HAL
open science

Films Lubrifiants Supramoléculaires Organisés : de la Microstructure aux Propriétés Tribologiques

Hélène Fay

To cite this version:

Hélène Fay. Films Lubrifiants Supramoléculaires Organisés : de la Microstructure aux Propriétés Tribologiques. Polymères. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : . tel-00715178

HAL Id: tel-00715178

https://theses.hal.science/tel-00715178v1

Submitted on 6 Jul 2012

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

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

N° ordre : 4353

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hélène, FAY**

Ingénieure ENSCBP

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE-PHYSIQUE

Films Lubrifiants Supramoléculaires Organisés : de la Microstructure aux Propriétés Tribologiques

Directeurs de recherche : M. MONDAIN-MONVAL O. et Mme CAYER-BARRIOZ J.

Soutenue le 18 novembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. BERRET, Jean-François	Directeur de Recherche, MSC (Paris 13ème)	Rapporteur
M. MONTMITONNET, Pierre	Directeur de Recherche, CEMEF (Sophia Antipolis)	Rapporteur
M. RICHETTI, Philippe	Directeur de Recherche, CRPP (Pessac)	
M. MONDAIN-MONVAL, Olivier	Professeur, Université Bordeaux 1, CRPP (Pessac)	
Mme CAYER-BARRIOZ, Juliette	Chargée de Recherche, LTDS (Lyon)	
Mme PONSINET, Virginie	Chargée de Recherche, CRPP (Pessac)	
M. MAZUYER, Denis	Professeur, École Centrale de Lyon, LTDS (Lyon)	
M. MEEKER, Steven	Ingénieur de Recherches, Rhodia-LOF (Pessac)	

- 2011 -

Université Bordeaux 1

Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), à Bordeaux. Je tiens donc à remercier Philippe Richetti, directeur du laboratoire pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe CAAM du laboratoire, pour avoir fait partie de l'équipe initiatrice de ce projet de thèse et pour ses remarques très constructives en fin de rédaction. Cette thèse est également le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'École Centrale de Lyon. Je remercie donc Denis Mazuyer, pas seulement pour son rôle de directeur du laboratoire mais aussi pour celui d'encadrant, pour son implication dans ce projet, malgré ses responsabilités de chef du labo, pour m'avoir ouvert les portes de la tribologie et pour avoir su partager ses connaissances et son expérience.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse (officiels et officieux) : Olivier Mondain-Monval et Virginie Ponsinet au CRPP et Juliette Cayer-Barrioz et Denis Mazuyer au LTDS. Je ne saurais dire à quel point je leur suis reconnaissante d'avoir pu bénéficier de leur encadrement pendant ces trois ans, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Ils ont toujours su me faire partager leur savoir avec patience et m'ont toujours aidé à trouver des solutions. Je remercie tout particulièrement Olivier (et son humour), Virginie (et sa sérénité) et Juliette (et sa spontanéité) pour leur disponibilité, leur soutien constant et leur gentillesse. J'espère que j'aurai encore l'occasion de vous retrouver.

Ce travail a été financé, dans le cadre d'une bourse CIFRE, par l'entreprise Rhodia, aujourd'hui membre du groupe Solvay, je remercie ainsi vivement le comité de sélection pour m'avoir accordé l'opportunité de faire cette thèse. Je tiens à remercier Arnaud Bourdette, qui a accompagné mes premiers pas de thésarde, et Sophie Deroo, qui a été présente jusqu'à la dernière année, avant que leur carrière évolue vers une autre voie. Je les remercie pour leur enthousiasme à chaque réunion d'avancement. Je souhaite également remercier Patrice Le-Cornec, du CRTA, et Steven Meeker, du LOF, qui ont représenté Rhodia jusqu'au 12ème point d'avancement et jusqu'à la soutenance : merci à Patrice pour avoir partagé son expérience sur les formulations, et merci à Steve pour sa bonne humeur, son esprit critique et ses relectures des communications en anglais (!). C'est un plaisir de savoir que nous nous reverrons.

J'adresse également tous mes remerciements à Jean-François Berret et Pierre Montmitonnet qui ont accepté de rapporter mes travaux de thèse, et cela avec beaucoup d'attention.

J'ai eu l'occasion de m'initier à de nombreuses techniques de caractérisation durant cette thèse, ce qui a été rendu possible grâce à l'aide de nombreux spécialistes. Frédéric Nallet, le Maître de la diffusion, merci pour son aide pendant ces trois années : autour du Nanostar mais aussi pour m'avoir fait connaître les joies des neutrons au LLB à Saclay, missions inoubliables en compagnie d'Olivier et Virginie. Merci à Emerson Da Silva d'avoir sans hésitation partagé son programme d'analyse des données avec moi. Marie-France Achard et Cécile Zakri et leur aide pratique lors des mauvais jours du Nanostar. Gilles Sigaud et tout le temps qu'il a consacré à m'initier patiemment à la microcalorimétrie et à analyser les données malgré le fait que ces travaux n'apparaissent pas dans ce manuscrit. Isabelle Ly, l'experte de la cryofracture et reine de la patience, et les journées passées dans la salle de cryo et à l'observation de nos œuvres. Merci à Hassan Saadaoui, pour les mesures AFM sur mes « altères » et mais pas pour sa gourmandise légendaire qui m'a coûté ma dernière madeleine. Merci à Jean-Paul Douliez, de l'INRA de Nantes (aujourd'hui à Bordeaux), pour ses expériences RMN sur nos échantillons et de s'être montré disponible pour m'expliquer et me ré-expliquer les manips. Merci à Bernard Desbat, du CBMN, de m'avoir prêté son spectro infrarouge, mais surtout pour son aide du point de vue expérimental et de celui de l'analyse des données. Merci à Maryse Maugey pour avoir accompagné mes infructueuses tentatives de diffusion de la lumière et de conductimétrie et à Éric Laurichesse pour m'avoir souvent mis en route le rhéomètre. Enfin, je tiens à remercier Annie

Vacher, David Lanson, Viviane Le-Drogo, Céline Morin et Arnaud Van-Berleere du CRTA pour les analyses CryoTEM, RMN et les envois de produits sur demande.

Merci aux stagiaires qui ont travaillé sérieusement sur mon projet : Clément et Grégoire de l'ENSCBP, Lise, Christelle et Naïra, les licences.

Je tiens également à remercier Jean-Yves Juanico et Philippe Barbateau de l'atelier mécanique pour leur efficacité et leur application lorsque j'ai sollicité leur aide, ainsi que tous les membres du service informatique qui ont répondu à mes SOS-info.

Faire sa thèse dans deux labos, ce n'est pas seulement deux fois plus de chefs et de manip mais aussi deux fois plus de missions et de rencontres. Je tiens donc à remercier Marie-Christine du CRPP et Suzanne du LTDS pour la gestion de mes nombreuses missions. Et puis, il y a bien sûr les collègues du CRPP et du LTDS qui ont fait que ces trois années de thèse se sont déroulées dans une superbe ambiance, autour de discussions scientifiques et souvent non scientifiques, je souhaite tous les remercier avec une pensée particulière pour les suivants.

D'abord, au CRPP, les collègues du 012 : Fred, le passionné de thermo, qui maintenant se fait appeler Dr. M., qui a toujours saisi l'occasion de trasher mon ordi pendant mes moments d'inattention et qui m'a tenu compagnie tout au long de ces 3 ans. Bonne chance pour ton aventure aux States. Nico, le post-doc avec qui j'ai eu tant de fous rires peu productifs mais très efficaces pour relâcher la pression. Clém, qui a pris sa place cette année, qui a du subir nos blagues et qui a redressé la balance féminine du bureau ! D'autant plus que Ludivine n'était jamais loin, merci et bonne chance à toutes les 2 pour cette dernière année, on la surmonte tous ! Et puis Julien V., du 014, mon partenaire des pauses Café et des discussions du matin indispensables pour commencer mes journées du bon pied : Bonne chance au Japon ! Sans oublié Ie-Rang, bonne chance aussi pour la dernière ligne droite ! Puis, tous les collègues du sous-sol : Andie, la spécialiste des technologies dernier cri ; Damien, mister chocolat ; Gaétane, mon opposée (cf. le NCT) ; Mélanie, Mme Bijou ; Octavian. Enfin, les collègues de 11h45 : Stéph, qui a amené la musique en 021 ; José, l'espagnol ; Olivier, le belge ; Alessandro, le loup ; Julien K., le premier doc ; Natacha ; Marie et Émilie, les « permanentes » ; les « anciens » : Jeanne-Marie, Célia, Daminou et Nico et les « nouveaux » : « Cricri », Simon, Kévin.

Je tiens aussi vraiment à remercier les membres du LTDS et plus particulièrement du H 10 pour leur accueil pendant mes passages chez eux. Les collègues du coin autour d'Iris dont je ne m'éloignais pas souvent : Elie, Fipi et Flo pour leurs conseils pratiques. Sam et encore Flo pour notre séjour en « colonie » en Corse ! Les grimpeurs du jeudi : Zélie, Fipi, Romain, Olga et Paule. Et tous ceux avec qui j'ai aussi partagé pauses café et soirées (je pense beaucoup des plus mémorables) : Kény, Youness, Manu, Ludo, Julian, Gaylord, Nathalie.

Merci aussi aux « coupains » de l'école qui ont aussi prolongé leurs années bordelaises soit dans les labos du campus : DD, Célia, Génome, Tony, Marraine, Charlotte, Anne-Laure (les « copines » du CAES du jeudi), Alexis, Yao, Riri, soit dans la vie active : Ludo et Nath. Merci pour tous les bons moments passés ensemble depuis 6 ans.

Merci aux copains d'horizons différents parce que ça m'a fait du bien de changer d'air à vos côtés. Alors merci d'avoir essayé de comprendre ce que je faisais avec mes lubrifiants et d'être fiers de me savoir Docteur. Les guyanais qui sont toujours présents à nos retrouvailles : Titine, et Greg, les awaliens ; Nathou, ma Cécile ; les M&Ms ; Layla & Chris, les premiers parents du groupe ; Pelku, Adrianna. Jessica, que je n'arrive pas toujours à suivre. Les nouveaux amis rencontrés à Bordeaux : Ju, Caro, Clara, Fred, Chinois...

Un grand merci à Papa et Maman pour m'avoir élevée, soutenue et avoir souvent géré à ma place pour me faciliter la vie. Merci à ma Isa, isolée dans son petit paradis calédonien mais toujours là : je suis aussi fière de toi que tu l'es de moi. Et merci au reste de la famille pour leur soutien et leur présence : Pépé et Mamie, et Clo et aussi à Lilian, Dalhi et Méli.

Et pour finir cette longue liste de remerciements, un merci tout particulier à Matthieu qui m'accompagne au quotidien depuis presque 6 ans.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE 3

CHAPITRE 1 : État de l'art et démarche expérimentale 7

1.A. Le tréfilage 9
1.B. La lubrification en tréfilage 10
1.B.1. Les différents régimes de lubrification : La courbe de Stribeck 11
1.B.2. Le tréfilage et le régime élastohydrodynamique (EHD) 13
1.B.3. Théorie de la lubrification élastohydrodynamique (EHD) 13

1.C. Le lubrifiant pour tréfilage 21
1.D. Les phases organisées 22
1.D.1. Auto-organisation des tensioactifs 22
1.D.2. Les phases micellaires 24
1.D.3. Les phases de micelles géantes 24
1.D.4. Les phases hexagonales 25
1.D.5. Les phases lamellaires 26

1.E. Les phases organisées et la tribologie 35
1.E.1. Les travaux antérieurs sur les lubrifiants de tréfilage 35
1.E.2. État de l'art sur les propriétés lubrifiantes des phases lamellaires 39

1.F. Enjeux et stratégie 42
1.F.1. Les enjeux 42
1.F.2. Stratégie et démarche expérimentale 42

CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales 45

2.A. Étude des structures 46
2.A.1. Organisation des systèmes 46
2.A.2. Étude des interactions dans le système 56

2.B. Étude de la dynamique 58
2.B.1. Rhéologie 58
2.B.2. Tribologie 58

CHAPITRE 3 : Organisation et comportement tribologique du système modèle 69

3.A. Organisation du système modèle 71
3.A.1. Les acides gras en solution : travaux antérieurs 71
3.A.2. Le système modèle Acides Gras/EDA/H_2O 75
3.A.3. De la phase hexagonale à la phase isotrope 81
3.A.4. La phase lamellaire 87
3.A.5. Conclusions 99

3.B. Comportements rhéologique et tribologique du système modèle 100
3.B.1. Comportement rhéologique 100
3.B.2. Effet de la structure sur le comportement en frottement 104
3.B.3. Conclusions 110

3.C. Ouverture vers le système industriel : influence de l'ordre lamellaire sur la lubrification 111
3.C.1. Effet du vieillissement 112
3.C.2. Importance de l'organisation lamellaire 113

3.D. Conclusions 115

CHAPITRE 4 : Effet des modifications structurales sur le comportement tribologique de la phase lamellaire 117

4.A. Mécanismes de lubrification de la phase lamellaire 119
4.A.1. Quelques tendances 119
4.A.2. Mécanisme de formation du film limite 121
4.A.3. Propriétés visqueuses du film limite : α et η_0 128
4.A.4. Interprétation des essais de frottement 130

4.B. Modification de la nature de la bicouche 133
4.B.1. Effet structural de l'huile naphténique sur la phase lamellaire 133
4.B.2. Formation du film limite et interprétation du frottement 137

4.C. Effet de l'ajout d'acétate de zinc 143
4.C.1. Modification des interactions entre lamelles 143
4.C.2. Comportement en frottement 149

4.D. Conclusions 154

CONCLUSION GÉNÉRALE 157

Bibliographie 161

Annexe A : Principe de la cryofracture 169

Annexe B : Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 173

Annexe C : Principe de l'interférométrie optique 175

Introduction générale

Le frottement, qui s'oppose au mouvement relatif de deux surfaces en contact, est omniprésent dans le monde qui nous entoure. La compréhension fondamentale des lois qui le régissent, liée à la science qu'on appelle « tribologie », est encore parcellaire, du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu mais aussi des défis techniques associés au développement d'instrumentation permettant leur étude expérimentale. La réduction du frottement est essentielle dans de nombreux procédés industriels, ce qui a conduit au développement de lubrifiants spécifiques, comme dans le cas du tréfilage, auquel nous nous intéressons ici et qui est un procédé de mise en forme de fils d'acier laitonnés (appelés « steelcord »). Le lien entre la nature du lubrifiant et son efficacité est souvent bien maitrisé empiriquement mais en faisant la relation avec la microstructure du fluide, on peut espérer accéder à une meilleure compréhension des mécanismes de la lubrification.

L'entreprise Rhodia, membre du groupe Solvay, est leader mondial dans la fourniture de lubrifiants pour le tréfilage. Dans un contexte très compétitif, la croissance de la part de marché dépend de la capacité à proposer des formulations innovantes et performantes aux producteurs de « steelcord » afin d'augmenter la productivité et de réduire la consommation de lubrifiant. Une des clés de la compétitivité réside aujourd'hui dans l'utilisation d'un lubrifiant de performance élevée. Or les stratégies de formulations actuelles sont à leurs limites et il faut maintenant franchir un véritable saut technologique pour atteindre des gains de performance significatifs. La recherche d'une telle avancée technologique repose maintenant sur une meilleure compréhension du fonctionnement des lubrifiants. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse.

L'objectif de cette thèse est ainsi de comprendre les relations entre les mécanismes de lubrification et la structure supramoléculaire des formulations. Ce travail est issu d'une collaboration entre l'entreprise Rhodia, le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) qui disposent de techniques très complémentaires pour l'étude des systèmes lubrifiants. Il a ainsi associé les compétences du LTDS en tribologie au savoir-faire du CRPP en matière de formulation et de caractérisation structurale des systèmes.

