électrique de contact révèle l'établissement d'un film tribologique isolant et ce pour de très grandes dilutions d'additif (comportement que nous avons déjà observé lors des tests de frottement). Ces résultats révèlent l'efficacité anti-usure du cécanoate de strontium pour de très faibles quantités d'additif.

### ***Le diméthyle-3,5-hexanoate de calcium***

Dans le cas du composé au calcium quatre concentrations ont été testées (0.1%, 0.5%, 2.5% et 5%). Les résultats obtenus pour 0.1% et 0.5% et 5% sont présentés dans la figure 2.10.

Le comportement à l'usure de cet additif est identique à celui du diméthyle-3,5-hexanoate de strontium. Dès les plus faibles concentrations l'absence totale d'usure est observée et parallèlement la mesure de la résistance électrique de contact révèle la formation à l'interface d'un film tribologique isolant dès les premiers instants du frottement.

### ***Le diméthyle-3,5-hexanoate de zirconium***

Des tests d'usure ont été réalisés pour sept concentrations respectivement 0.07%, 0.35%, 0.7%, 1.75%, 3.5%, 5.3%, 7%. Les résultats pour 0.07%, 0.7%, 1.75%, 5%, 7% et 10% sont donnés dans la figure 2.11.

Comme nous l'avions déjà noté, la résistance électrique de contact n'augmente que pour des concentrations supérieures à 5%.

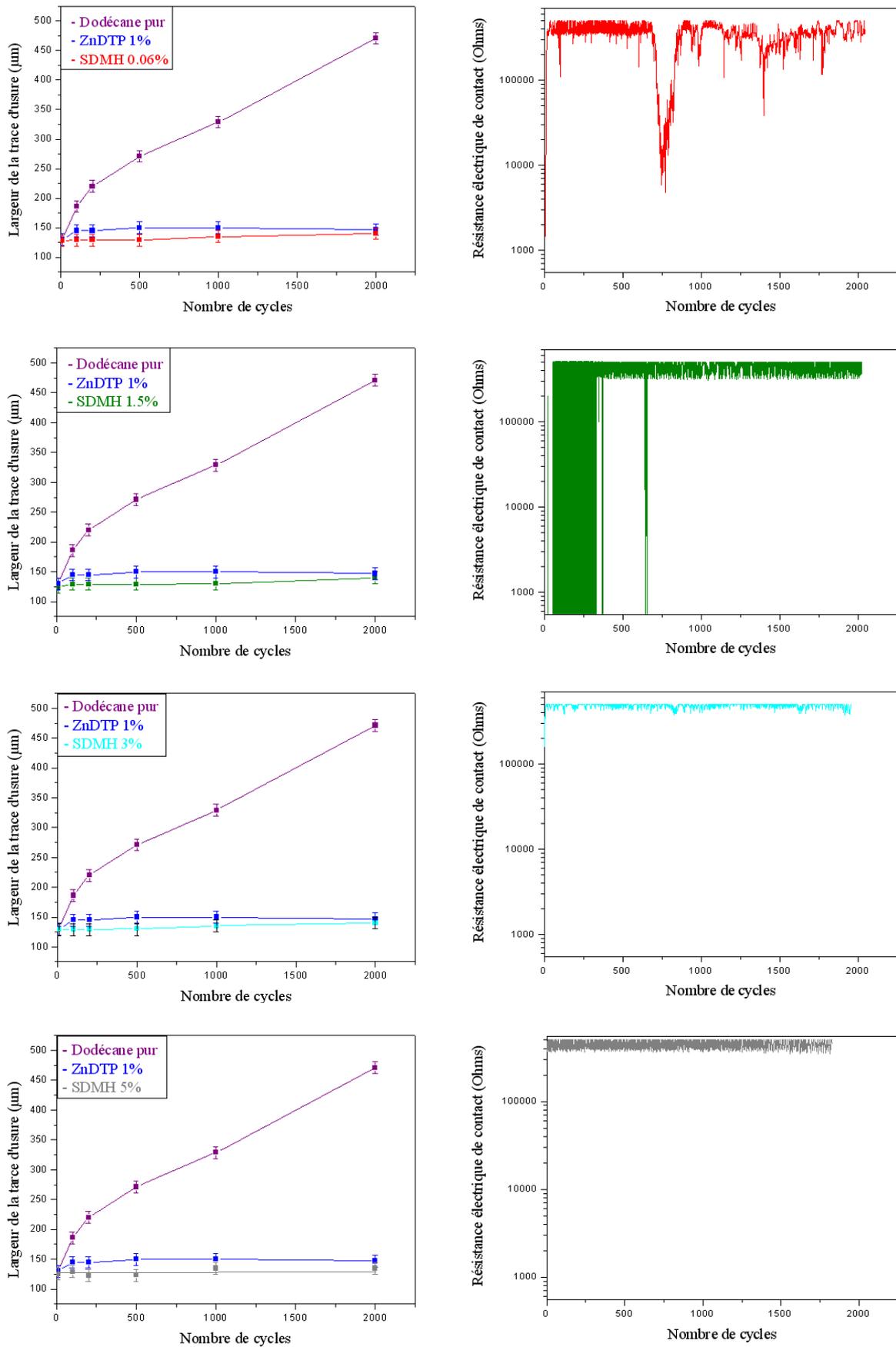


FIG. 2.9 – Tests d'usure réalisés en présence de SDM aux concentrations respectives de 0.06%, 1.5% et 3% et 5%.

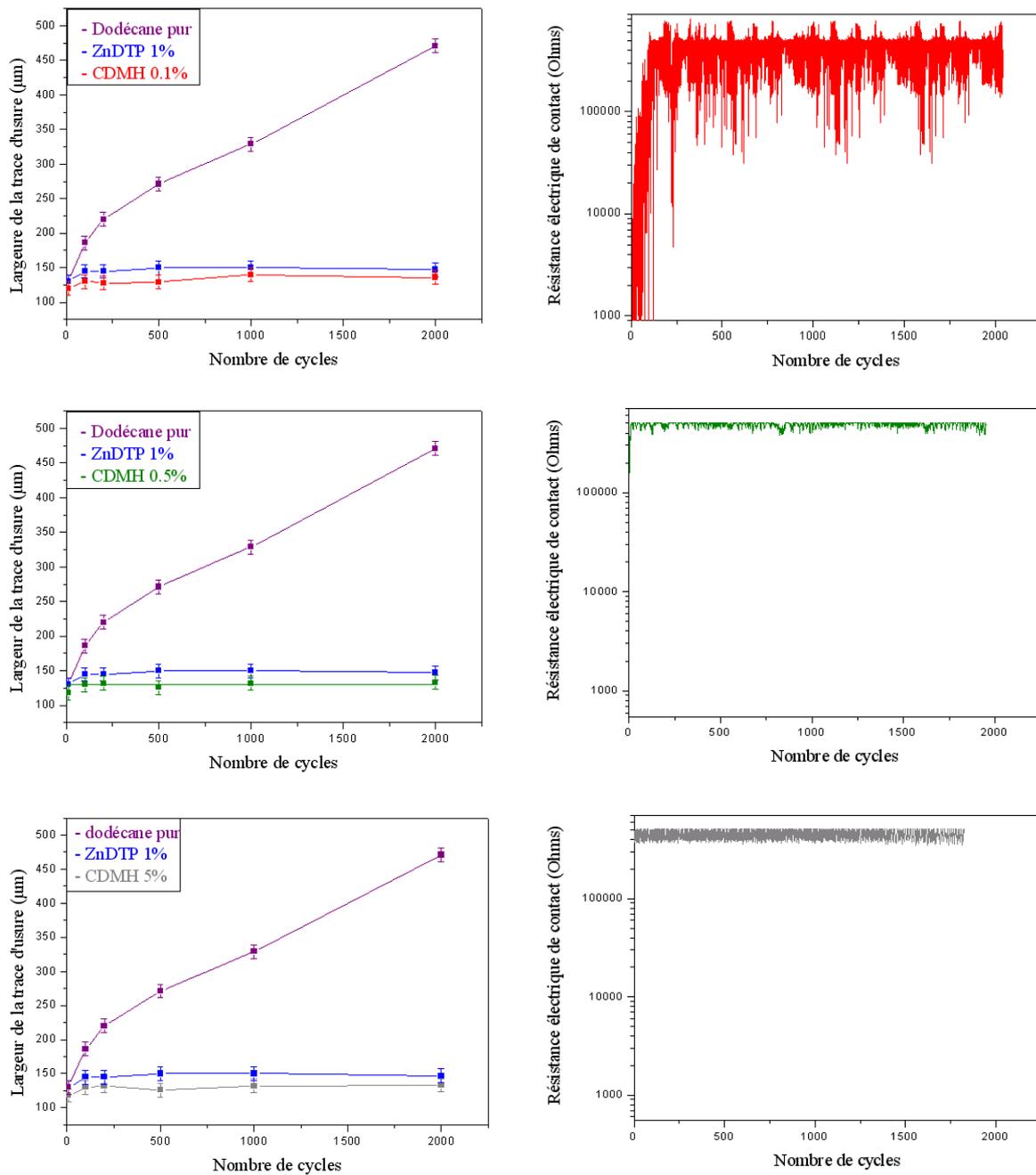


FIG. 2.10 – Tests d'usure réalisés en présence de CDMH aux concentrations respectives de 0.1% , 0.5% et 5%.

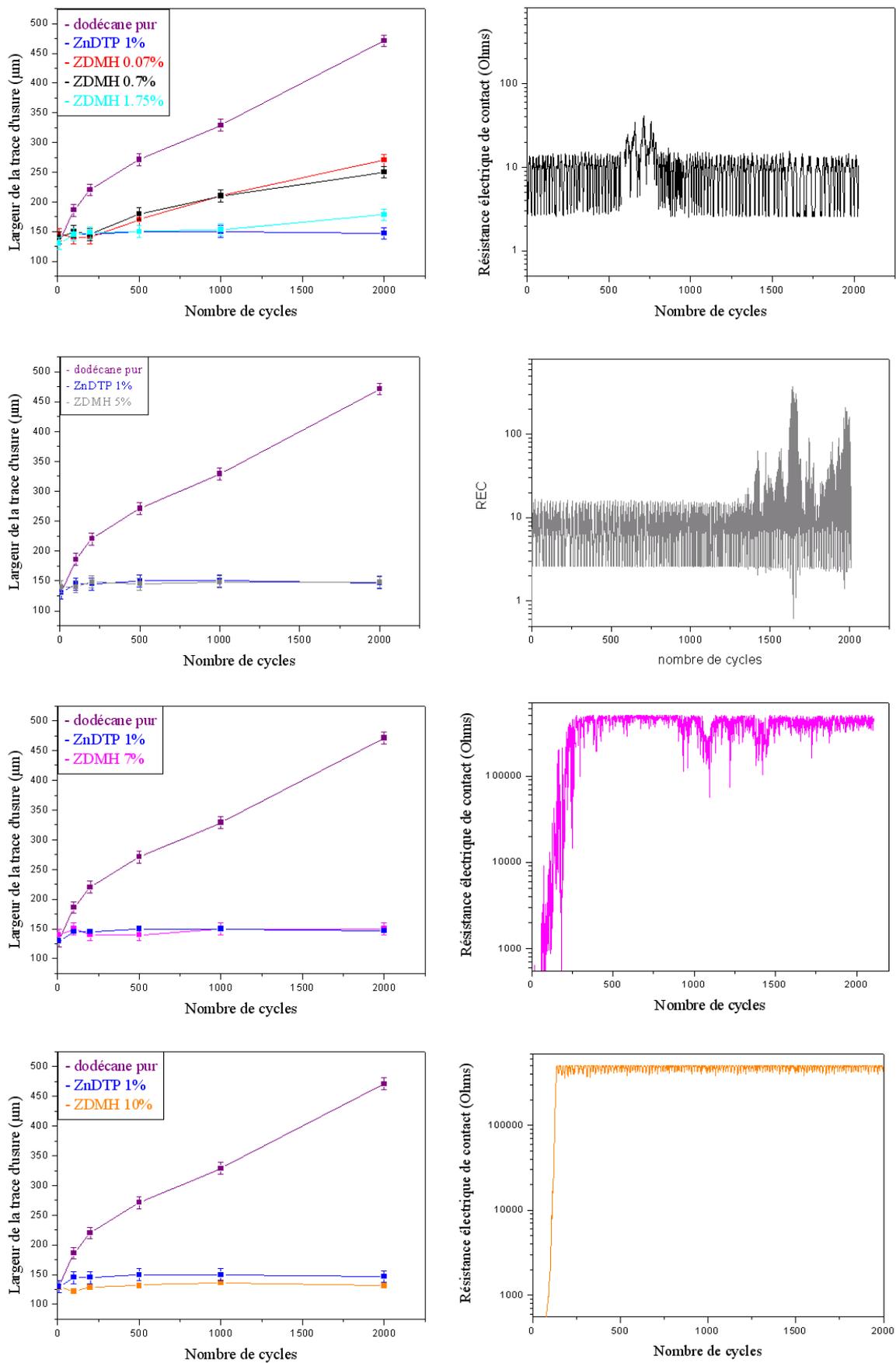


FIG. 2.11 – Tests d'usure réalisés en présence de ZDMH aux concentrations respectives de 0.07%, 0.7% et 1.75%, 5%, 7% et 10%.

Les différentes courbes obtenues permettent d'observer des modifications de comportement en présence de ZDMH. Pour les concentrations comprises entre 0.07% et 0.7%, la largeur de la trace d'usure évolue de façon croissante entre 200 cycles (140  $\mu\text{m}$ ) et 2000 cycles (270  $\mu\text{m}$ ), dépassant même la courbe d'usure de l'additif conventionnel. La mesure est largement supérieure au diamètre Hertzien traduisant l'usure de la surface lorsque l'additif est utilisé en faible concentration.

Parallèlement la résistance électrique reste nulle sur toute la durée de l'essai signifiant l'absence de film tribologique isolant, continu à ces concentrations. Une réduction d'usure comparable à celle du ZnDTP est obtenue néanmoins pour une concentration de 1.75%. L'efficacité optimale avec formation d'un film isolant n'est observée que pour des concentrations supérieures à 7%.

Le test effectué à 10% révèle l'absence d'usure. La largeur de la trace reste constante ( $130 \pm 4\mu\text{m}$ ). La mesure de la résistance électrique de contact indique la formation d'un film interfacial après une centaine de cycles.

L'origine de la réduction de l'usure en présence d'additif micellaire est bien associée à la présence d'un film tribologique isolant entre les surfaces en contact glissant.

L'usure observée à 7% malgré la présence d'une substance diélectrique à l'interface apparaît probablement au cours de la période d'induction plus ou moins longue, (plus de 300 cycles) nécessaire à l'établissement d'un film tribologique continu.

Ces résultats ont permis de mettre en évidence de façon quantitative, l'efficacité anti-usure des additifs. Les composés au strontium et au calcium sont capables de protéger les surfaces à partir de dispersions très diluées en additif. Le cécanoate de zirconium n'agit efficacement que pour une concentration minimale de 10%.

L'analyse qualitative de l'usure repose quant à elle principalement sur l'étude des surfaces usées par microscopie photonique et profilométrie.

## 2.3.3 Etude qualitative de l'usure

### 2.3.3.1 Analyse morphologique des surfaces usées

Nous allons présenter dans ce paragraphe des résultats typiques obtenus en présence de dodécane pur, de dodécane additivé de 1% en poids de ZnDTP, et des dispersions micellaires dans le dodécane des additifs au strontium, calcium et zirconium aux concentrations respectives de 5% (Sr, Ca) et 10%(Zr).

- **Test sans additif.**

Les photographies enregistrées à différents stades du test tribologique sont présentées dans la figure 2.12. Les images sont acquises en champ clair et montrent l'évolution morphologique des cicatrices d'usure obtenues en présence de dodécane pur.

Au cours des dix premiers cycles, une fine pellicule brune de 130  $\mu\text{m}$  de large est visible sur la surface du plan. Au fur et à mesure de l'avancement du test de frottement la largeur de la trace augmente considérablement et de nombreuses particules noirâtres apparaissent dans la zone de contact formant progressivement un dépôt sur la surface. Durant cette étape, le coefficient de frottement fluctue autour de 0.7.

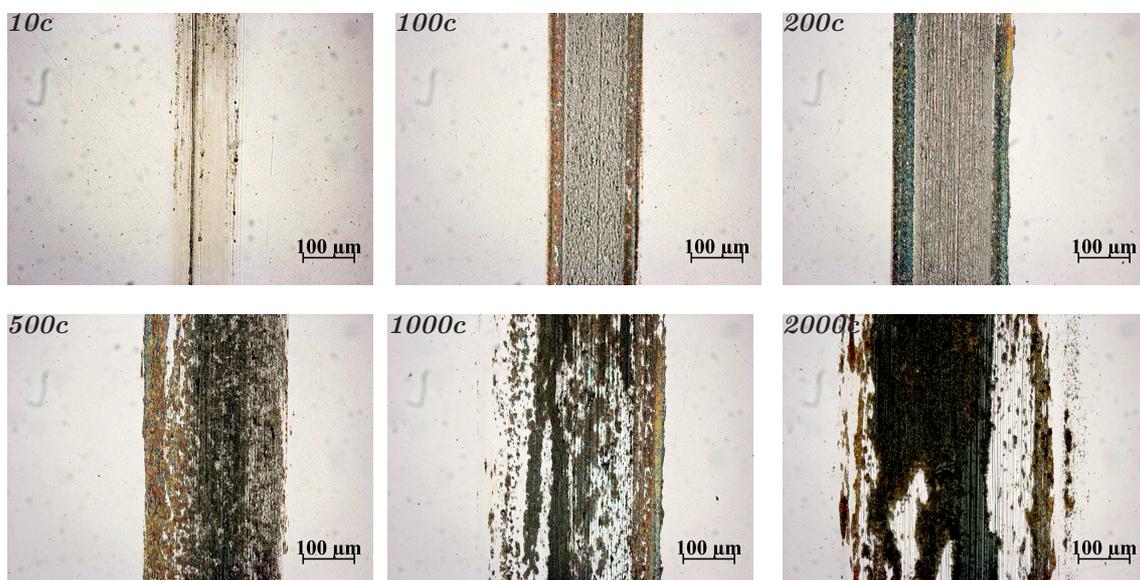


FIG. 2.12 – Observation des cicatrices d'usure en présence de dodécane pur, sans additif pour différents cycles. L'évolution de la largeur de la trace d'usure en fonction du nombre de cycles traduit l'usure sévère des matériaux en absence d'additif.

- **Test en présence d'additif .**

***Le dithiophosphate de zinc à 1% en poids (ZnDTP).***

Les images optiques obtenues en présence de ZnDTP à différents stades du test de frottement sont présentées dans la figure 2.13. L'enregistrement des images en mode interférentiel permet de mettre en évidence certains détails de la surface usée, qui faute de contraste, sont peu visibles en champ clair.

Au cours des dix premiers cycles, seules les rayures relatives au déplacement de la bille sont visibles. Lorsque le nombre de cycles augmente la zone de contact se tapisse

d'un film dont la teinte s'intensifie jusqu'à atteindre une couleur marron foncé. Les nuances de couleurs proviennent d'un phénomène d'interférence lié à l'épaisseur du film et à l'indice de réfraction du milieu. Ce paramètre laisse supposer que l'épaisseur limite du film tribologique est atteinte à partir de 1000 cycles.

L'observation plus approfondie de la photographie acquise au bout de 2000 cycles révèle la présence de part et d'autre de la trace d'usure d'une rayure provenant d'une imperfection lors du procédé de polissage. Celle-ci disparaît dans la zone de contact où le film tribologique s'est formé. Ce détail mis en évidence grâce au contrast interférentiel confirme bien l'usure de la surface en présence de ZnDTP.

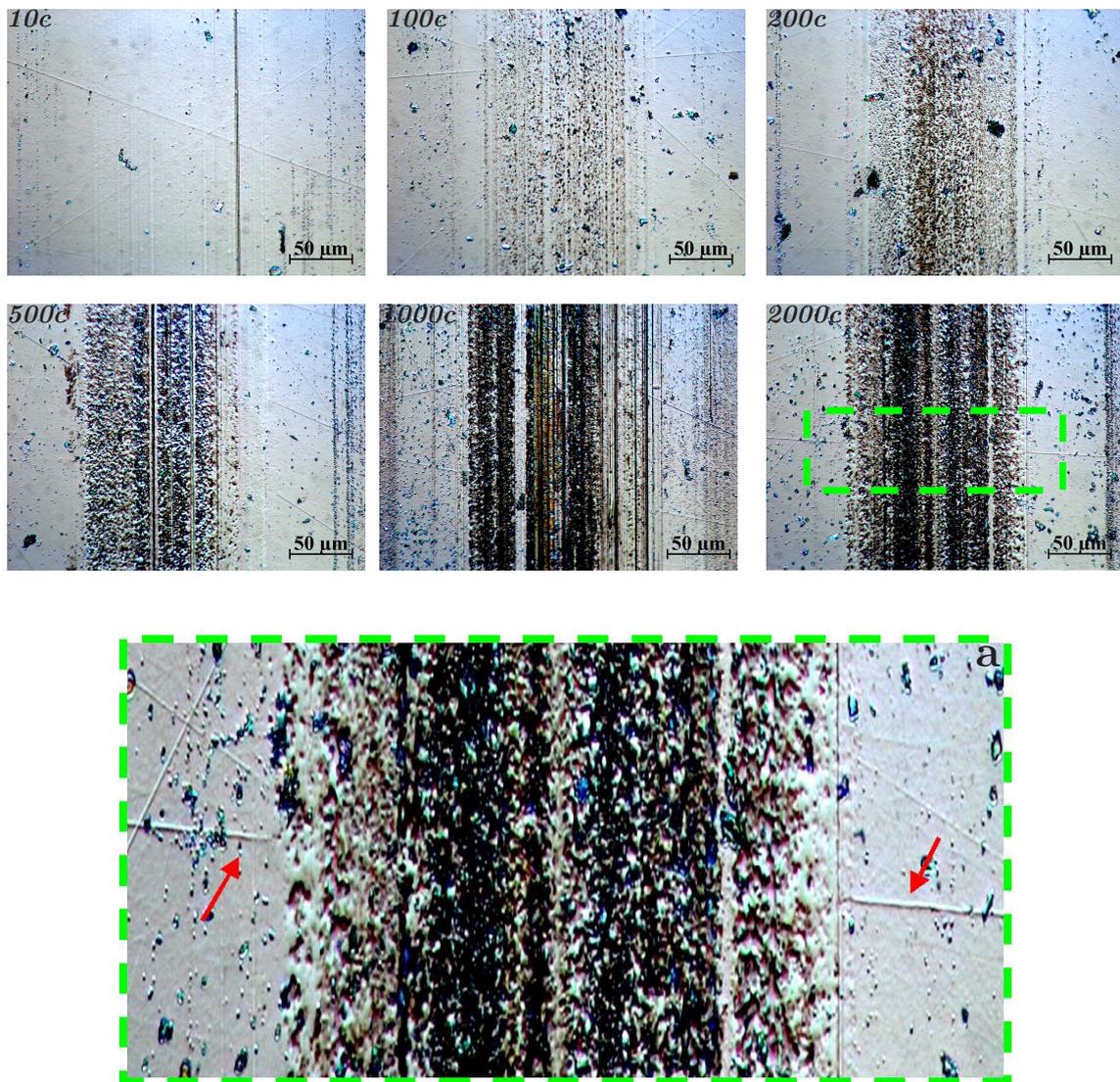


FIG. 2.13 – Observation des cicatrices d'usure en présence de dithiophosphate de zinc à 1% en poids dans du dodécane, à différents stades de l'évolution du test de frottement. **a** : Zoom de la partie sélectionnée en vert sur l'image enregistrée au bout de 2000 cycles. Cette zone révèle la disparition d'une rayure originale du plan sous le film. Ce qui confirme l'usure de la surface.

***Le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium à 5% en poids.***

La figure 2.14 montre les images en microscopie photonique enregistrées sur la bille et sur le plan en présence de l'additif au strontium aux différentes étapes du test de frottement. Des rayures de largeur régulière (3-5  $\mu\text{m}$ ) sont visibles sur la sphère et sur le plan, celles-ci sont parallèles à la direction du déplacement.

Le composé au strontium conduit à la formation d'un film tribologique difficilement visible en champ clair. La nature transparente du film est vraisemblablement liée à son indice de réfraction et à son épaisseur.

Des photographies en champ noir sont regroupées dans la figure 2.15 et montrent la présence d'un film interfacial dès les premiers passages de la bille sur le plan tel que l'a révélé la mesure de la résistance électrique de contact.

En outre des rayures originales du plan de 2  $\mu\text{m}$  de large sont visibles sur l'image (figure 2.14 a). Contrairement à l'additif conventionnel, celles-ci apparaissent en dessous de la trace d'usure révélant ainsi le rôle anti-usure du film tribologique formé en présence d'additif au strontium.

***Le diméthyle-3,5-hexanoate de zirconium à 10% en poids.***

Dans la figure 2.16 sont regroupées les images, des cicatrices d'usure du plan et de la sphère, enregistrées en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de zirconium.

Les rayures parallèles à la direction du déplacement s'observent sur la bille et le plan. Dans le cas de ce composé, le film initialement transparent aux premiers instants du frottement commence à changer de teinte aux alentours de 500 cycles. A la fin de l'essai un film bleu intense peut être observé exclusivement dans la zone de contact, l'état initial de la surface, c'est-à-dire polie-miroir, se retrouvant de part et d'autre de la trace. Les images en fond noir du plan sont rassemblées dans la figure 2.17.

L'agrandissement de la zone sélectionnée en gris révèle de nouveau la présence de rayures originelles du plan sous le film révélant l'efficacité anti-usure de ce composé.

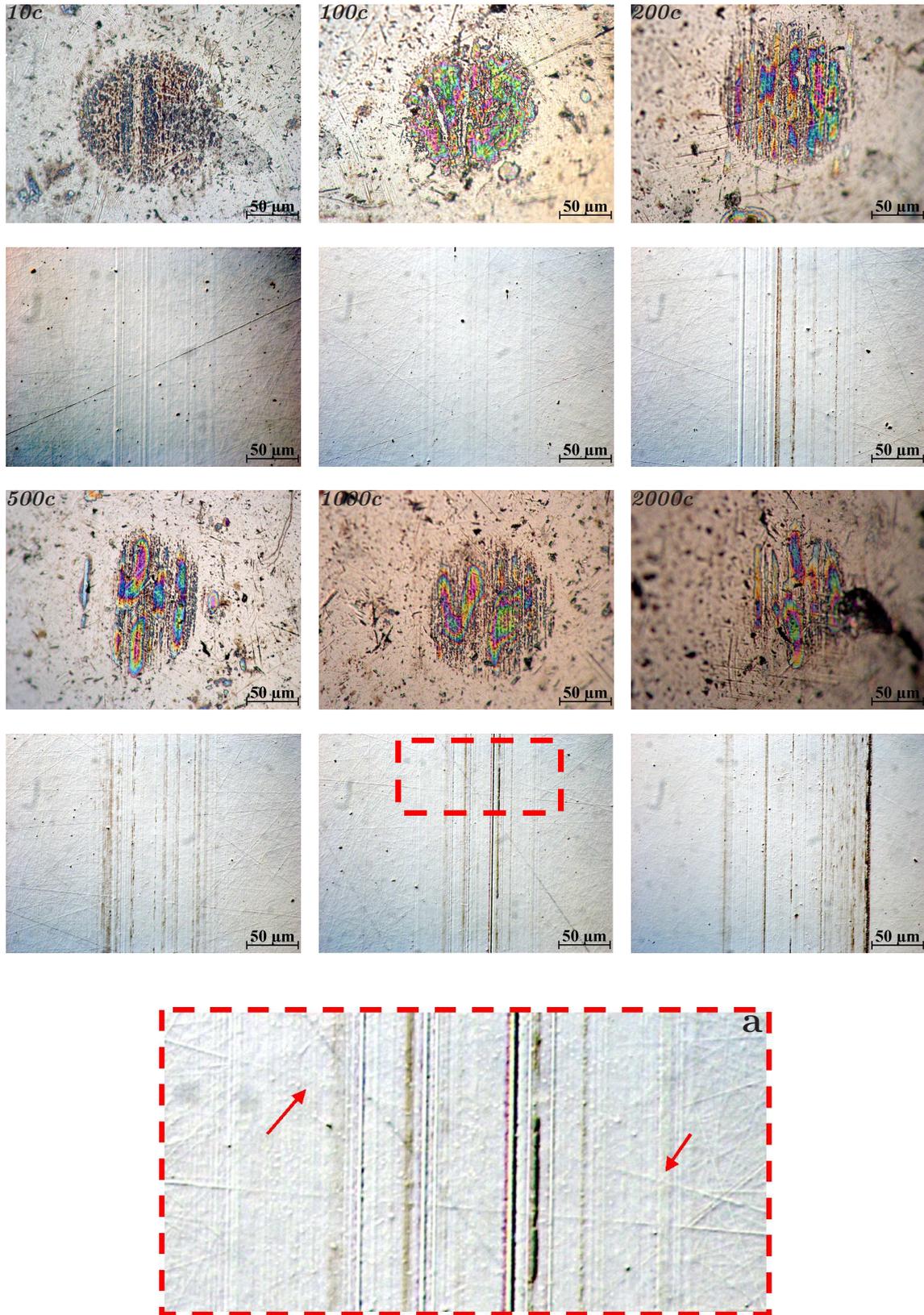


FIG. 2.14 – Observation des cicatrices d'usure en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium à 5% en poids dans du dodécane, à différents stades de l'évolution du test de frottement. **a** : Zoom de la partie sélectionnée en rouge sur l'image enregistrée après 1000 cycles. Cette zone révèle la présence de rayures originales du plan sous le film signifiant l'absence totale d'usure.

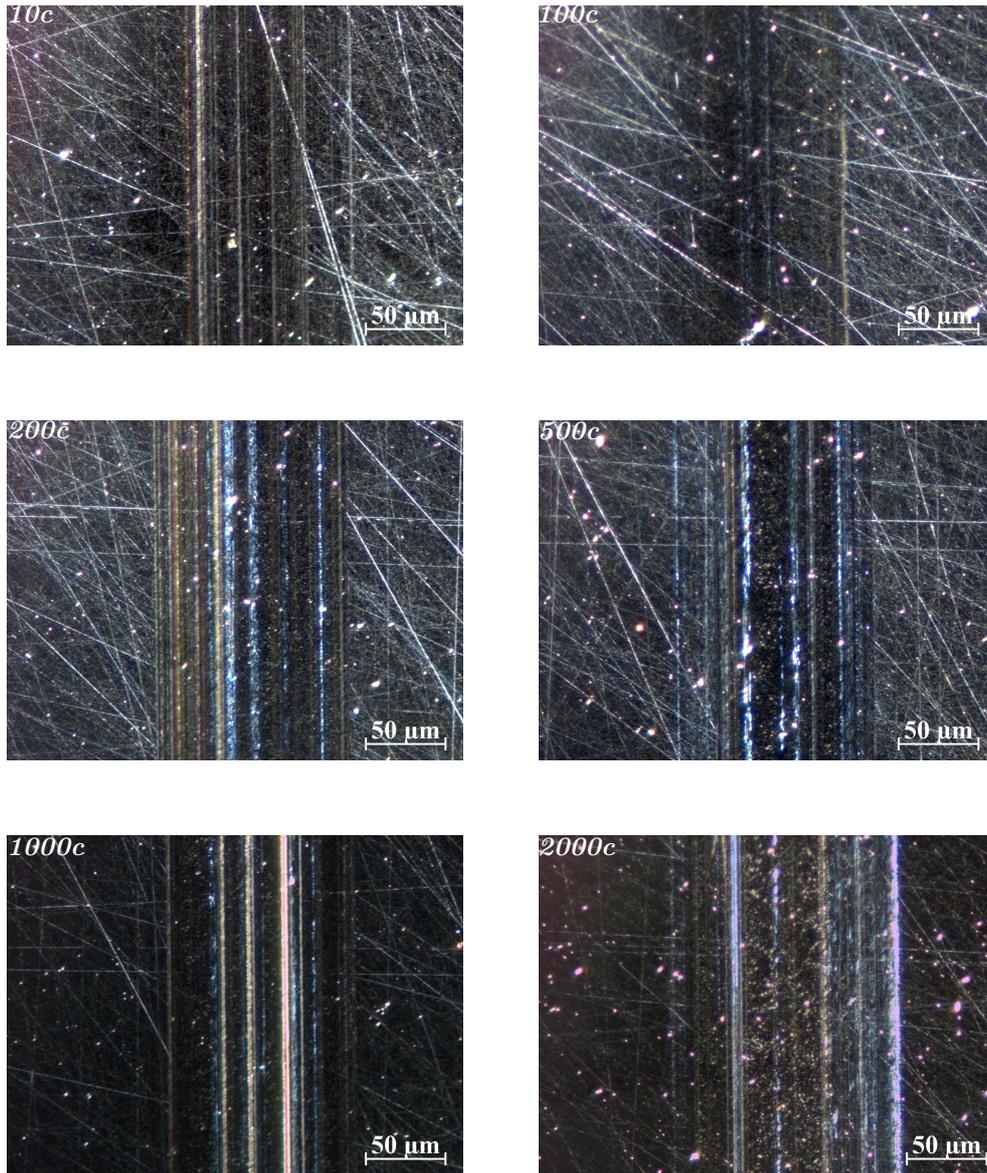


FIG. 2.15 – Micrographies photoniques du plan en fond noir en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium à différents stades de l'évolution du test de frottement. Apparition d'un film tribologique dès les premiers cycles.

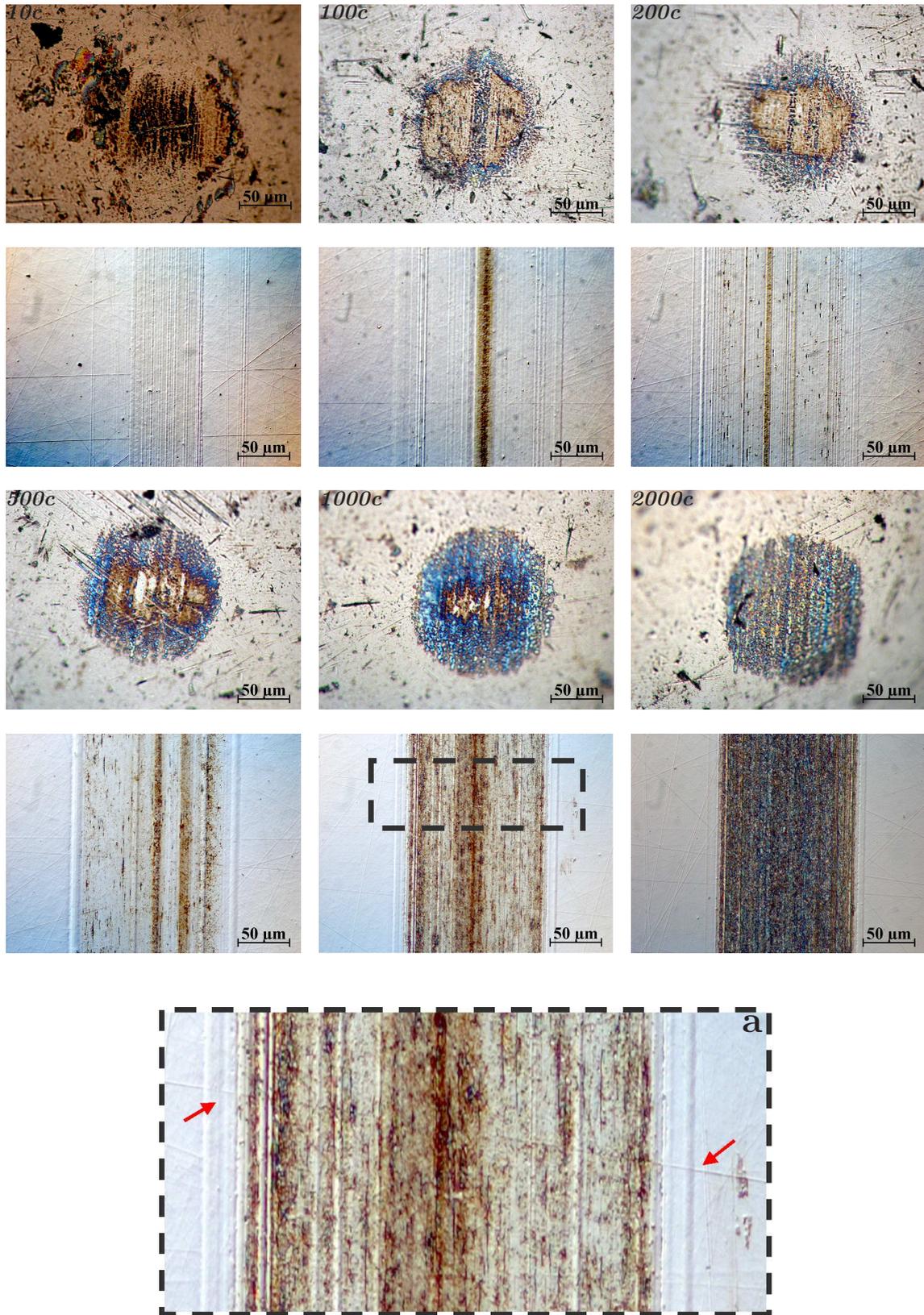


FIG. 2.16 – Micrographies photoniques de la sphère et du plan (mode interférentiel) à différents stades d'évolution du test de frottement en présence d'additif au zirconium. **a** : Zoom de la partie sélectionnée en gris sur l'image enregistrée après 1000 cycles. Cette zone révèle la présence de rayures originales du plan sous le film montrant l'absence totale d'usure.

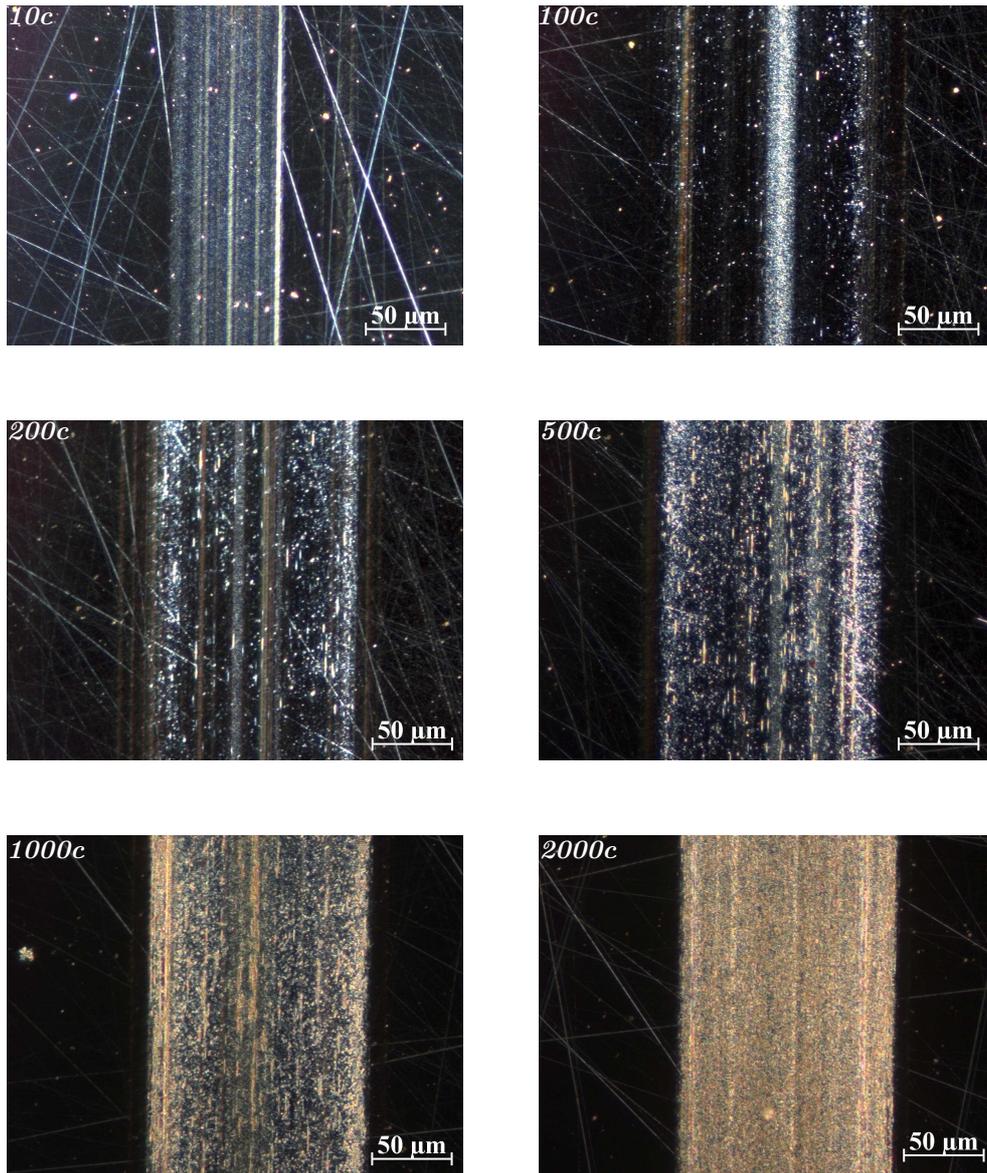


FIG. 2.17 – Micrographies photoniques du plan en fond noir en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de zirconium à différents stades de l'évolution du test de frottement.

*Le diméthyle-3,5-hexanoate de calcium à 5% en poids.*

Les images sélectionnées pour caractériser le film formé en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de calcium sont celles enregistrées à 200, 500 et 2000 cycles. Avant ces trois étapes seules les rayures relatives aux passages de la bille sur le plan sont visibles. Les photographies sont présentées dans la figure 2.18.

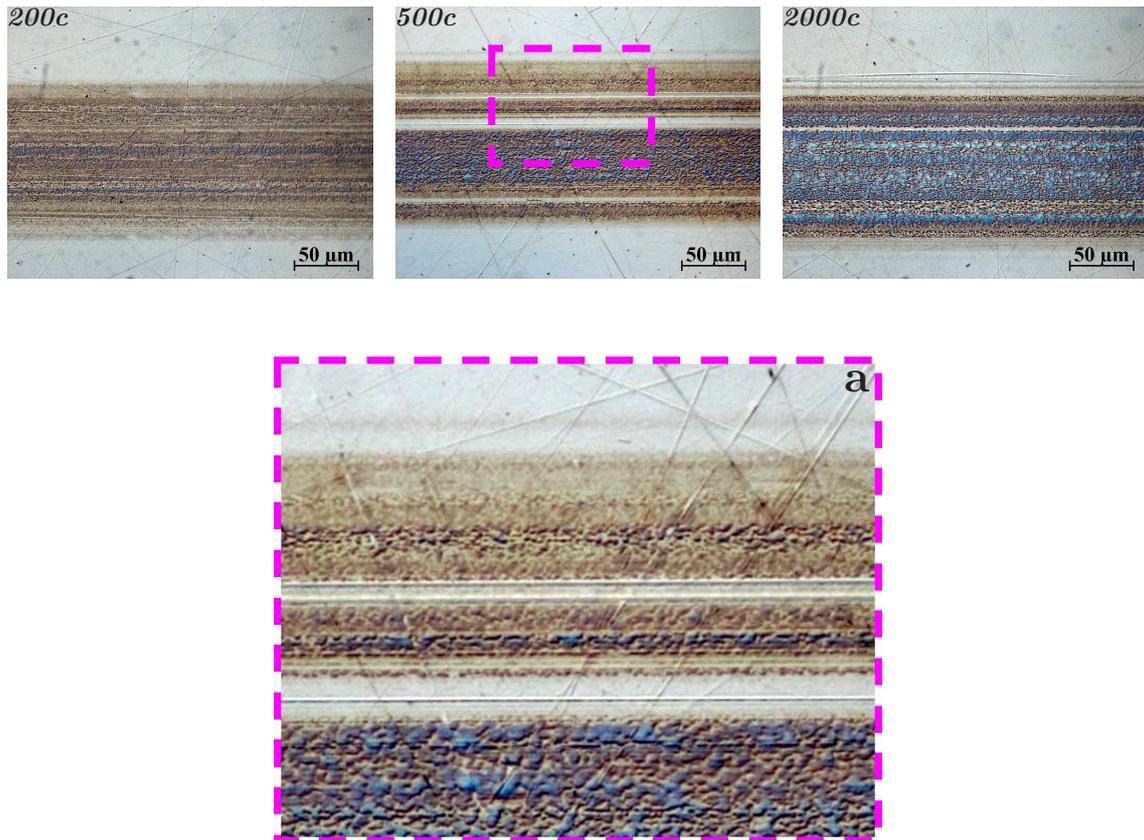


FIG. 2.18 – Micrographies optiques de la cicatrice d'usure en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de calcium à 200, 500 et 2000 cycles **a** : Zoom de la partie sélectionnée en pointillé sur l'image enregistrée après 500 cycles. Cette zone révèle de nouveau la présence de rayures originelles du plan sous le film montrant l'absence totale d'usure.

L'observation morphologique de la surface indique la présence d'un film formé d'ilôts.

L'image enregistrée à 500 cycles montre des rayures dans le film sans pour autant que la surface du substrat ne soit endommagée. Ces rayures sont parallèles à la direction du déplacement et proviennent vraisemblablement du transport, dans le contact, d'une particule abrasive présente sur la surface de l'échantillon. L'observation de la

zone agrandie de cette image indique que l'état de surface initial est préservé montrant bien l'extrême efficacité anti-usure du film.

L'étude quantitative et qualitative de l'usure, réalisée respectivement par le suivi de l'évolution de la mesure de la largeur de la trace d'usure et son analyse morphologique à différents stades du test de frottement, a permis de mettre en évidence l'action anti-usure des additifs de cécanoate de métal. La réduction de l'usure est associée à la présence d'un tribofilm capable de protéger efficacement les surfaces en contact.

### 2.3.3.2 Analyse topographique des surfaces usées.

L'étude topographique est réalisée au moyen d'une sonde optique venant balayer la surface du plan avec un pas de  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$ . Les relevés profilométriques des traces d'usure obtenues en présence des différents additifs micellaires sont présentés dans la figure 2.20 et sont comparés à l'analyse de la surface frottée sans additif (dodécane pur) puis en présence de ZnDTP(cf figure 2.21).

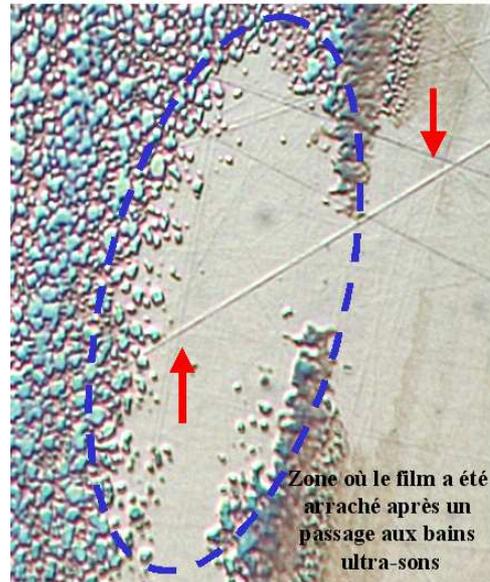
Pour les trois additifs, les profils en bosse sur une largeur de  $130 \mu\text{m}$  traduisent la présence dans la zone de contact d'un film tribologique d'une épaisseur moyenne de  $150 \text{ nm}$  formé après 2000 cycles. Les grandes rayures de  $3 \text{ à } 5 \mu\text{m}$  de large visibles sur toute la dimension de la trace d'usure sont celles que nous avons observées en microscopie optique, parallèles au sens du déplacement de la bille.

L'état initial de la surface se retrouve en dehors de la trace d'usure, les plus fines rayures provenant des imperfections liées au procédé de polissage du plan ont une largeur de  $2 \mu\text{m}$  et font moins de  $100 \text{ nm}$  de profondeur. L'observation en contraste interférentiel de ces rayures apparaissant sous le film tribologique signifie que la présence d'additif de cécanoate de métal conduit à une usure inférieure à  $100 \text{ nm}$ . Ce résultat confirme le pouvoir anti-usure des composés étudiés.

L'utilisation de dodécane pur ou de ZnDTP conduit à l'usure des matériaux tel que nous l'avait révélée l'évolution de la mesure des largeurs des cicatrices d'usure ainsi que leur examen en microscopie optique. L'étude topographique confirme ce résultat. En effet, les relevés profilométriques, en creux, traduisent une perte de matière des matériaux. L'utilisation de dodécane seul (voir image topographique 3D) conduit à une perte de cote de  $0.5 \mu\text{m}$  après 500 cycles, qui diminue de moitié dans le cas du ZnDTP et disparaît complètement en présence d'additif micellaire.

### • Propriétés d'adhérence du film

La figure 2.19 présente l'image d'une trace d'usure (cécanoate de calcium) après un passage prolongé au bain ultra-sonore. La partie sélectionnée en bleu correspond à une zone où le film a été arraché montrant une adhérence réduite de ce dernier sur la surface. Dans la zone où le film a été extrait les rayures présentes sur la surface sous-jacente sont caractéristiques de l'état initial de la surface du substrat révélant l'absence totale d'usure.



La figure 2.22 montre les relevés profilométriques des traces d'usure obtenues en présence de cécanoate de calcium et de zirconium, enregistrés avec un palpeur mécanique. Les microphotographies optiques des zones après palpation sont aussi présentées.

FIG. 2.19 – Photographie de la trace d'usure après un passage au bain ultra-sons. L'aire sélectionnée en pointillée correspond à une zone où le film a été arraché. L'état initial de la surface est préservé révélant l'extrême efficacité du film anti-usure.

Sur le film obtenu en présence d'additif au calcium, le profil de la trace d'usure ne révèle pas la présence de film en surépaisseur. L'examen de la surface au microscope optique a conduit à déterminer l'origine de ce phénomène. L'image de la zone cartographiée montre l'enlèvement du film occasionné par le passage de la pointe sur la surface. Des particules de film ont été arrachées et transportées à l'extérieur de la zone de contact laissant la surface sous-jacente dans son état initial. Cette observation confirme de très bonnes propriétés anti-usure du film et son adhérence réduite sur les surfaces.

Dans le cas de l'additif au zirconium (cf figure 2.22) le relevé profilométrique de la trace d'usure (cf figure 2.22), révèle la présence d'un film dont l'épaisseur moyenne est identique à celle trouvée au moyen de la sonde optique (150 nm). L'image en microscopie photonique enregistrée sur la zone cartographiée montre que des particules de film ont été transportées par la pointe du palpeur mécanique laissant la zone de contact couverte de film. Cette observation met en évidence l'endommagement uniquement superficiel du film formé en présence d'additif au zirconium.

Surfaces topographiées

Relevés profilométriques

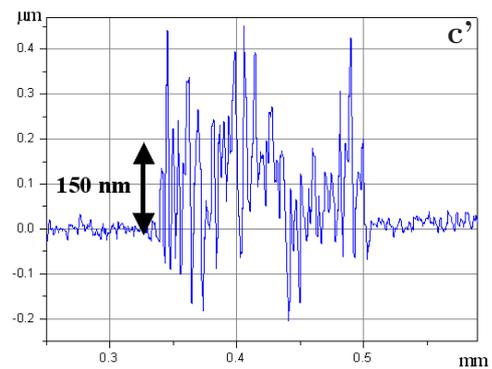
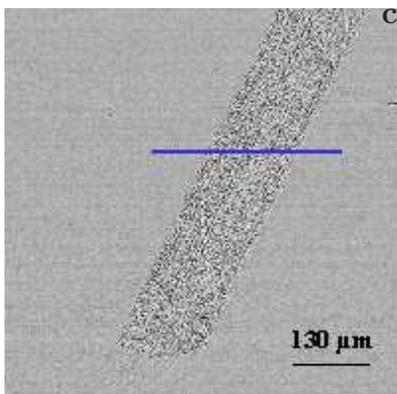
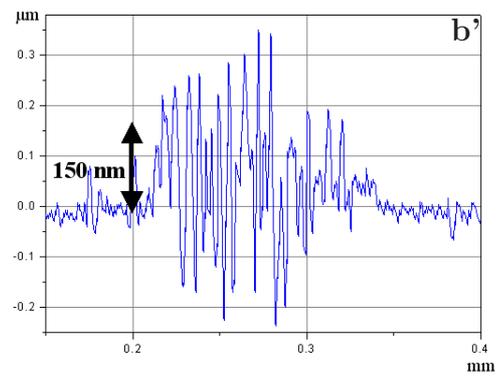
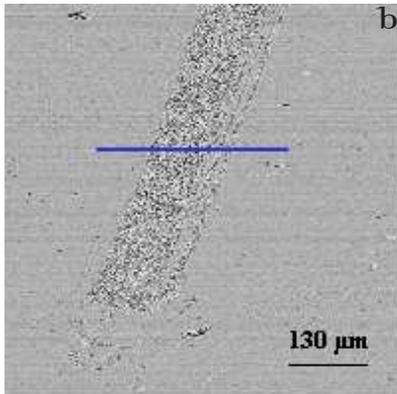
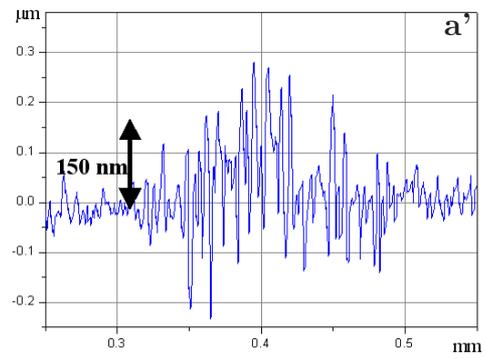
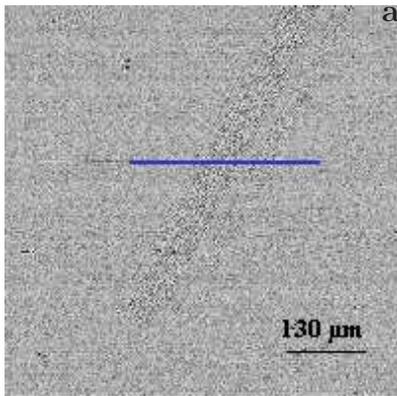


FIG. 2.20 – Relevés profilométriques des traces d'usure obtenues en présence d'additif : a : SDMH, b : CDMH, c : ZDMH. Les profils confirment la présence d'un film tribologique d'une épaisseur moyenne de 150 nm.

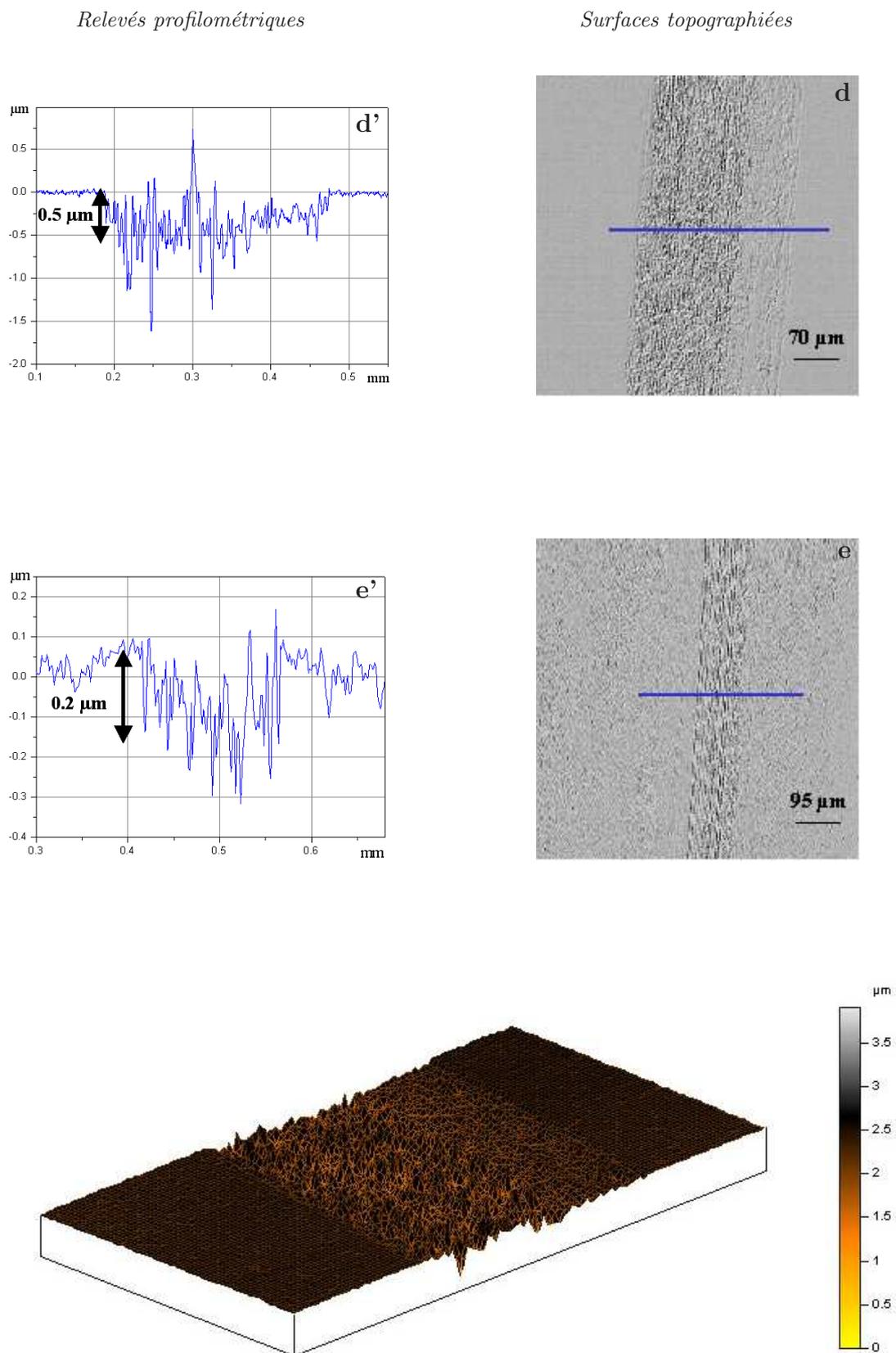
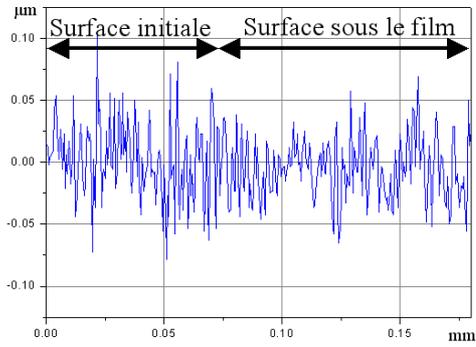


FIG. 2.21 – Relevés profilométriques des traces d'usure obtenues en présence d'additif : **d** : dodécane pur, **e** : ZnDTP. Les profils en creux soulignent l'usure de la surface en présence de dodécane et de ZnDTP.

*Diméthyle-3,5-hexanoate de calcium*



*Diméthyle-3,5-hexanoate de zirconium*

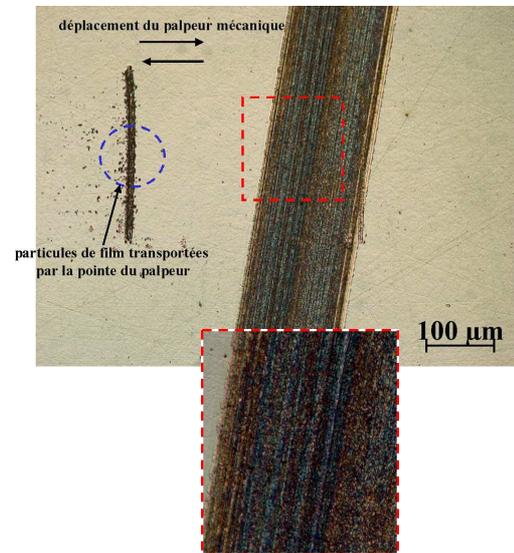
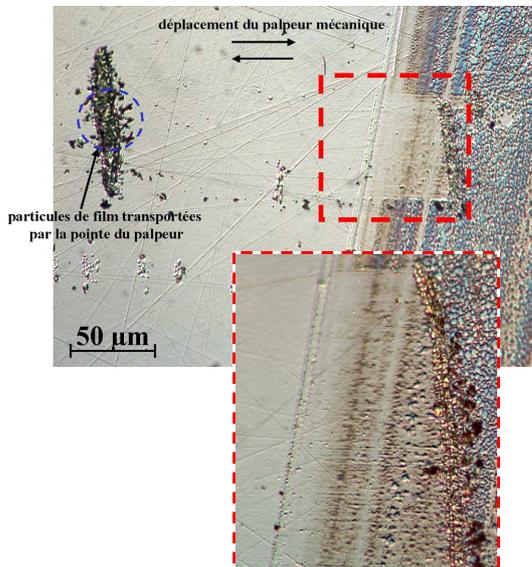
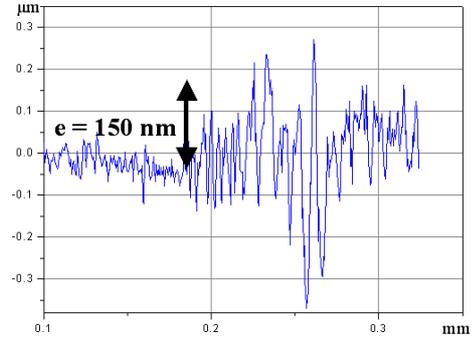


FIG. 2.22 – Relevés profilométriques des traces d'usure au moyen du palpeur mécanique obtenues en présence d'additif : **a** : CDMH, **b** : ZDMH. Les images microscopiques des zones cartographiées par le palpeur mécanique indiquent que le film formé en présence de ZDMH est plus adhérent qu'en présence de CDMH.