En raison de l'excellent pouvoir calorifique de l'eau, le lubrifiant commercial est une formulation aqueuse. Il est composé d'une dizaine de constituants dont des espèces tensioactives qui présentent la particularité de s'auto-associer en solution. La démarche expérimentale repose donc sur la formulation de solutions modèles, de composition plus simple que celle du lubrifiant industriel mais contenant certains de ses constituants de base. Comme nous le verrons, ces fluides modèles présentent des propriétés d'auto-organisation en multicouches moléculaires (qui se traduisent notamment par l'existence d'un domaine lamellaire). Ce travail vise à la

compréhension, via la réalisation d'expériences de tribologie, des mécanismes de lubrification qui leur sont associés.

Le premier chapitre présente les informations nécessaires à la compréhension de la stratégie adoptée dans ces travaux. Dans un premier temps, le contexte industriel du tréfilage est exposé. Quelques notions fondamentales de tribologie sont données dans le but de comprendre les phénomènes de lubrification mis en jeu dans le tréfilage. Après une description du lubrifiant industriel, la suite du chapitre aborde l'auto-organisation des tensioactifs en solution, et, plus particulièrement, les caractéristiques des phases lamellaires. Nous présentons ensuite l'état de l'art des travaux antérieurs effectués en tribologie sur des formulations pour tréfilage, puis, les travaux effectués sur la lubrification par des phases organisées, de type cristal liquide, qui ont des similarités avec les phases lamellaires. À la lumière des éléments de compréhension introduits, nous expliquons enfin les enjeux et la démarche expérimentale, qui consiste à étudier un système modèle du lubrifiant composé d'acides gras et d'amines, seront expliqués.

Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations structurale et tribologique du système modèle dans le but de relier ses mécanismes de lubrification à l'organisation des molécules en solution. Ainsi, la première partie du chapitre introduit les principes des techniques utilisées pour déterminer et appréhender les différentes phases organisées du système modèle : la microscopie optique de polarisation, les techniques de diffusion du rayonnement aux petits angles (rayons X et neutrons), la cryofracture, l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire. Étant donné qu'une grande partie de ces travaux repose sur la diffusion du rayonnement, l'interprétation des données de diffusion en fonction de la nature des phases et quelques premiers résultats sont détaillés. La deuxième partie présente les expériences de rhéologie et tribologie utilisées pour caractériser le comportement du système modèle sous cisaillement. Le principe des expériences de tribologie, plus spécifique, est plus particulièrement décrit.

Le chapitre 3 est dédié à l'organisation et au comportement tribologique du système modèle. Dans un premier temps, son diagramme de phases et ses caractéristiques sont présentés après un bref état de l'art sur l'organisation des acides gras en solution aqueuse. La succession de phases isotrope, biréfringente sous écoulement, hexagonale et lamellaire, observées à concentration en tensioactif croissante, est étudiée de manière quantitative grâce aux techniques présentées dans le chapitre précédent. L'étude de la phase lamellaire est plus particulièrement développée en raison d'une structure plus complexe que prévu, liée notamment à la présence d'un domaine d'existence de « défauts ». Les transitions entre les différentes phases du système sont également commentées. Ensuite, les propriétés lubrifiantes de chacune des phases du système modèle sont déterminées et comparées suivant le protocole de caractérisation tribologique présenté dans le chapitre précédent. La dernière partie de ce chapitre met en relation les comportements tribologiques du système modèle et du lubrifiant

industriel. Enfin, l'étude des propriétés tribologiques de trois formulations aqueuses, de compositions intermédiaires entre le système modèle et le lubrifiant industriel et de rhéologie similaire, permet de tester la validité de l'hypothèse de base de cette thèse, qui attribue les faibles valeurs des coefficients de frottement à la présence d'une organisation en multicouches au sein du système. Ces derniers résultats permettent de recadrer les travaux présentés dans ce manuscrit par rapport au contexte industriel général.

Le chapitre 4 s'intéresse uniquement à la phase lamellaire du système modèle et à ses variantes. Les mécanismes de formation du film lubrifiant sont, dans un premier temps, discutés et des modèles sont proposés pour expliquer le comportement de la phase lamellaire sous pression et sous cisaillement. Ensuite, nous avons étudié l'influence de modifications de la structure ou de la composition de la phase lamellaire sur son comportement tribologique. Cette étude nous permet de proposer une conclusion quant à l'organisation de ces systèmes lamellaires dans des conditions de taux de cisaillement et de pression élevés.

Chapitre 1 : État de l'art et démarche expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de donner les éléments contextuels et scientifiques nécessaires à la compréhension des enjeux et de la stratégie de ces travaux ainsi que des résultats contenus dans les chapitres suivants. Le principe du tréfilage est expliqué dans la partie 1.A. Quelques notions fondamentales sur l'analyse tribologique de la lubrification sont ensuite introduites et appliquées au cas particulier du tréfilage dans la partie 1.B. La description du lubrifiant pour tréfilage, dans la partie 1.C, met en évidence la complexité de sa formulation et l'existence de phases organisées de tensioactifs. La partie 1.D détaille le comportement des molécules tensioactives en solution et leurs principaux modes d'organisation. L'accent est mis sur les propriétés de la phase lamellaire qui fait l'objet de la majorité des travaux exposés dans ce document. Les concepts essentiels de tribologie et physico-chimie pour aborder ce manuscrit étant introduits, la partie 1.E dresse un panorama des résultats, issus des études antérieures, sur l'identification des mécanismes d'action des lubrifiants utilisés en tréfilage, ainsi qu'un état de l'art, plus général, sur la lubrification avec des phases organisées. À la lumière de ces éléments, les enjeux et la stratégie sont enfin explicités dans la dernière partie de ce chapitre.

Table des matières

1. A. Le tréfilage 9

1. B. La lubrification en tréfilage 10

1. B. 1. Les différents régimes de lubrification : La courbe de Stribeck 11
1. B. 2. Le tréfilage et le régime élastohydrodynamique (EHD) 13
1. B. 3. Théorie de la lubrification élastohydrodynamique (EHD) 13

1. C. Le lubrifiant pour tréfilage 21

1. D. Les phases organisées 22

1. D. 1. Auto-organisation des tensioactifs 22
1. D. 2. Les phases micellaires 24
1. D. 3. Les phases de micelles géantes 24
1. D. 4. Les phases hexagonales 25
1. D. 5. Les phases lamellaires 26
1. D. 5. a. Interactions dans la phase lamellaire 26
1. D. 5. b. Élasticité de la phase lamellaire 28
1. D. 5. c. Défauts de la phase lamellaire 30
1. D. 5. d. Rhéologie : effet du cisaillement sur la phase lamellaire 31

1. E. Les phases organisées et la tribologie 35

1. E. 1. Les travaux antérieurs sur les lubrifiants de tréfilage 35
1. E. 2. État de l'art sur les propriétés lubrifiantes des phases lamellaires 39

1. F. Enjeux et stratégie 42

1. F. 1. Les enjeux 42
1. F. 2. Stratégie et démarche expérimentale 42

1. A. Le tréfilage

Le tréfilage humide est un processus industriel de mise en forme à froid consistant à étirer un fil fin d'acier laitonné afin de réduire progressivement son diamètre grâce à son passage dans une succession de filières (cf. **Figure 1. 1**). L'ensemble des filières est immergé dans un bain de lubrifiant aqueux afin d'assurer le maintien d'un bon état de surface du fil métallique et de limiter l'échauffement provoqué par l'écrouissage du métal. Le diamètre est ainsi réduit de 1,8 à 0,3 mm pour les plus gros fils et de 1,14 à 0,2 mm pour les plus fins, en 18 à 20 passages dans les filières. La vitesse du fil à la sortie du dernier outil peut atteindre 16 m/s suivant le type de fil.

Les fils d'acier laitonnés, obtenus après tréfilage, sont assemblés et enroulés sur eux-mêmes pour former un toron, le « steelcord », qui constitue la carcasse des pneumatiques à structure radiale. Ces torons, inextensibles, supportent le poids de la voiture et permettent de maintenir une bonne surface de contact entre le pneu et le sol. Le revêtement en laiton, d'environ 2 µm avant le tréfilage humide et de 200 nm après, présente deux intérêts. D'une part, il permet d'assurer l'adhérence entre la gomme des pneumatiques et les fils d'acier. D'autre part, grâce à sa contrainte d'écoulement plastique, plus faible que celle de l'acier, il participe efficacement à la réduction du frottement et de l'usure des outils, tout en assurant le maintien d'un film lubrifiant. On verra également par la suite que le passage en solution d'ions zinc et cuivre divalents, issus de la dissolution de particules d'usure de laiton pendant le tréfilage, influe sur les performances de lubrification du bain.

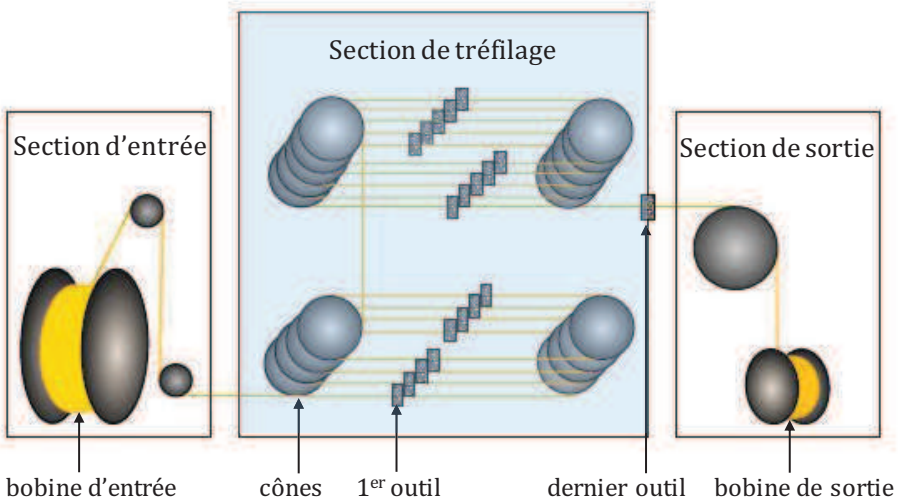


Figure 1. 1 : Schéma de principe d'une tréfileuse. Dans la section d'entrée, une bobine alimente la machine en fil. Ensuite, au niveau de la section de tréfilage, le fil est tréfilé jusqu'à sa taille finale grâce à son passage dans une série d'outils appelés filières. Le fil y est tracté par des cônes (les cabestans) qui transmettent la force nécessaire à l'étirement du fil par frottement. La section de tréfilage est complètement immergée dans le lubrifiant à base d'eau qui maintient la température du bain autour de 35-40°C. Puis, le fil tréfilé est enroulé sur une bobine dans la section de sortie.

La **Figure 1. 2** présente les différentes parties d'une filière. La zone 1 représente le cône d'entrée qui correspond à la zone d'alimentation en lubrifiant. Celui-ci y est entrainé lorsque le fil avance dans la filière et une pression hydrodynamique y est générée par un effet de convergent. Elle

provoque une déformation élastique des solides et augmente jusqu'à atteindre la contrainte d'écoulement du matériau constituant le fil, au moment de son contact avec l'outil. La seconde zone débute à cet endroit : il s'agit de la zone de travail. Les pressions sont si fortes (de l'ordre du gigapascal) que le fil se déforme plastiquement et son diamètre est réduit progressivement. La troisième partie de la filière, la zone cylindrique, sert à maintenir le fil à son diamètre et à préserver la filière d'une usure prématurée. L'angle d'ouverture du cône de sortie (zone 4) est assez grand pour éviter d'endommager le fil au moment de sa sortie hors de la filière.

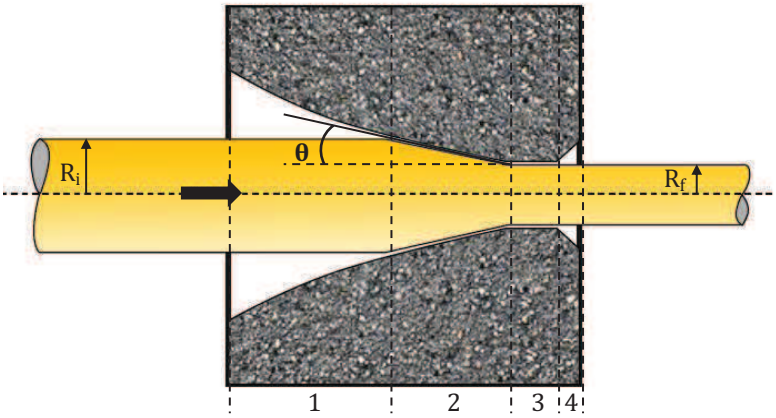


Figure 1. 2 : Vue en coupe d'une filière avec un fil. La zone 1 représente le cône d'entrée, la zone 2 le cône de travail, la zone 3 la zone cylindrique et la zone 4 le cône de sortie. L'angle θ est le demi-angle du cône d'entrée et vaut 6°, ce qui correspond à la valeur optimale minimisant le frottement et l'effort de tréfilage[1].

Chacune des zones d'une filière se caractérise par des conditions de pression qui lui sont propres. Le comportement tribologique de l'interface au niveau du fil et des filières dépend donc de la zone d'intérêt. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à comprendre quels sont les mécanismes mis en jeu durant la mise sous pression du lubrifiant dans la zone 1. La partie suivante reprend quelques notions fondamentales sur la lubrification, utiles pour l'identification du régime de lubrification associé au cône d'entrée.

1. B. La lubrification en tréfilage

La lubrification consiste à intercaler entre deux corps en contact un troisième corps qui se cisaille facilement, tout en étant capable de supporter la pression. L'objectif principal de la lubrification est de minimiser les pertes d'énergie par frottement ainsi que l'endommagement des surfaces.

Pour quantifier la réponse du système au frottement, on définit le coefficient de frottement μ comme le rapport entre la force tangentielle F_t à fournir pour faire glisser une surface par rapport à l'autre et la force normale (ou charge) w appliquée sur les surfaces :

[1] Avitzur B. "Metal Forming: Processes and analysis", *McGraw-Hill Series*, Krieger (1968, revised 1979)

$$\mu = \frac{F_t}{w} \tag{1. 1}$$

Le coefficient de frottement μ est un nombre sans dimension.

Le paragraphe suivant introduit quelques notions fondamentales sur la lubrification qui seront ensuite appliquées au cas particulier du procédé de tréfilage.

1. B. 1. Les différents régimes de lubrification : La courbe de Stribeck

Stribeck a mesuré l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction des paramètres contrôlant la lubrification et les épaisseurs de film lubrifiant : la charge appliquée (qui définit la pression de contact), la vitesse de glissement et la viscosité du lubrifiant (cf. **Figure 1. 3**). Dans une représentation logarithmique, cette courbe se divise en trois zones distinctes qui révèlent trois principaux régimes de lubrification, caractérisés par l'épaisseur relative du film de lubrifiant par rapport à la rugosité des surfaces : le régime hydrodynamique, le régime limite et le régime mixte.

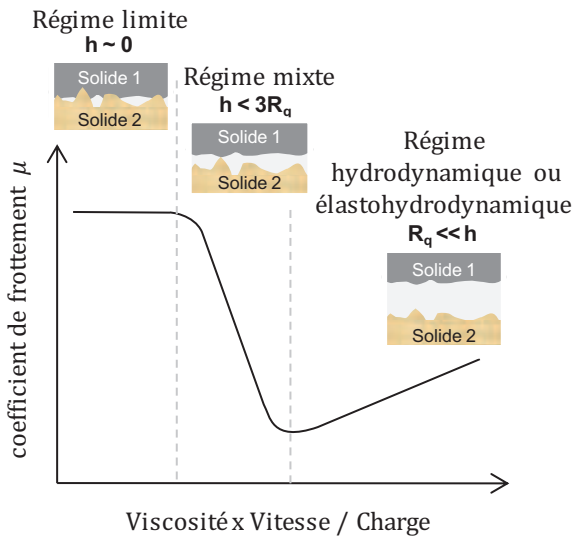


Figure 1. 3 : Représentation schématique des différents régimes de lubrification sur une courbe de Stribeck. Le passage d'un régime à un autre dépend des conditions de vitesse et de pression ainsi que de la viscosité du lubrifiant qui déterminent l'épaisseur de film entre les deux surfaces antagonistes.