## 2.4 Conclusion.

Les tests tribologiques réalisés en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium, de calcium et de zirconium ont permis d'évaluer les propriétés réductrices du frottement et de l'usure de cette famille d'additif.

L'introduction de ces composés à l'huile de base conduit à une réduction dès l'origine du coefficient de frottement stabilisé de **0.11** à **0.13** selon le composé. Les tests de frottement à différentes concentrations ont montré que ce paramètre n'influe pas sur l'efficacité anti-frottement des additifs, le coefficient de frottement restant constant quelle que soit la proportion micellaire de l'additif. Le test en présence d'acide cécanoïque (chaîne - C<sub>8</sub>) a permis d'associer la réduction du coefficient de frottement à la présence de savons métalliques formant les additifs micellaires.

Les tests d'usure en présence des trois produits ont mis en évidence les propriétés réductrices de l'usure de ces nouveaux additifs. La largeur moyenne de  $130 \pm 10$   $\mu\text{m}$  des cicatrices d'usure mesurée à partir des images optiques à différents stades de l'évolution du test de frottement est proche du diamètre de Hertz et révèle l'absence totale d'usure en présence d'additif micellaire associé à la formation d'un film anti-usure.

L'efficacité anti-frottement et anti-usure du composé au strontium se révèle à de très faibles concentrations micellaires, faisant de ce produit un excellent candidat pour l'approfondissement de notre étude. La connaissance de la nature du film étant primordiale pour la compréhension des mécanismes d'action et le rôle anti-usure des additifs micellaires, le chapitre 3 sera entièrement consacré au film formé en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium. Les propriétés tribologiques intrinsèques du tribofilm seront évaluées. L'analyse chimique, structurale et morphologique sera effectuée grâce au couplage de différentes techniques de caractérisation.



## Chapitre 3

# Etude du composé de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium

Les propriétés réductrices de frottement et d'usure des additifs colloïdaux ont été évaluées au chapitre 2. Nous avons vu au cours de tests de frottement lubrifié, effectués sur une famille d'additifs micellaires, que l'utilisation de ces composés conduisait à la formation, à l'interface, d'un film tribologique isolant anti-usure. Dans le but de comprendre le mécanisme par lequel ces additifs agissent pour aboutir à la création du film interfacial, nous nous sommes intéressés au cas particulier du composé micellaire surbasé au strontium (SDMH). Deux expériences de frottement ont été mises au point pour évaluer les propriétés tribologiques intrinsèques du film créé et font l'objet de la première partie de ce chapitre.

En outre, pour comprendre le mécanisme d'action de l'additif étudié, l'analyse chimique du film est d'un intérêt particulièrement évident. Aussi, la microscopie électronique en transmission, couplée à la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons transmis, à l'imagerie filtrée en énergie et à l'analyse par émission des rayons X, sont les moyens mis en œuvre pour nos investigations. Notre démarche consiste à déterminer dans un premier temps la structure chimique et moléculaire du composé initial avant frottement. La composition chimique et la structure physique du film formé seront ensuite identifiées. La comparaison des microstructures des micelles et du film interfacial apportera des indications nécessaires à la compréhension du mécanisme d'action de ce nouveau type d'additif.

## 3.1 Propriétés tribologiques intrinsèques du film interfacial

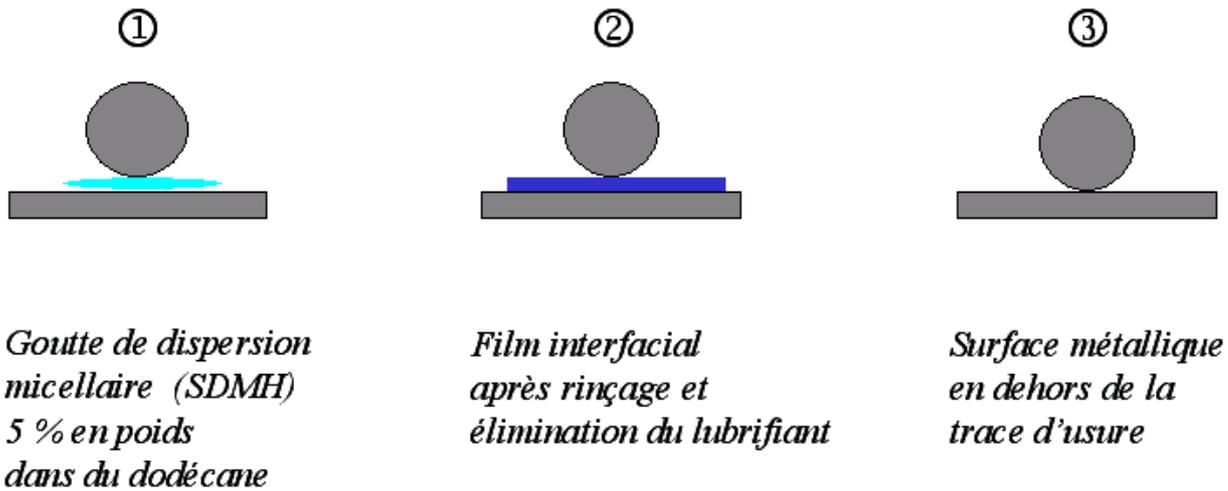
### 3.1.1 Durabilité du film

La mesure de la résistance électrique de contact au cours des tests de frottement en présence d'additif de cécanoate de métal a révélé la formation d'un film tribologique entre les surfaces en contact glissant. Afin de mettre en évidence les propriétés tribologiques intrinsèques du film anti-usure, une expérience a été réalisée au moyen du tribomètre alternatif sphère/plan dans les conditions tribologiques décrites au chapitre 2. Le protocole expérimental comprend trois tests successifs :

- Le premier test est réalisé dans les conditions classiques de frottement en présence de la dispersion micellaire de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium (SDMH) à 5% en poids dans du dodécane. Le but est de construire le film tribologique entre les surfaces en contact. Le coefficient de frottement et la résistance électrique de contact sont mesurés. Le test est interrompu après une période de 200 cycles.
- Pour procéder au second test, la sphère est détachée du plan, les surfaces sont ensuite rincées successivement avec du dodécane pur et de l'éther de pétrole. Après l'élimination complète du lubrifiant, les surfaces antagonistes sont remises en contact, et le test de frottement est réalisé sur la cicatrice d'usure. Les propriétés tribologiques du film seul sont ainsi évaluées.
- Le troisième essai est réalisé sur la surface métallique en dehors de la trace d'usure afin de mettre en évidence l'éventuelle présence de micelles sur les surfaces susceptibles d'interférer lors de la mesure des propriétés intrinsèques du film anti-usure.

La figure 3.1 présente l'évolution du coefficient de frottement et de la résistance électrique de contact en fonction du nombre de cycles pour les trois essais.

Tests tribologiques.



a) Evolution du coefficient de frottement.

b) Evolution de la REC.

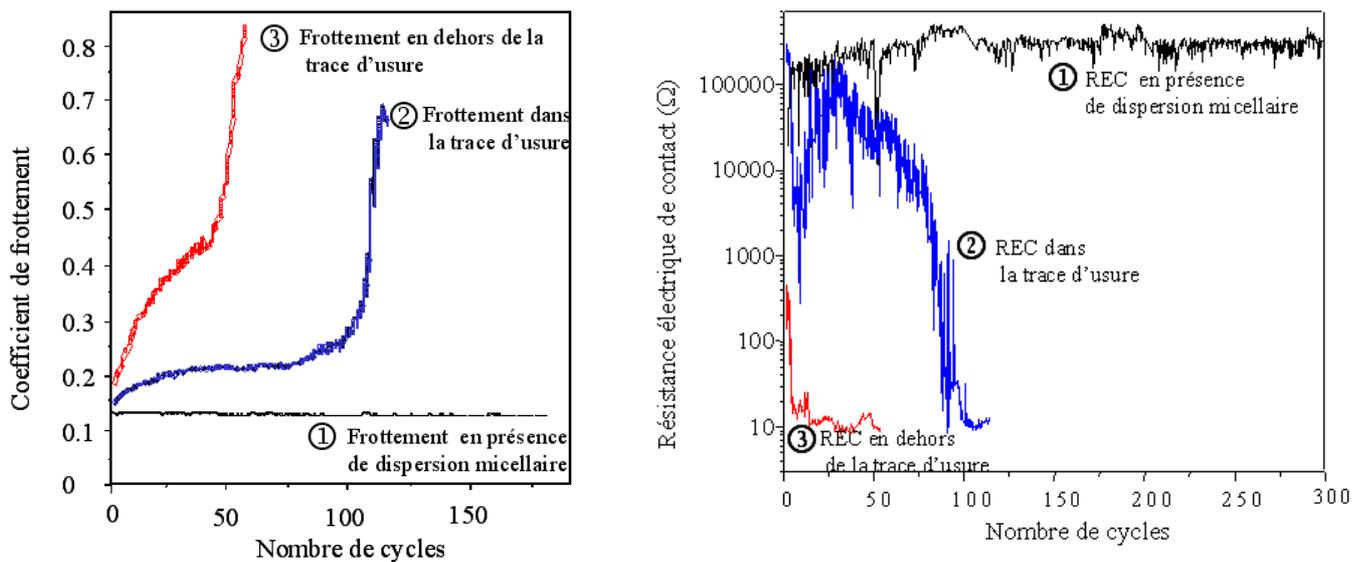


FIG. 3.1 – Evolution du test de frottement en présence de (SDMH) conduisant à la formation d'un film tribologique, puis sur le film après rinçage de la surface avec du dodécane pur et de l'éther de pétrole et enfin en dehors de la trace d'usure. Pour ces deux derniers cas le test révèle la présence de molécules tensioactives adsorbées sur la surface responsable du faible coefficient de frottement au début de l'essai. Les propriétés intrinsèques du film anti-usure sont obtenues après une période de 30 cycles, le coefficient de frottement se stabilise sur 50 cycles autour de la valeur de **0.21** avant d'augmenter pour atteindre le coefficient de frottement acier/acier.

- **Résultats tribologiques**

En présence d'additif, le test montre le comportement classique de l'additif mis en évidence au chapitre 2. Le coefficient de frottement est réduit dès l'origine à **0.13** et reste constant sur la durée de l'essai. Parallèlement la REC atteint dès les premiers cycles une valeur de l'ordre de 100 000  $\Omega$ , indiquant la formation du film tribologique entre la sphère et le plan.

Après rinçage à l'éther de pétrole le coefficient de frottement débute à **0.13** et évolue sur une trentaine de cycles pour atteindre une valeur de **0.21** qui reste alors stable sur 70 cycles. Au delà de cette période le coefficient de frottement croît jusqu'à la valeur de **0.8** caractéristique du contact acier-acier. Corrélativement la REC initialement à 100 000  $\Omega$  chute progressivement après 70 cycles jusqu'à la valeur de 10  $\Omega$ , signifiant la destruction totale du film interfacial.

Le troisième test sur la surface métallique en dehors de la cicatrice d'usure indique de nouveau un faible coefficient de frottement au démarrage (**0.16**) qui évolue lentement sur une trentaine de cycles jusqu'à **0.45** puis atteint la valeur de **0.8** (contact acier-acier) après cinq cycles supplémentaires. La REC quant à elle chute dès les premiers cycles indiquant l'absence totale de film tribologique entre les surfaces en contact.

- **Interprétation des résultats.**

Dans le cas du contact hors du film tribologique (surface métallique nettoyée), le faible coefficient de frottement à l'origine (**0.16**) est attribué à la présence de molécules de savons métalliques adsorbées sur les surfaces et non éliminées par le processus de rinçage. Après destruction de ce film au bout de 35 cycles le coefficient de frottement caractéristique du contact acier-acier est atteint.

En ce qui concerne le contact sphère/plan sur le film tribologique, la première période de trente cycles environ où le coefficient de frottement augmente de **0.13** à **0.21** correspond comme dans l'essai précédent à la détérioration du film d'additif adsorbé sur la surface du film tribologique. La seconde période de 30 à 70 cycles pour laquelle le coefficient de frottement reste stable, autour de la valeur de **0.21** correspond aux propriétés tribologiques intrinsèques du film.

Ces résultats confirment donc que la faible valeur du coefficient de frottement n'est pas seulement associée à la présence du film anti-usure (dont le coefficient intrinsèque est de **0.21**) mais aussi (et surtout) à la présence d'un film adsorbé d'additif à la surface du film.

### 3.1.2 Propriétés de transférabilité du film tribologique

Afin d'étudier les propriétés de transférabilité du film sur les surfaces, nous avons été amené à réaliser l'expérience suivante :

Un film anti-usure sur une surface de  $2 \times 3$  mm est préparé en présence d'une dispersion micellaire de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium à 5% en poids dans du dodécane par juxtaposition de 20 traces. Simultanément, la mesure systématique de la résistance électrique permet de s'assurer qu'un film s'est réellement créé dans la zone de contact. La sphère est ensuite détachée du plan. Le plan est extrait du tribomètre et abondamment rincé d'abord au dodécane puis à l'éther de pétrole jusqu'à élimination complète du lubrifiant. Pour la remise en contact, une bille neuve est utilisée. Le test consiste alors à déplacer la bille à la frontière du film anti-usure en partie sur le film, en partie sur la surface vierge. Une représentation schématique du protocole expérimental, ainsi qu'une image microscopique de la surface recouverte de film permettant de visualiser les deux zones de passage de la bille, délimitées d'un trait bleu en pointillé, sont données dans la figure 3.2. Les graphes caractéristiques de l'évolution du coefficient de frottement brut en fonction du nombre de cycles au début puis à la fin du test de frottement sont également présentés.

L'essai débute avec la bille placée sur le film. Le coefficient de frottement vaut **0.21** et correspond au film tribologique en l'absence de molécules d'additifs adsorbées sur sa surface. Au passage de la bille dans la zone vierge, une modification du signal est nettement visible, indiquant une augmentation du coefficient de frottement à **0.3** très éloignée du coefficient de frottement caractéristique du contact métal-métal (**0.8**) mettant en évidence la présence d'une substance réductrice du frottement. Le coefficient acier-acier est obtenu après une trentaine de cycles indiquant une destruction totale du film sur la trajectoire de la bille.

La microphotographie photonique présentée sur la figure 3.2 confirme clairement le phénomène de transfert du film anti-usure sur la surface vierge par l'intermédiaire de la bille. Ce transfert étant à l'origine du coefficient de frottement sur la surface initialement vierge.

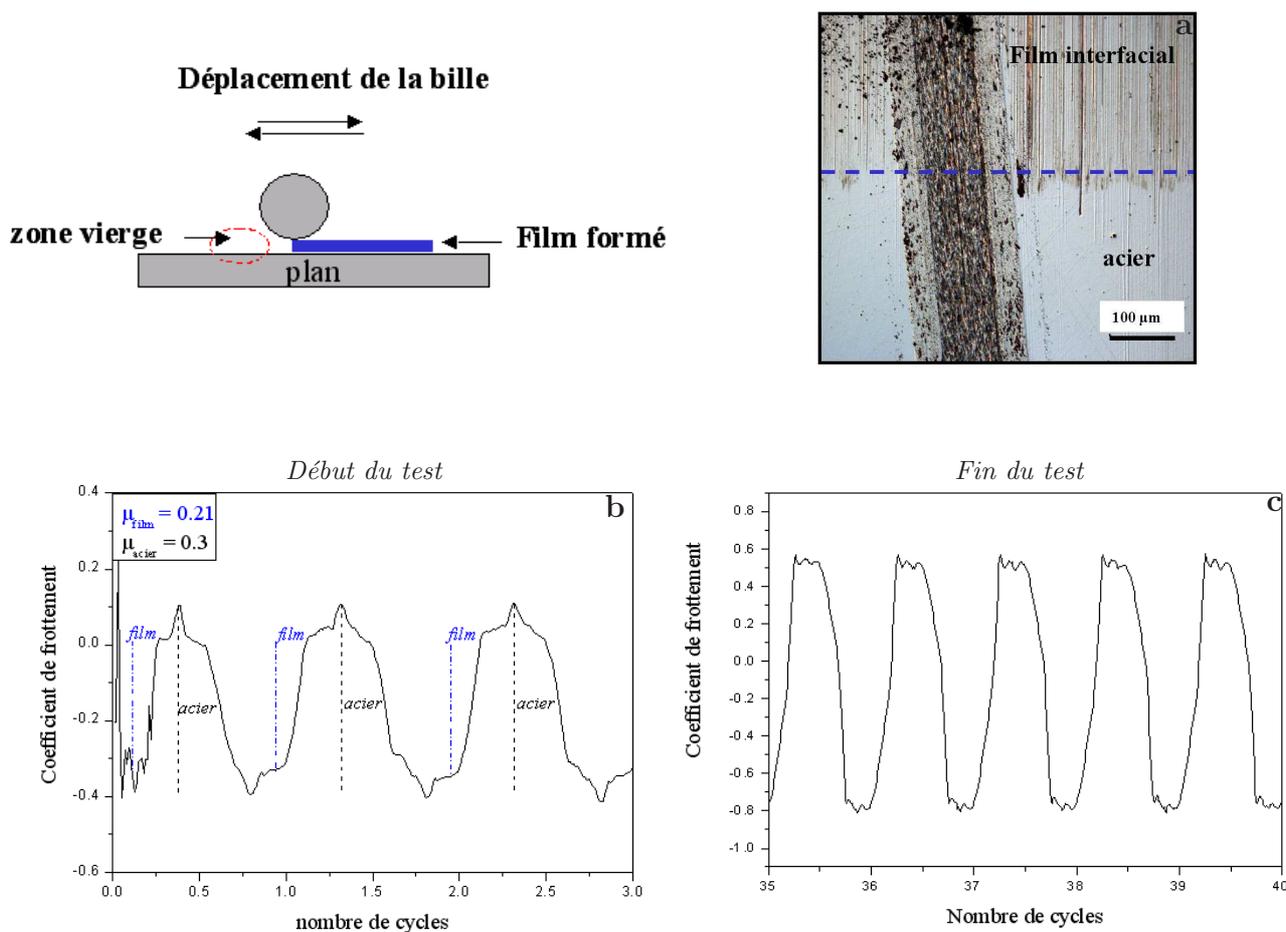


FIG. 3.2 – Test de frottement réalisé à partir d'un film formé en présence de (SDMH) suivant un déplacement alternatif de la bille entre une surface tapissée de film tribologique et la surface métallique, au début et à la fin de l'essai. L'image microscopique est enregistrée sur la surface après la réalisation du test.

Ces résultats confirment d'une part la valeur du coefficient de frottement intrinsèque du film tribologique de **0.21**. D'autre part ils montrent la possibilité de transfert du film sous les conditions physiques régnant dans le contact et met en évidence un potentiel auto-réparateur du film tribologique.

L'étude analytique de ce film s'avère indispensable pour la compréhension de son mécanisme de formation et de ses propriétés tribologiques. L'objectif de ce travail de recherche étant la compréhension des mécanismes d'action, l'analyse chimique, structurale, et morphologique du film est indispensable. La démarche consiste à étudier le composé initial avant frottement, puis d'analyser le film formé au cours du test. La comparaison des microstructures du film et des micelles permettront de mettre en

évidence les modifications physico-chimiques qui peuvent avoir lieu sous les conditions de pression et de température régnant dans le contact.

## 3.2 Etude micro-analytique par microscopie électronique en transmission

### 3.2.1 Conditions expérimentales

Le microscope électronique utilisé pour nos investigations est un Hitachi H-8000 (filament en LaB<sub>6</sub>, tension accélératrice 200 kV) équipé d'un détecteur de rayons X (EDXS) et d'un spectromètre de perte d'énergie à détection parallèle GIF.

Les analyses chimiques sont réalisées par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS). Les spectres sont collectés en mode image, sous une tension de 200 kV avec un diaphragme condenseur  $C_2$  de 100  $\mu\text{m}$  et un diaphragme objectif de 20  $\mu\text{m}$ . Le filament étant désaturé, la résolution énergétique mesurée à mi-hauteur du pic sans perte est de 1,5 eV avec un diaphragme d'entrée du prisme magnétique de 3 mm. Pour réduire les dégâts d'irradiation, les spectres sont enregistrés sous faible dose (0,1-0,2 électrons. $\text{Å}^{-2}$ ) dans la région des pertes faibles. Dans la région des pertes plus élevées (seuils K du carbone et de l'oxygène) les spectres sont collectés sous des doses d'irradiation allant de 200 à 400 électrons. $\text{Å}^{-2}$ .

L'interprétation des seuils enregistrés en spectroscopie de perte d'énergie permettra d'étudier la composition chimique et la structure moléculaire des micelles originales et du film formé au cours du test de frottement. La structure cristallographique sera confirmée par diffraction en Aire Sélectionnée.

### 3.2.2 Préparation des échantillons

- Préparation des échantillons de micelles.

Les investigations en microscopie électronique en transmission, effectuées pour déterminer la morphologie, la structure et la composition des micelles, ont été réalisées à partir de deux modes de préparation des échantillons. Pour les images spectroscopiques nécessaires aux études morphologiques, une goutte de solution micellaire très diluée (1 $\%$ ) dans du pentane est déposée sur un film de carbone d'une épaisseur de 150 Å environ, après évaporation du solvant, les micelles adhèrent au film carboné

par des interactions de type Van der Waals, comme il l'est indiqué dans la figure 3.4.

Pour l'enregistrement des spectres de perte d'énergie, une goutte de dispersion micellaire préparée à 1% dans du pentane est directement déposée sur un film de carbone à trous. Après évaporation du solvant, des films auto-supportés de micelles de quelques nanomètres d'épaisseur se forment dans les trous du support carboné. Les analyses sont réalisées uniquement dans ces zones de l'échantillon, permettant de caractériser la structure et la nature chimique des micelles. Une représentation schématique du procédé de préparation est donnée dans la figure 3.4.

- Préparation de l'échantillons de film anti-usure.

A la fin du test de frottement, la surface du plan est nettoyée à trois reprises dans du dodécane pur puis rincée dans une solution d'éther de pétrole jusqu'à l'élimination totale du lubrifiant. Après évaporation du solvant, la trace d'usure d'une largeur de 130  $\mu\text{m}$  et de 2 mm de long est grattée précautionneusement à l'aide d'une pointe

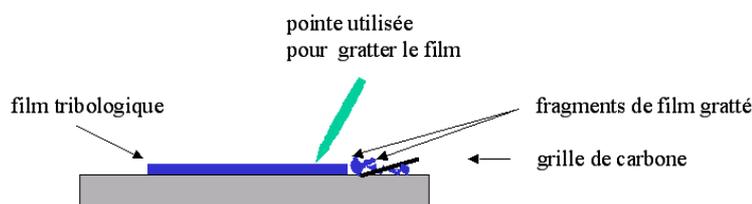


FIG. 3.3 – Méthode de préparation de l'échantillon de film anti-usure.

en verre permettant de séparer les fragments de film anti-usure de la surface. Les particules sont ensuite recueillies sur une grille de microscopie recouverte d'un film de carbone à trous que l'on vient presser délicatement sur le support comportant les fragments préalablement grattés. Les particules de film se collent ainsi sur le film de carbone et sont ensuite analysées par microscopie dans les trous du support en carbone.

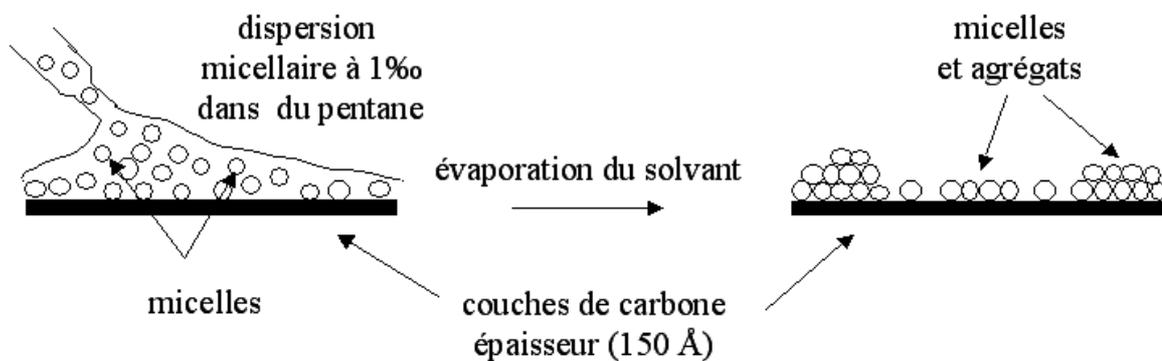
### 3.2.3 Etude microanalytique des micelles avant frottement

#### 3.2.3.1 Analyse chimique et moléculaire des micelles SDMH

- Analyse chimique

Cette partie est entièrement consacrée à la caractérisation des micelles de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium avant frottement. Les investigations en spectroscopie par perte d'énergie d'électrons transmis (EELS) permettront d'identifier les divers seuils caractéristiques des éléments chimiques déterminant la composition de la micelle.

a) *Méthode du dépôt direct*



b) *Méthode d'immersion*

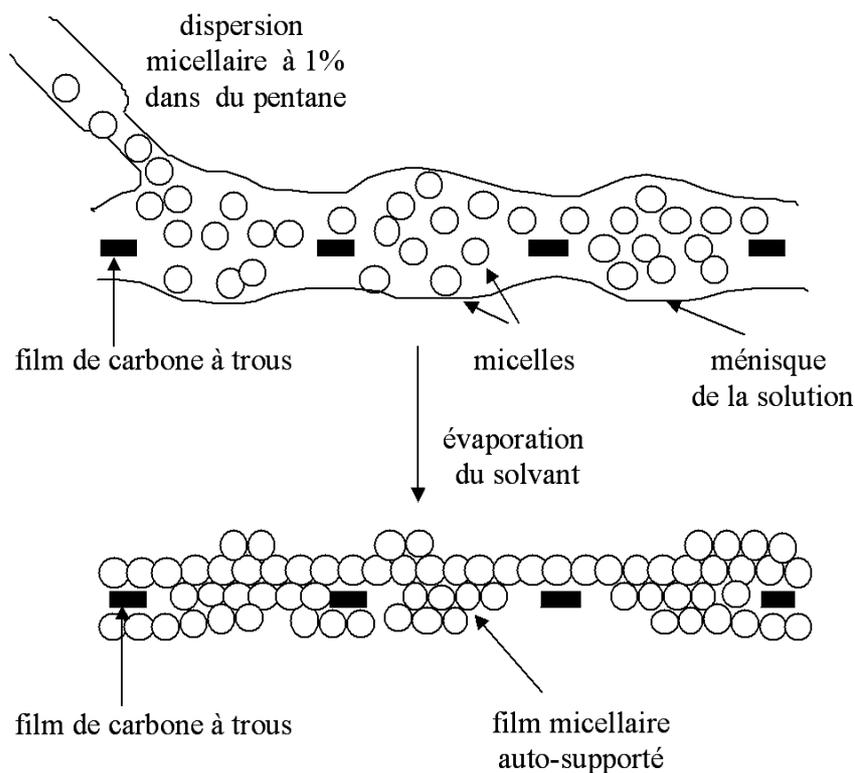


FIG. 3.4 – Méthodes de préparation des échantillons utilisées pour l'analyse en microscopie électronique. Méthode de dépôt direct pour l'enregistrement des images spectroscopiques. Méthode d'immersion pour l'acquisition des spectres de perte d'énergie.

Les spectres de perte d'énergie sont enregistrés sur le film micellaire dans des trous du support de carbone, et sont présentés dans la figure 3.5. Au niveau des pertes faibles le maximum du pic plasmon qui pointe à 22 eV caractérise la présence de phases carbonées. A 29 eV les seuils  $N_{2,3}$  du strontium sont clairement visibles. Dans le domaine des énergies moyennes et plus élevées, les seuils  $M_{2,3}$  (240 eV) du strontium, le seuil K du carbone (284 eV), seuil K de l'oxygène (532 eV) et les seuils  $L_{2,3}$  du strontium(1940 eV) sont aisément identifiables. Les spectres montrent la présence de ces différents éléments dans le film d'additif.

### 3.2.3.2 Analyse moléculaire : étude des structures fines du seuil K du carbone et de l'oxygène

#### •Seuil K du carbone

Comme l'ont montré de nombreux travaux [Martin *et al.*, 1989], [Martin *et al.*, 1990], [Sthör, 1992], [Mansot *et al.*, 1994a], [Egerton, 1996], [Williams, 1996] les structures fines présentes au seuil K du carbone peuvent être interprétées en terme de transitions électroniques dipolaires permises des niveaux 1s du carbone vers les niveaux antiliants de type  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ . La figure 3.5 **d** montre les structures fines enregistrées aux seuil K du carbone de quatre composés standards respectivement le carbone amorphe, graphite, diamant et le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Les transitions dipolaires permises sont identifiées et correspondent à l'existence dans les composés de liaisons covalentes du type C-C, C=C, C-O, C=O. Les diagrammes partiels des orbitales moléculaires caractéristiques de chacune de ces liaisons sont présentés dans la figure 3.6. Les énergies de ces transitions sont reportées dans le tableau suivant.

Transitions électroniques	Perte d'énergie (eV)	Composé de référence
$1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$	284	Graphite
$1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	291	Graphite
$1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$	288	$\text{CaCO}_3$
$1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$	299	$\text{CaCO}_3$

L'analyse du seuil du carbone collecté sur le film de cécanoate de strontium (figure 3.5 **b**) montre les différentes transitions caractéristiques de la présence de liaisons C-C, C=C, C-O, C=O dans l'échantillon. La présence de liaison C=C est inattendue et peut-être attribuée aux dégâts d'irradiation générés par les électrons lors de l'analyse.

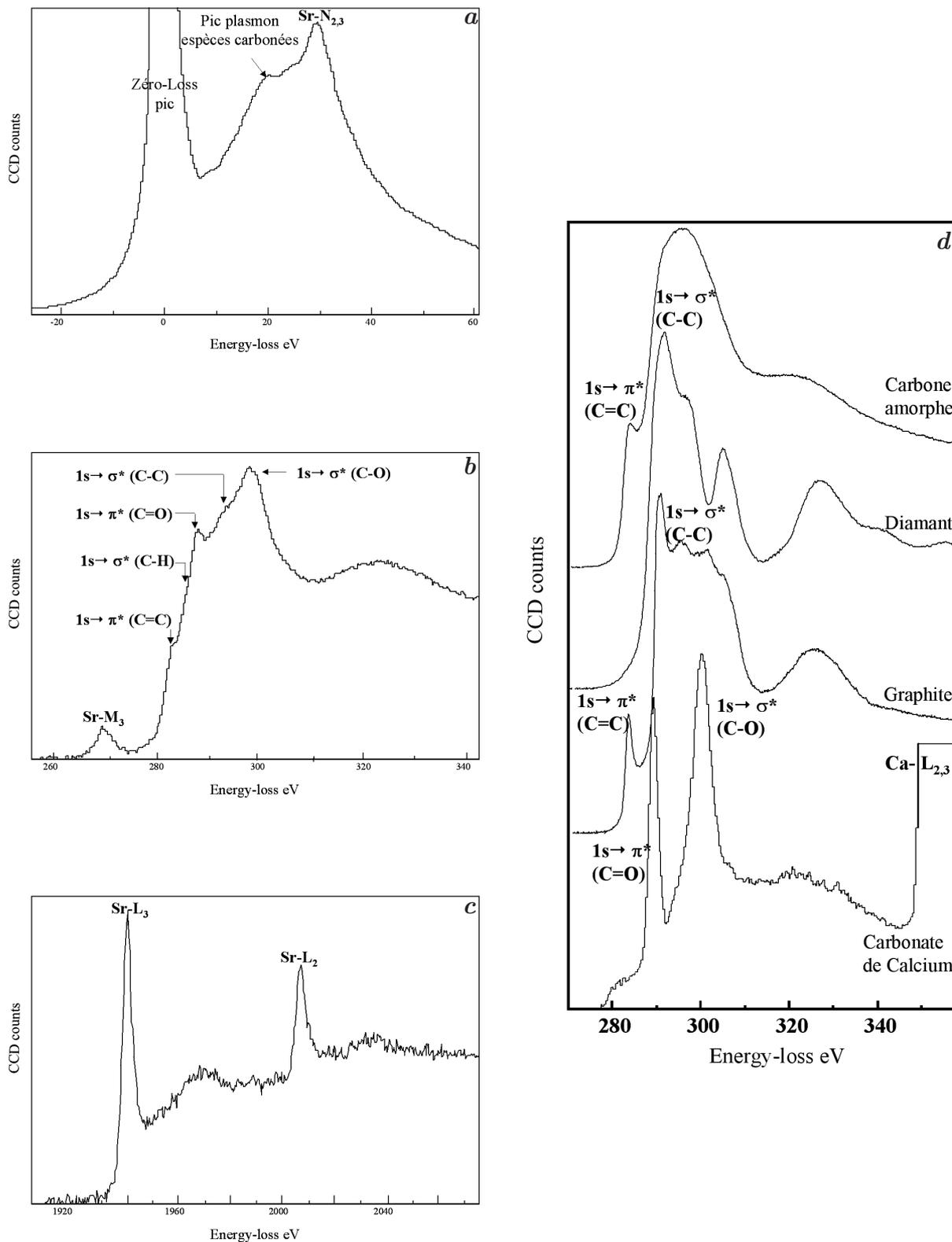


FIG. 3.5 – Spectres de pertes d'énergie des micelles (SDMH) respectivement **a** : Sr- $N_{2,3}$ , **b** : C-K, **c** : Sr- $L_{2,3}$ , **d** : spectres sur les composés carbonés de référence.

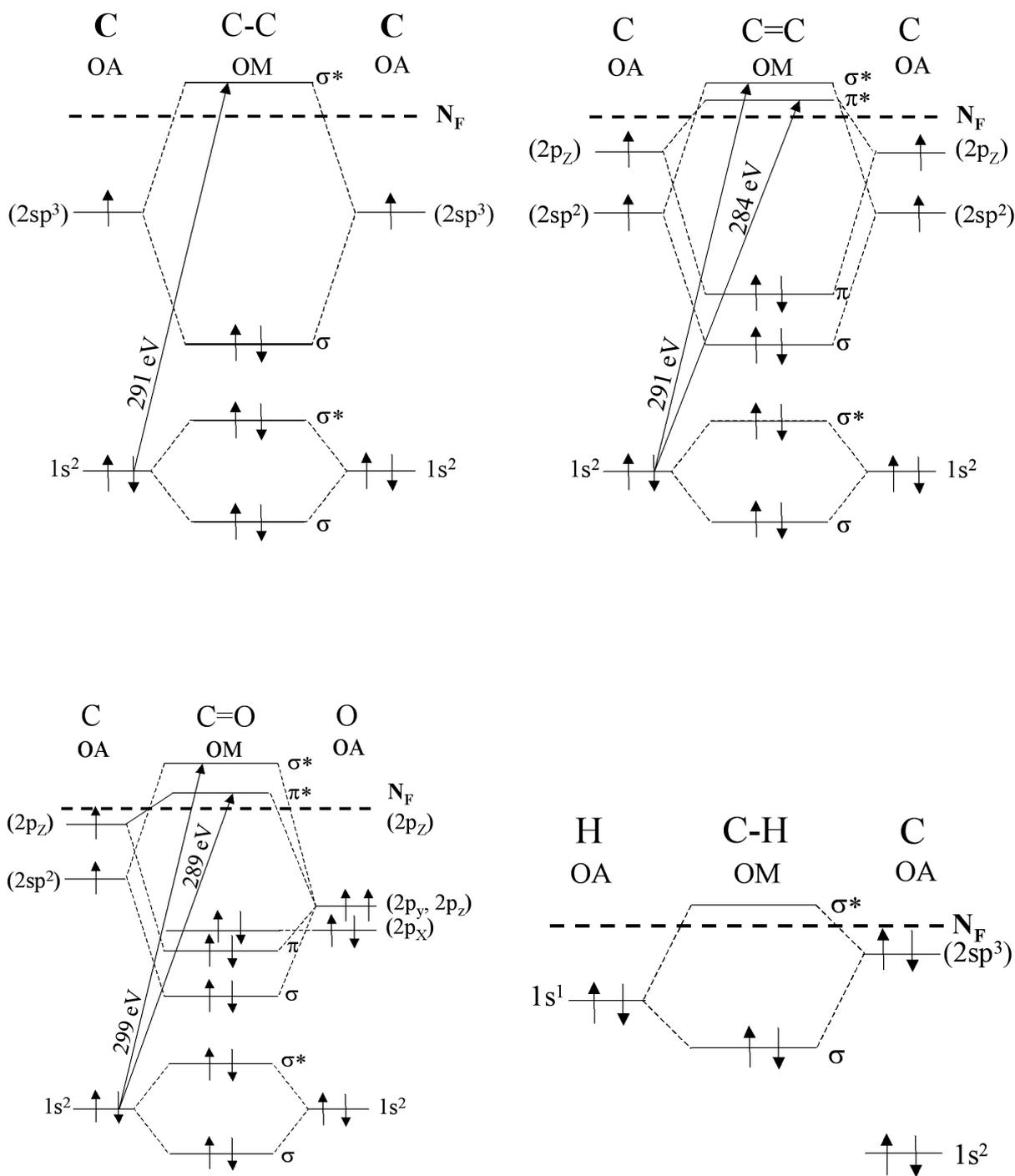


FIG. 3.6 - Diagrammes partiels des orbitales moléculaires caractéristiques des liaisons C-C, C=C, C=O, C-H, et transitions électroniques dipolaires  $1s \rightarrow OM^*$  permises ( $\Delta S=0$ ;  $\Delta L=\pm 1$ ;  $\Delta J=0, \pm 1$ .  $N_F$  : niveau de Fermi.  $(2sp^2)$ ,  $(2sp^3)$  : orbitales hybrides du carbone.

Ainsi, l'interprétation des structures fines présentes au seuil K du carbone dans le cas des micelles de strontium, du carbonate de calcium à partir de l'étude de standards carbonés révèle la structure des molécules de radicaux acyles composées de chaînes hydrocarbonées et de groupements carbonyles.

- Analyse de l'état d'oxydation du strontium

Comme cela a déjà été démontré lors des travaux antérieurs, l'état d'oxydation d'un élément peut être déterminé en étudiant la position en énergie de ses seuils d'ionisation comparée à celle de composés standards où l'élément est présent à des degrés d'oxydation connus. La figure 3.7 présente les seuils  $M_{2,3}$  du strontium dans le carbonate de strontium ( $SrCO_3$ ) et le cécanoate de strontium. La position en énergie des raies blanches  $M_3$ ,  $M_2$  du strontium est identique dans les micelles et dans la phase carbonate, ce qui traduit un degré d'ionisation  $2^+$  du strontium identique dans les deux composés ( $2^+$ ) démontrant que le strontium crée une liaison avec l'oxygène.

- Seuil K de l'oxygène

Le spectre enregistré au seuil K de l'oxygène (figure 3.7 **b**) montre une grande similitude entre les structures fines (530-540 eV) des seuils collectés sur les savons et sur le carbonate de strontium cristallisé. Ceci confirme la liaison du strontium sous forme carboxylate. L'absence de modulations EXEELFS (Extended Electron Energy Loss, Fine Structure) sur le spectre acquis sur les molécules d'additifs montre que le composé ne présente pas d'ordre à longue distance.

Les analyses par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis ont permis de déterminer la structure chimique et moléculaire des micelles de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium. L'étude approfondie des structures fines du seuil K du carbone, interprétées en termes de transitions électroniques des électrons 1s dans les orbitales moléculaires anti-liantes, a mis en évidence la présence de chaînes organiques et de groupements carbonate et carboxylate constituant l'édifice micellaire. Par comparaison des seuils  $M_{2,3}$  du strontium, K du carbone et K de l'oxygène des phases micellaires et cristallines  $SrCO_3$  et  $SrO$ , la nature de la liaison chimique du strontium présent dans le cœur minéral des micelles a pu être déterminée.

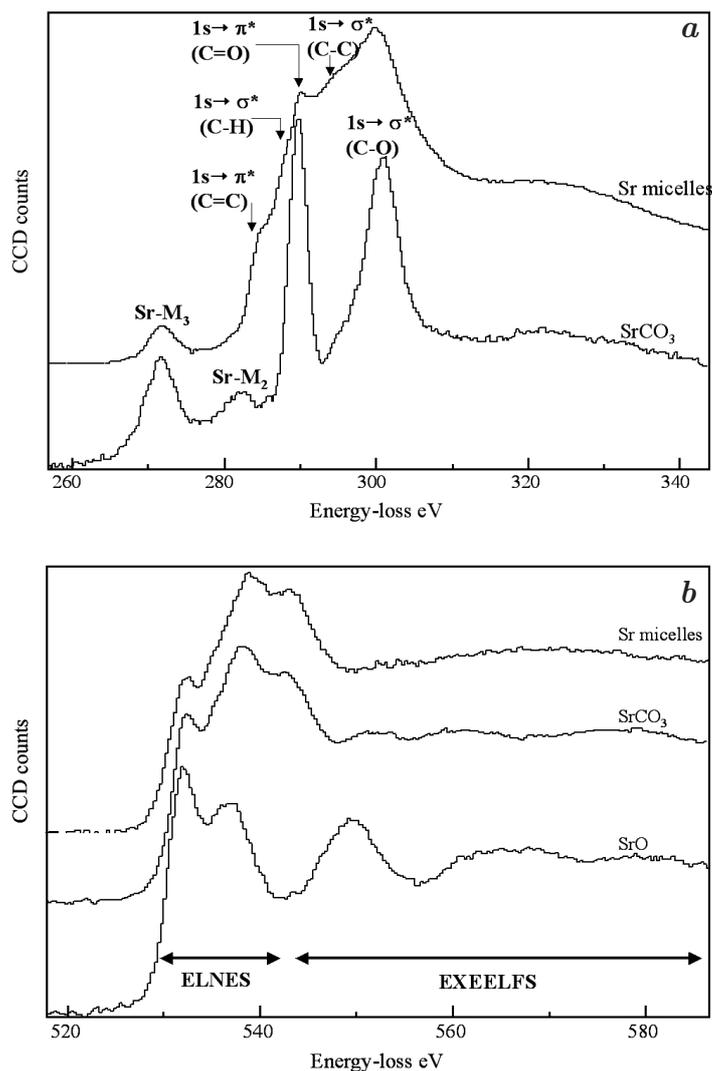


FIG. 3.7 – **a** : Seuils  $M_{2,3}$  du strontium,  $K$  du carbone enregistrés sur les micelles (SDMH) et sur la phase cristalline  $SrCO_3$ . La position en énergie des raies  $M_{2,3}$ , est identique dans les deux phases, ce qui souligne un état d'ionisation  $2^+$  du Sr, lié au groupement carbonyle. **b** : Seuil  $K$  de l'oxygène enregistré sur les phases micellaires, et cristallines  $SrCO_3$  et  $SrO$  montre une similitude de l'énergie du seuil des micelles et du  $SrCO_3$ . La liaison chimique du strontium au groupement carbonyle est du type Sr-O. L'absence d'oscillations EXEELFS dans le cas des micelles révèle une structure mal organisée du cœur minéral.

Le métal se trouve à l'état d'ionisation  $2^+$  formant une liaison avec le groupement carbonyle de type Sr-O. L'absence d'oscillations EXEELFS dans les micelles souligne la structure mal organisée du cœur minéral des micelles.

La seconde partie de l'analyse des micelles avant frottement consiste à déterminer la taille, la forme et la structure des particules.

### 3.2.3.3 Analyse morphologique et structurale des micelles

Afin de déterminer la taille et la forme des particules, deux images filtrées en énergie ont été enregistrées, en utilisant un diaphragme objectif de 20  $\mu\text{m}$ . Des investigations de structure ont été effectuées en Diffraction électronique en Aire Sélectionnée (SAD). L'échantillon analysé est préparé suivant la méthode du dépôt direct des micelles sur un film de carbone. La figure 3.8 présente deux images, l'une acquise au niveau du pic sans perte et la seconde à 29 eV au seuil  $N_{2,3}$  du strontium, ainsi que le cliché de diffraction obtenu sur la préparation micellaire.

Le diagramme de diffraction électronique est constitué principalement de deux anneaux diffus de Debye Scherrer mettant en évidence la nature mal organisée du composé initial (confirmant l'absence d'ordre à longue distance). L'image à 0 eV montre des zones sombres résultant du phénomène de diffusion élastique des électrons ayant rencontrés un élément lourd. Ces zones sont corrélées aux parties brillantes observées sur l'image acquise à 29 eV au seuil  $N_{2,3}$  du strontium et révèlent la présence de strontium. Des agrégats de 2-3 nm apparaissent sur l'image et de plus petites particules isolées de 1 nm de diamètre, plus rares, peuvent être observées. Celles-ci sont assimilées au coeur minéral des micelles présentes dans la dispersion. La taille totale de la micelle comprenant le coeur et les chaînes organiques serait ainsi en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs de caractérisation des systèmes micellaires inverses par diffusion de la lumière [Makhloufi *et al.*, 1995].

En comparant les images acquises sur des micelles de cécanoate de strontium ( $\text{CK}_8\text{Sr}$ ), de cécanoate de calcium ( $\text{CK}_8\text{Ca}$ ) ou d'alkylbenzène sulfonate de calcium (CaBS), une différence de comportement des systèmes micellaires peut être observée. Les photographies enregistrées sur les micelles de  $\text{CK}_8\text{Ca}$  (figure 3.9 B/B') ou de CaBS (figure 3.9 C) directement déposées sur un film de carbone révèlent clairement la présence de particules sphériques isolées (micelles) mettant en évidence l'absence d'agrégats, ce qui traduit la grande stabilité de ces structures micellaires. Le diamètre des micelles au calcium est estimé autour de 10 nm pour les alkylbenzènes sulfonate et de 3 à 5 nm pour les cécanoates.

Dans le cas des micelles de cécanoate de strontium, l'image (figure 3.9 A/A') montre des zones de contraste nettement plus diffus traduisant un phénomène de ségrégation des micelles de cécanoate de strontium lors de la préparation de l'échantillon. Un tel comportement résulte du caractère dynamique des micelles en dispersion, comme cela a déjà été mis en évidence par diffusion de lumière [Makhloufi *et al.*, 1995].

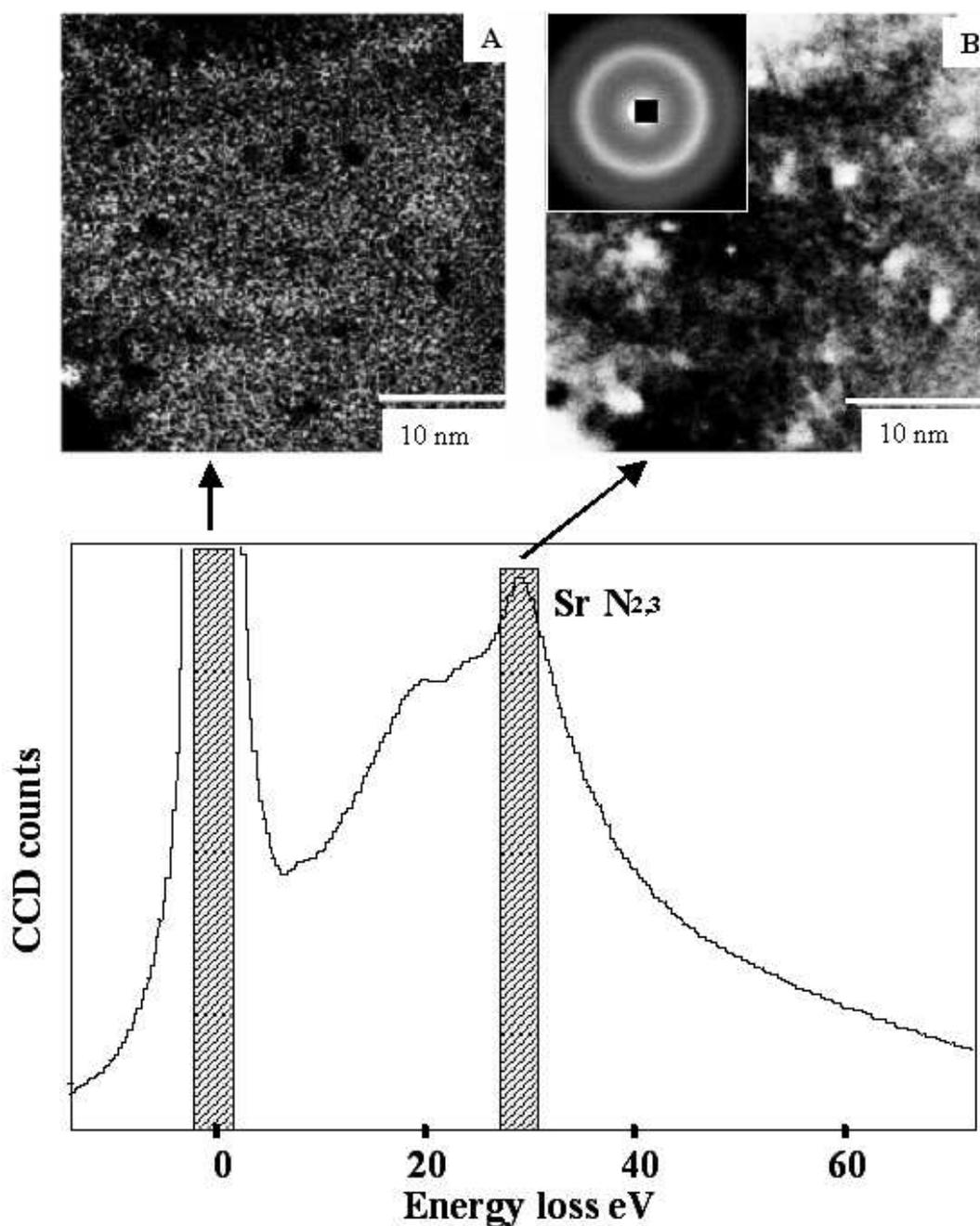


FIG. 3.8 – Images microscopiques filtrées en énergie enregistrées à partir des micelles (SDMH), A : Image 0-loss (largeur de la fente 5 eV). Les zones sombres caractérisent la présence d'un élément lourd, le strontium, B : Image Sr-N<sub>2,3</sub> à 29 eV, les zones brillantes sont riches en strontium. Les plus petites particules correspondent au coeur minéral des micelles isolées. Leur diamètre est estimé à 1 nm. La présence d'agrégats révèle l'aspect dynamique de l'édifice étudié où les micelles sont labiles. Le cliché de diffraction indique la nature amorphe des micelles.

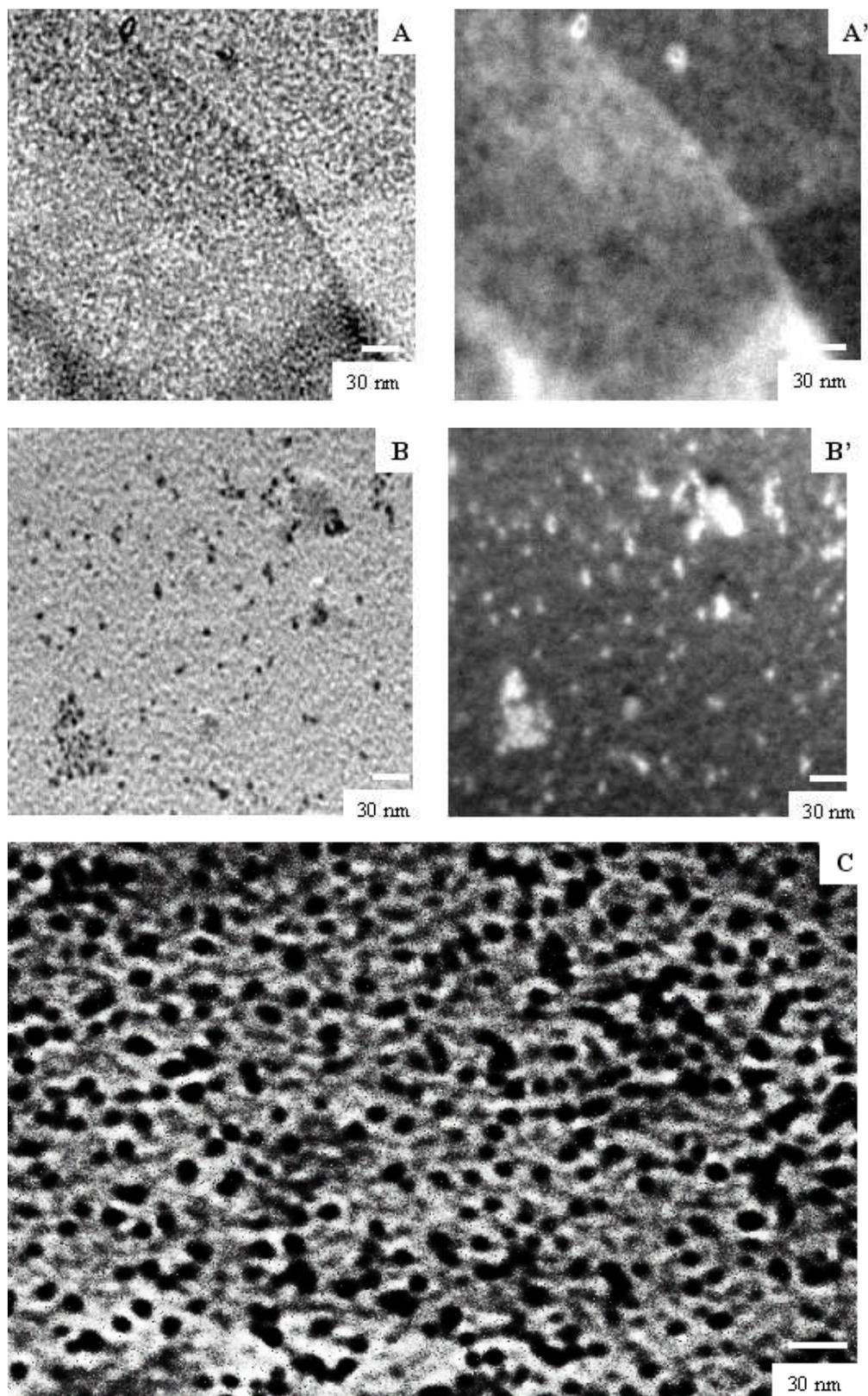


FIG. 3.9 – Comparaison des images spectroscopiques enregistrées pour trois composés. A : Cécanoate de strontium ( $CK_8Sr$ ) (champ clair) A' (champ sombre) B : Cécanoate de calcium ( $CK_8Ca$ ) B' : (image champ sombre). C : Alkylbenzène sulfonate de calcium ( $CaBS$ ). L'observation de ces images indique une grande stabilité des micelles de  $CK_8Ca$  et  $CaBS$  dont les diamètres respectifs sont de 5 et 10 nm et l'aspect dynamique de l'édifice de  $CK_8Sr$ .

Dans le but d'appréhender les modifications physico-chimiques intervenant au cours du frottement, l'analyse structurale et moléculaire du film tribologique formé en présence de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium apparaît indispensable. La comparaison des microstructures du film et des micelles originales apportera des indications nécessaires pour la compréhension du mécanisme d'action de ce composé. La microscopie électronique reste le moyen mis en œuvre pour l'étude du film anti-usure.

### 3.2.4 Etude microanalytique du film tribologique formé au cours du frottement

#### 3.2.4.1 Analyse structurale du film tribologique

La figure 3.10 montre des micrographies réalisées en champ clair et en champ sombre sur les particules de film recueillies sur la surface après frottement. Le cliché de diffraction enregistré en aire sélectionnée sur la zone photographiée se présente sous forme d'anneaux fins de Debye Scherrer révélant la nature polycristalline du film. Le diagramme s'indexe en carbonate de strontium pur phase strontianite orthorhombique de paramètres :  $a = 5.104 \text{ \AA}$  ;  $b = 8.402 \text{ \AA}$  ;  $c = 6.022 \text{ \AA}$ . Afin de visualiser les microcristaux, une microphotographie en champ sombre est enregistrée en sélectionnant avec le diaphragme objectif une portion des anneaux caractéristiques de la phase cristalline. Des aires brillantes apparaissant sur l'image révèlent la présence de microcristaux qui diffractent selon l'angle sélectionné à partir du cliché de diffraction. La distribution de la taille des microcristaux leur attribue une dimension moyenne de 16 nm très largement supérieure à la taille des cœurs minéraux de micelles (1 nm).

Le spectre acquis au niveau des pertes faibles révèle la présence de strontium, mise en évidence par les seuils  $N_{2,3}$  du Sr à 29 eV. L'intensité relative du plasmon à 22 eV observée dans les micelles, caractéristique de la phase carbonée du composé, est plus faible dans le spectre du film tribologique. Ceci indique une perte de carbone au cours de la formation du film dans la zone de contact, confirmée par les structures fines au seuil K du carbone.

En effet au seuil K du carbone, seuls les pics à 289 eV et 299 eV caractéristiques des liaisons C=O et C-O sont visibles, signifiant uniquement la présence des groupes carbonate.

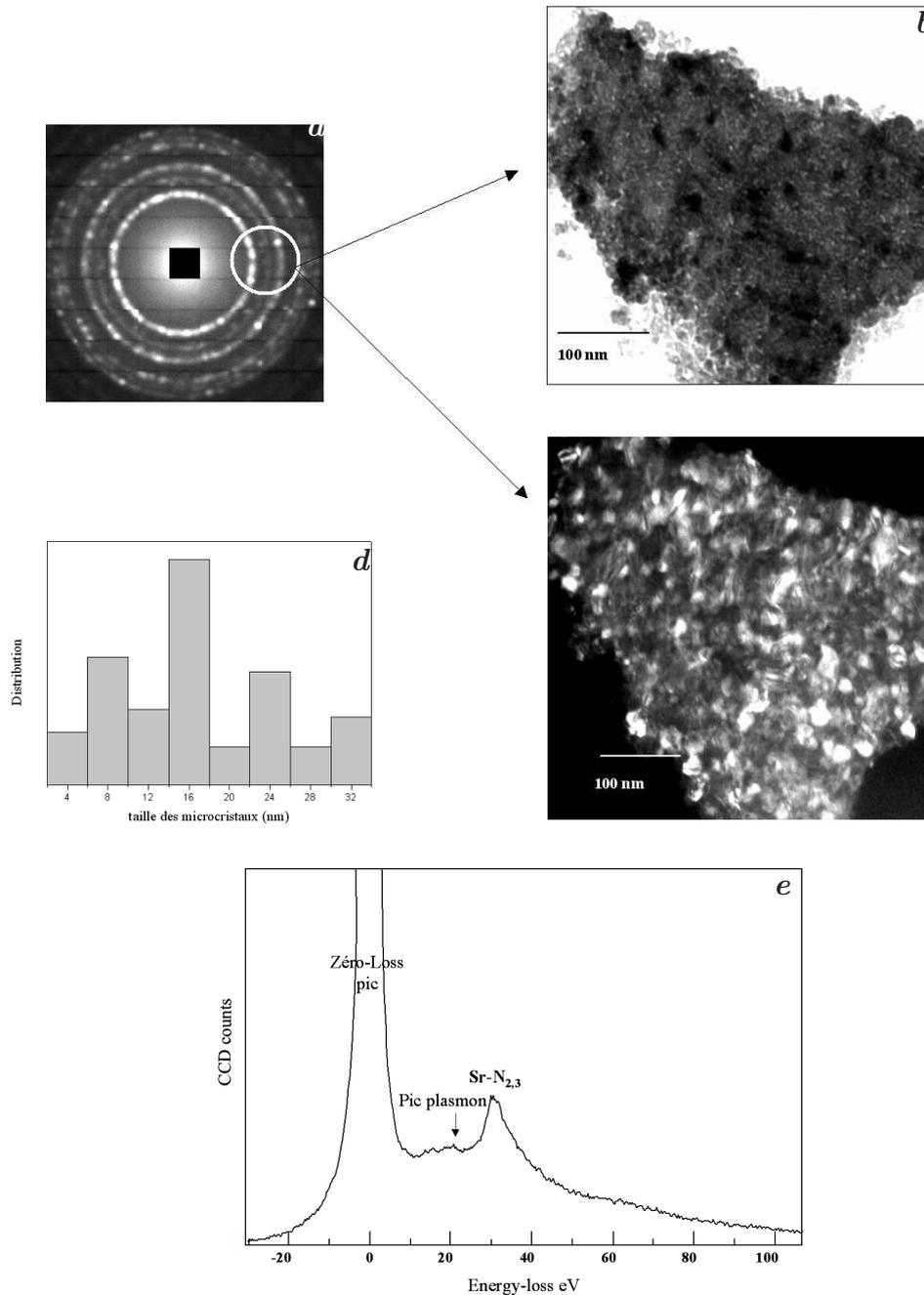


FIG. 3.10 – Résultats d'analyse microscopique enregistrés à partir du film tribologique. **a** : Cliché de diffraction enregistré sur les particules. La présence d'anneaux de Debye Scherrer indique la nature polycristalline des particules analysées. L'indexation du cliché de diffraction permet d'identifier les microcristaux à du carbonate de strontium sous forme de strontianite. **b** : Image champ clair. **c** : Image champ sombre (la taille et la position du diaphragme objectif sont représentées par le cercle blanc sur le diagramme de diffraction). Les zones brillantes sont celles qui ont diffracté selon l'angle sélectionné. **d** : La distribution de la taille des microcristaux indique une taille moyenne de 16 nm. **e** : Spectre 0-loss, l'intensité relative du plasmon de la phase carbonée est plus faible que dans les micelles signifiant la faible quantité de carbone dans la composition du film.

intensité	100	2	5	60	1	50	10	20	1	1
$d_{hkl}$ Å	3.45	2.94	2.84	2.44	2.13	2.00	1.88	1.79	1.55	1.41
(expérimentales)										
$d_{hkl}$ Å	3.535	3.450	2.481	2.458	2.451	2.053	1.986	1.905		
intensité	100	70	30	40	30	50	30	30		
(littérature)										

TAB. 3.1 – Indexation du cliché de diffraction

Enfin, le spectre recueilli par analyse des rayons X (figure 3.11), indique la présence de strontium, de carbone et d'oxygène, le signal de cuivre provient de la grille support de microscopie. Il est important de noter l'absence totale de fer. Ce résultat signifie que la formation du film tribologique est réalisée sans qu'aucune réaction chimique ne se produise entre l'additif et le substrat.