Aux fortes pressions et faibles vitesses, le régime est qualifié de **régime limite.** L'épaisseur de film est proche de zéro et la charge est principalement supportée par les aspérités présentes à la surface des deux solides en contact. Le lubrifiant permet quand même de refroidir le contact et d'apporter de nouvelles molécules qui peuvent s'adsorber sur les surfaces. Les valeurs du coefficient de frottement μ sont élevées et déterminées par les propriétés des surfaces ainsi que par les propriétés physico-chimiques des molécules adsorbées.

Aux faibles pressions et fortes vitesses, le **régime hydrodynamique** (HD) prévaut. Le film lubrifiant séparant les surfaces est suffisamment épais pour empêcher tout contact entre les aspérités des deux surfaces solides et c'est lui qui va supporter la pression à l'interface. La

viscosité du lubrifiant intervient également dans la représentation de Stribeck car plus il est visqueux, plus le film lubrifiant a tendance à être épais.

La rugosité des surfaces est l'un des paramètres qui régit au premier ordre le passage d'un régime à l'autre. Il est ainsi possible d'associer, à chaque régime de la courbe de Stribeck, la valeur du rapport entre l'épaisseur du film lubrifiant h et la rugosité composite R_q des deux surfaces, homogène à une longueur et définie, pour des surfaces ayant une distribution gaussienne de la hauteur des aspérités, par l'Équation **(1. 2)**.

$$R_q = \sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2} \tag{1. 2}$$

Avec R_{q1} et R_{q2} les rugosités quadratiques moyennes de chacune des surfaces.

Le rapport h/R_q décrit l'étendue de la surface de contact solide. En régime hydrodynamique, suivant l'épaisseur de film lubrifiant h par rapport à la rugosité composite R_q des surfaces, on distingue le film épais du film mince[2] pour lequel les rugosités influencent l'écoulement du fluide.

Lorsque $h/R_q > 10$, le régime est dit **hydrodynamique en film épais**. Le niveau de frottement est très faible et déterminé par les propriétés visqueuses volumiques du lubrifiant. Dans ce cas, on parle de frottement visqueux. Pour $3 < h/R_q < 10$, le régime est qualifié d'**hydrodynamique en film mince**. Quand on se déplace vers les hautes pressions (quelques centaines de mégapascals), les solides en contact se déforment élastiquement et la modification de la géométrie n'est plus négligeable. Par ailleurs, l'augmentation de la viscosité du lubrifiant avec la pression doit être prise en compte car elle gouverne en partie l'épaisseur des films lubrifiants : c'est l'effet piézovisqueux. Ces caractéristiques définissent le **régime élastohydrodynamique** (EHD). Lorsque les solides se déforment plastiquement sous l'effet de pressions encore plus grandes (de l'ordre du gigapascal), on parle de régime plastohydrodynamique (PHD).

Le **régime mixte** est un régime intermédiaire entre les régimes limite et hydrodynamique. Il apparait lorsque les contacts entre les aspérités des surfaces ne peuvent pas être négligés (typiquement $h/R_q < 3$). Dans ces conditions, le niveau de frottement est le résultat de deux contributions[3] :

$$\mu = \beta\mu_L + (1-\beta)\mu_H \tag{1. 3}$$

où μ_L est le coefficient de frottement limite dû aux contacts solide/solide, μ_H le coefficient de frottement hydrodynamique et β la fraction de la surface de contact en régime limite, qui est comprise entre 0 à 1.

---

[2] Wilson W.R.D. "Friction and lubrication in bulk metalforming processes", *J. Applied Metalworking* **1** (1), 7-19 (1979)

[3] Vogelpohl G. "Hydrodynamische Theorie und halbflüssige Reibung", *Oel und Kohle* **12**, 943-947 (1936)

1. B. 2. Le tréfilage et le régime élastohydrodynamique (EHD)

Ce paragraphe a pour objectif de déterminer comment les régimes de lubrification, définis précédemment, interviennent dans le processus le tréfilage.

Pendant le tréfilage, les pressions engendrées dans la zone de travail des outils atteignent la limite d'élasticité du fil d'acier laitonné, soit de 1 à 3 GPa en fonction du niveau d'écrouissage de l'acier. La rugosité composite élevée de l'interface ne permet généralement pas de maintenir un film plastohydrodynamique, dans la zone de travail, qui est ainsi le siège de régimes mixte ou limite de lubrification. Bouré[4] montre que la zone d'alimentation en lubrifiant, c'est-à-dire le cône d'entrée du contact fil/filière (zone 1 sur la **Figure 1. 4**), qui assure la mise en pression progressive du lubrifiant, est soumise à un régime essentiellement EHD : en effet, la pression reste inférieure au seuil d'écoulement plastique de l'acier, les surfaces solides sont donc déformées élastiquement et la viscosité du lubrifiant augmente par effet piézovisqueux.

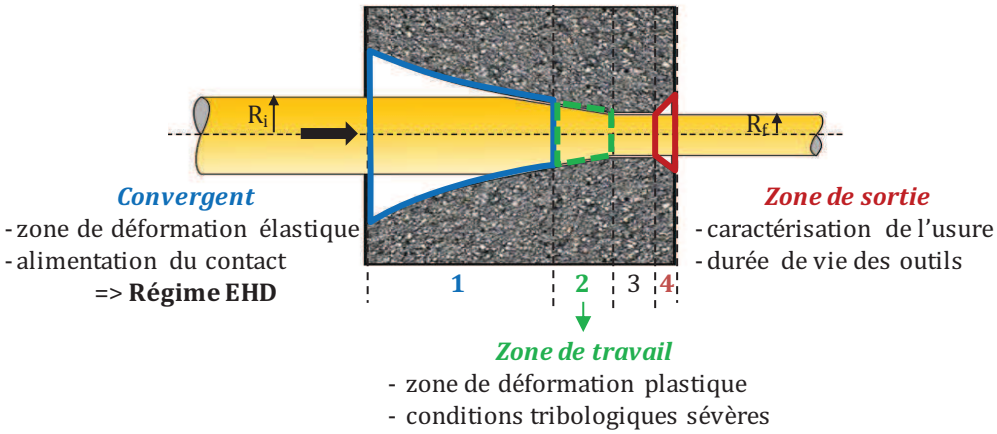


Figure 1. 4 : Vue en coupe d'une filière permettant de mettre en évidence les caractéristiques tribologiques des différentes zones.

Le régime de lubrification en jeu dans le convergent étant maintenant identifié, la partie suivante décrit la théorie de lubrification élastohydrodynamique (EHD).

1. B. 3. Théorie de la lubrification élastohydrodynamique (EHD)

La lubrification EHD résulte de trois principaux facteurs : la formation d'un film hydrodynamique, la déformation élastique des surfaces antagonistes et l'accroissement de la viscosité du lubrifiant avec la pression. Dans cette partie, les aspects fondamentaux qui concernent la description du contact élastique entre un plan et une sphère sont abordés dans un premier temps, puis, la piézoviscosité est définie plus en détail et, enfin, les modèles permettant d'estimer les épaisseurs de film EHD sont décrits.

[4] Bouré P. « Lubrification et usure du contact fil/outil en tréfilage humide ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0047 (1999)

1. B. 3. a. Contact élastique entre un plan et une sphère

La déformation élastique entre deux solides en contact a été déterminée pour la première fois par Hertz en 1882[5]. Sa théorie s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- Les matériaux sont homogènes, isotropes et parfaitement élastiques,
- La charge appliquée est normale au plan tangent au contact : il n'y a pas d'effort tangentiel et on néglige les forces d'adhésion ou de répulsion,
- Les dimensions du contact sont petites par rapport à la taille des solides et ces derniers peuvent être considérés comme semi-infinis,
- Les effets de rugosité des surfaces sont négligés.

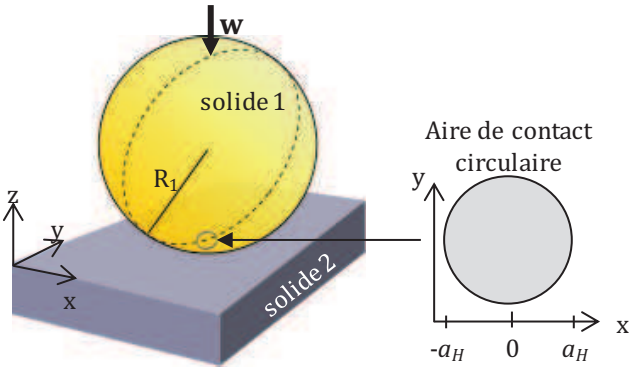


Figure 1. 5 : Représentation schématique du contact entre une sphère de rayon R_1 (solide 1) et un plan (solide 2) soumis à une charge normale w[6]. On appelle a_H le rayon de Hertz.

Dans le cas du contact entre une sphère, notée solide 1 sur la **Figure 1. 5**, et un plan, noté solide 2, soumis à une charge normale w, l'aire de contact est décrite par un cercle, de rayon a_H, et le rayon de courbure équivalent R' est donné par l'Équation **(1. 4)**.

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_{1x}} + \frac{1}{R_{1y}} + \frac{1}{R_{2x}} + \frac{1}{R_{2y}} = \frac{2}{R_1} \qquad (1.4)$$

où R_1 est le rayon de la sphère (avec $R_{1x} = R_{1y} = R_1$) et R_{2x} *et* R_{2y} sont les rayons de courbure du disque considérés comme infinis.

Le **Tableau 1. 1** présente les formules, issues de la théorie de Hertz, du rayon de contact de Hertz, a_H, et des pressions de contact qui peuvent être calculés à partir des valeurs de la charge normale w, du rayon de courbure équivalent R' et du module d'Young équivalent E'[7]. Ce dernier dépend des propriétés mécaniques des deux solides : leur module d'Young respectif, E_1 et E_2, et leur coefficient de Poisson, ν_1 et ν_2 :

---

[5] Hertz H. "Über die Berührung fester elastischer Körper", *J. Reine Angew. Math.* **92,** 156-171 (1881) (English transl. "On the contact of elastic solids")
[6] Stachowiak G.W., Batchelor A.W. "Engineering Tribology", *Tribology Series* **24**, Elsevier (1993)
[7] Johnson K.L. "Contact mechanics", *Cambridge University Press*, Cambridge (1985)

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2}\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right) \tag{1. 5}$$

Tableau 1. 1 : Formules du rayon de contact de Hertz, des pressions de contact et contrainte de cisaillement dans le cas d'un contact ponctuel entre une sphère et un plan soumis à une charge normale *w*.

Rayon de contact	Pression maximale	Pression moyenne	Contrainte de cisaillement maximale
$a_H = \left(\frac{3wR'}{E'}\right)^{1/3}$	$P_{max} = \frac{3}{2}\frac{w}{\pi a_H^{\ 2}}$	$P_{moy} = \frac{w}{\pi a_H^{\ 2}}$	$\sigma_{max} = \frac{1}{3}P_{max}$

1. B. 3. b. Déformation élastique des surfaces

En régime EHD, quel que soit le module d'élasticité des matériaux, les surfaces d'un contact hertzien se déforment élastiquement. La déformation est à l'origine d'un aplanissement des surfaces qui les rend quasiment parallèles au niveau de la zone de contact. La détermination de l'équation géométrique du film dépend des pressions exercées dans le film via la déformation élastique des surfaces.

Dans le cas du contact ponctuel sphère-plan, les géométries initiales non déformées sont représentées par des paraboloïdes au point de contact. La distance entre les surfaces déformées résulte en partie de la superposition de la déformation des solides $h_{E1} + h_{E2}$ (représentées sur la **Figure 1. 6**).

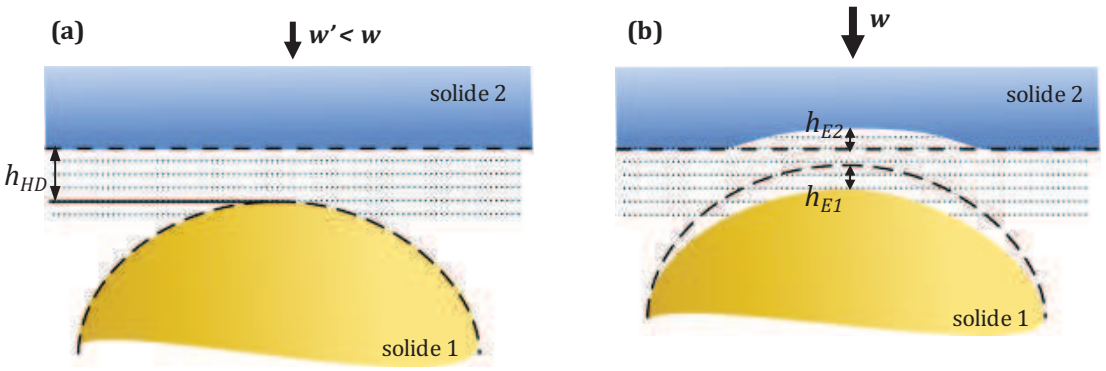


Figure 1. 6 : Géométries du contact sphère-plan pour **(a)** le régime hydrodynamique (HD) et **(b)** le régime élastohydrodynamique (EHD). En régime EHD : $h_{E1} + h_{E2}$ correspond à la déformation élastique des solides en contact.

1. B. 3. c. Notions de piézoviscosité

En régime EHD, la pression dans le film peut atteindre plusieurs centaines de mégapascals. Dans de telles conditions, les molécules constituant le lubrifiant sont dans un état confiné, diminuant leur mobilité, ce qui conduit à une augmentation de la viscosité du lubrifiant. Cette augmentation peut atteindre plusieurs ordres de grandeur et dépend de la valeur du coefficient de piézoviscosité α du fluide considéré.

La loi de Barus[8] est l'expression la plus simple reliant les viscosités à pression atmosphérique et sous pression, respectivement η_0 et η, en fonction de la pression P et du coefficient de piézoviscosité α, à une température donnée :

$$\eta(P) = \eta_0 \exp(\alpha P) \tag{1. 6}$$

Roelands[9] a exprimé la relation entre la viscosité et la pression de manière plus précise :

$$\eta(P) = \eta_0 \exp\left[\left(\alpha \frac{P_0}{z}\right)\left(-1 + \left(1 + \frac{P}{P_0}\right)^z\right)\right] \quad avec \quad \alpha \frac{P_0}{z} = ln(\eta_0) + 9{,}67 \tag{1. 7}$$

où z est l'index de piézoviscosité, sans dimension, et P_0 une constante de pression du modèle qui valent typiquement et respectivement 0,6 et 1,98.10^8 Pa.

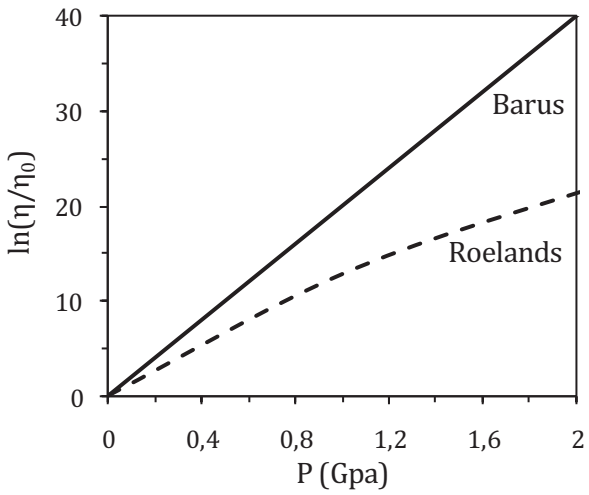


Figure 1. 7 : Comparaison de la viscosité relative η/η_0 en fonction de la pression P selon Barus (trait plein) et Roelands (trait pointillé) dans le cas hypothétique d'une huile minérale de coefficient de piézoviscosité α valant 20 GPa^{-1}. Pour la loi de Roelands, l'index de piézoviscosité z vaut 0,6 et la constante de pression P_0, 1,98.10^8 Pa.

La **Figure 1. 7** compare les relations de Barus et Roelands. L'évolution de la viscosité relative η/η_0 en fonction de la pression est tracée en considérant le cas d'une huile minérale pour laquelle le coefficient de piézoviscosité vaut typiquement 20 GPa^{-1}. Dans le domaine des faibles pressions (jusqu'à environ 200 MPa), la différence entre les deux lois peut être considérée comme négligeable.

1. B. 3. d. Le film hydrodynamique

La capacité d'un lubrifiant à former un film séparant deux surfaces antagonistes dépend des conditions hydrodynamiques et des interactions entre les molécules qui le constituent et les surfaces : c'est pourquoi on distingue le film limite du film hydrodynamique. Le **film limite**

---

8 Barus C. "Isothermals, isopiestics and isometrics relative to viscosity", *Am. J. of Science* **45**, 87-96 (1893)

9 Roelands C.J.A. "Correlational aspects of the viscosity-temperature-pressure relationship of lubricating oils". PhD Thesis, Technical University Delft, Delft, The Netherlands (1966)

correspond à une couche chimi- ou physisorbée, qui se forme progressivement sur les surfaces, et dont l'épaisseur finale dépend de l'affinité des molécules du lubrifiant avec les surfaces et des conditions tribologiques. Son épaisseur ne peut pas être directement estimée à partir des théories classiques de lubrification EHD qui s'intéressent uniquement au **film hydrodynamique** en négligeant les interactions lubrifiant/surfaces et en supposant l'absence de glissement à la paroi. Dans ce cercle d'hypothèses, nous allons voir que l'épaisseur du film hydrodynamique dépend essentiellement de la vitesse d'entraînement et des propriétés visqueuses du lubrifiant.

Pour un contact sphère-plan, la mise en mouvement des deux solides animés des vitesses V_b et V_d, entraîne le lubrifiant à l'entrée du contact, au niveau du convergent (cf. **Figure 1. 8**), et génère une pression hydrodynamique dans le film. On définit une vitesse d'entraînement : $U_e = (V_b+V_d)/2$, et une vitesse de glissement : $U_g = |V_b-V_d|$. Prenons le cas d'un fluide visqueux newtonien en régime stationnaire. La génération de pression est directement reliée à l'épaisseur h du film hydrodynamique, à sa viscosité η et à la vitesse d'entraînement U_e par l'équation de Reynolds, dérivée elle-même des équations de la mécanique des fluides de Navier-Stokes et traduisant mathématiquement la conservation de la masse dans l'écoulement. L'équation de Reynolds à une dimension s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dp}{dx} = 12\,\eta\,U_e\,\frac{h-\bar{h}}{h^3} \qquad (1.8)$$

où p est la pression hydrodynamique fonction de x, la direction du roulement, et $\bar{h}$ l'épaisseur de film où le gradient de pression est nul.

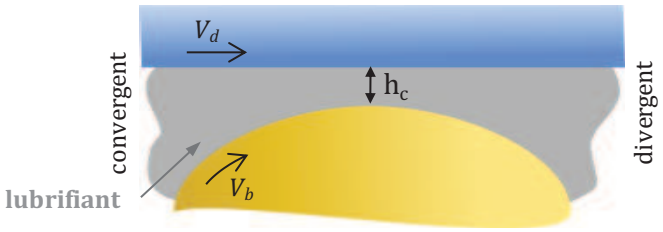


Figure 1. 8 : Représentation schématique d'un contact sphère-plan et définition du convergent, du divergent et de l'épaisseur centrale h_c du film hydrodynamique séparant les deux surfaces. Les vitesses de la bille et du plan (ou disque) sont respectivement notées V_b et V_d.

Dans le cas de la lubrification EHD, la pression dans le contact présente un profil plus élargi et plus complexe que celui du contact statique hertzien qui est hémisphérique (cf. **Figure 1. 9. a**). À l'entrée, la pression hydrodynamique est générée par le convergent du contact dont la forme est déterminée par la déformation élastique des surfaces. Dans la zone centrale, les surfaces sont quasi-parallèles et séparées par un film de lubrifiant d'épaisseur donnée. Le profil de pression réel est proche du profil hertzien. En sortie, la pression décroît rapidement.

Entre la zone centrale et la sortie, un pic de pression aigu se forme, accompagné d'une réduction de l'épaisseur jusqu'à une valeur minimale, notée h_{min} (cf. **Figure 1. 9. a**). Pour un fluide visqueux continu, h_{min} vaut généralement 75% de l'épaisseur centrale. À son entrée dans le

contact, le lubrifiant subit une brutale augmentation de sa viscosité du fait de la pression. À sa sortie du contact, sa viscosité chute pour revenir au niveau de sa valeur à pression atmosphérique. La conservation du débit à travers le contact et la compensation de cette chute brutale de viscosité, imposent une diminution locale de l'épaisseur de film : il s'agit de la constriction. Cette variation d'épaisseur est visible sur les interférogrammes de contact sous la forme d'un fer à cheval (cf. **Figure 1. 9. b**).

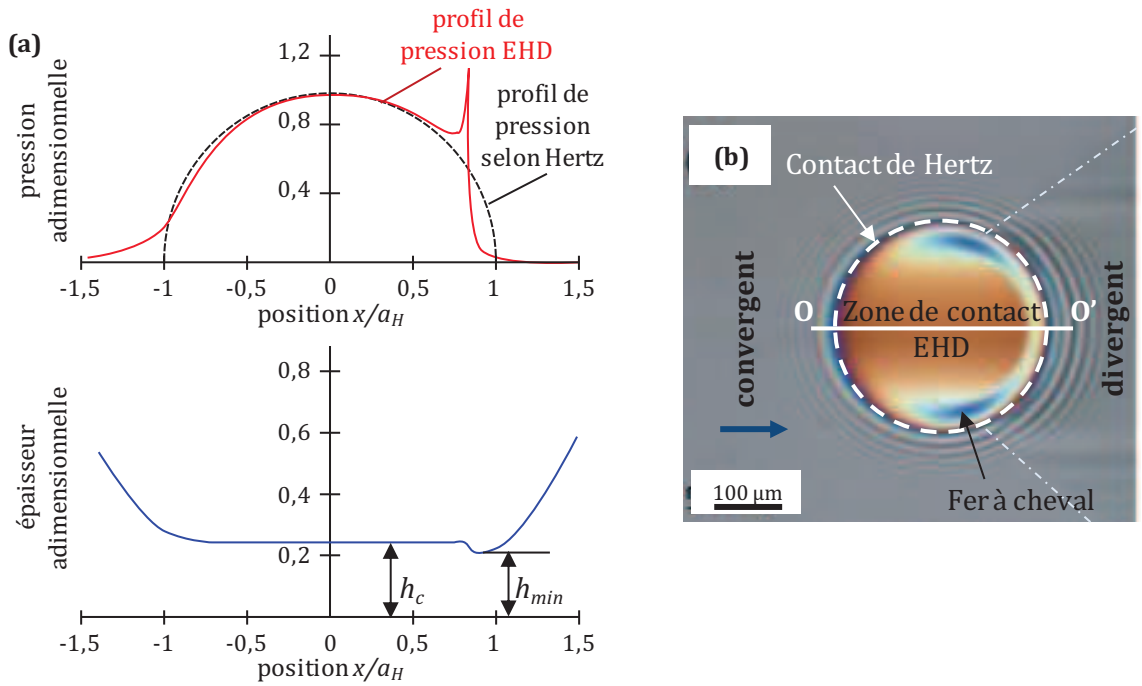


Figure 1. 9 : (a) Distribution de la pression hydrodynamique (en haut) et profil de l'épaisseur du film lubrifiant (en bas) dans un contact EHD sphère-plan en fonction de la position relative par rapport à la largeur du contact x/a_H suivant la ligne OO'. **(b)** Interférogramme d'un contact acier-chrome en présence d'une huile minérale et en régime EHD4 sur lequel on peut visualiser le fer à cheval caractéristique de la zone de constriction qui suit le pic de pression en EHD. La flèche bleue indique le sens de l'écoulement du lubrifiant.

L'amplitude du pic de pression au niveau de la constriction dépend des conditions d'alimentation du contact. En effet, les théories classiques de la lubrification EHD reposent sur l'hypothèse que le réservoir de lubrifiant dans le convergent est infini : c'est ce que l'on appelle la **sur-alimentation**. Dans certaines conditions, notamment lorsque le lubrifiant est très visqueux, l'apport de lubrifiant dans le contact est insuffisant et on parle alors de **sous-alimentation**. Nous verrons de manière plus détaillée les caractéristiques et les mécanismes de lubrification associés à ces conditions d'alimentation dans les chapitres 3 et 4.

La connaissance de l'épaisseur du film lubrifiant est indispensable pour évaluer les pertes par frottement et la durée de vie du contact. Les paragraphes suivants présentent les deux principaux modèles qui permettent de calculer les épaisseurs de film pour un contact ponctuel en régime sur-alimenté (en anglais « fully-flooded ») stationnaire.

Les simulations numériques d'un contact ponctuel en régime EHD, proposées par Hamrock et Dowson[10], permettent de calculer l'épaisseur de la zone centrale h_{cff} et l'épaisseur minimale h_{min}, quel que soit le couple de matériaux et pour un lubrifiant newtonien piézovisqueux. Ces formules ont été établies à partir de l'équation de Reynolds et sont largement utilisées dans la littérature pour prédire les épaisseurs de film du fait de leur précision.

Pour un contact sphère-plan, le calcul de l'épaisseur centrale h_{cff} (ff pour « fully-flooded ») du contact EHD, issu de cette approche, s'écrit :

$$h_{cff} = 2{,}69\, R_x \left(\frac{U_e \eta_0}{E' R_x}\right)^{0{,}67} (\alpha E')^{0{,}53} \left(\frac{w}{E' R_x}\right)^{-0{,}067} \left(1 - 0{,}61 e^{-0{,}73}\right) \tag{1. 9}$$

où U_e est la vitesse d'entraînement moyenne, w la charge normale, E' le module d'Young équivalent, R_x le rayon de courbure équivalent dans la direction x ($1/R_x = 1/R_{1x} + 1/R_{2x} \sim 1/R_{1x}$ car $R_{2x} \rightarrow \infty$) et η_0 et α sont respectivement la viscosité à pression atmosphérique et le coefficient de piézoviscosité du lubrifiant.

L'Équation **(1. 9)** montre que pour une géométrie de contact et des matériaux donnés :

- L'épaisseur de film augmente avec la viscosité η_0 et la piézoviscosité α du lubrifiant,
- L'épaisseur de film augmente avec la vitesse d'entraînement U_e,
- La charge w influence peu l'épaisseur de film.

L'utilisation de trois paramètres adimensionnels : le paramètre vitesse U, le paramètre matériaux G et le paramètre charge W, permet de simplifier l'Équation **(1. 9)** et de définir l'épaisseur centrale adimensionnelle $H_{cff} = h_{cff} / R_x$ (cf. Équation **(1. 13)**) :

$$Vitesse: \quad U = \frac{U_e \eta_0}{E' R_x} \tag{1. 10}$$

$$Matériaux: \quad G = \alpha E' \tag{1. 11}$$

$$Charge: \quad W = \frac{w}{E' R_x^2} \tag{1. 12}$$

On obtient ainsi :

$$H_{cff} = \frac{h_{cff}}{R_x} = 2{,}69 U^{0{,}67} G^{0{,}53} W^{-0{,}067} \left(1 - 0{,}61 e^{-0{,}73}\right) \tag{1. 13}$$

Le modèle de Moes-Venner[11] s'applique de manière plus large et peut être utilisé dans le cas d'un fluide newtonien de faible piézoviscosité, voire isovisqueux. Il intègre le paramètre vitesse

[10] Hamrock B.J., Dowson D. "Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts, part I: theoretical formulation", *ASME J. of Lub. Tech.* **98**, 223-229 (1976)

[11] Moes H. "Optimum similarity analysis with applications to elastohydrodynamic lubrication", *Wear* **159**, 57-66 (1992)

U aux paramètres matériaux G et charge W en deux paramètres adimensionnels indépendants donnés par les relations suivantes :

$$Matériaux: \quad L = G(2U)^{1/4} \tag{1. 14}$$

$$Charge: \quad M = W(2U)^{-3/4} \tag{1. 15}$$

L'épaisseur centrale de film sans dimension $H_{cff\,MV}$ d'après Moes-Venner dépend alors seulement de L et M, selon la relation :

$$H_{cff\ MV} = \frac{h_{cff}}{R_x(2U)^{1/2}} = \left\{ \left[\left(1{,}56\, M^{-0{,}055}\, L^{0{,}52}\, t\right)^r + \left(2\, M^{-1/8}\right)^r \right]^{s/r} + \left(47{,}3\, M^{-2}\right)^s \right\}^{1/s} \tag{1. 16}$$

où les paramètres r, s et t sont des fonctions de L et M :

$$r = exp\left(1 - \frac{6}{L+8}\right) \tag{1. 17}$$

$$s = 12 - 10\, exp\left(-M^{-2}\right) \tag{1. 18}$$

$$t = 1 - exp\left(-0{,}7\, M^{1/22}\, L^{1/2}\right) \tag{1. 19}$$

Ce modèle inclut également des solutions non-EHD correspondant à des solutions asymptotiques à la solution EHD (cf. **Figure 1. 10**).

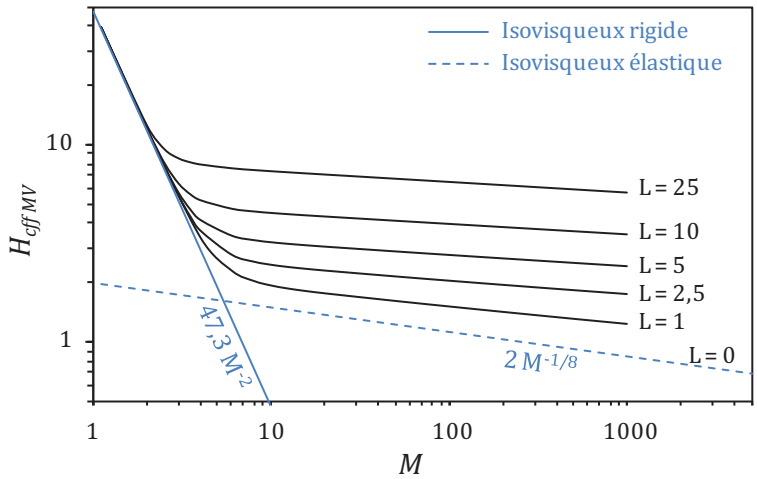


Figure 1. 10 : Représentation graphique de l'épaisseur centrale de film prédite par Moes-Venner[11] pour un contact circulaire en fonction de M et pour différentes valeurs de L. Les deux asymptotes correspondant aux limites du modèle sont tracées en traits continu (régime « isovisqueux rigide ») et pointillé (régime « isovisqueux élastique »).

La première asymptote (en trait continu sur la **Figure 1. 10**) décrit le cas « rigide isovisqueux » pour lequel les solides ne sont pas déformés élastiquement (la valeur du paramètre charge M est faible) et la viscosité est indépendante de la pression (α = 0). Dans ce cas, le paramètre matériaux L est nul. Il s'agit en fait de la lubrification hydrodynamique :

$$H_{cff\ MV} = 47{,}3 M^{-2} \tag{1. 20}$$

La seconde asymptote (en trait pointillé sur la **Figure 1. 10**) décrit le cas « isovisqueux élastique » pour lequel la déformation des solides ne peut pas être négligée (M est grand) et la viscosité est indépendante de la pression ($\alpha = 0$ et $L = 0$) :

$$H_{cff\ MV} = 2M^{-1/8} \tag{1. 21}$$

Le régime EHD est donc représentatif des conditions tribologiques dans le convergent d'une filière : dans cette zone, le lubrifiant est mis sous pression, les surfaces des solides se déforment élastiquement et la viscosité du lubrifiant augmente sous l'effet de la pression. Nous avons résumé les théories classiques de la lubrification EHD qui permettent de prédire les épaisseurs du film hydrodynamique, qui se forme entre les surfaces antagonistes, en fonction des propriétés mécaniques des matériaux, des conditions cinématiques, de la pression et des propriétés visqueuses du lubrifiant. La partie suivante présente le lubrifiant pour tréfilage qui n'est ni une huile de base, ni une simple émulsion huile-dans-eau. Son rôle dans le tréfilage et sa composition générale sont également décrits.