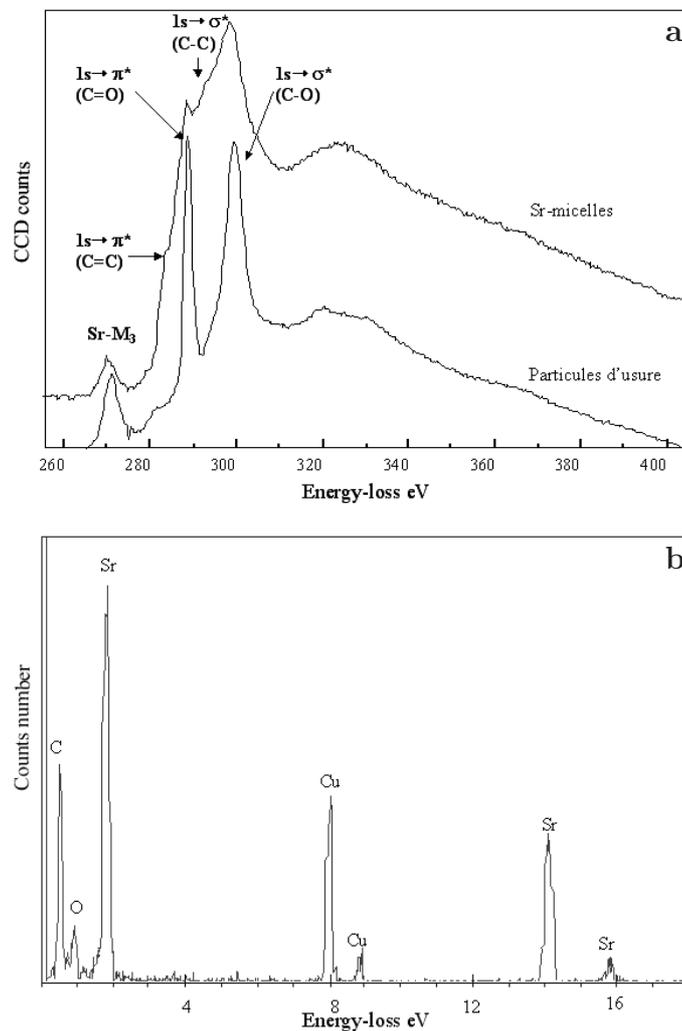


FIG. 3.11 – A : Comparaison des structures fines du seuil K du carbone respectivement sur les micelles et sur le film tribologique. Le seuil K du carbone dans le cas des micelles est caractérisé par les liaisons C=O et C-O, les liaisons C-C sont clairement visibles. Le spectre enregistré sur le film révèle uniquement la présence des liaisons C-O et C=O associés aux groupement carbonate. B : Spectre des rayons X enregistrés sur le film tribologique. L'absence de fer indique que le film se forme à l'interface sans réaction chimique avec le substrat.

### 3.2.5 Conclusion

Le couplage des techniques de microscopie électronique en transmission, de spectroscopie de perte d'énergie et d'analyse par émission des rayons X a permis de mettre en évidence les modifications structurales et physico-chimiques qui ont lieu à l'interface de glissement.

Les analyses de spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS), l'imagerie filtrée en énergie, et la Diffraction électronique en Aire Sélectionnée ont montré que l'additif présentait une structure mal organisée (pas d'ordre à longue distance) et était constitué de carboxylate de strontium, le strontium étant à l'état  $2^+$ . Les images filtrées en énergie ont permis de révéler que les molécules de cékanaote de strontium s'assemblaient sous forme de gros agrégats (2-3 nm) lors de la préparation de l'échantillon. Les plus petits agrégats dont la partie minérale présente une taille de 1 nm ont été assimilés au cœur des micelles présentes dans la dispersion. Ces résultats ont révélé néanmoins l'aspect dynamique de l'édifice micellaire où les micelles sont labiles et peuvent constituer des agrégats de carbonate de strontium ou s'adsorber à la surface du film support.

Après frottement, la caractérisation du film tribologique a mis en évidence la nature polycristalline des particules d'usure, constituées de microcristaux de carbonate de strontium sous forme de strontianite. La comparaison des microstructures du film et des micelles indique que d'importantes modifications chimiques et structurales ont eu lieu au cours du frottement.

Les changements physico-chimiques se manifestent d'une part par la rupture de chaînes organiques et par un processus de cristallisation de la phase minérale des micelles d'autre part. La taille des microcristaux largement supérieure à celle des particules colloïdales signifie vraisemblablement qu'un phénomène de floculation des molécules de savons se produit dans l'interface de glissement au cours du processus de cristallisation. Ce processus est différent de celui rencontré dans le cas des alkyles benzène sulfonate de calcium où les nanocristaux de calcite ont des tailles voisines du cœur minéral des micelles [Hallouis, 1989], [Mansot *et al.*, 1994a].

L'absence de fer dans la composition chimique du film tribologique indique qu'aucune réaction chimique ne s'est produite à l'interface, mettant ainsi en évidence son rôle anti-usure. Il protège efficacement les surfaces métalliques contre l'abrasion et l'adhésion en s'accommodant aux déformations lors du glissement. Ce film semble alors fonctionner par usure sacrificielle, l'usure du tribofilm résultant ainsi d'un équilibre entre sa formation et sa destruction.

## Chapitre 4

# Conclusion : Le mécanisme d'action de l'additif de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium

L'efficacité anti-frottement et anti-usure des additifs de diméthyle-3,5-hexanoate de métal a été mise en évidence dans le chapitre 2. La réduction du coefficient de frottement a pu être associée à la présence de molécules de savons métalliques, adsorbées sur les surfaces. La réduction de l'usure provient de la formation à l'interface de glissement d'un film tribologique isolant dont la présence nous a été révélée grâce aux différentes techniques utilisées (résistance électrique de contact, microscopie optique, topographie des surfaces usées).

Dans le cas particulier du composé de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium, les investigations en microscopie électronique en transmission ont permis de mettre en évidence les modifications physico-chimiques subies par les micelles au cours du frottement, en particulier la perte des chaînes hydrocarbonées et la cristallisation des cœurs minéraux conduisant à la formation d'un film constitué de carbonate de strontium présent sous forme de microcristaux de strontianite.

Notre objectif étant de proposer un mécanisme d'action de l'additif de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium, une meilleure connaissance du comportement moléculaire de la suspension colloïdale confinée à l'interface étroite de glissement est fondamentale pour comprendre comment l'additif agit pour contrôler les processus de d'usure et de frottement. Des investigations à l'échelle nanométrique ont ainsi été réalisées en présence d'une dispersion de cécanoate de strontium, puis sur le film anti-usure, au moyen d'un microscope à force atomique couplé à un microscope à force latérale

(AFM/LFM).

Un modèle pourra ainsi être proposé en corrélant les résultats macrotribologiques aux analyses à l'échelle microscopique ainsi qu'à des investigations à l'échelle nanométrique, réalisés en présence d'additif de cécanoate de strontium.

## 4.1 Etude quantitative du comportement d'une suspension colloïdale de cécanoate de strontium

### 4.1.1 Dispositif expérimental

Le nanotribomètre utilisé pour réaliser ces essais est un microscope à force atomique couplé à un microscope à force latérale (AFM/LFM). Une pointe d'un rayon de 60 nm supportée par un microlevier vient balayer la surface de l'échantillon à une vitesse de 15  $\mu\text{m/s}$  grâce à un tube piézoélectrique. Un système de détection optique permet de mesurer simultanément les forces de frottement et la topographie de la surface.

Les tests AFM/LFM sont réalisés à l'air ( $T = 23^\circ\text{C}$  humidité relative 50%). Les forces appliquées sont inférieures à 40 nN conduisant à une pression maximale de 1 Gpa. La figure 4.1 donne une représentation schématique du dispositif AFM/LFM.

### 4.1.2 Préparation du film d'additif

Le film superficiel d'additif utilisé pour ces essais est préparé à partir, d'une solution micellaire de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium à 10% dans du dodécane, diluée ensuite dans du pentane afin d'obtenir une dispersion à 10‰ en additif. Une goutte de cette solution est déposée sur une surface fraîchement clivée de mica. Les tests débutent lorsque le pentane s'est complètement évaporé. La démarche expérimentale adoptée pour réaliser ces essais est décrite dans la figure 4.1. La surface balayée par la pointe est un carré de 3  $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  pour l'ensemble de l'essai. Une image sur une surface de 5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  est acquise en fin d'essai dans le but de mettre en évidence les modifications subies par la surface au cours du test.

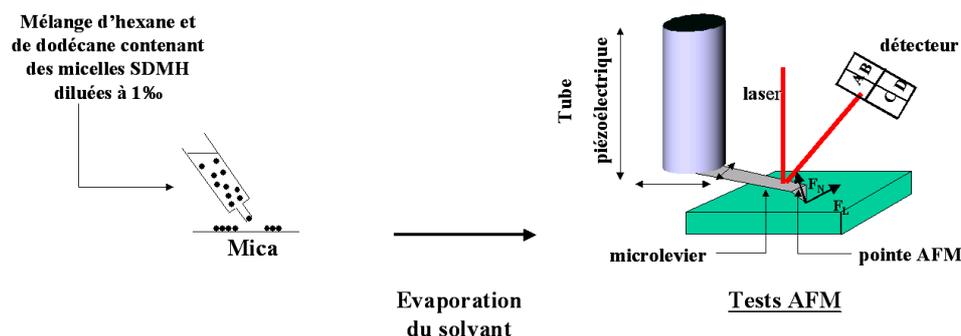


FIG. 4.1 – Description schématique du dispositif expérimental utilisant un microscope à force atomique (AFM) couplé à un microscope à force latérale (LFM).

### 4.1.3 Résultats expérimentaux

La figure 4.2 présente les images acquises en mode topographique au cours du 1<sup>er</sup>, 3<sup>eme</sup>, 7<sup>eme</sup>, 11<sup>eme</sup>, 15<sup>eme</sup>, 17<sup>eme</sup> et 20<sup>eme</sup> balayage ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ). La ligne blanche apparaissant sur chacune des images représente la ligne selon laquelle est extrait un relevé profilométrique. On peut remarquer que la dérive de l'ensemble microscope à force latérale (LFM)/échantillon conduit à un déplacement de la zone analysée. Afin de suivre l'évolution du profil de la même zone, le platelet apparaissant dès la première acquisition est pris comme repère jusqu'au 17<sup>eme</sup> balayage.

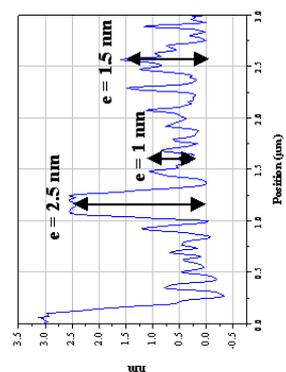
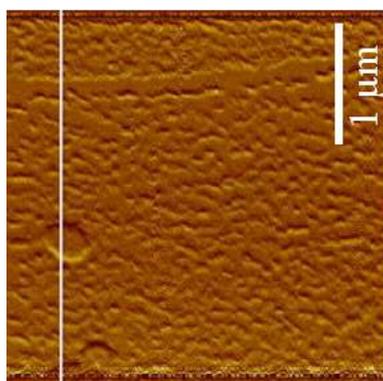
Comme on peut le voir sur l'ensemble des images, la surface recouverte du film d'additif subit de profonds changements. Dès le premier balayage on note la présence d'un platelet. La constance de sa forme au cours de l'essai montre qu'il est stable. Il a donc été formé lors du dépôt du film au cours du processus d'évaporation du solvant. Son épaisseur de 2.5 nm est en accord avec un agrégat lamellaire formé d'une bicouche de molécules de cécanoate de strontium. Le cliché montre sur le reste de la surface la présence de petites protubérances dont l'épaisseur moyenne est de l'ordre du nanomètre (cf profil correspondant) en accord avec la dimension d'une molécule de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium.

Lors des balayages successifs on peut noter que sous l'effet de la pointe AFM les molécules d'additifs sont déplacées et forment de petits chapelets dont l'épaisseur et la longueur croissent. L'épaisseur atteignant dès le 15<sup>eme</sup> balayage une valeur proche de deux fois la longueur d'une molécule de cécanoate de strontium. Les images acquises au delà montrent la formation d'édifices stables en forme de platelets de  $0.3 \mu\text{m}$  de grande dimension de 2 à 2.5 nm d'épaisseur en accord avec une structure bicouche.

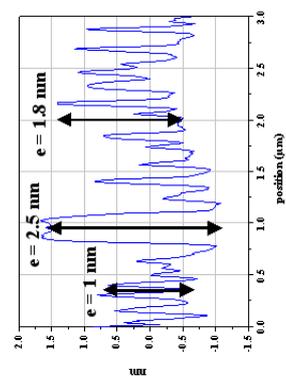
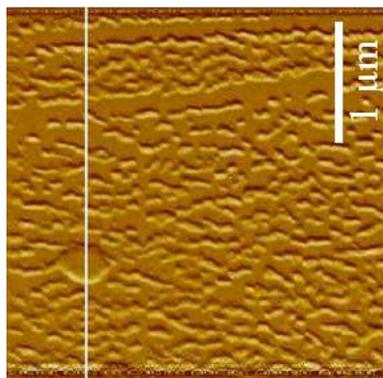
Nombre de balayages croissants



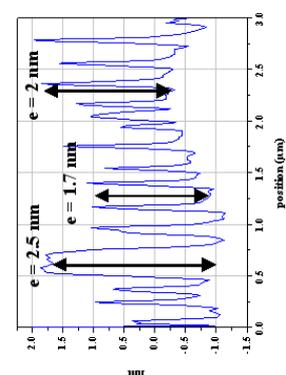
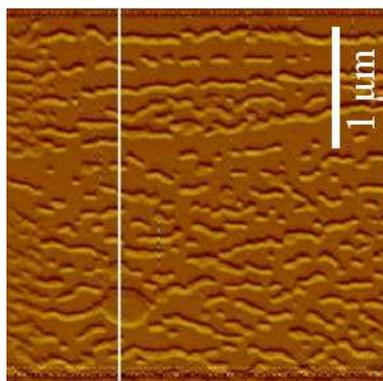
1 scan



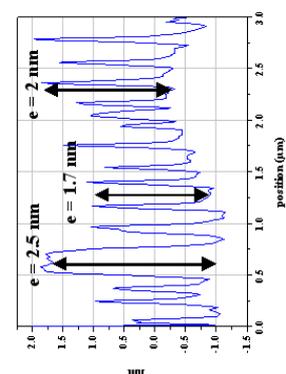
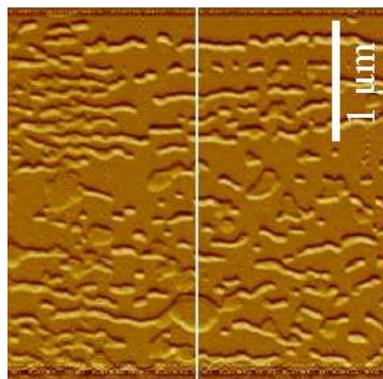
3 scans



7 scans



11 scans



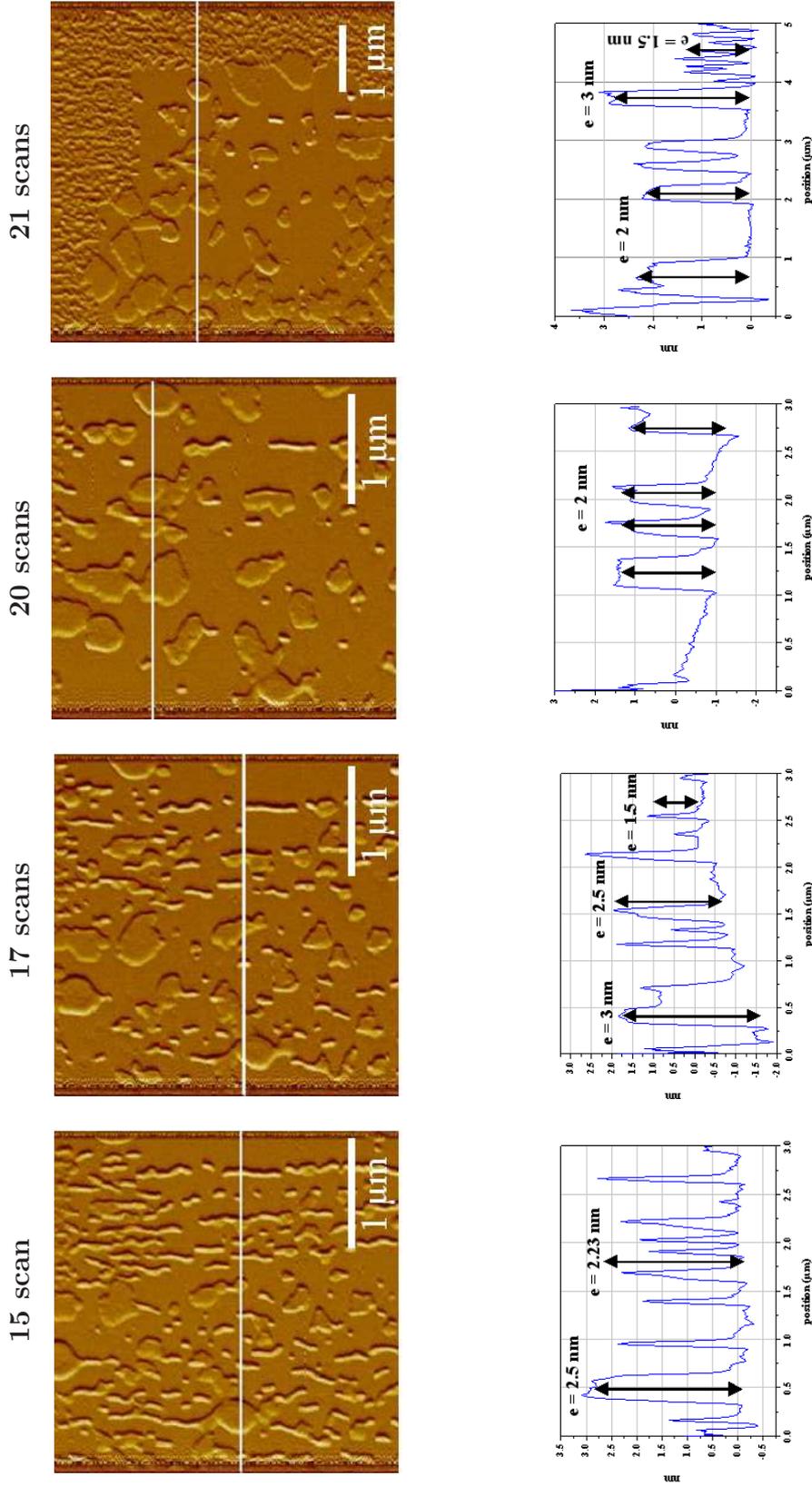


FIG. 4.2 – Images topographiques d'une zone de test de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  enregistrées respectivement à 1, 3, 7, 11, 15 et 20 balayages de la surface. L'image acquise au bout du 21<sup>ème</sup> passage de la pointe correspond à une zone plus large de balayage de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ . Les relevés profilométriques enregistrés sont associés à la ligne blanche.

L'image acquise sur la surface de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  à la fin de l'essai montre que seule la zone étudiée ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ) a subi les profondes métamorphoses du film superficiel, la zone périphérique n'ayant subi qu'un balayage est similaire à la première image du test.

#### 4.1.4 Interprétation des résultats et discussion

Les différentes transformations subies par le film superficiel d'additif sont présentées schématiquement dans la figure 4.3. La première image fait apparaître deux structures à la surface du mica. Une structure granulaire, dont la hauteur de 1 à 1.5 nm est compatible avec la longueur des chaînes unitaires et un platelet de 2.5 nm d'épaisseur correspondant à l'épaisseur d'une double couche.

0. Le premier état observé au cours du premier balayage est vraisemblablement déjà perturbé. L'état initial, "état zéro" étant très certainement constitué de molécules de cécanoate de strontium déposées de façon homogène sur la surface et de quelques platelets formé lors du processus d'évaporation du solvant.
1. Sous l'effet du passage de la pointe les molécules de cécanoate de strontium peu adhérentes au substrat sont déplacées et forment les premiers agrégats quasi granulaires de petites dimensions dont l'épaisseur est celle des molécules dressées en poils de brosse sur la surface comme cela est observé dans le cas d'autres molécules polaires [Hardy, 1922].
2. Les passages successifs de la pointe conduisent à la formation d'agrégats de type cylindrique assimilables à des micelles dont le diamètre (épaisseur) est de l'ordre de deux longueurs de molécules. La présence de dodécane résiduel sur la surface est sans doute un facteur facilitant la transformation, la partie minérale étant probablement à l'intérieur du cylindre.
3. Les transformations successives conduisent à la formation de micelles cylindriques très longues ("wormlike") dont le diamètre correspond toujours à deux longueurs de molécules d'additif.
4. L'état final est obtenu lors de la coalescence des micelles cylindriques pour former des structures lamellaires bicouches d'épaisseur 2.5 nm.

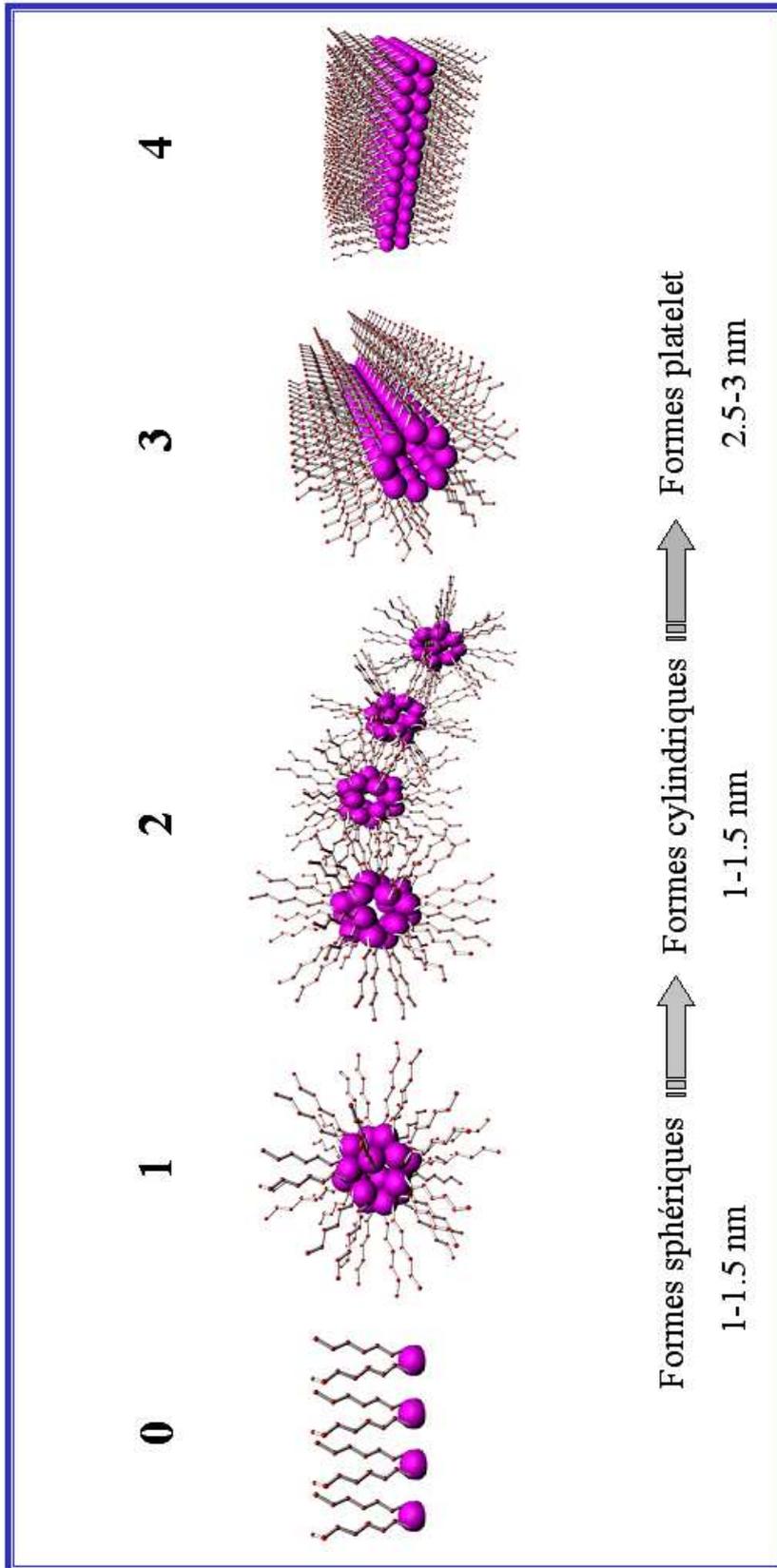


FIG. 4.3 – Représentation schématique de l'évolution des phases constituées par les molécules de cécanoate de strontium sous l'effet des contraintes appliquées par la pointe AFM.

### 4.1.5 Evaluation des propriétés tribologiques intrinsèques des micelles à l'échelle du nanomètre

La figure 4.4 **a** présente l'évolution de la force de frottement lors du 20<sup>ème</sup> balayage de la surface. Les zones apparaissant en clair correspondent aux zones de frottement élevé et celles apparaissant en sombre aux zones de frottement faible. Comme on peut le voir, le contraste révèle clairement que les zones de frottement faible sont situées sur les structures bicouches et les zones de frottement élevée sur les surfaces exemptes de molécules.

Les coefficients de frottement calculés par la méthode développée par [Bilas *et al.*, 2004] sont présentés figure 4.4 **b**. Le coefficient de frottement de **0.18** obtenu sur les structures bicouches est en accord avec les résultats macroscopiques.

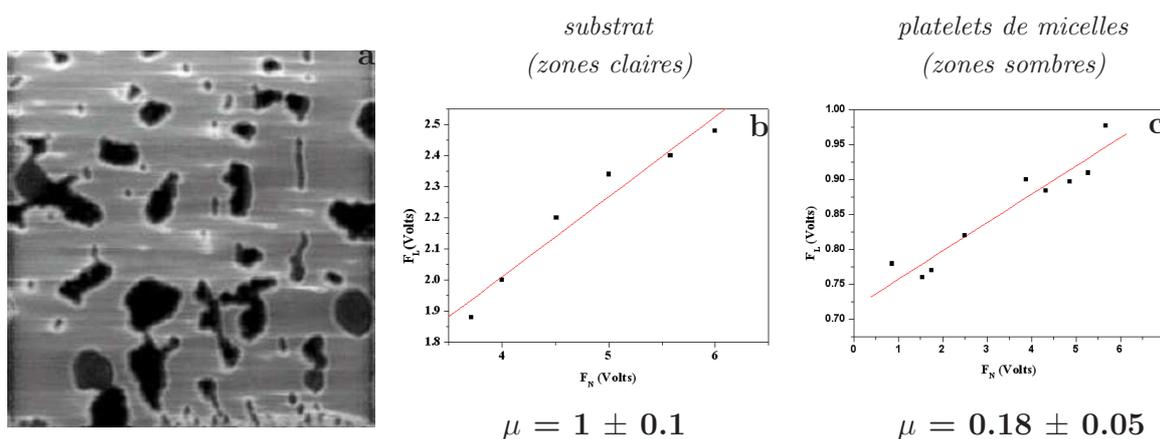


FIG. 4.4 – **a** : Cartographie en force de frottement. Les zones sombres correspondent aux platelets de micelles, les zones claires au substrat. **b**, **c** : Courbes d'évolution de la force latérale en fonction de la force normale caractéristiques des deux zones.

Les mesures nanotribologiques effectuées sur un film de cécanoate de strontium déposé sur une surface fraîchement clivée de mica ont montré que sous l'effet des contraintes mécaniques appliquées par la pointe, le film initialement monomoléculaire subissait des transformations pour se restructurer sous forme de micelles sphériques, cylindriques, et finalement de platelets. Ces structures sont communément rencontrées dans les dispersions de composés amphiphiles. Leur existence dépend des paramètres physico-chimiques tels que la concentration, le pH, la température... [Mittal, 1977], [Israelachvili, 1995].

La quantification du frottement à l'échelle nanométrique des structures bicouches confirme l'action réductrice de frottement des molécules de cécanoate de strontium.

De façon analogue aux micelles les propriétés tribologiques intrinsèques du film seront étudiées à l'échelle nanométrique. Les images topographiques enregistrées sur la trace d'usure obtenue à la fin des essais macrotribologiques permettront d'évaluer la rugosité de la surface du film. La seconde partie de ce chapitre est entièrement consacrée au film interfacial.

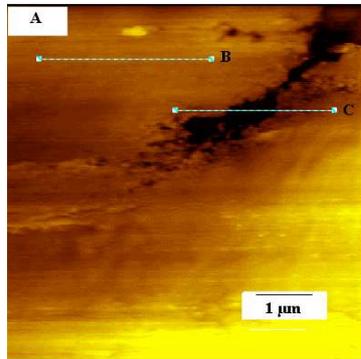
## 4.2 Etude du comportement tribologique du film anti-usure à l'échelle nanométrique

Les tests AFM/LFM sont effectués à partir du film formé à l'aide du dispositif sphère/plan en présence d'une dispersion micellaire de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium à 5% en poids dans du dodécane. Pour étudier les propriétés tribologiques intrinsèques du film, la surface en fin d'essai est précautionneusement rincée à l'aide d'une solution de dodécane pur puis d'éther de pétrole soumise à un bain ultrasons afin d'éliminer complètement toute trace de lubrifiant ainsi que les éventuelles poussières de contamination. Lorsque la surface est sèche la trace d'usure est placée sous la pointe AFM. La figure 4.5 présente l'image topographique du film enregistrée sur une zone de balayage de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  ainsi que les relevés profilométriques de la cicatrice d'usure. Le coefficient de frottement est déterminé à partir de la pente de la droite donnant l'évolution de la force normale en fonction de la force latérale (figure 4.5 D).

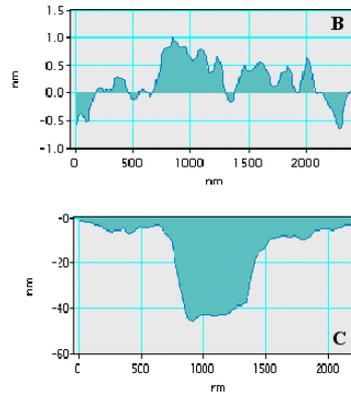
L'observation de la photographie indique que la surface du film est principalement constituée de zones très lisses d'une rugosité de 1 nm crête à crête, mesurée à partir de la ligne de profil (figure 4.5 B) et de vallons accidentels d'une profondeur de 40 nm (figure 4.5 B). Le coefficient de frottement obtenu à partir des mesures LFM est de  $0.2 \pm 0.05$ . La présence de la monocouche de savons métalliques non éliminée par le processus de rinçage révélée lors des essais en configuration sphère/plan n'a pas été détectée à l'échelle du nanomètre. Toutefois la valeur du coefficient de frottement du film interfacial de  $0.2 \pm 0.05$  obtenue à l'issue des tests LFM est en bon accord avec celle des essais macrotribologiques.

Les analyses élémentaires et structurales des fragments de film ont révélé que celui-ci était constitué de carbonate de strontium sous forme de microcristaux de strontianite. Dans le but de déterminer le rôle du carbonate de strontium sur l'efficacité anti-frottement du film anti-usure, un test tribologique est réalisé en présence de carbonate de strontium pur. La description de l'expérience et les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

Image topographique du film



Relevés profilométriques



Mesure du coefficient de frottement

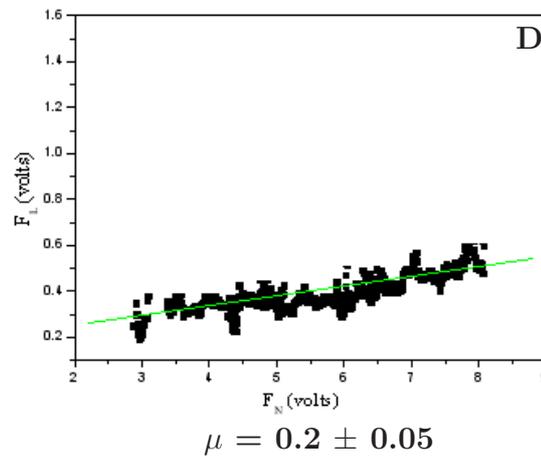


FIG. 4.5 – Image enregistrée en AFM sur la trace d'usure obtenue en présence d'une dispersion micellaire de SDMH. A : Image topographique du film anti-usure. B : Relevé profilométrique obtenu sur la trace d'usure mettant en évidence une surface extrêmement lisse du film (rugosité  $< 2$  nm crête à crête. C : relevé profilométrique des vallons (profondeur  $\simeq 40$  nm). D : Evolution de la force normale en fonction de la force latérale permettant de déterminer le coefficient de frottement ( $\mu_{film} = 0.2 \pm 0.05$ ).

### 4.3 Test tribologique en présence de Carbonate de strontium

Les tests de frottement sont réalisés à partir du dispositif sphère/plan. Le contexte métallurgique et tribologique sont inchangés et sont décrits au chapitre 2. La surface du plan est polie à partir d'un grain de  $60 \mu\text{m}$  conduisant à une rugosité de la surface de  $100$  nm. Le plan comporte alors un quadrillage de rayures, favorisant l'adhérence

de la poudre  $\text{SrCO}_3$ . Le produit est déposé par la méthode de beurrage consistant à écraser les grains à l'aide d'un autre plan, une fine pellicule de carbonate de strontium de l'ordre de 100 nm d'épaisseur est ainsi obtenue sur le plan préparé à cet effet . Cette technique est utilisée pour tester l'efficacité des lubrifiants solides. Le protocole expérimental mis en place pour déterminer le rôle du carbonate de strontium sur l'efficacité anti-frottement du film tribologique consiste à mesurer le coefficient de frottement au cours des trois tests suivants :

- Un premier test est réalisé en présence de carbonate de strontium pur.
- La sphère est ensuite détachée du plan et une goutte de dodécane pur est placée dans le contact. Un deuxième essai est alors effectué.
- La sphère est de nouveau détachée du plan afin d'introduire dans le contact une goutte de dispersion micellaire de cécanoate de strontium à 5% en poids dans du dodécane.

Le coefficient de frottement est déterminé en effectuant une série de mesures sur toute la largeur du plan. Les résultats des tests donnant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sont présentés dans la figure 4.6.

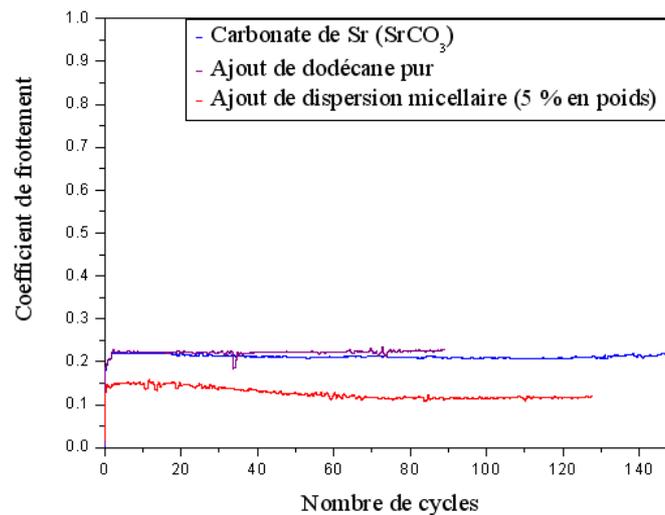


FIG. 4.6 – Test de frottement réalisés respectivement à partir de  $\text{SrCO}_3$ , après l'ajout de dodécane pur, puis de dispersion micellaire (SDMH). La valeur du coefficient de frottement en présence de  $\text{SrCO}_3$  confirme les propriétés intrinsèques du film interfacial.

En présence de carbonate de strontium, la mesure indique une valeur de **0.21** du coefficient de frottement. L'ajout de dodécane ne modifie pas l'évolution du coefficient de frottement, la valeur de **0.21** est conservée. Lorsqu'une goutte de dispersion micellaire est introduite dans le contact, le coefficient de frottement diminue à **0.13**.

Ce test a permis de mettre en évidence le rôle du carbonate de strontium sur l'efficacité anti-frottement du film anti-usure. Le coefficient de frottement mesuré sur le film provient du carbonate de strontium dont la structure cristalline peut être comparée à celle des composés lamellaires. Le frottement à l'interface se fait ainsi par l'intermédiaire de lames minces constituées de carbonate de strontium sous forme de strontianite, facilitant ainsi le cisaillement. L'efficacité anti-frottement du film interfacial est associée à la fois aux propriétés mécaniques de la strontianite et à sa structure microgranulaire.

L'ajout de lubrifiant additivé conduit à abaisser le coefficient de frottement grâce à la formation d'un film monomoléculaire de molécules de cécanoate de strontium sur les surfaces en contact. La réduction de l'usure provient d'un processus de substitution dû à la formation à l'interface d'un tribofilm capable de protéger efficacement les matériaux en s'usant préférentiellement. Grâce à la présence d'additif dans la solution lubrifiante le film se reforme simultanément. L'usure des matériaux est remplacée par la consommation d'additifs, l'usure du tribofilm résulte d'un équilibre entre sa formation et sa destruction.

## 4.4 Présentation du mécanisme d'action du diméthyle-3,5-hexanoate de strontium

L'ensemble des résultats obtenus permet de dégager le mécanisme d'action de l'additif composite multi-action de cécanoate de strontium.

La mise en évidence par microscopie électronique en transmission et par microscopie AFM des propriétés dynamiques des micelles de cécanoate de strontium indique que la première étape du mécanisme correspond à la formation d'un film quasi monomoléculaire d'additif sur les surfaces.

Sous les conditions du contact le film subit les premières modifications physiques conduisant à la formation d'agrégats lamellaire de grandes dimensions.

Sous l'effet conjoint du frottement et de la présence d'espèces oxydantes dans le lubrifiant (oxygène) les agrégats perdent alors leurs chaînes hydrocarbonées et les

espèces minérales se transforment en microcristaux de strontianite.

Les propriétés anti-usure sont attribuées à l'existence du film peu adhérent de strontianite. Ce composé dont la structure peut-être décrite comme celle d'un lamellaire (figure 4.7) présente une direction préférentielle de cisaillement parallèlement au plan de base.

Les propriétés réductrices de frottement sont quant à elles attribuées à l'adsorption de molécules d'additif à la surface du film entre chaque passage du frotteur.

L'absence de fer dans le film anti-usure montre bien que l'ensemble de ces transformations se produit sans réaction chimique avec le substrat. Enfin les expériences réalisées sur le film seul montrent sa capacité d'autoréparation.

Ce type d'additif est donc parfaitement adapté à la lubrification de surfaces non réactives telles que le chrome ou les céramiques.

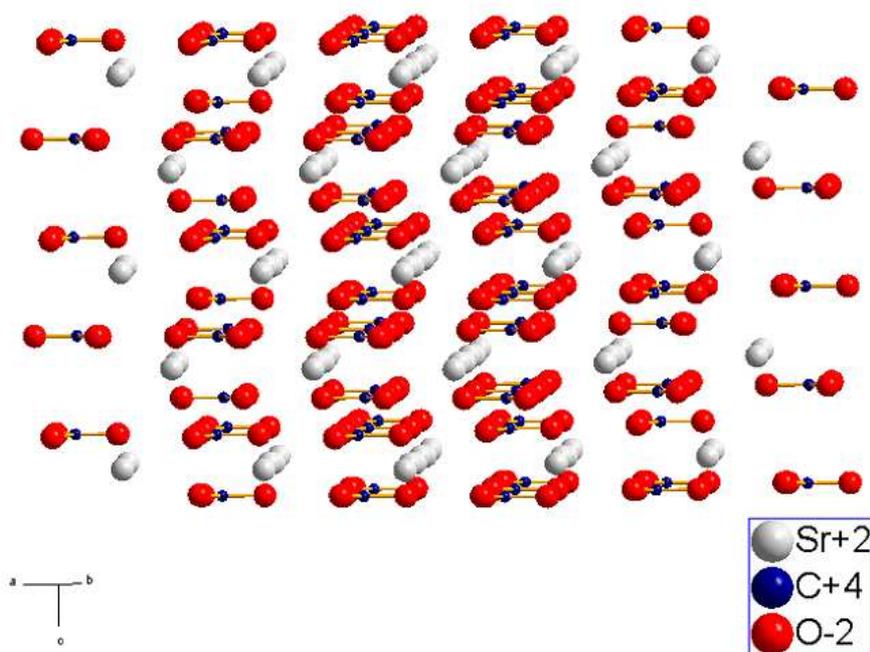


FIG. 4.7 – Représentation de la structure de la strontianite.

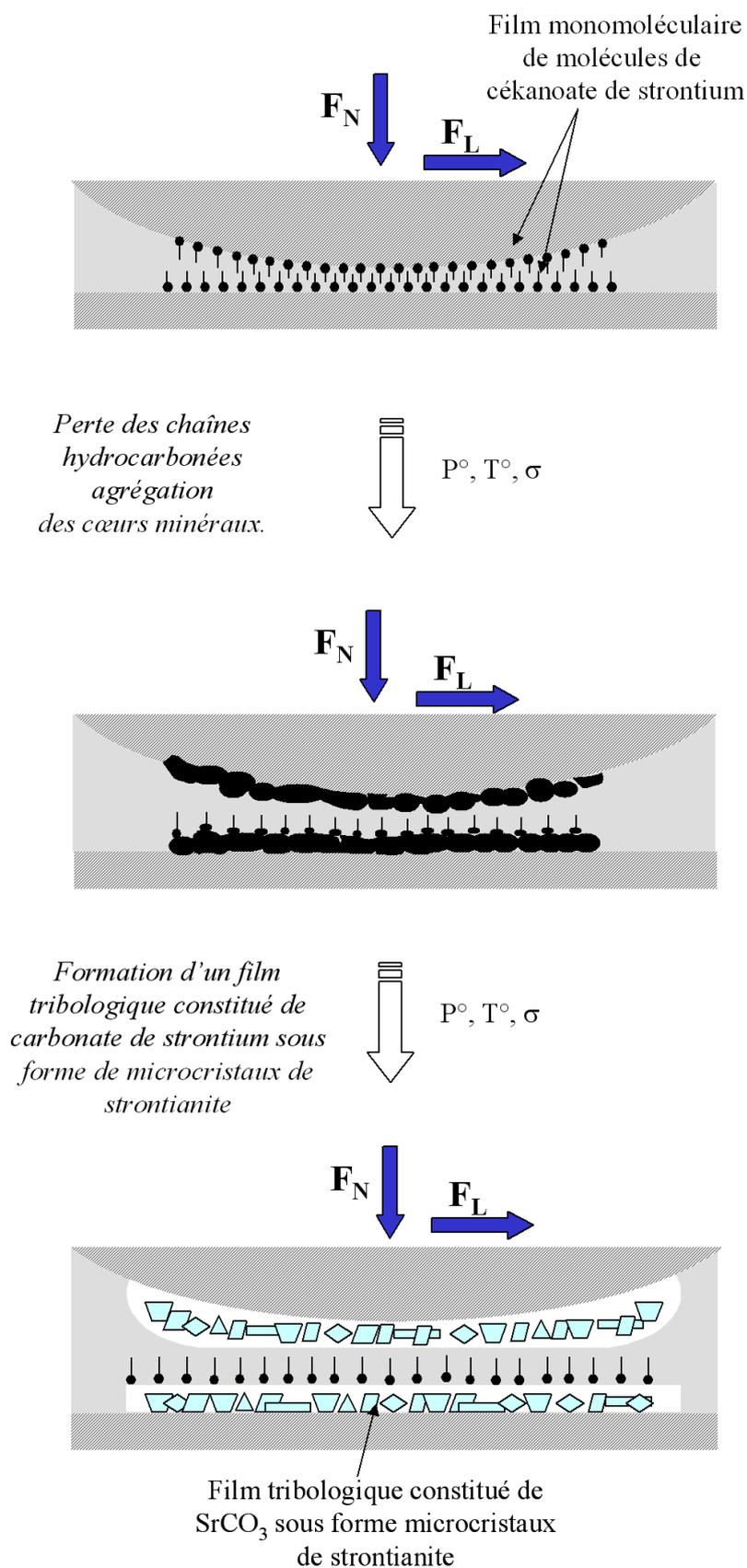


FIG. 4.8 – Les différentes étapes du mécanisme d'action de l'additif de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium.

Dans le but de mettre en évidence l'efficacité anti-frottement et anti-usure de l'additif de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium dans un contact inerte chimiquement, des essais tribologiques ont été réalisés en utilisant l'alumine comme matériau de frottement. Les tests sont effectués à l'aide du tribomètre alternatif sphère/plan. Les conditions tribologiques sont identiques à celles que nous avons utilisé pour le contact acier/acier.

## 4.5 Etude du comportement à l'usure et au frottement du cécanoate de strontium pour un contact alumine/alumine

L'additif est testé à partir d'une dispersion micellaire de cécanoate de strontium à 5% en poids dans du dodécane. L'état de rugosité des surfaces antagonistes (bille/plan) ne nécessite pas de procédé de polissage (5 nm crête à crête), elles sont utilisées directement après un passage dans un bain d'acétone puis d'éthanol soumis aux ultra-sons. Le test consiste à suivre l'évolution du coefficient de frottement ainsi que la largeur de la trace d'usure en fonction du nombre de cycles. La mesure de la résistance électrique de contact étant impossible compte-tenu de la non conductivité du matériau. Les résultats de frottement et d'usure sont présentés dans la figure 4.9.

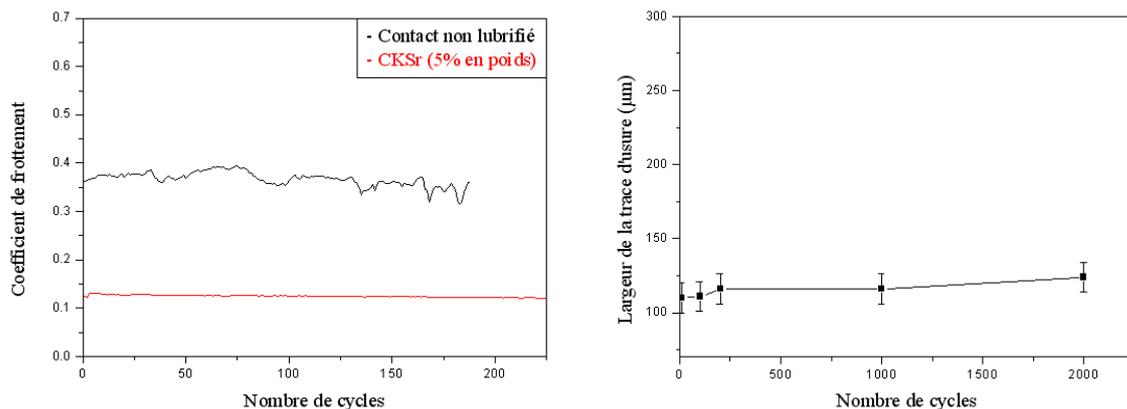


FIG. 4.9 – Evolution du coefficient de frottement et de la largeur de la trace d'usure en fonction du nombre de cycles. La présence d'additif de cécanoate de strontium conduit à une réduction du coefficient de frottement à 0.13, et à une réduction totale de l'usure pour un contact alumine/alumine.

L'étude comparative des essais de frottement en présence ou non d'additif met en évidence les propriétés réductrices de frottement de l'additif de cécanoate de stron-

tium. Le test effectué pour un contact non lubrifié indique un coefficient de frottement de **0.3**, valeur caractéristique du contact alumine/alumine. L'introduction d'additif conduit à la réduction du coefficient de frottement qui passe de **0.3** à **0.13**. Cette valeur du coefficient de frottement est obtenue dès l'origine du test et reste stable sur toute la durée de l'essai. Le comportement de l'additif au frottement est identique pour un contact acier/acier et alumine/alumine. L'efficacité anti-frottement du composé ne dépend pas du support et provient réellement de l'action du film monomoléculaire de molécules de savons métalliques formé sur la surface.

La largeur moyenne de la trace d'usure est estimée autour de  $110 \pm 10 \mu\text{m}$  proche du diamètre de Hertz ( $102 \mu\text{m}$  pour un contact alumine/alumine) signifiant l'absence totale d'usure.

L'additif organométallique constitué de savons métalliques entourant une phase de carbonate de strontium a montré d'excellentes propriétés tribologiques aussi bien dans le cas de métallurgies classiques (acier/acier) que dans le cas de matériaux inertes chimiquement (alumine/alumine). Ce nouveau concept d'additif multifonctions ouvre donc une nouvelle voie quant à la protection contre l'usure des surfaces non réactives

# 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. Dans la conception des nouvelles pièces mécaniques, les métallurgies étant inertes chimiquement, les additifs anti-usure classiques (ZnDTP) nécessitant dans leur mécanisme d'action une réaction chimique entre les molécules incorporées à l'additif et les surfaces frottantes deviennent alors inopérants. Notre choix s'est donc porté sur un autre type de composé : les additifs micellaires appartenant à la famille des savons d'acide de diméthyle-3,5-hexanoïque (noté acide cécanoïque).

Afin d'exploiter dans un premier temps le potentiel anti-frottement et anti-usure de cette famille d'additifs, des tests tribologiques ont ainsi été réalisés à l'échelle macroscopique au moyen d'un tribomètre de géométrie sphère/plan. Ce dispositif est un simulateur du problème industriel traité et nous situe en régime de lubrification limite. Les trois additifs testés sont le diméthyle-3,5-hexanoate de strontium de calcium puis de zirconium.

Les tests de frottement ont permis de caractériser le comportement anti-frottement des additifs de cécanoate de métaux. L'introduction de ces composés à l'huile de base conduit à une réduction dès l'origine du coefficient de frottement qui passe de **0.7** (en absence d'additif) à **0.11-0.13** selon le composé. La réduction du frottement est associée à la formation d'un film adsorbé de molécules d'additif sur la surface métallique (savons de cécanoate de métaux).

Les tests d'usure ont révélé les propriétés réductrices de l'usure de cette famille d'additif. La mesure de la résistance électrique de contact, l'observation morphologique de la cicatrice d'usure (mesure de la largeur de la trace d'usure) par microscopie photonique ainsi que le relevé profilométrique des traces d'usure à différents stades du test de frottement ont permis d'associer l'absence totale d'usure à la formation au cours du frottement d'un film tribologique isolant. La mesure de la largeur de la

cicatrice d'usure obtenue au cours des tests est proche du diamètre de Hertz ( $130 \pm 10 \mu\text{m}$ ), l'épaisseur moyenne du film a été évaluée autour de 150 nm.

Dans le but de déterminer la concentration conduisant à une efficacité optimale des additifs étudiés, des tests de frottement et d'usure à différentes concentrations ont été réalisés. L'ensemble des résultats a montré le pouvoir réducteur de frottement et d'usure des composés de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium et de calcium dès les plus faibles concentrations. L'additif au zirconium possède quant à lui un comportement tribologique différent des précédents. A l'exception du coefficient de frottement qui est réduit dès les plus faibles concentrations, la mesure de la résistance électrique de contact révélant la formation du tribofilm ne s'établit que pour une concentration minimale de 10% et ceci après une période d'induction (100 cycles).

La seconde partie de l'étude a spécifiquement été consacrée au composé de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium. L'objectif étant de comprendre comment cet additif agit pour contrôler les processus d'usure et de frottement, des investigations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur l'additif initial puis sur le film tribologique formé au cours du frottement. Le couplage des différentes techniques de caractérisation : la spectroscopie électronique en transmission (EELS), l'imagerie filtrée en énergie, et l'analyse par émission des rayons X a contribué à déterminer la composition chimique, la structure physique et moléculaire des phases avant et après frottement. La comparaison des microstructures de l'additif initial puis du film interfacial a conduit à mettre en évidence les modifications physico-chimiques et structurales qui sont intervenues au cours du frottement.

A l'origine, les analyses de spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS), l'imagerie filtrée en énergie et la diffraction électronique en Aire Sélectionnée ont montré que l'additif présentait une structure mal organisée (pas d'ordre à longue distance) et était constitué de carboxylate de strontium, le métal étant à l'état  $2^+$ . Les images filtrées en énergie ont révélé que les molécules de cécanoate de strontium présentaient un aspect dynamique où les micelles sont labiles s'assemblant sous forme de gros agrégats de 2 à 3 nm ou capables de s'adsorber sur la surface du film support.

Après frottement la caractérisation du film tribologique a mis en évidence la nature polycristalline des particules d'usure constituées de microcristaux de carbonate de strontium sous forme de strontianite. Les changements physico-chimiques ce sont manifestés d'une part par la rupture des chaînes organiques et d'autre part par un

processus de cristallisation de la phase minérale des micelles. La taille des microcristaux largement supérieure à celle des particules colloïdales signifie vraisemblablement qu'un phénomène de floculation des molécules de savons se produit dans l'interface étroite de glissement.

L'absence de fer dans la composition chimique du film tribologique a indiqué qu'aucune réaction chimique ne s'est produite à l'interface de glissement mettant ainsi en évidence son rôle anti-usure. Ce film est donc capable de protéger efficacement les surfaces métalliques en s'usant préférentiellement. L'usure du tribofilm résulte ainsi d'un équilibre entre sa formation et sa destruction.

Les propriétés tribologiques intrinsèques de ce film formé en présence d'additif de cékanoate de strontium ont également été évaluées à l'échelle macroscopique. Le coefficient de frottement mesuré sur le film vaut **0.21** et reste stable sur une cinquantaine de cycles environs. Les résultats de cette expérience en géométrie sphère /plan ont permis de mettre en évidence que la faible valeur du coefficient de frottement n'était pas seulement associée à la présence du film anti-usure mais aussi (et surtout) à la présence d'un film adsorbé de molécules d'additif à la surface du film. Nous avons aussi pu montré la possibilité que possédait ce film d'être transféré vers une surface métallique vierge mettant ainsi en évidence son potentiel auto-réparateur.

Nous nous sommes intéressés enfin à caractériser le comportement de la suspension colloïdale à l'échelle moléculaire au moyen d'un nanotribomètre couplant un microscope à force atomique à un microscope à force latérale. Les propriétés tribologiques intrinsèques de l'additif et du film tribologique ont été étudiés à l'échelle nanométrique et comparées aux résultats macroscopiques.

Les mesures nanotribologiques effectuées sur un film de cékanoate de strontium déposé sur une surface fraîchement clivée de mica ont montré que sous l'effet des contraintes mécaniques appliquées par la pointe, le film initialement monomoléculaire subissait des transformations pour se restructurer sous forme de micelles sphériques cylindriques et finalement de platelets. Ces structures sont communément rencontrées dans les dispersions de composés amphiphiles. Leur existence dépend des paramètres physico-chimiques tels que la concentration, le pH, la température. La quantification du frottement à l'échelle nanométrique des structures bicouches confirme l'action réductrice de frottement des molécules de cékanoate de strontium ( $\mu = \mathbf{0.18} \pm \mathbf{0.05}$ ).

Les tests AFM/LFM effectués à partir du film formé à l'aide du dispositif sphère/plan en présence de la dispersion colloïdale de diméthyle-3,5-hexanoate de strontium ont montré que la valeur du coefficient de frottement était de  $0.2 \pm 0.05$ , en parfait accord avec les résultats macroscopiques.

Les analyses spectroscopiques ont montré que le film était constitué de carbonate de strontium sous forme de strontianite. Dans le but de déterminer le rôle du carbonate de strontium sur l'efficacité anti-frottement du film tribologique, un test tribologique en présence de carbonate de strontium pur (échelle macroscopique) a ainsi été réalisé. Le coefficient de frottement mesuré sur la phase pure de  $0.21$  a donc permis de confirmer que la valeur du coefficient de frottement provenait du carbonate de strontium dont la structure cristalline peut-être comparée à celle des composés lamellaires. Le frottement à l'interface se fait ainsi par l'intermédiaire de lames minces constituées de carbonate de strontium sous forme de strontianite facilitant ainsi le cisaillement. L'efficacité anti-frottement du film interfacial est associé à la fois aux propriétés mécaniques de la strontianite et à sa structure microgranulaire.

Au cours de ce travail nous avons pu mettre en évidence les bonnes propriétés réductrices de frottement et d'usure d'additifs de type cécanoate de métaux.

Le mécanisme d'action de l'additif au strontium a plus particulièrement été analysé. Il a ainsi été démontré que cet additif "composite" présente des fonctions différentes :

- La réduction du frottement est associée à la formation d'un film adsorbé de molécules d'additif (savons de cécanoate de strontium). Comme nous l'avons vu le coefficient de frottement de  $0.13$  est associé à la longueur des molécules amphiphiles. Une optimisation de cette propriété peut être obtenue par allongement des chaînes ( $C_{12}$ ).
- La réduction totale de l'usure est attribuée au film polycristallin de strontianite formé dans les conditions de pression, cisaillement et température régnant dans le contact en glissement.

La constitution du film tribologique ne nécessitant pas de réaction avec les substrats, fait de ces composé des additifs de choix pour la protection de surfaces non réactives, conclusion que nous avons pu vérifier dans le cas du contact alumine/alumine.

# Annexe A

## Rapport d'expertise concernant l'écaillage des "segments racleurs" d'un moteur diesel semi-rapide de la centrale d'EDF Jarry Nord (Archipel Guadeloupe)

### A.1 Introduction

En raison de la "sévérification" des conditions de lubrification, les organes des moteurs diesels peuvent être soumis à d'importantes avaries. Dans le but de remédier à ces problèmes de dégradation et d'améliorer le rendement de ces outils de production, il est nécessaire d'identifier l'origine des phénomènes d'usure . Dans ce contexte, une expertise des dégâts occasionnés lors du fonctionnement des moteurs diesels semi-rapides, responsables de la production d'électricité de la centrale d'EDF Jarry-Nord (Archipel Guadeloupe), a été réalisée. Le présent rapport concerne particulièrement l'étude du phénomène d'écaillage qui s'est développé sur certains segments racleurs. L'objectif étant de déterminer les différents mécanismes probablement mis en œuvre lors de l'écaillage ainsi que les paramètres responsables ou aggravants.

### A.2 Méthodes expérimentales

L'expertise des segments a été menée par microscopie photonique et Microscopie Electronique à balayage Analytique (MEB) afin d'étudier la taille, la morphologie, et

la composition chimique des phases ainsi que leur distribution dans les zones écaillées.

Pour les besoins de l'étude des mécanismes de l'écaillage, certaines amorces ont été propagées par traitement aux ultra-sons. Les trous d'écaillage et les écailles correspondantes ainsi générées ont pu être étudiées simultanément.

## **A.3 Résultats et discussion**

### **A.3.1 Description du phénomène d'écaillage**

La figure A.1 présente une microphotographie photonique d'une zone de surface du segment exempte d'écaille. On peut noter la présence de rayures, perpendiculaires aux bords du rail, vraisemblablement dues à un processus d'usure abrasive à trois corps (le troisième corps étant constitué par des particules en suspension dans l'huile dont la taille est supérieure à l'épaisseur du film lubrifiant). L'observation de l'image indique l'absence de film anti-usure adhérent sur la surface du segment.

Les images microscopiques présentées dans les figures A.2, A.3, A.4 et A.5 montrent différents aspects typiques du phénomène d'écaillage :

- Les écailles proprement dites : dans tous les cas, l'écaillage se propage dans la couche de chrome jusqu'au métal sous-jacent que l'on voit très bien apparaître sur les figures A.2, et A.5. Les trous d'écaillage ont des longueurs comprises entre 1 et 10 mm. En ce qui concerne la morphologie des trous d'écaillage, un tiers environ s'étendent principalement sur le flanc du rail (voir figure A.2), les deux autres tiers intéressent à la fois le dessus et le flanc du segment comme sur la figure A.5. Le fond de l'écaille exposé figure A.5a met en évidence la présence de reliefs (stries) d'usinage ou de moulage, parallèles aux bords du segment, dont l'objectif est vraisemblablement d'améliorer la tenue mécanique de la couche de chrome sur la fonte dans la direction du glissement.
- Les amorces d'écaillage constituées de fractures débouchant sur les bords du rail sont très clairement visibles (figures A.3, A.4). On peut voir figure A.4 que la fracture se propage de façon continue de la surface frottante jusque sur le flanc du segment. Cette étape est préliminaire à l'élimination de la particule de chrome.
- Les fissures non débouchantes apparaissent dans les zones d'usure standard (figure A.5). Il s'agit vraisemblablement de l'étape initiale préalable à la propagation des fissures vers les bords du segment.

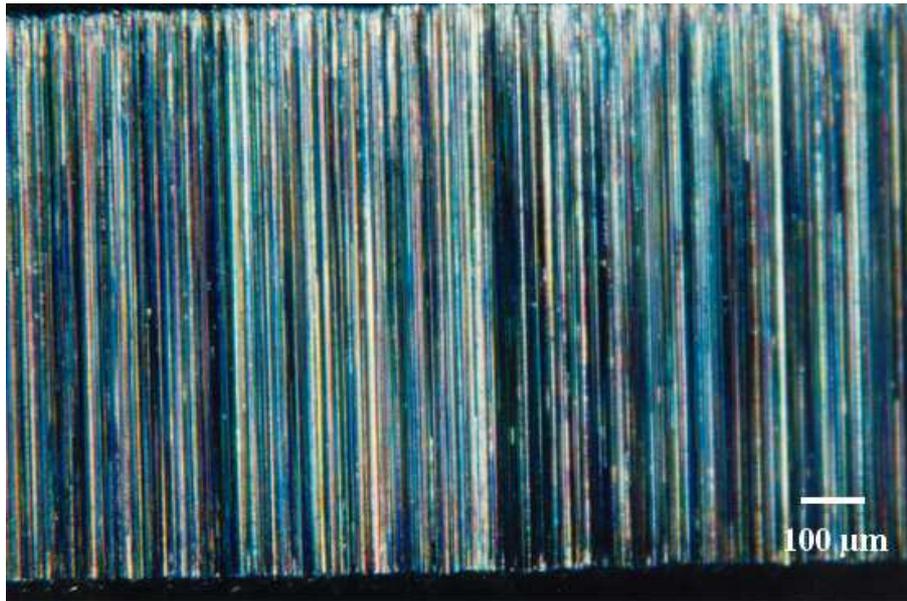


FIG. A.1 – Zone du segment exempte d'écaillage. On note la présence de nombreuses rayures d'usure perpendiculaires aux bords du segment.