1. C. Le lubrifiant pour tréfilage

Le lubrifiant joue un rôle très important pendant la mise en forme et possède également des propriétés qui facilitent les opérations ultérieures (vulcanisation, adhésion du caoutchouc). Il doit diminuer les efforts et les énergies de mise en forme par la réduction des frottements, doit contribuer à refroidir l'outillage ainsi que le fil afin d'éviter certaines transformations métallurgiques rencontrées à hautes températures et doit également limiter l'usure de l'outillage afin d'augmenter sa durée de vie et assurer un bon état de surface du fil fini. La couverture en laiton doit parfaitement recouvrir l'acier du fil afin de favoriser l'adhésion de la gomme sur le fil pendant les étapes qui suivent le tréfilage.

Comme la capacité du lubrifiant à dissiper la chaleur est primordiale, les lubrifiants à base d'eau, dont les plus connus sont les émulsions huile-dans-eau, sont largement utilisés. Ils combinent en effet une excellente efficacité de transport de chaleur et de bonnes propriétés lubrifiantes.

Un lubrifiant de tréfilage diffère néanmoins souvent d'une simple émulsion huile-dans-eau. Il est constitué d'un mélange complexe contenant des acides gras, des additifs dits « extrême pression » (EP, dont le rôle est d'augmenter la résistance du lubrifiant à la pression), des additifs limites (qui s'adsorbent sur les surfaces afin de les protéger), des additifs permettant de contrôler le pH, des anti-mousses, des anti-oxydants et des huiles. La plupart des composants sont des tensioactifs qui possèdent tous un pouvoir émulsifiant. Le lubrifiant auquel on s'intéresse dans ces travaux contient différents objets comme le montre la **Figure 1. 11**. On distingue des gouttes d'huile de plusieurs micromètres de diamètre. Ces objets sont en équilibre avec des vésicules mono et multi-couches et des micelles de tensioactifs trop petites pour être

visibles sur la figure. Outre les gouttes d'huile, les lubrifiants contiennent également des domaines au sein desquels les acides gras et autres tensioactifs s'organisent en bicouches.

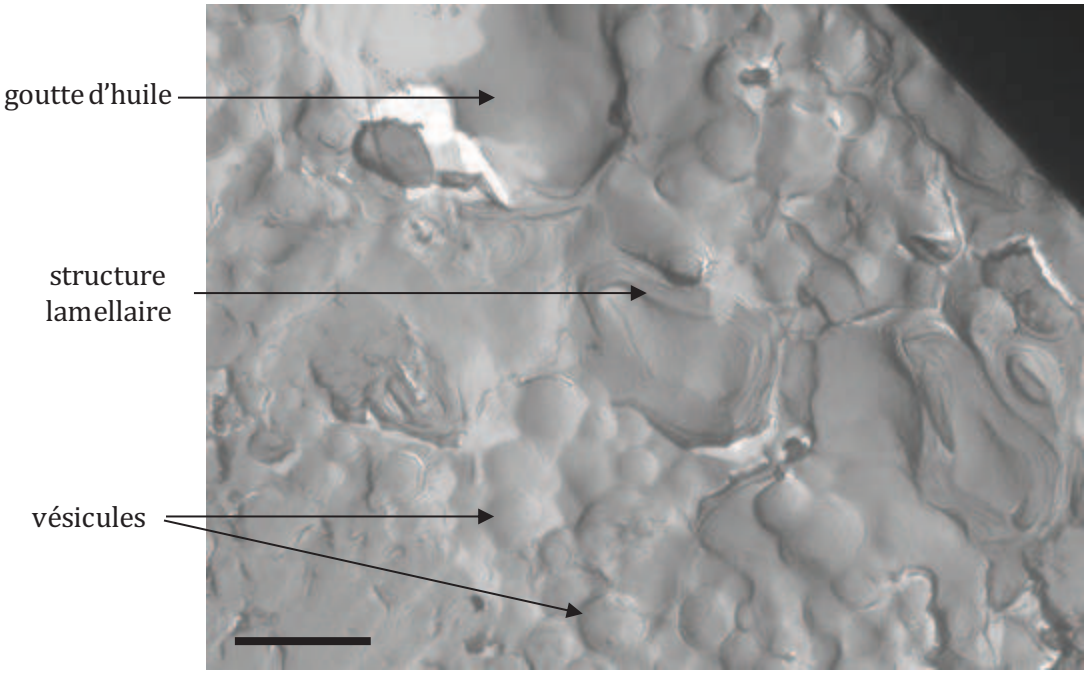


Figure 1. 11 : Observation en microscopie électronique d'une réplique de cryofracture d'un échantillon de lubrifiant. On distingue différents objets (gouttes d'huile et vésicules) ainsi que des domaines lamellaires. Échelle 2 µm.

Le lubrifiant pour tréfilage, étudié dans le cadre de ces travaux de thèse, est donc une formulation aqueuse complexe contenant une dizaine de constituants. On y trouve principalement des tensioactifs qui donnent lieu à la présence d'objets plus ou moins structurés qu'on peut observer sur la **Figure 1. 11**. La suite de ce chapitre présente les notions fondamentales concernant l'organisation des tensioactifs en solution. Les propriétés de la structure lamellaire seront particulièrement détaillées car, comme nous le verrons, son organisation en lamelles lui confère des propriétés tribologiques remarquables.

1. D. Les phases organisées

1. D. 1. Auto-organisation des tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles composées de deux entités d'affinité chimique différente : d'une part, la partie hydrophobe, en général constituée d'une ou plusieurs longues chaînes aliphatiques et, d'autre part, un groupe hydrophile qualifié de tête polaire (voir la **Figure 1. 12**). La nature de la tête polaire permet de distinguer trois familles de tensioactifs : ionique, non ionique ou zwitterionique (dont la tête polaire globalement neutre comprend une charge positive et une charge négative).

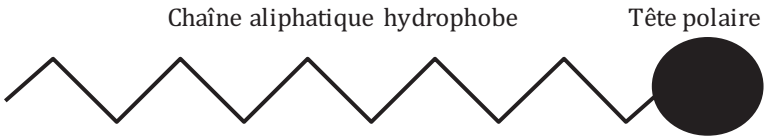


Figure 1. 12 : Représentation schématique d'une molécule tensioactive.

Les tensioactifs se placent de préférence à l'interface entre un milieu hydrophile et un milieu hydrophobe afin de fournir un environnement favorable à chacune de leurs deux parties. D'un point de vue énergétique, ils s'organisent en solution dans le but de minimiser les interactions entre leur partie hydrophobe et l'eau. La variation de paramètres comme la température, la force ionique ou la concentration peut modifier l'intensité des interactions répulsives et attractives entre tensioactifs et être ainsi à l'origine de changements de morphologie ou d'organisation des agrégats en solution. En-dessous de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules tensioactives ne sont pas auto-associées en solution. Au-delà, elles s'auto-assemblent sous la forme d'agrégats sphériques, cylindriques ou lamellaires.

La courbure spontanée des monocouches de tensioactifs, notée c_0, est un paramètre essentiel qui permet d'expliquer les changements de formes des agrégats supramoléculaires (cf. **Figure 1. 13**). Elle peut être contrôlée expérimentalement en modifiant l'interaction entre les têtes polaires. Dans le cas de tensioactifs ioniques, la présence d'électrolyte permet d'écranter en partie les charges électriques et donc d'influencer la valeur de c_0. L'ajout d'une deuxième espèce amphiphile de courbure spontanée différente, appelée co-tensioactif, est aussi un moyen de modifier la courbure spontanée c_0 de l'interface hydrophile-hydrophobe.

La morphologie des tensioactifs joue également un rôle déterminant sur la nature des agrégats. Israelachvili *et al.*[12] ont associé l'approche énergétique de l'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure des agrégats par l'intermédiaire du paramètre d'empilement p :

$$p = \frac{v}{a_0 l_C} \tag{1. 22}$$

où v est le volume moyen du tensioactif, a_0 correspond à l'aire occupée par sa tête polaire, et l_C correspond à la longueur de sa partie hydrophobe.

Ce paramètre d'empilement p permet de déduire la structure des agrégats à partir de la structure géométrique des molécules tensioactives (cf. **Figure 1. 13**).

[12] Israelachvili J., Mitchell D.J., Ninham B.W. "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers", *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* **72**, 1525-1568 (1976)

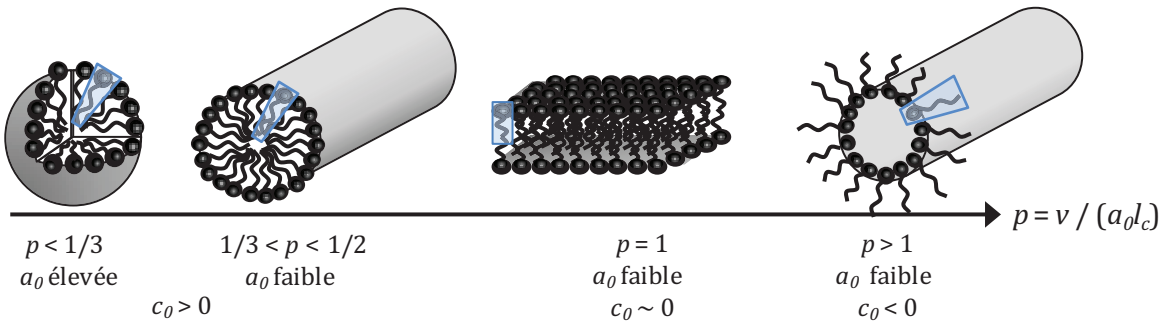


Figure 1. 13 : Représentation schématique des agrégats formés par les tensioactifs en fonction du paramètre d'empilement p et de la courbure spontanée c_0 : micelles sphérique et cylindrique directes, bicouche et micelle cylindrique inverse.

Les paragraphes suivants décrivent les phases dont il est question dans ce manuscrit. La structure et la définition des interactions et des constantes d'élasticité de la phase lamellaire sont particulièrement détaillées ainsi que sa rhéologie.

1. D. 2. Les phases micellaires

Au-dessus de la CMC, les tensioactifs se regroupent sous la forme de micelles. Ces objets peuvent être sphériques ou cylindriques et dispersés dans un solvant polaire (micelles « directes ») ou un milieu hydrophobe et apolaire (micelles « inverses »).

Les phases micellaires sont constituées d'agrégats dynamiques. Un échange constant a lieu entre les molécules des micelles et les molécules libres. La solution obtenue est isotrope pour les phénomènes physiques caractérisés par des échelles grandes devant la taille des micelles (typiquement nanométrique).

Le comportement rhéologique des phases micellaires isotropes est pratiquement le même que celui de l'eau. En revanche, celui des solutions de micelles cylindriques de très grand rapport d'aspect, que l'on qualifie de micelles géantes, est très spécifique. Ces dernières sont présentées dans le paragraphe suivant.

1. D. 3. Les phases de micelles géantes

Les micelles cylindriques, appelées aussi micelles géantes à cause de la taille qu'elles peuvent atteindre (jusqu'à quelques microns de longueur pour un rayon de quelques nanomètres), sont connues pour leurs propriétés rhéologiques remarquables[13].

Une solution de micelles géantes constitue un système très dynamique : les micelles se coupent et se reforment en permanence. En effet, l'équilibre thermodynamique du système est défini par la compétition entre l'entropie de mélange, qui tend à favoriser les petits agrégats, et l'énergie

[13] Berret J.F. "Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transition", Chap. 19 in *Molecular Gels* ; R.G. Weiss and P. Terech (eds.) ; Springer: Dordrecht, 235-275 (2005)

que coûte la création d'une interface courbée aux extrémités de la micelle. Ceci explique la polydispersité des solutions de micelles géantes.

Quand les micelles s'allongent, leur comportement rappelle celui des polymères ; comme eux, elles s'enchevêtrent au-dessus d'une concentration critique et la solution devient alors viscoélastique. Leur viscoélasticité peut être caractérisée par un unique temps caractéristique τ_R, ce qui caractérise les fluides ayant un comportement purement maxwellien.

1. D. 4. Les phases hexagonales

Dans les phases hexagonales, les tensioactifs forment des cylindres supposés infinis qui s'arrangent sur un réseau hexagonal orthogonal à l'axe des cylindres. On qualifie de paramètre de maille *a* la distance centre à centre entre deux cylindres voisins de rayon *R*. Cette phase présente un ordre liquide dans la direction suivant l'axe des cylindres et un ordre solide dans les deux autres.

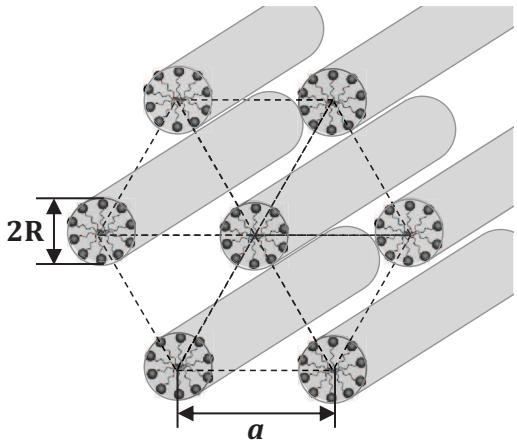


Figure 1. 14 : Représentation schématique d'une phase hexagonale directe de cylindres de tensioactifs de rayon *R* et de paramètre de maille *a*.

Deux types de phases hexagonales existent[14]. La phase hexagonale directe est composée de cylindres de tensioactifs séparés par le milieu aqueux (cf. **Figure 1. 14**), à la différence de la phase hexagonale inverse dans laquelle les cylindres d'eau forment un réseau hexagonal dans la phase organique formée par les chaînes aliphatiques des tensioactifs.

L'origine des interactions qui gouvernent la stabilité de cette structure est identique à celle des phases lamellaires et sera présentée dans le paragraphe suivant. En revanche, la description de l'élasticité de la phase, ainsi que les constantes élastiques associées sont différentes et l'expression de l'énergie élastique de la phase hexagonale, établie par Prost et Clark[15], dépend de

[14] Luzzati V., Mustacchi H., Skoulios A., Husson F. « La structure des colloïdes d'association. I. Les phases liquide-cristallines des systèmes amphiphiles-eau », *Acta Cryst.* **13**, 660 (1960)
[15] Prost J., Clark N.A., in *Liquid Crystals*, S. Chandrasekhar (ed.), Heyden & Son, London (1979)

quatre constantes élastiques correspondant aux déformations du réseau triangulaire définissant la symétrie hexagonale.

1. D. 5. Les phases lamellaires

Les phases lamellaires sont formées par des empilements réguliers de bicouches planes de tensioactifs d'épaisseur δ, séparées par des couches de solvant (voir sur la **Figure 1. 15. c**). Les plans de bicouches sont parallèles, de longueur infinie et présentent un ordre positionnel à longue portée suivant la direction orthogonale à leur plan moyen. La distance de répétition entre les lamelles, notée d, est appelée distance interlamellaire ou période. La phase lamellaire présente un ordre solide dans une direction de l'espace et un ordre liquide dans les deux autres. En effet, dans le plan des couches, les molécules de tensioactifs sont désordonnées et mobiles, l'interface est liquide. Une phase lamellaire donnée peut, par ailleurs, être, jusqu'à un certain point, « gonflée » par l'apport de solvant supplémentaire ce qui a pour effet d'augmenter la valeur de la distance interlamellaire d. Si le solvant est aqueux, il s'intercale dans l'espace situé entre les têtes polaires ; s'il est apolaire, il se place dans la zone occupée par les chaînes hydrophobes.