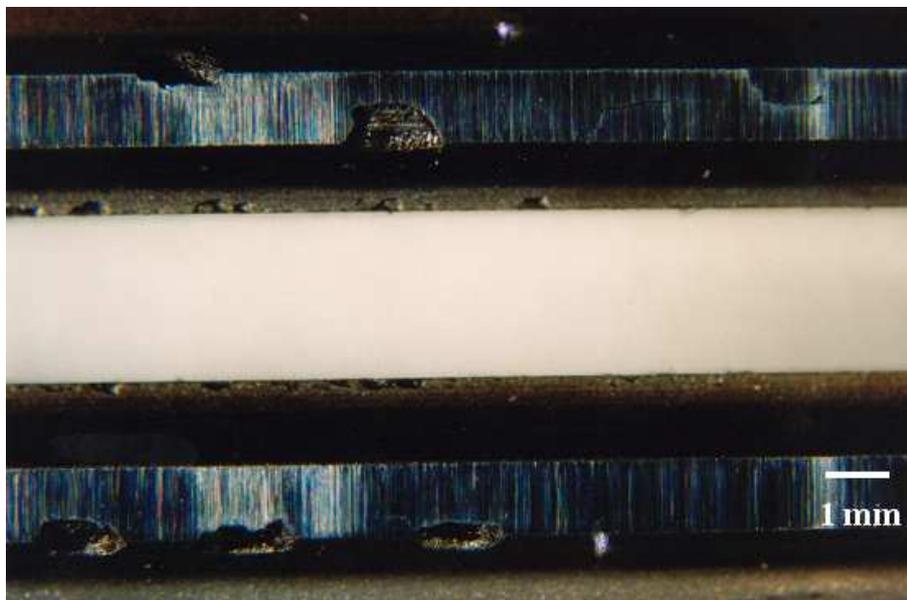


FIG. A.2 – Exemple d'une zone écaillée. On peut voir que les écailles découvrent le métal sous-jacent (très visible sur le rail supérieur). On note aussi la présence d'amorce d'écaillage.

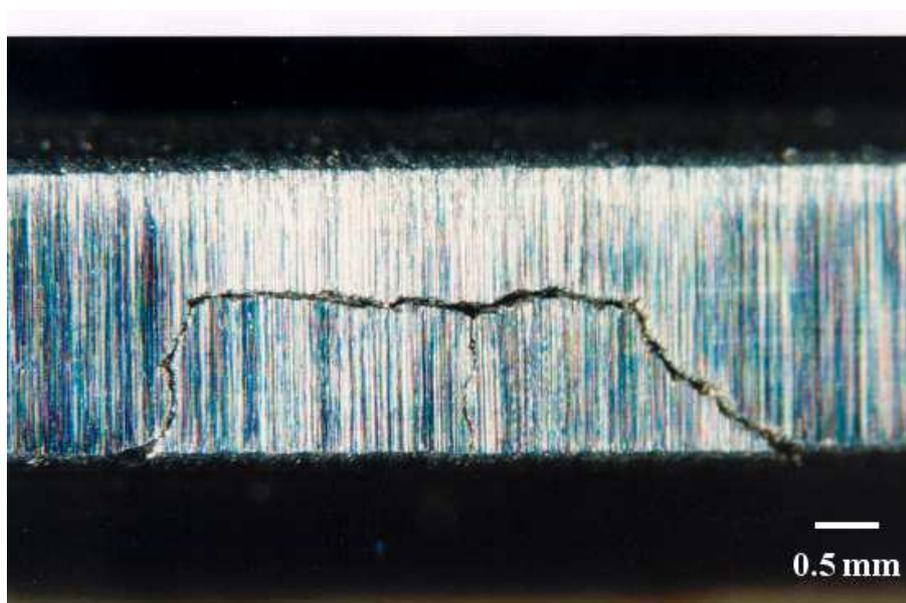


FIG. A.3 – Vue d'une amorce d'écaillage.

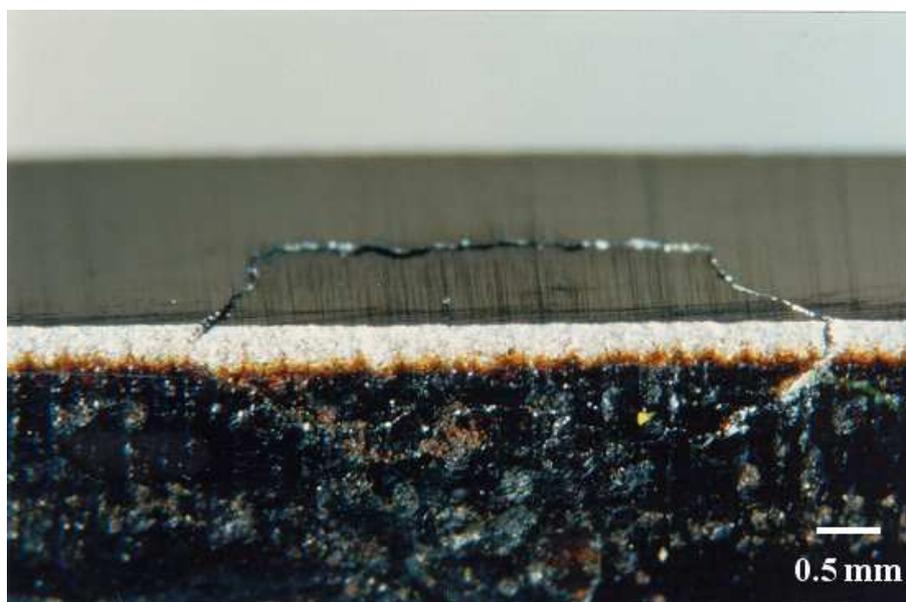


FIG. A.4 – Vue à 45° d'une amorce d'écaillage. On voit bien la fracture se propager sur le flanc du segment.

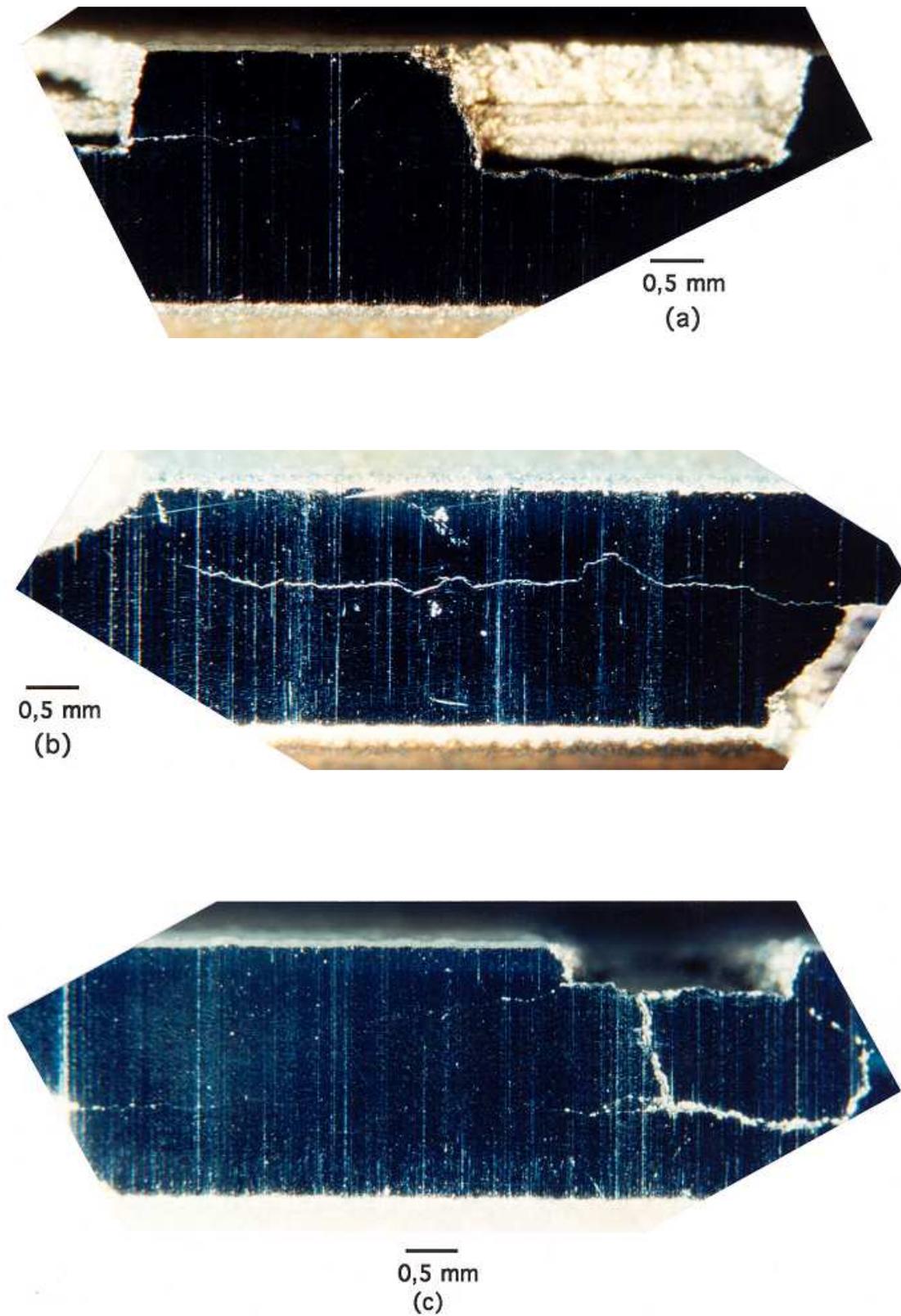


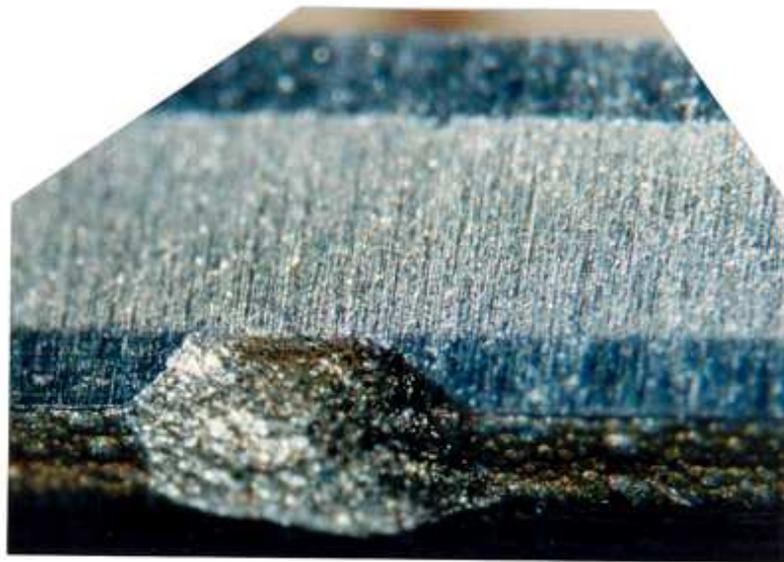
FIG. A.5 – Micrographies optiques en champ noir mettant en évidence les fines fissures dans la couche de chrome. Le fond de l'écaillage présentée en (a) fait apparaître sur l'acier des stries permettant un meilleur accrochage de la couche de chrome sous le métal sous-jacent.

Les microphotographies réalisées sur les flancs du segment (figure A.4) ne révèlent aucune trace de déformation plastique éliminant l'hypothèse de chocs à l'origine des écailles ou des amorces d'écaillage. Par contre l'existence dans la couche de chrome de fissures non débouchantes quasiment parallèles aux bords du segment (perpendiculaire à direction du glissement) semble mettre en évidence que le processus d'écaillage prend naissance dans la surface frottante du segment, les forces du frottement segment/chemise contribuant vraisemblablement à l'initiation et à la propagation du phénomène.

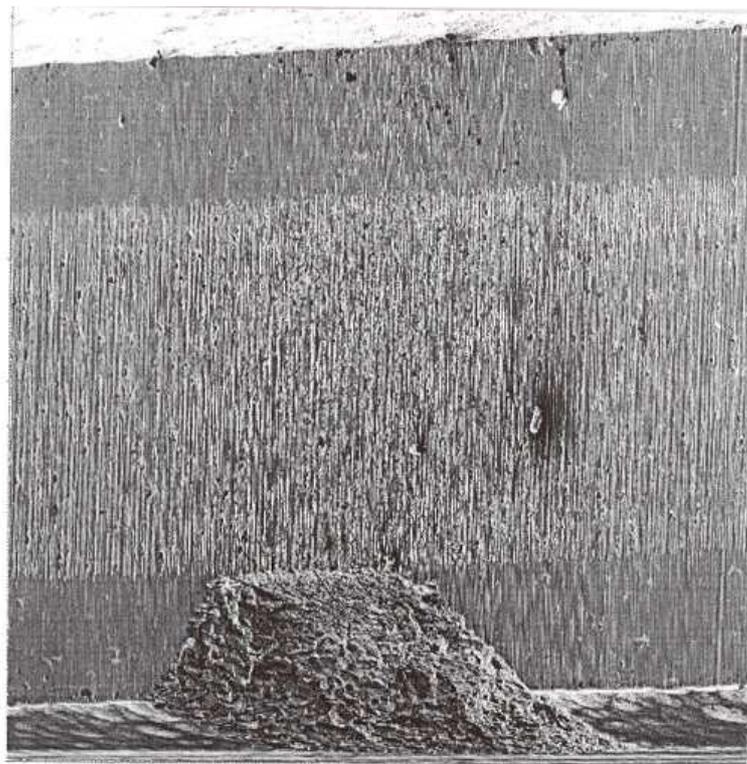
### **A.3.2 Influence de la sévérité de l'usure**

Les forces de frottement étant mises en œuvre lors du processus de fissuration il est nécessaire d'étudier leur influence sur le phénomène d'écaillage. Pour cela un segment ayant subi une usure très sévère, sans doute liée à une avarie locale de lubrification, a été étudié. Les microphotographies photoniques et électroniques à balayage présentées dans la figure A.6 montrent que le processus d'usure a, par endroit, totalement érodé la couche de chrome. Etrangement, ce segment n'a pas été le siège de forts phénomènes d'écaillage, deux écailles, dont une est représentée dans la figure A.6 ont été identifiées. Afin d'étudier la résistance de ce segment à l'écaillage malgré une usure sévère, l'extrémité de la zone d'usure où deux éclats de chrome ont été arrachés, a été analysée.

Les microphotographies en Microscopie Electronique à Balayage en vue normale à 90° ainsi que les cartographies riches en fer et chrome d'une section transverse de la zone écaillée ((figure A.7), montrent parfaitement une dispersion importante de particules de chrome à l'interface. La correspondance entre les régions de l'interface riche en chrome et le sommet des stries (ondulations) d'accrochage (riche en fer). Ces résultats traduisent une bonne adhérence de la couche de chrome dont l'épaisseur est de l'ordre de 160  $\mu\text{m}$ . Ce qui expliquerait la tenue suffisante à l'écaillage du revêtement chrome malgré un régime d'usure sévère.



500  $\mu\text{m}$



500  $\mu\text{m}$

FIG. A.6 – Microphotographies photoniques et électroniques à balayage d'une zone d'usure sévère.

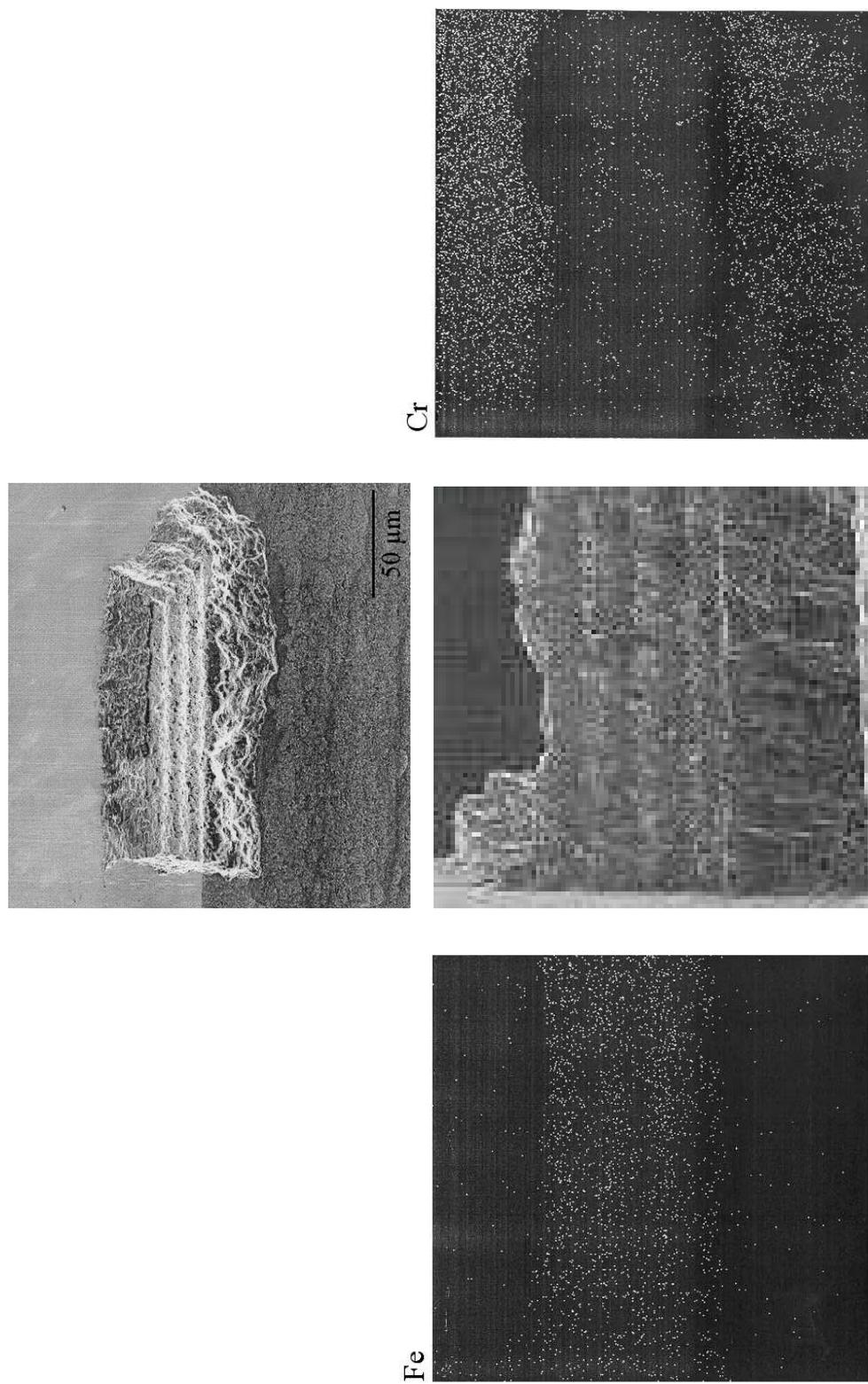


FIG. A.7 – Clichés en microscopie Electronique à Balayage et cartographie correspondant à une zone d'écaillage en vue normale et à 90°. On peut noter l'aspect ondulé de l'interface chrome/fonte, ainsi que la répartition des particules de chrome adhérent dans l'interface au sommet des ondulations.

## A.4 Conclusion

Le processus d'écaillage semble prendre son origine dans l'interface chrome/fonte et la surface frottante du segment (initiation de fissures parallèles aux bords du segment).

Les écailles intéressent l'intégralité de la couche de chrome, l'émission de particules faisant dans tous les cas apparaître le métal sous-jacent.

L'étude des parties de segments ayant subi le phénomène d'écaillage (simple fissures, amorces ou trous d'écaillage) met en évidence d'une part l'aspect ondulé de l'interface chrome/fonte (stries d'accrochage) et d'autre part la présence de zones de forte adhérence de la couche de chrome aux sommets des stries et de faible adhérence dans les vallées. Cette adhérence partielle du revêtement chrome sur la fonte conduit à une détérioration des propriétés mécaniques de l'interface propice à l'initiation et la propagation du phénomène d'écaillage.

Bien que mises en œuvre lors du processus d'écaillage, les forces de frottement ne semblent pas être le paramètre déterminant du phénomène comme l'a démontré l'usure d'une zone sévèrement usée mais très faiblement écaillée. Ces forces de frottement sont néanmoins un facteur aggravant. Leur réduction soit par une lubrification appropriée soit par diminution de la charge normale (pression), devrait permettre une minimisation du phénomène et contribuer à une amélioration de la longévité des segments.



# Annexe B

## La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS)

### B.1 Interactions électrons-matière

La spectroscopie par perte d'énergie d'électrons transmis EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) tire partie des interactions qui se produisent entre un faisceau d'électrons et une cible pour caractériser celle-ci.

Lorsque des électrons incidents d'énergie  $E_0$  et de vecteur d'onde  $k_0$  traversent un échantillon, ils peuvent être :

- non diffusés et leur énergie ainsi que leur vecteur d'onde restent identiques à ceux du faisceau incident ( $E_0, k_0$ )
- diffusés élastiquement et leur énergie est la même que celle du faisceau incident mais leur vecteur d'onde a varié ( $E_0, k'$ )
- diffusés inélastiquement et leur énergie et leur vecteur d'onde sont différents de ceux du faisceau incident ( $E_0, k''$ ).

La spectroscopie de perte d'énergie est basée sur l'étude des électrons diffusés élastiquement et inélastiquement (figure B.1). Dans les cas b et c, un électron de l'atome est éjecté vers un état énergétique supérieur. La transition inverse retour à l'état stable est appelée désexcitation.

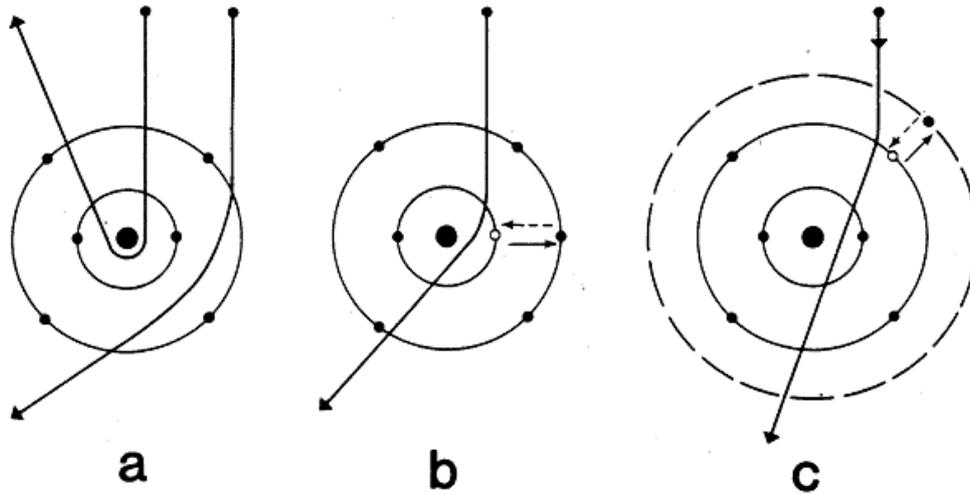


FIG. B.1 – Diffusion d'un électron par un atome. a) Diffusion élastique provoquée par une attraction Coulombienne. b) Diffusion inélastique provoquée par une répulsion Coulombienne. c) Diffusion inélastique provoquée par une répulsion Coulombienne sur un niveau plus externe.

## B.2 Principe de la spectroscopie EELS

La perte d'énergie des électrons transmis est caractéristique de l'atome rencontré dans l'échantillon. L'intensité du signal inélastique transmis est proportionnelle au nombre d'atomes rencontrés. Cette technique permet donc l'identification et la quantification des éléments présents dans l'échantillon et responsables des pertes caractéristiques.

L'avantage de cette technique d'analyse réside dans le fait que l'on s'intéresse à un processus primaire d'excitation. Le signal de perte d'énergie contient donc de nombreux renseignements caractéristiques.

Cette technique est exploitée dans une gamme de perte d'énergie de 0 à 3000 eV et permet de détecter facilement les éléments légers (à partir de  $Z = 1$ ). Elle permet également, couplée à la microscopie électronique de localiser précisément l'analyse avec une résolution spatiale de quelques nanomètres.

## B.3 système de détection

Le dispositif permettant l'obtention des spectres de perte d'énergie est présenté dans la figure B.2. Les électrons transmis sont collectés à l'intérieur d'un cône d'angle au sommet  $\beta$  (angle d'acceptance du spectromètre). Les électrons sont discriminés en fonction de leur énergie par un prisme magnétique. À la sortie du prisme les électrons sont envoyés sur un scintillateur après avoir été sélectionnés par une fenêtre dont la largeur est réglable. Le spectre de perte d'énergie est obtenu par variation du champ magnétique, la fenêtre en énergie étant fixe.

La résolution en énergie est liée à :

- la largeur de la fente de sortie du spectromètre
- la dispersion énergétique intrinsèque du faisceau incident, lié au type de source utilisée.
- la résolution propre  $\Delta E_p$ .

La principale difficulté de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis réside dans la détection des spectres. En effet, pour améliorer le rapport signal/bruit, il faut augmenter le temps de comptage, ceci a pour conséquence des effets indésirables : contamination, dérive de l'échantillon et dégradation de la zone analysée. Tous ces effets indésirables sont considérablement diminués avec l'apparition des détecteurs multicanaux.

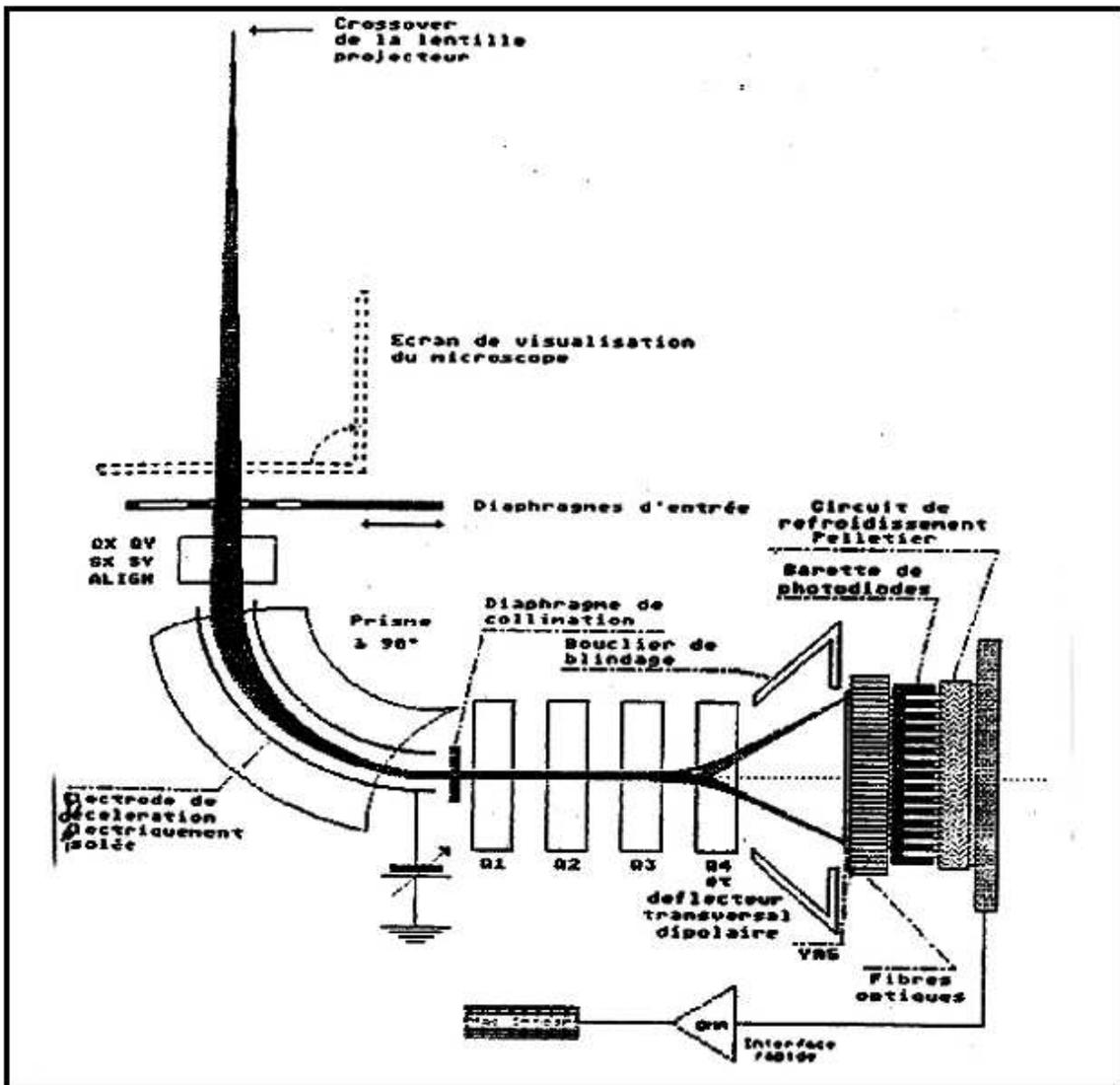


FIG. B.2 – Système de détection GATAN en analyse EELS.

## B.4 Exploitation des informations spectrales

Le spectre de perte d'énergie classique représente le nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie perdue  $\Delta E$  au cours de la traversée de l'échantillon (figure B.3).

- Dans le cas d'échantillons minces, le pic majoritaire, appelé pic sans perte ( $\Delta E=0$ ), correspond aux électrons ayant traversé l'échantillon sans subir d'interaction ou ayant perdu des énergies inférieures à la largeur énergétique du faisceau incident.
- Une gamme de perte d'énergie comprise 0 et 25 eV correspond à l'excitation de transitions interbandes ( $\pi \rightarrow \pi^*$  ou  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) soit à la mise en résonance des électrons libres ou faiblement liés de l'échantillon (plasmon, plasmon de surface ou de volume). Ce dernier pic de forte intensité, renseigne sur l'épaisseur de l'échantillon, le caractère métallique ou isolant du matériau étudié (propriétés diélectriques).
- Au delà de 25-30 eV s'étend le domaine des pertes élevées où apparaissent les seuils d'ionisation correspondant à l'excitation des électrons de cœur. Au cours du processus de transfert d'énergie, un électron quitte son orbitale atomique stationnaire pour accéder à une orbitale vide (située au dessus du niveau de Fermi), ou bien si l'énergie transférée est suffisante il part, dans le continuum avec une certaine énergie cinétique. L'intensité du seuil est environ cent mille fois plus faible que le signal du pic élastique ou du pic plasmon. La structure fine des seuils d'ionisation renseigne sur les liaisons chimiques de l'élément. Des modulations EXEELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure) se superposent à la décroissance de l'intensité une centaine d'électronvolts après le seuil. Ces modulations résultent de la diffusion électronique au cours du processus d'ionisation par les atomes voisins et renseignent sur la nature de la phase analysée (cristallinité ou amorphisation).

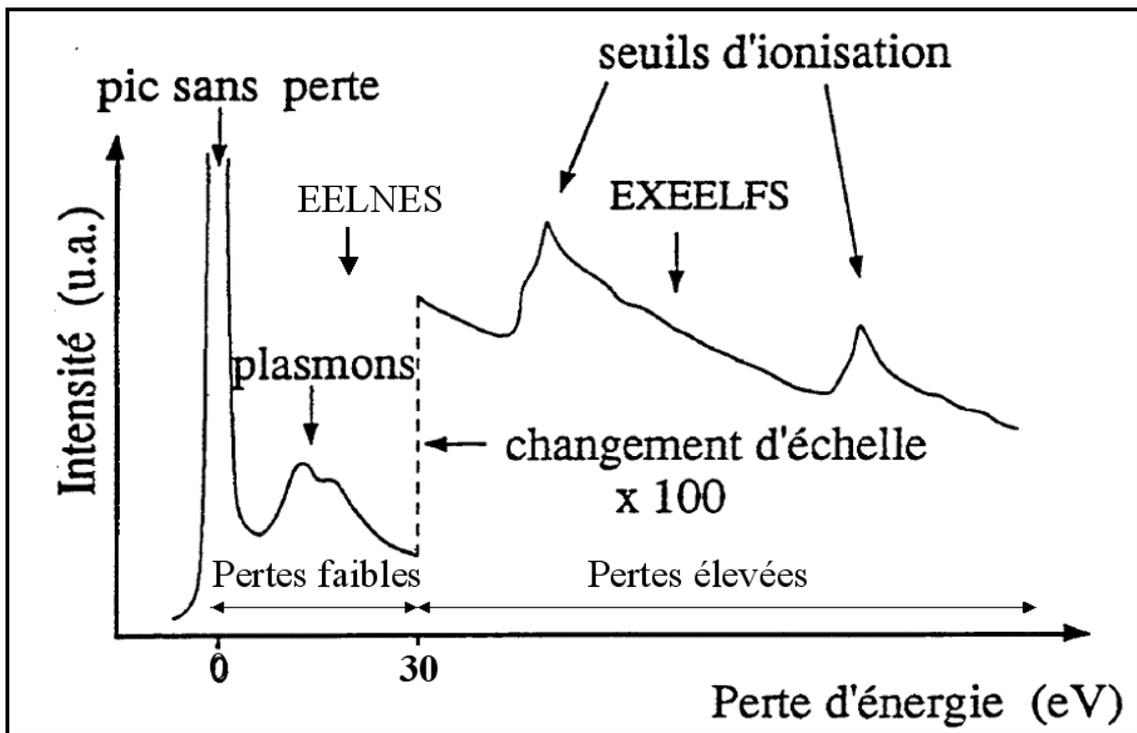


FIG. B.3 – Spectre de pertes d'énergie électronique.

La technique de spectroscopie par perte d'énergie d'électrons transmis permet deux types d'analyse :

- **L'analyse qualitative.** Les éléments constitutifs de l'échantillon sont identifiés par la positions des pertes caractéristiques. l'intensité mesurée à un seuil K ou L est proportionnelle à la section efficace correspondante. On peut accéder aux éléments suivants :
  - Arête K : de Li ( $Z=2$ ) à Na ( $Z=11$ ).
  - Arête  $L_{2,3}$  : de Na ( $Z=11$ ) à Zn ( $Z=30$ ).
  - Arête  $M_{2,3}$  : à partir de Zn ( $Z=30$ ).
- **L'analyse quantitative** détaillée dans la partie suivante.

## B.5 Analyse quantitative

### B.5.1 Cas d'un échantillon constitué d'un seul élément

Le principe de l'analyse quantitative d'un élément A est basée sur la mesure de l'intensité correspondante sur le spectre. Le nombre d'atomes d'un éléments A par

unité de surface analysée est donnée par la relation suivante :

$$N_A = \frac{I_A(\alpha, \Delta E)}{I_0 \cdot \sigma_A(\alpha, \Delta E)} \quad (\text{B.1})$$

avec  $I_0$  : intensité du faisceau transmis.

$I_A$  : intensité du signal caractéristique.

$\sigma_A$  : section efficace d'excitation du niveau de A considéré associée à l'excitation du niveau profond d'un atome pour un angle de collection  $\alpha$  et une fenêtre d'intégration  $\Delta E$ .

La mesure de  $I_A$  revient à une intégration de l'intensité du spectre, limitée par une fenêtre d'énergie  $E$ , après soustraction du fond continu sur la même fenêtre. La définition du fond continu constitue le problème essentiel de la mesure de  $I_A(\alpha, \Delta E)$ . La méthode la plus simple consiste à extrapoler ce fond continu par une loi empirique de la forme  $AE^{-r}$  à partir du fond continu situé juste avant le seuil. La section efficace  $\sigma_A$  peut être calculée à partir de la théorie ou mesurée à partir de l'élément A pur (figure B.4).

Le spectre obtenu varie en fonction de l'épaisseur analysée, la diffusion multiple augmentant avec l'épaisseur. En effet, la probabilité pour un élément incident de subir plusieurs chocs successifs est d'autant plus élevée que celui-ci parcourt une longue distance dans l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon peut-être estimée à partir de la mesure du rapport des hauteurs de pics d'ordre successifs  $P_0$  et  $P_1$  par la relation :

$$\frac{I(P_1)}{I(P_0)} = \frac{t}{\lambda(P)} \quad (\text{B.2})$$

où  $\lambda(P)$  est le libre parcours moyen d'excitation de plasmon.

### B.5.2 Cas d'un échantillon multi-élémentaire

La proximité des seuils d'ionisation oblige à réduire la fenêtre d'intégration  $\Delta E$  en introduisant une imprécision sur la mesure de  $I_0$ . On procède alors à une analyse relative d'un élément par rapport à l'autre. L'expression du rapport des concentrations  $N_A/N_B$  de deux éléments A et B est indépendante de l'intensité du faisceau incident et s'écrit :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\alpha, \Delta E) \cdot \sigma_A(\alpha, \Delta E)}{I_B(\alpha, \Delta E) \cdot \sigma_B(\alpha, \Delta E)} \quad (\text{B.3})$$

avec  $N_I$  : concentration de l'élément I dans la zone analysée.

$I_I$  : intensité du signal caractéristique de l'élément I.

$\sigma_I$  : section efficace d'ionisation associée à l'excitation du niveau profond d'un atome pour un angle de collection  $\alpha$  et une fenêtre d'intégration  $\Delta E$ .

La concentration relative des éléments pourra être déterminée avec une bonne précision à partir du spectre expérimental (figure B.5). Cependant, l'extrapolation du fond continu peut-être rendue difficile par la proximité des seuils.

## B.6 Structures près des seuils EELNES

### • Raies blanches

La raie blanche est un pic de foret d'amplitude apparaissant au voisinage d'un seuil. En perte d'énergie de telles structures sont, entre autres, aisément visibles au seuil  $L_{2,3}(2p \rightarrow 3d)$  des métaux de transition (cf seuils  $L_{2,3}$  du strontium figure 3.5c, chapitre ).

Les raies blanches sont dues à l'existence d'une grande densité d'état finaux ou à des effets excitoniques. L'intensité des raies blanches au seuil  $L_2$  et  $L_3$  est lié à l'occupation des niveaux 3d, en particulier si l'on se réfère aux transitions mises en causes :

$$\begin{aligned} L_2 & 2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2} \\ L_3 & 2p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2}, 3d_{5/2} \end{aligned}$$

Le rapport des intensités des raies blanches  $\frac{L_3}{L_2}$  sera d'autant plus petit que la couche 3d sera vide [Leapman *et al.*, 1982], [Waddington *et al.*, 1986].

L'existence de raies blanches et l'intensité de ces raies au niveau des seuils  $L_{2,3}, M_{2,3}...$  permet donc d'avoir une information l'état d'oxydation du composé.

### • Le déplacement chimique

Lorsqu'un atome de métal par exemple sera lié à un atome électronégatif comme dans le cas d'un oxyde, des électrons de valence du métal seront partiellement transférés sur l'oxygène. Ceci conduira à une diminution de l'écrantage du potentiel nucléaire de l'atome métallique et ainsi à une augmentation des énergies de liaisons entre les électrons du cortège atomique restant et le noyau. L'énergie requise pour provoquer une éjection d'un électron de cœur au dessus du niveau de Fermi sera alors plus

importante que dans le cas du métal<sup>0</sup>. Ce décalage du seuil d'ionisation est appelé déplacement chimique [Leone *et al.*, 1992].

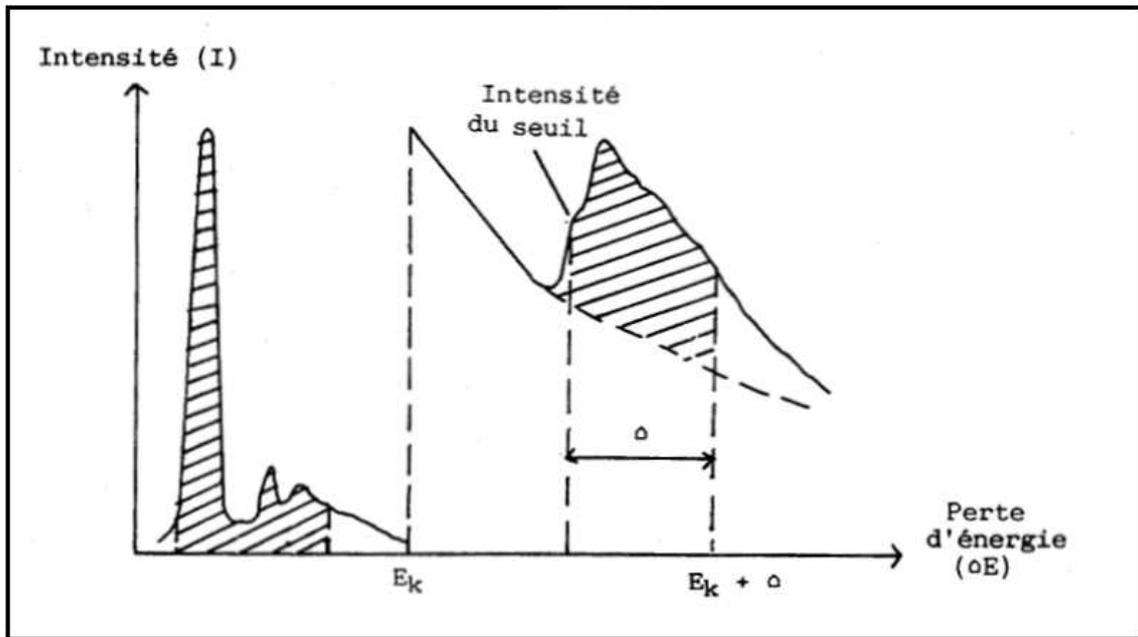


FIG. B.4 – Exploitation quantitative d'un spectre EELS dans le cas d'un système constitué d'un seul élément.

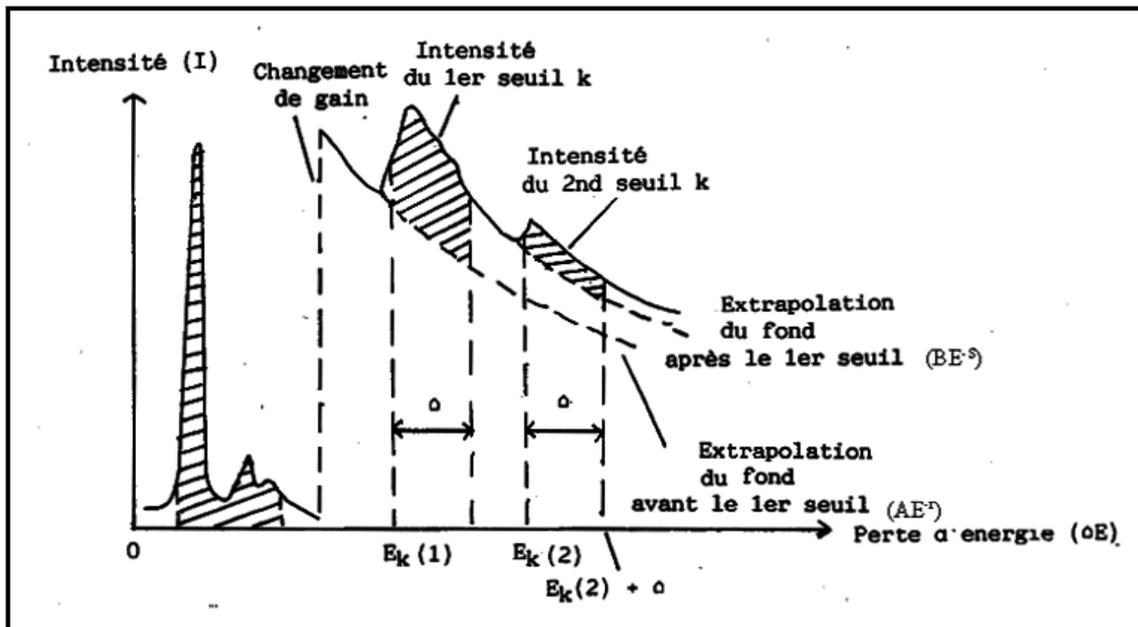


FIG. B.5 – Exploitation quantitative d'un spectre EELS dans le cas d'un système multi-élémentaire.

- **Structures fines au voisinage des seuils**

Dans le cas de composés covalents (composés carbonés, complexes de coordination...) les seuils peuvent présenter des structures particulières. Le seuil K du carbone par exemple dans le carbone amorphe, graphite et diamant (cf figure 3.5 au chapitre 3) présente vers 284 eV un premier pic suivi d'un second vers 291 eV. Cela implique dans ce cas l'existence d'un nombre supérieur d'état libre de symétrie permise au voisinage du niveau de Fermi (Cf diagrammes moléculaires (figure 3.6).

Ces structures fines, au niveau des seuils, permettent donc pour un grand nombre de composés de remonter aux types de liaisons mises en causes dans la structure moléculaire et à la géométrie de son site cristallin.

## B.7 Images spectroscopiques

### B.7.1 Principe de l'imagerie filtrée en énergie

Cette méthode peut-être mise en évidence en imagerie conventionnelle lorsque le microscope est équipé d'un système prisme/miroir/prisme (Castaing Henry, d'un filtre  $\Omega$  ou d'un GIF). Une représentation schématique du filtre de Castaing Henry est présenté dans la figure B.6.

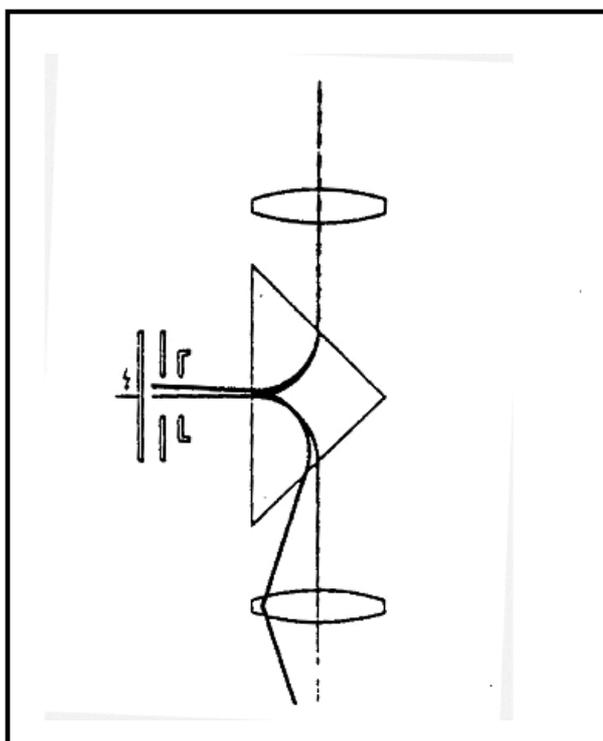


FIG. B.6 – Principe du filtre en énergie de type biprisme miroir.

Avec le système biprisme/miroir les électrons sont d'abord déviés par le champ magnétique du premier prisme puis sont réfléchis par le miroir électrostatique pour être à nouveau déviés par le second prisme magnétique. La déviation des électrons dans un champ magnétique étant proportionnelle à leur vitesse, le spectromètre disperse les électrons en fonction de leur énergie (figure B.7).

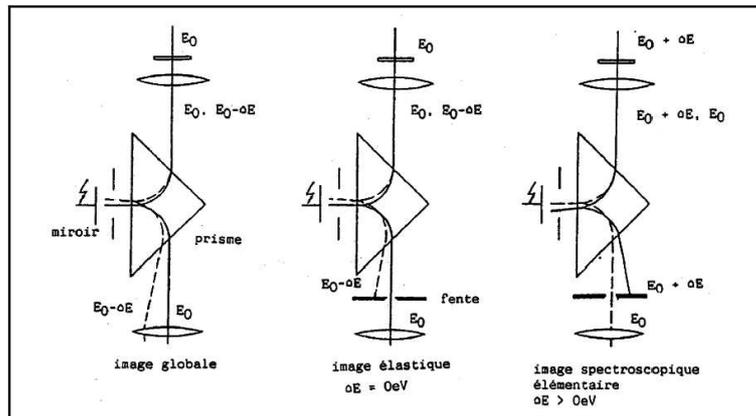


FIG. B.7 – Schéma de principe des images spectroscopiques filtrées en énergie.

Dans les régions des pertes faibles, l'intensité du signal dans cette région du spectre étant relativement importante, les images spectroscopiques filtrées sont obtenues directement en plaçant une fenêtre énergétique de quelques eV dans la région des électrons que l'on veut caractériser (figures B.8, B.9) .

Le signal des pertes élevées est nettement moins intense (environ 10 fois moins) que celui des pertes faibles. De plus le fond continu dû aux électrons ayant subi des diffusions multiples gêne considérablement l'extraction du signal caractéristique. Pour avoir une image chimique caractéristique d'un élément il faut s'affranchir de ce fond continu.

Lorsque le fond continu est très important par rapport au signal spécifique, il devient nécessaire d'effectuer plusieurs images avant seuil afin d'effectuer une véritable extrapolation du fond continu sous le seuil étudié. La résolution spatiale d'une telle méthode est liée aux aberrations de chromaticité de la lentille objective et se trouve donc limitée par la largeur de la fenêtre d'énergie sélectionnée.

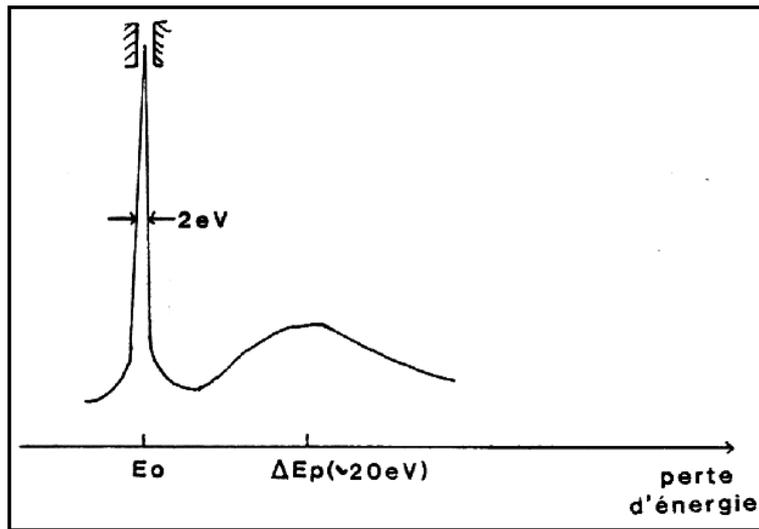


FIG. B.8 – Image élastique.

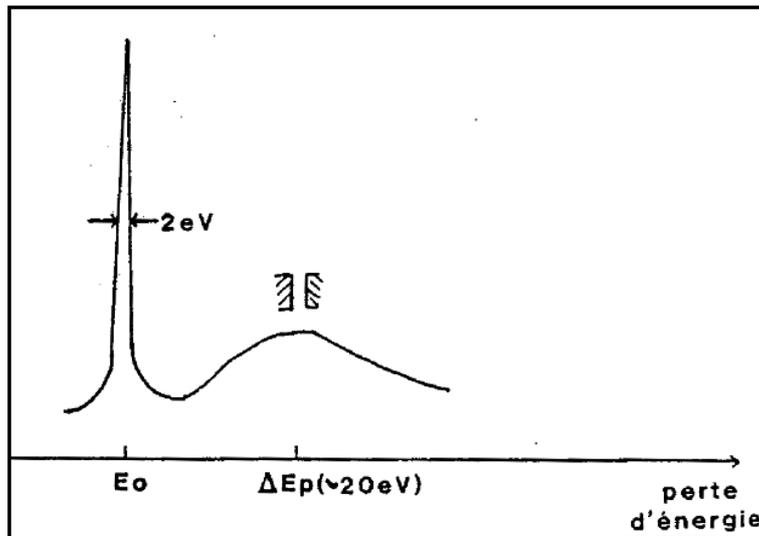


FIG. B.9 – Image inélastique dans la région des plasmons.

L'utilisation de la fenêtre de l'ordre de 5 eV permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 10Å. Cependant diminuer la largeur de la fenêtre conduit à diminuer le nombre d'électrons sélectionnés et diminuer ainsi le rapport signal sur bruit et augmenter les temps d'acquisition. Pour ces raisons, l'utilisation de faibles largeurs de fenêtres n'est envisagée que pour des seuils très intenses situées à basse énergie.

Théoriquement, le fond continu doit être modélisé à partir de deux images situées avant le seuil (figure B.10) ou respectivement avant et après le seuil (figure B.11) (pour les seuils  $L_{2,3}$  et  $M_{2,3}$ ) selon la forme du signal caractéristique. La modélisation du seuil est réalisée par une fonction mathématique du type  $AE^{-r}$  où les valeurs de  $A$  et  $r$  sont déterminées pixel par pixel. Le fond continu extrapolé peut alors être soustrait à l'image sur le seuil pour ne garder que le signal caractéristique.

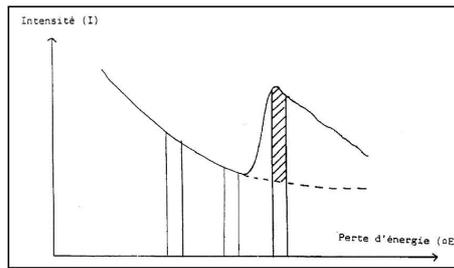


FIG. B.10 – Modélisation du fond continu par deux images avant le seuil.

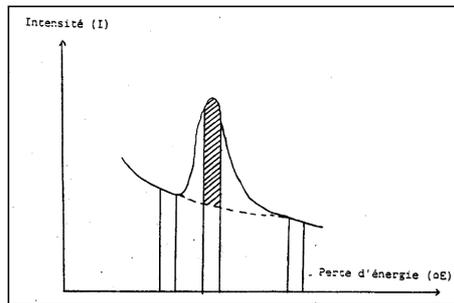


FIG. B.11 – Modélisation du fond continu par une image avant et une image après le seuil.

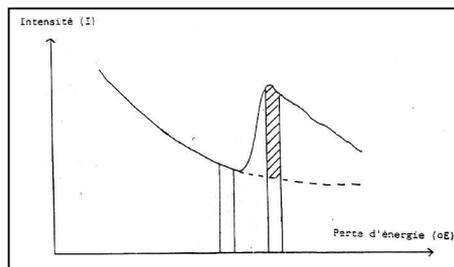


FIG. B.12 – Formation de l'image élémentaire par soustraction à l'image sur le seuil d'une image avant le seuil (Méthode d'Ottensmeyer [Ottensmeyer, 1980]).



# Bibliographie

- [Bell et Delargy, 1992] J.C. Bell et K.M. Delargy. *Leeds Lyon Symp.Tribology*, 29 :1992, 1992.
- [Belle *et al.*, 1990] C. Belle, C. Beraud, D. Faure, R. Gallo, P. Hoornaert, J.M. Martin, et C. Rey. *J Chim phys*, 87 :93–104, 1990.
- [Berbezier, 1984] I. Berbezier. 84-25, ECL, 1984.
- [Bilas *et al.*, 2004] P. Bilas, L. Romana, B. Kraus, Y. Bercion, et J.L. Mansot. *Rev. Sci. Inst*, 75 :415–421, 2004.
- [Bowden et Tabor, 1964] Bowden et Tabor. volume partI and II. Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [Bray *et al.*, 1975] V.B. Bray, C.R. Dickey, et V. Voorhees. *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev*, 14 :295, 1975.
- [Cizaire, 2003] L. Cizaire. *Lubrification limite par les nanoparticules*. PhD thesis, ECL, 2003.
- [Egerton, 1996] R.F. Egerton. *EELS in the Electron Microscope*. Plenum Press, New York, 2nd, 1996.
- [Faure *et al.*, 1990] D. Faure, P. Hoornaert, J.P Roman, R. Gallo, J.M. Martin, J.L. Mansot, C. Taupin, et C Biver. *Proceedings of the Japan International Tribology Conference*, pages 1043–1048, 1990.
- [Georges *et al.*, 1979] J.M. Georges, J.M. Martin, T. Mathia, Ph. Kapsa, G. Meille, et H. Montes. *Wear*, 53 :9–34, 1979.
- [Georges, 2000] J.M. Georges. *Frottement, usure et lubrification*. CNRS éditions, Janvier 2000.
- [Gergel, 1975] W.C. Gergel. *Proceeding of the JLSE-ASLE International Lubrication Conference Tokyo*, page 840, 1975.
- [Guerret-Piécourt *et al.*, 2001] C. Guerret-Piécourt, C. Grossiord, T. LeMogne, et J.M. Martin. *Lubrication Science*, 13 :201–218, 2001.
- [Hallouis, 1989] M. Hallouis. PhD thesis, ECL, 1989.

- [Hardy, 1922] Doubleday I. Hardy, W.B. pages 550–574, 1922.
- [Hirai, 1993] K. Hirai. *Lubrication Economy*, 11 :21, 1993.
- [Israelachvili, 1995] J.N. Israelachvili. *Handbook of Micro Nano Tribology*. Bhushan, B., 1995.
- [Johnson *et al.*, 1971] K.L. Johnson, K. Kendall, et A.D. Roberts. *Proc.R.Soc.London,Ser.*, 324 :301, 1971.
- [Joly-pottuz, 2005] L. Joly-pottuz. *Nanoparticules lubrifiantes à structure fermée*. PhD thesis, ECL, 2005.
- [Leapman *et al.*, 1982] R.D. Leapman, L.A. Grunes, et P.L. Feyes. *Phys. Rev B.*, 26 :614, 1982.
- [Leone *et al.*, 1992] P. Leone, J.L. Mansot, J. Wéry, P. Euzen, et P. Palvadeau. *EVREM procced, Grenade*, 1992.
- [Makhloufi *et al.*, 1995] R. Makhloufi, J.L Mansot, E. Hirsh, J. Wéry, S.-J. Candau, D. Thomas, et J.-P. Rolland. *Colloid Polym Sci*, 273 :242–251, 1995.
- [Makhloufi, 1989] R. Makhloufi. *Caractérisation par diffusion de la lumière des propriétés hydrodynamiques et structurales de solutions micellaires de tensio-actifs*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 1989.
- [Mansot *et al.*, 1988] J.L Mansot, S.-J. Candau, et E. Hirsh. *Rapport d’expertise*, 1988.
- [Mansot *et al.*, 1993] J.L. Mansot, M. Hallouis, et J.M Martin. *Colloidal and Surfaces A*, 71 :123–134, 1993.
- [Mansot *et al.*, 1994a] J.L. Mansot, M. Hallouis, et J.M Martin. *Colloidal and Surfaces A*, 75 :25–31, 1994.
- [Mansot *et al.*, 1994b] J.L. Mansot, J. Wéry, et P. Lagarde. *Colloids and Surfaces, A* :167–182, 1994.
- [Marsh, 1987] J.F. Marsh. *Chemistry and Industry*, 20 :470–473, 1987.
- [Martin *et al.*, 1984] J.M. Martin, J.L. Mansot, I. Berbezier, et H. Dexpert. *Wear*, 93 :117–126, 1984.
- [Martin *et al.*, 1986a] J.M. Martin, M. Belin, J.L. Mansot, H. Dexpert, et P. Lagarde. *ASLE Trans*, 29 :523–531, 1986.
- [Martin *et al.*, 1986b] J.M. Martin, J.L. Mansot, I. Berbezier, et M. Belin. *Wear*, 107 :355–366, 1986.
- [Martin *et al.*, 1989] J.L. Martin, J.L Mansot, et M. Hallouis. *Ultramicroscopy*, 30 :321–328, 1989.

- [Martin *et al.*, 1990] J.L. Martin, J.L. Mansot, M. Hallouis, et H. Tenailleau. *Microsc. Microanal. microstruct*, 2 :1–12, 1990.
- [Martin, 1978] J.M. Martin. *Contribution à la tribologie : étude du mécanisme d'action d'un additif anti-usure en régime de lubrification limite. Apects chimiques dans le cas des organodithiophosphates métalliques*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon, 1978.
- [Martin, 1999] J.M. Martin. *Tribology Letters*, 6 :1–8, 1999.
- [Mittal, 1977] K.L. Mittal. *Micellization, solubilization and Microemulsions*, volume 1. Plenum Press New York, 1977.
- [Ottenwil *et al.*, 1992] R.H. Ottenwil, I.P. Sinagra, I.P. Macdonald, J.F. Marsh, et R.K. Heenan. *Colloid Polym Sci*, 270 :602–608, 1992.
- [Roman *et al.*, 1991] J.P. Roman, P. Hoornaert, D. Faure, C. Biver, F. Jacquet, et J.M. Martin. *Colloid and Interface Science*, 144 :324–339, 1991.
- [Shibata, 1994] M. Shibata. *Jap.J.of Tribology*, 39 :747, 1994.
- [Sthör, 1992] J. Sthör. *Nexafs Spectroscopy*. Springer-Verlag, New York, 1992.
- [Timoshenko, 1970] S. Timoshenko. *Theory of elasticity*. 2nd édition Mc Graw-Hill New York, 1970.
- [Waddington *et al.*, 1986] W.B. Waddington, P. Rez, J.P. Grant, et C.J. Humphreys. *Phys. Rev B.*, 34 :1467, 1986.
- [Williams, 1996] Barry Carter C. Williams, D.B. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 1996.
- [Wéry-Venturini, 1992] J. Wéry-Venturini. PhD thesis, Université de Strasbourg, 1992.
- [Zisman, 1950] W.A. Zisman. 1950.