1. D. 5. a. Interactions dans la phase lamellaire

La stabilité des phases lamellaires résulte de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives entre deux membranes voisines. L'énergie d'interaction par unité de surface est la somme des différentes composantes du potentiel d'interaction. Elle est donnée par :

$$V = V_{vanderWaals} + V_{hydratation} + V_{électrostatique} + V_{stérique} \qquad (1.23)$$

Van der Waals

Le potentiel de van der Waals, $V_{vanderWaals}$, est attractif. Son origine vient des interactions de van der Waals entre deux molécules tensioactives à travers le solvant. Au premier ordre et pour deux membranes planes d'épaisseur δ, séparées par une distance $(d-\delta)$, son expression est la suivante[16] :

$$V_{vanderWaals} = -\frac{A_H}{12\pi}\left[\frac{1}{(d-\delta)^2} + \frac{1}{(d+\delta)^2} - \frac{2}{d^2}\right] \qquad (1.24)$$

où A_H est la constante de Hamaker qui est de l'ordre de l'énergie thermique k_BT.

La force de l'interaction décroît rapidement en $1/(d-\delta)^4$ lorsque δ très inférieure à d et en $1/(d-\delta)^2$ lorsque que δ et $(d-\delta)$ sont du même ordre.

[16] Israelachvili J.N. in *Intermolecular and surface forces*. Second edition, Academic Press, London (1992)

Hydratation

Le potentiel $V_{hydratation}$ est lié aux interactions d'hydratation (c.à.d. aux interactions stériques entre deux molécules d'eau), fortement répulsives. Son expression est donnée de manière empirique par la relation suivante[16] :

$$V_{hydratation} = F_0\, e^{-(d-\delta)/l_H} \tag{1. 25}$$

où F_0 est une énergie par unité de surface et l_H correspond à la portée de l'interaction qui est très faible (2 à 3 Å).

Électrostatique : Membranes rigides

Lorsque les tensioactifs sont ioniques, les membranes sont chargées et rigides et le potentiel d'interaction mis en jeu est d'origine électrostatique, $V_{électrostatique}$. Ce potentiel correspond à une interaction répulsive due au recouvrement des couches ioniques diffuses lors de l'approche des surfaces. On peut donner l'expression de ce potentiel pour deux cas limites. En l'absence de sel, dans l'approximation de fortes densités de charges et pour de grandes distances *(d-δ)* entre les membranes[17], ce potentiel s'écrit :

$$V_{électrostatique} = \frac{\pi k_B T}{4 l_B (d-\delta)} \left[1 - \frac{a_0}{l_B (d-\delta)} + \left(\frac{a_0}{l_B (d-\delta)} \right)^2 + ... \right] \tag{1. 26}$$

où T est la température en K, k_B la constante de Boltzmann (k_B = 1,38.10^{-23} J/K), a_0 est l'aire par charge, l_B la longueur de Bjerrum du solvant qui vaut 7 Å pour l'eau à température ambiante. En présence de sel, les interactions sont fortement écrantées et l'expression du potentiel devient[16] :

$$V_{électrostatique} = E_0\, e^{-(d-\delta)/\lambda_D} \tag{1. 27}$$

où E_0 est une énergie par unité de surface, inversement proportionnelle à la concentration en sel et au carré de la surface par charge, et λ_D est la longueur d'écrantage de Debye.

Le potentiel électrostatique tend vers 0 au-delà de la longueur d'écrantage de Debye λ_D décrite par l'équation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\sum_i \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{c_i e^2 z_i^2}} \tag{1. 28}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide (ε_0 = 8,85.10^{-12} F/m), ε la permittivité relative du solvant, e la charge de l'électron, z_i la valence de l'ion i et c_i sa concentration. Plus la concentration en ions est importante, plus la portée de l'interaction est grande.

[17] Roux D., Safinya C.R. "A synchrotron X-ray study of competing undulation and electrostatic interlayer interactions in fluid multimembrane lyotropic phases", *J. Phys. France* **49**, 307-318 (1988)

Stérique : Membranes flexibles

Dans le cas de membranes suffisamment éloignées pour que les d'interactions d'hydratation et de van der Waals puissent être négligées, ou bien si le solvant est apolaire ou encore si le tensioactif est non ionique, il n'y a pas d'interaction électrostatique. La stabilité de la phase lamellaire s'explique alors par une interaction répulsive à longue portée qui provient de la répulsion stérique entre les membranes. En effet, sous l'action de l'agitation thermique, les membranes fluctuent autour de leur position d'équilibre[18]. Du fait de la présence des autres membranes, elles ne peuvent explorer toutes les configurations qui leur seraient accessibles si elles étaient isolées. Le potentiel entropique ou stérique, $V_{stérique}$, correspond au potentiel répulsif entre les membranes qui résulte de cette restriction d'entropie.

$$V_{stérique} = \frac{3\pi^2}{128}\left(\frac{k_B T}{\kappa}\right)\frac{k_B T}{(d-\delta)^2} \tag{1. 29}$$

où κ est la constante élastique de courbure moyenne (ou constante de rigidité) de la membrane.

Cette interaction est de longue portée et est d'autant plus forte que la membrane est flexible.

1. D. 5. b. Élasticité de la phase lamellaire

La phase lamellaire est un système solide dans une direction et liquide dans les deux autres, ce qui lui confère les caractéristiques d'un cristal liquide smectique A (cf. **Figure 1. 15**). Cette dualité est à l'origine des propriétés élastiques de ces phases, c'est-à-dire qu'une déformation de la structure ne peut être générée sans un apport d'énergie et ne peut pas être maintenue si la contrainte à l'origine de la déformation disparaît. On peut utiliser les théories de l'élasticité des smectiques A pour décrire les phases lamellaires.

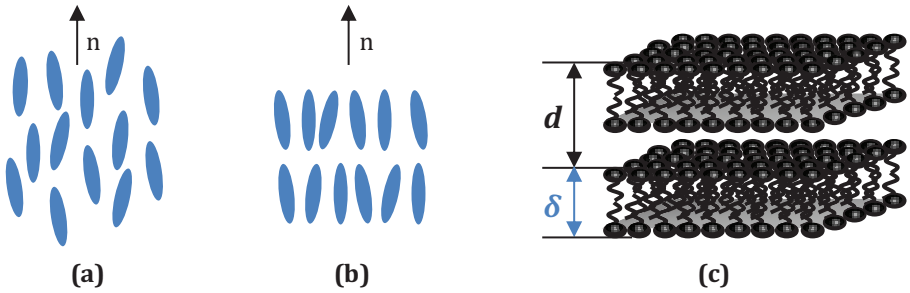


Figure 1. 15 : Représentation schématique des phases **(a)** nématique et **(b)** smectique A de cristaux liquides thermotropes et **(c)** d'une phase lamellaire de tensioactifs (ou smectique lyotrope) dont l'épaisseur de la bicouche et la distance interlamellaire sont respectivement notées δ et d.

L'état d'équilibre des phases lamellaires est défini par un empilement régulier, de période d, de bicouches d'épaisseur δ. Les déformations de la phase lamellaire peuvent soit modifier l'épaisseur de la membrane δ, soit déplacer les couches. Une variation de l'épaisseur de la

[18] Helfrich W. "Steric interaction of fluid membranes in multilayer systems", *Z. Naturforsch.* **33a**, 305 (1978)

membrane δ se traduit par une variation de la concentration locale en tensioactif par rapport à la concentration moyenne $\delta c(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ est le vecteur joignant l'origine du repère à un point de coordonnées (x, y, z)).

La **Figure 1. 16** représente les déformations élastiques fondamentales de la phase lamellaire caractérisées par les quatre constantes élastiques suivantes :

- Le module d'élasticité de courbure K du smectique ($K = \kappa/d$),
- La compressibilité osmotique χ à période d constante,
- Le module de compression B des couches à concentration constante,
- Le module de compression $\overline{B}$ des couches à potentiel chimique constant qui correspond à un type de déformation conservant l'épaisseur de la membrane δ. Il s'écrit :

$$\overline{B} = B - \chi C^2 \tag{1. 30}$$

où C est la constante de couplage entre les variations de concentration et le déplacement des couches.

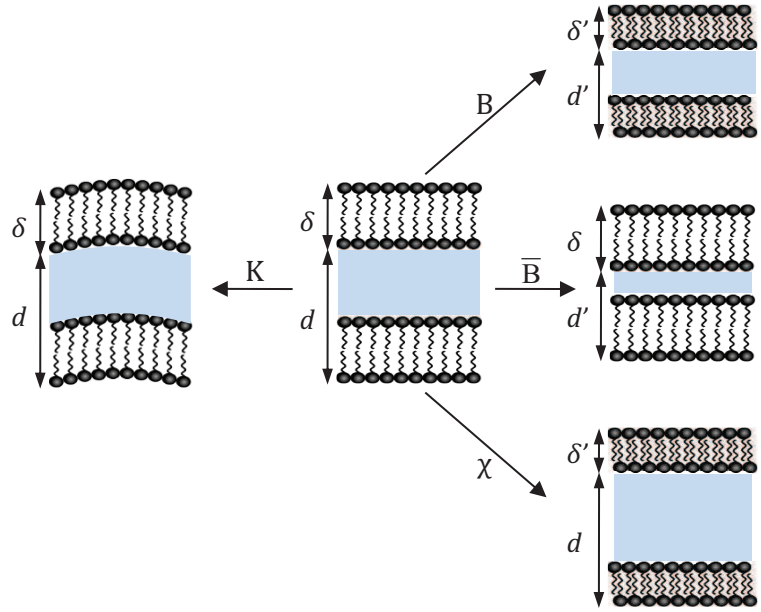


Figure 1. 16 : Représentation schématique des différents types de déformation de la phase lamellaire dont la distance interlamellaire est notée d et l'épaisseur de la bicouche δ. À gauche, les couches sont courbées et à droite, elles subissent différents types de compression. Les modules élastiques correspondant à la déformation subie sont notés au-dessus des flèches.

Les constantes K, B, $\overline{B}$ et χ peuvent être directement reliées aux interactions entre membranes en fonction du type d'interactions répulsives en jeu dans le système (électrostatiques ou stériques) à partir d'une approche microscopique[19,20]. Nous ne détaillerons pas les formules car leur détermination ne fait pas l'objet de ces travaux de thèse.

[19] Nallet F., Roux D., Prost J. "Hydrodynamics of lyotropic smectics: a dynamic light scattering study of dilute lamellar phases", *J. de Physique* **50** (20), 3147-3165 (1989)

1. D. 5. c. Défauts de la phase lamellaire

Il existe deux types de défauts dans les phases lamellaires : les défauts de texture et les défauts de structure. Les défauts de texture (comme les stries huileuses ou les oignons) sont visibles par microscopie optique de polarisation ce qui facilite d'ailleurs l'identification de la structure lamellaire. Les textures caractéristiques de la phase lamellaire sont présentées dans le chapitre 2 qui concerne les techniques expérimentales (cf. paragraphe **2.A.1.a**). Les défauts de structure, quant à eux, ne sont pas visibles par microscopie optique mais ils peuvent être mis en évidence en utilisant des techniques comme la cryomicroscopie électronique à transmission[21], la cryofracture[22], la diffusion des neutrons ou des rayons X aux petits angles[23,24,25,26,27] ou en étudiant les variations des coefficients de diffusion[27,28] dans la phase lamellaire. Différents types de défauts de structure ont ainsi été observés dans la littérature et sont qualifiés de « pont », « pores » ou « passages »[29]. Ils sont schématisés sur la **Figure 1. 17** : les « ponts » connectent les lamelles de tensioactifs et les « pores » seulement l'eau, alors que les « passages » connectent les deux milieux. Holmes *et al.*[24,26] ont proposé différentes structures (rubans, disques ou trous) pouvant être à l'origine des défauts de type « pores » des membranes lamellaires.

---

[20] Lubensky T.C., Prost J., Ramaswamy S. "Crumpling and second sound in lyotropic lamellar phases", *J. Phys. France* **51**, 933-943 (1990)

[21] Ponsinet V., Talmon Y. "Direct Imaging of Lamellar Phases by Cryo-Transmission Electron Microscopy", *Langmuir* **13**, 7287-7292 (1997)

[22] Zasadzinski J.A.N. "Direct Observations of Dislocations in thermotropic liquid crystals using freeze-fracture replication", *J. Phys. France* **51** (8), 747-756 (1990)

[23] Kekicheff P., Cabane B. "Structural defects of a lamellar lyotropic mesophase: a neutron scattering study", *J. Physique Lett.* **45**, 813-821 (1984)

[24] Holmes M.C., Smith A.M., Leaver M.S. "A small angle neutron scattering study of the lamellar phase of caesium pentadecafluorooctanoate (CsPFO)/1H-1H-perfluoroheptan-1-ol/^2H_2O", *J. Phys. II France* **3**, 1357-1370 (1993)

[25] Zipfel J., Berghausen J., Lindner P., Richtering W. "Influence of shear on lyotropic lamellar phases with different membrane defects", *J. Phys. Chem. B* **103**, 2841-2849 (1999)

[26] Funari S.S., Holmes M.C., Tiddy G.J.T. "Microscopy, X-ray diffraction, and NMR studies of lyotropic liquid crystal phases in the $C_{22}EO_6$/water system. A new intermediate phase", *J. Phys. Chem.* **96**, 11029-11038 (1992)

[27] Holmes M.C., Sotta P., Hendrikx Y., Beloche B. "Water self diffusion in caesium pentadecafluorooctanoate (CsPFO)/H_2O and its relationship to structure", *J. Phys. II France* **3**, 1735-1745 (1993)

[28] Constantin D., Oswald P. "Diffusion coefficients in a lamellar lyotropic phase: evidence for defects conneting the surfactant structure", *Phys. Rev. Lett.* **85** (20), 4297-4300 (2000)

[29] Helfrich W. "Amphiphilic mesophases made of defects", in *Physics of defects*, R. Balian, M. Kléman, J.-P. Poirier (eds.), North-Holland, Amsterdam (1980)

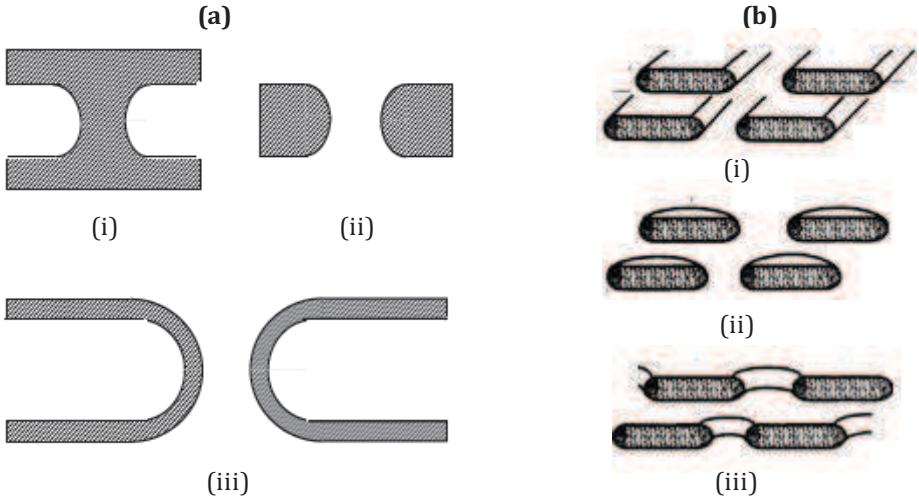


Figure 1. 17 : (a) Types de défauts dans les phases lamellaires d'après Helfrich[29] : (i) ponts, (ii) pores et (iii) passages. La bicouche de tensioactifs est hachurée. **(b)** Géométrie des modèles des défauts type « pores » de la phase lamellaire du mélange $C_{22}EO_6$ /^2H_2O d'après Funari *et al.*[26] : (i) rubans, (ii) disques et (iii) trous.

1. D. 5. d. Rhéologie : effet du cisaillement sur la phase lamellaire

De nombreuses recherches se sont intéressées à l'effet du cisaillement sur les systèmes organisés en lamelles comme les phases smectiques A de cristaux liquides thermotropes[30,31,32] et les phases lamellaires ou smectiques lyotropes[33,34] dont il est question dans cette thèse. Ces travaux ont, entre autres, conduit à l'observation d'une évolution de l'orientation des phases smectiques, par rapport à l'axe de cisaillement, en fonction du taux de cisaillement (ou de la contrainte) et, dans le cas des phases lamellaires lyotropes, à l'éventuelle formation de vésicules multilamellaires communément appelées « oignons ».

[30] Panizza S., Archambault P., Roux D. "Effect of shear on the smectic A phase of thermotropic liquid crystals", *J. Phys. II France* **5**, 303-311 (1995)

[31] Safinya C.R., Sirota E.B., Bruinsma R.F., Jeppesen C., Plano R.J., Wenzel L.J. "Structure of membrane surfactant and liquid crystalline smectic lamellar phases under flow", *Science, New Series* **261** (5121), 588-591 (1993)

[32] Auernhammer G.K., Brand H.R., Pleiner H. "The undulation instability in layered systems under shear flow – a simple model", *Rheol. Acta* **39**, 215-222 (1999)

[33] Roux D., Nallet F., Diat O. "Rheology of lyotropic lamellar phases", *Europhys. Lett.* **24** (1), 53-58 (1993)

[34] Meyer C., Asnacios S., Bourgaux C., Kléman M. "Rheology of lyotropic and thermotropic lamellar phases", *Rheol. Acta* **39**, 223-233 (2000)

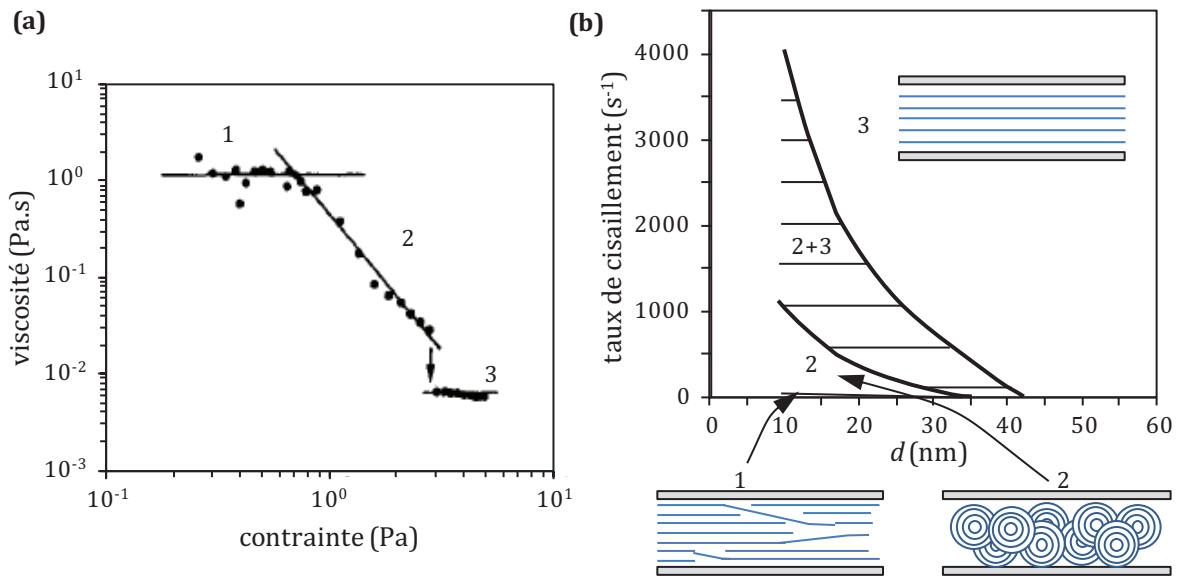


Figure 1. 18 : (a) Viscosité en fonction de la contrainte pour une fraction volumique en membranes de 0,71 d'après les travaux de Roux *et al.*[33] sur le système dodécylsulfate de sodium (SDS)/pentanol/dodécane/eau. On peut noter l'existence de trois régions différentes sur le graphique : les premier et dernier régimes correspondent à un comportement newtonien alors que le deuxième régime correspond à un comportement rhéofluidifiant. **(b)** Diagramme d'orientation du système SDS/pentanol/dodécane/eau[33]. Ce diagramme met en évidence les trois différents états d'orientation de la phase lamellaire en fonction du taux de cisaillement et de la distance interlamellaire *d*. L'état 1 correspond à une orientation des couches parallèlement aux surfaces mais présentant des défauts de type dislocation dans les deux autres directions. L'état 2 correspond à l'état dans lequel les bicouches s'organisent en oignons de même taille. L'état 3 est similaire à l'état 1 mais il n'y a pas de défaut dans la direction de l'écoulement.

A titre d'exemple, Diat[35] a étudié l'évolution de l'organisation de phases lamellaires lyotropes soumises à un cisaillement. Son travail s'est penché sur le système dodécylsulfate de sodium (SDS)/pentanol/dodécane/eau. Ses résultats concernant la mesure de la viscosité du système en fonction de la contrainte sont présentés sur la **Figure 1. 18. a** et mettent en évidence l'existence de trois régimes schématisés sur la **Figure 1. 18. b**. Pour les faibles taux de cisaillement (inférieurs à 1 s^{-1}, région 1 sur la **Figure 1. 18**), les lamelles s'orientent parallèlement à la direction du cisaillement (on parle alors d'une orientation de type « c ») de façon à faciliter l'écoulement et la phase présente de nombreux défauts de type dislocation. Pour des cisaillements intermédiaires (entre 1 s^{-1} et quelques dizaines de s^{-1}, région 2 sur la **Figure 1. 18**), la phase lamellaire est organisée en vésicules multilamellaires monodisperses et compactes. Leur rayon *R*, compris entre quelques dixièmes de microns et quelques microns, décroît lorsque le taux de cisaillement augmente. Pour les taux de cisaillement élevés (entre quelques dizaines de s^{-1} et quelques milliers de s^{-1}, région 3 sur la **Figure 1. 18**), les lamelles s'orientent comme dans la région 1 mais sans défaut. Chaque région présente un comportement rhéologique différent : le comportement est newtonien dans les régions 1 et 3. Du fait de la présence de nombreux défauts dans la région 1, la viscosité y est plus élevée que dans la région 3. Dans la

[35] Diat O. « Effet du cisaillement sur les phases lyotropes : phases lamellaires et phases éponges ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° 833 (1992)

région 2, le comportement est rhéofluidifiant avec une dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement qui suit une loi de puissance : $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0,8}$.

La transition de la région 1 vers la région 2 provient, selon les auteurs, d'une instabilité d'ondulation[36] des couches smectiques engendrée par les défauts de parallélisme entre les deux surfaces. Celle-ci se développe au-dessus d'une vitesse critique V_c qui ne dépend pas de l'état de surface mais principalement de la viscosité du solvant et des constantes élastiques de la phase lamellaire. Au-dessus de cette vitesse critique, les dislocations ne peuvent plus suivre le mouvement imposé par la surface. Le système subit alors une contrainte qui est perpendiculaire aux couches créant des dislocations locales à l'origine de l'ondulation des membranes et de la formation des oignons qui permettent de faciliter l'écoulement.

La formation des oignons sous cisaillement a également été observée dans d'autres systèmes de tensioactifs en solution comme les systèmes $C_{12}E_4$/eau[37] et SDS/octanol/NaCl[38] ainsi que dans des solutions de copolymères à blocs[39,40].

Cependant, la réorganisation sous forme d'oignons n'est pas systématique et si, sous l'effet du cisaillement, les bicouches peuvent s'orienter parallèlement aux surfaces comme dans le cas précédent (orientation de type « c » sur la **Figure 1. 19. b**), l'orientation peut aussi être perpendiculaire (orientation de type « a » sur la **Figure 1. 19. a**).

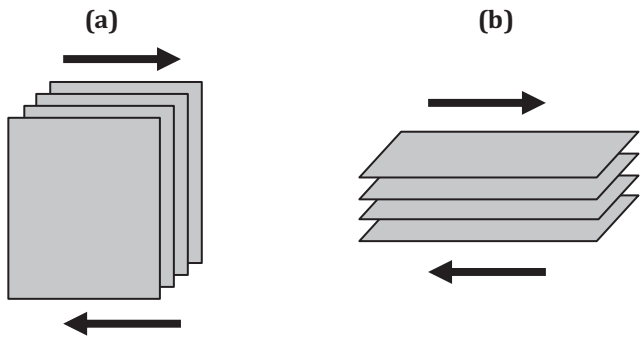


Figure 1. 19 : Représentation schématique des orientations que peuvent adopter les membranes sous cisaillement : configurations **(a)** perpendiculaire « a » et **(b)** parallèle « c ». Les flèches indiquent la direction des deux plans de cisaillement dans chacun des cas.

[36] Oswald P., Kléman M. "Lubrication theory of smectic A phases", *J. Phys. Lett.* **43** (12), 411-415 (1982)
[37] Weigel R., Läuger J., Richtering W., Lindner P. "Anisotropic small angles light and neutron scattering from a lyotropic lamellar phase under shear", *J. Phys. II France* **6** (4), 529-542 (1996)
[38] Diat O., Roux D., Nallet F. ""Layering" effect in a sheared lyotropic lamellar phase", *Phys. Rev. E* **51** (4), 3296-3299 (1995)
[39] Zipfel J., Lindner P., Tsianou M., Alexandridis P., Richtering W. "Shear-induced formation of multilamellar vesicles ("onions") in block copolymers", *Langmuir* **15**, 2599-2602 (1999)
[40] Zipfel J., Berghausen J., Schmidt G., Lindner P., Alexandridis P., Richtering W. "Influence of shear on solvated amphiphilic block copolymers with lamellar morphology", *Macromolecules* **35**, 4064-4074 (2002)

Un certain nombre de systèmes, particulièrement les copolymères à blocs, ne forment pas d'oignons mais présentent une réorientation des couches de type « c » vers le type « a » lorsque le taux de cisaillement augmente[41,42].

Sur les diagrammes d'orientation classiques, les changements d'orientation dépendent du taux de cisaillement. Néanmoins un autre paramètre à prendre en considération est la courbure spontanée du système qui dépend de la composition des bicouches. Ainsi, dans le système SDS/décanol/eau, la courbure spontanée initialement importante dans le système SDS pur/eau est réduite par l'ajout du co-tensioactif, le décanol[25,43]. Ce dernier se place dans la membrane et, comme sa tête polaire est plus petite que celle du SDS, la courbure spontanée globale des bicouches est réduite. La densité de défauts présents au sein du système diminue lorsque la fraction en décanol augmente, ou, de façon équivalente, lorsque la courbure spontanée des membranes diminue (cf. **Figure 1. 20**). Dans le domaine d'existence des défauts, la succession des régions 1, 2 et 3 est confirmée même si elle est suivie d'une réorientation des lamelles de type « a ». Dans le domaine du diagramme pour lequel la phase présente peu ou pas de défauts, les oignons ne sont pas formés mais une réorientation de la phase lamellaire d'une configuration « c » à une configuration « a » par rapport à la direction du cisaillement est observée. Bergenholtz *et al.*[44] obtiennent des résultats similaires avec le système sodium bis (2-éthylhexyl) sulfosuccinate (AOT)/eau salée pour lequel ils observent la formation d'oignons sous cisaillement puis une réorientation de type « a » aux plus forts taux de cisaillement.

---

[41] Maring D., Wiesner U. "Threshold strain value perpendicular orientation in dynamically sheared diblock copolymers", *Macromolecules* **30**, 660-662 (1997)

[42] Fredrickson G.H. "Steady shear alignement of block copolymers near the isotropic-lamellar transition", J. Rheol. **38** (4), 1045-1067 (1994)

[43] Berghausen J., Zipfel J., Lindner P., Richtering W. "Shear-induced orientations in lyotropic defective lamellar phase", *Europhys. Lett.* **43** (6), 683-689 (1998)

[44] Bergenholtz J., Wagner N.J. "Formation of AOT/brine multilamellar vesicles", *Langmuir* **12**, 3122-3126 (1996)

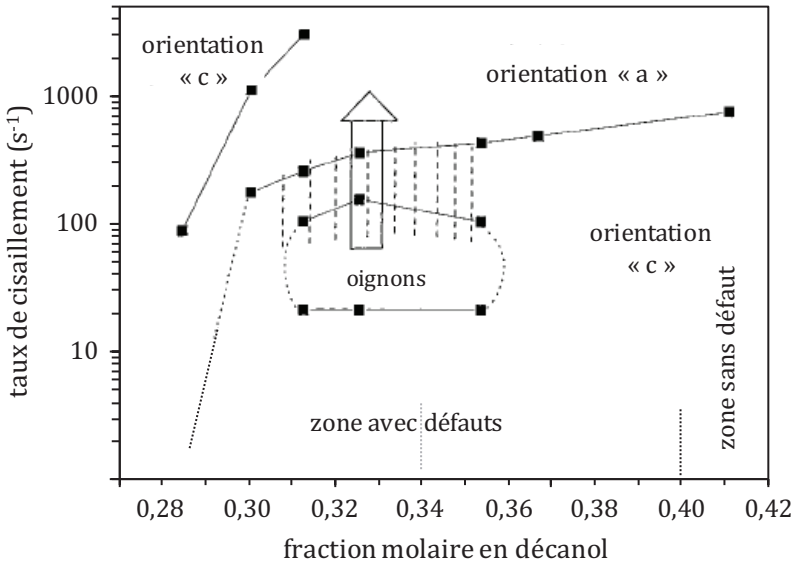


Figure 1. 20 : Diagramme d'orientation du système SDS/décanol/eau en fonction de la concentration en décanol d'après Zipfel *et al.*[25].

D'une manière générale, la formation des oignons sous cisaillement est souvent observée avec les phases lamellaires qui présentent des défauts de structure de type pores. L'observation des réorientations sous cisaillement nécessite de coupler les mesures rhéologiques avec des techniques expérimentales comme la diffusion de la lumière ou la diffusion aux petits angles des rayons X ou des neutrons. Nous n'avons pas réalisé d'étude de cette nature avec nos systèmes lamellaires mais nous comparerons nos résultats obtenus en rhéologie classique avec ces travaux. Par ailleurs, nous pouvons remarquer sur la **Figure 1. 20**, que les taux de cisaillement élevés (> 10^3 s^{-1}) provoquent une réorientation des lamelles de l'orientation « a » à l'orientation « c » pour les plus faibles concentrations en décanol. Une tendance se dessine et tend à indiquer que ce résultat pourrait s'étendre au reste du diagramme si les mesures pouvaient être réalisées à des taux de cisaillement encore plus élevés. Ce résultat est à garder à l'esprit car, nous le verrons plus loin, les taux de cisaillement en jeu lors des expériences de tribologie sont de l'ordre de 10^5-10^6 s^{-1}, c'est-à-dire 100 à 1000 fois plus élevés que ce qui peut être atteint en rhéologie classique.

Les principes fondamentaux du point de vue de la tribologie et de l'organisation des tensioactifs en solution ayant été introduits, la suite de ce chapitre se focalise sur les résultats issus des études antérieures effectuées sur les lubrifiants de tréfilage, puis sur l'état de l'art concernant l'étude des phases lamellaires en tribologie.

1. E. Les phases organisées et la tribologie

1. E. 1. Les travaux antérieurs sur les lubrifiants de tréfilage

Si la durée de vie d'un bain de tréfilage s'élève à plusieurs années, les tréfileurs ont observé que les performances du lubrifiant ne sont optimales qu'après un temps de rodage de plusieurs

semaines. Une fois les performances optimales atteintes, elles sont maintenues grâce à l'apport régulier de lubrifiant neuf dans le bain (cf. **Figure 1. 22**). Cette constatation a soulevé l'intérêt des industriels qui cherchent à comprendre les mécanismes de vieillissement et de lubrification des lubrifiants afin de concevoir de nouvelles formulations permettant de réduire la période de rodage.

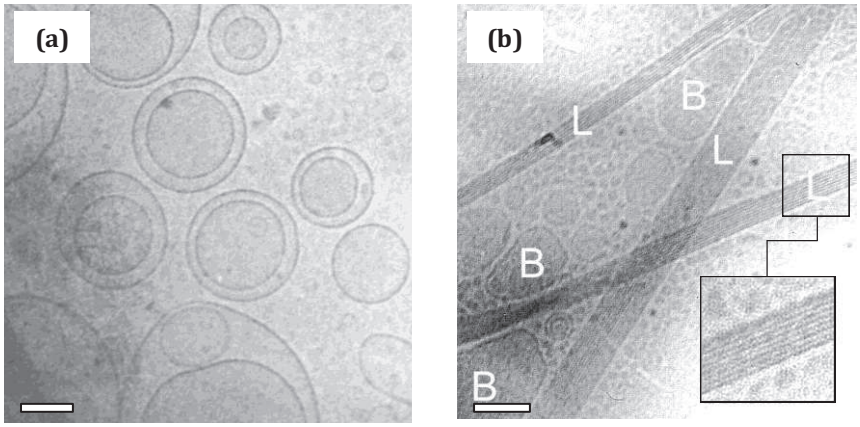


Figure 1. 21 : (a) Observation en Cryo-MET de particules vésiculaires de diamètre moyen 350 nm dans un lubrifiant neuf. **(b)** Observation de structures lamellaires de longueur moyenne 4 µm dans un lubrifiant en fonctionnement. L : particules lamellaires et B : vésicules, d'après la thèse d'Hollinger[45]. Échelle 100 nm.

En 1999, Hollinger[45] et Bouré4 ont proposé un mécanisme de vieillissement des lubrifiants de tréfilage lié à un changement dans la nature des objets en solution. Ils ont observé qu'au cours du tréfilage, les concentrations en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} issus du laiton augmentent dans le bain. Cette évolution de la composition du bain s'accompagne de l'apparition de cristallites lamellaires (cf. **Figure 1. 21**) qui marque le moment où l'amélioration des performances du bain lubrifiant est constatée. L'hypothèse émise par Hollinger[45] et Bouré4 est que l'organisation des tensioactifs en solution change au cours du temps sous les effets conjugués du cisaillement et du vieillissement du bain. Les auteurs ont proposé le mécanisme de « fusion-redressement-agglomération » des vésicules initialement présentes dans les bains (cf. **Figure 1. 21**). En outre, Hollinger[45] a démontré les propriétés lubrifiantes accrues du lubrifiant contenant des cristallites par rapport à celui contenant des vésicules par des essais tribologiques réalisés sur un tribomètre (type « Falex ») fonctionnant en régime limite extrême-pression avec un contact linéique, des vitesses de glissement de 100 mm/s et des pressions de l'ordre du gigapascal.

[45] Hollinger S. « Comportement d'un lubrifiant aqueux dans un contact à très hautes pressions. Application au tréfilage de fils d'acier laitonnés ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0054 (1999)

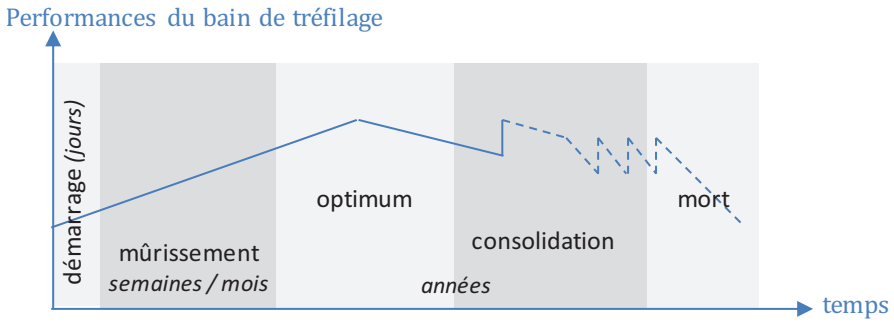


Figure 1. 22 : Cycle de vie d'un bain de tréfilage.

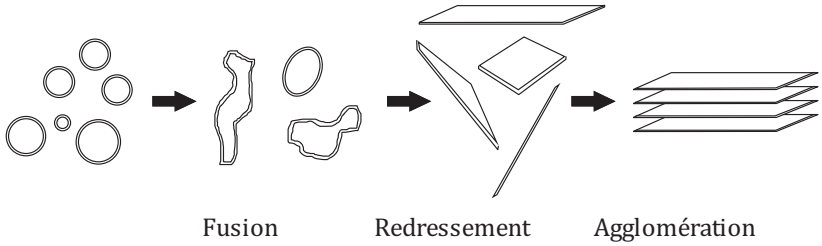


Figure 1. 23 : Mécanisme de « fusion-redressement-agglomération » des vésicules durant le vieillissement des bains de tréfilage proposé par Bouré et Hollinger[4,45].

Plus généralement, la compréhension des mécanismes de lubrification des émulsions huile–dans-eau, du fait de leur pouvoir caloporteur particulièrement intéressant pour l'application industrielle visée, a fait l'objet de plusieurs travaux dès les années 1970.

En étudiant l'évolution de l'épaisseur du film formé par une émulsion huile-dans-eau dans un contact sphère-plan, en régime EHD et en fonction de la vitesse d'entraînement, trois domaines ont été observés par Zhu *et al.*[46] (cf. **Figure 1. 24**). À faible vitesse d'entraînement (de 0 à 0,5 m/s), les émulsions forment un film capable de séparer les surfaces antagonistes avec les mêmes propriétés de viscosité que l'huile de base. Dans ce régime, l'épaisseur du film augmente suivant une loi de puissance en $U_e^{2/3}$. Ce comportement a été expliqué par la capacité des gouttes d'huile à coalescer puis à former un film épais entre les surfaces métalliques[47]. Au-delà d'une première valeur critique de la vitesse U_{c1}, l'épaisseur de film diminue jusqu'à une deuxième valeur critique de la vitesse U_{c2} (de 0,15 à 5 m/s), au-delà de laquelle l'épaisseur augmente à nouveau selon la même loi de puissance en $U_e^{2/3}$. La concentration en huile du fluide à l'entrée du contact se rapproche alors de celle de l'émulsion, ce qui explique les valeurs obtenues pour les épaisseurs. Les valeurs des vitesses critiques dépendent des propriétés physiques et chimiques de l'émulsion.

[46] Zhu D., Biresaw G., Clark S.J., Kasun T.J. "Elastrohydrodynamic lubrication with oil-in-water emulsions", *Trans. of ASME* **116**, 310-320 (1994)

[47] Nakahara T., Shiokawa S., Kyogoku K., "Phase inversion region in oil-in-water emulsion lubrication", *Japanese Journal of tribology* **35** (12), 1435-1445 (1990)

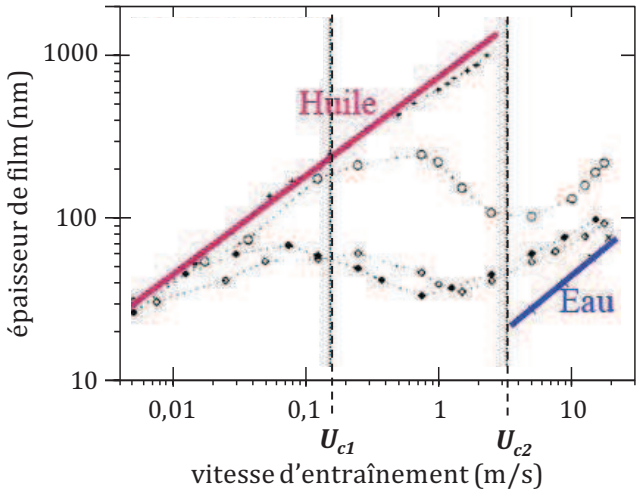


Figure 1. 24 : Évolution de l'épaisseur du film lubrifiant en fonction de la vitesse d'entraînement pour un contact ponctuel. L'évolution de l'épaisseur des films lubrifiants formés avec des émulsions huile-dans-eau plus ou moins concentrées est comparée à celles obtenues avec l'huile pure et avec de l'eau, d'après Zhu *et al.*[46].

Ainsi, pour les émulsions classiques huile-dans-eau, aux faibles vitesses d'entraînement, la lubrification du contact est assurée par la présence d'une phase enrichie en huile dans le convergent (cf. **Figure 1. 25**). Ce mécanisme d'inversion de phase conduit à la formation d'un film homogène d'huile dans le contact.

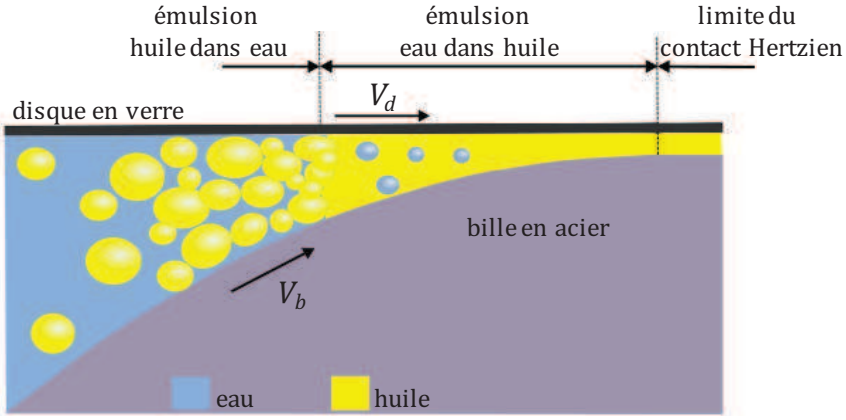


Figure 1. 25 : Schéma d'inversion de phase à l'entrée d'un contact EHD avec une émulsion huile dans eau selon Nakahara *et al.*[47]. Les vitesses de la bille et du disque sont notées respectivement V_b et V_d.

Dans le cas des fluides de tréfilage étudiés par Bouré[48] en régime EHD, le processus est différent de celui des émulsions huile-dans-eau schématisé sur la **Figure 1. 25**. Au-delà d'une certaine vitesse d'entraînement, l'épaisseur de film sur les surfaces augmente avec le temps. Cette dépendance temporelle s'explique par l'adsorption de couches limites sur les surfaces dont l'épaisseur se stabilise au cours du temps et dépend de la quantité de lubrifiant à l'intérieur du contact. La localisation des plans de cisaillement dans le contact est gouvernée par l'adhérence

[48] Bouré P., Mazuyer D., Georges J.-M., Lubrecht A.A., Lorentz G. "Formation of boundary layers with water-based lubricant in a concentrated elastohydrodynamic contact", *Trans. of ASME* **124**, 91-102 (2002)

entre les surfaces et les couches limites adsorbées qui assurent la lubrification en régime EHD. Une différence significative entre ces couches d'accrochage apparaît en fonction de la nature des matériaux utilisés : pour un contact acier-chrome, l'adhésion des couches limites se fait plutôt sur le chrome alors que, dans le cas d'un contact laiton-chrome, l'adhésion se fait sur le laiton. Par ailleurs, il semble que ces couches limites sont formées à partir des cristallites lamellaires car ce comportement est uniquement observé avec des solutions provenant de bains en fonctionnement. Bouré4[,48] parvient à déterminer leurs propriétés visqueuses à partir de la modélisation de leur cinétique de croissance et du régime d'alimentation du contact. Ces modèles seront présentés et appliqués à l'étude de nos échantillons lamellaires dans le chapitre 4.

1. E. 2. État de l'art sur les propriétés lubrifiantes des phases lamellaires

Les travaux de Bouré4 et Hollinger[45] sur les lubrifiants pour tréfilage montrent que les solutions vieillies, contenant des cristallites lamellaires, possèdent des propriétés lubrifiantes remarquables par rapport au lubrifiant neuf, contenant principalement des vésicules. Ce résultat peut s'expliquer par le caractère fortement anisotrope des cristallites qui associent un ordre cristallin solide (dans la direction perpendiculaire aux couches) à une direction de cisaillement privilégiée liée à la morphologie plaquettaire des objets. Dans cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés tribologiques de tensioactifs qui s'auto-associent dans l'eau sous forme de bicouches, c.à.d. dans une conformation analogue à celle rencontrée dans les cristallites. Ce paragraphe dresse un bilan des études réalisées sur le comportement tribologique des phases organisées.

La lubrification par les cristaux liquides a fait l'objet d'investigations depuis une vingtaine d'années[49,50]. En régime limite, on sait que l'adsorption d'une monocouche de molécules bien compactées sur les surfaces peut prévenir les contacts secs entre les aspérités des surfaces antagonistes et réduire significativement le frottement. Le fait que les cristaux liquides soient capables de former des couches ordonnées et alignées explique l'intérêt qu'on leur porte quant à leur utilisation comme lubrifiants ou additifs pour lubrifiants.

En présence de phase nématique de cristaux liquides (cf. **Figure 1. 15. a**), la viscosité effective de la couche limite augmente avec la pression de contact ou lorsque la vitesse de glissement

---

[49] Cognard J. "Lubrication with liquid crystals", in *Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society: Washington DC, USA, 1-47 (1990)

[50] Carrion F.-J., Martinez-Nicolas G., Iglesias P., Sanes J., Bermudez M.-D. "Liquid crystals in Tribology", *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 4102-4115 (2009)

diminue comme pour empêcher les contacts entre aspérités. C'est pour cette raison que Nakano[51] les qualifie de « smart lubricants ».

Oswald *et al.*[36] ont proposé une adaptation de la théorie classique de la lubrification au cas des cristaux liquides smectiques (cf. **Figure 1. 15. b**). Ils montrent que le phénomène de lubrification par une phase cristalline smectique (c.à.d. l'analogue, pour les cristaux liquides thermotropes, de la phase lamellaire présente dans les cristaux liquides lyotropes) est contrôlé par la création puis le mouvement de défauts d'empilement de type « dislocation coin » des couches smectiques dans la phase au cours du cisaillement. L'augmentation de la raideur des lamelles conduirait à un accroissement de la portance. Ceci explique que les smectiques peuvent supporter de plus fortes charges que les liquides. Des résultats similaires ont été obtenus par Fisher *et al.*[52]. Ils comparent les propriétés tribologiques d'une solution de cristal liquide smectique à celles d'une huile de base (600 NS « Neutral Solvent ») en régime HD et EHD et trouvent que la phase smectique A ne se comporte effectivement pas comme un liquide isotrope newtonien. Elle permet de conserver un film hydrodynamique épais même à fortes pressions et à faibles vitesses.

Les premières études sur les phases lamellaires lyotropes sont celles de Lockwood et Friberg[53,54]. En 1987, ils ont étudié un système constitué d'acide oléique et de triéthanolamine dispersés dans différents solvants non-aqueux. La phase lamellaire est formée au-delà d'une certaine concentration en acide gras qui dépend du solvant utilisé (par exemple, 50 % en masse d'acide avec l'éthylène glycol et 20 % en masse avec le glycérol, pour un rapport molaire acide oléique/triéthanolamine de 0,8). Un film lubrifiant particulièrement visqueux par rapport à la valeur volumique de la viscosité du lubrifiant dans le convergent est observé en régime EHD. Certains mélanges montrent également une tendance à la sous-alimentation généralement observée dans le cas des graisses. Lee *et al.*[55] se sont intéressés aux propriétés lubrifiantes de huit solutions non-aqueuses de cristaux liquides en régimes limite et EHD. Eux aussi ont mis en évidence les capacités des cristaux liquides à réduire le frottement par rapport aux graisses ainsi

---

[51] Nakano K. "Scaling law on molecular orientation and effective viscosity of liquid–crystalline boundary films", *Tribol. Lett.* **14**, 17-24 (2003)

[52] Fisher T.E., Bhattacharia S., Sahler R., Lauer J., Ahn Y.-J. "Lubrication by a smectic liquid crystal", *Tribol. Trans.* **31**, 442-448 (1988)

[53] Lockwood F.E., Benchaita M.T., Friberg S.E. "Study of lyotropic liquid crystals in viscometric flow and Elastohydrodynamic contact", *ASLE Transactions* **30** (4), 539-548 (1987)

[54] Friberg S.E., Ward A.J., Lockwood F.E. "Lyotropic liquid-crystals in lubrication", in *Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society : Washington DC, USA, 101-111 (1990)

[55] Lee H.S., Winoto S.H., Winer W.O., Chiu M., Friberg S.E. "Film thickness and frictional behavior of some liquid crystals in concentrated point contacts", i*n Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society : Washington DC, USA, 113-125 (1990)

que leur tendance à la sous-alimentation. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par Bouré[48] avec la solution de cristallites lamellaires.

Les travaux de Shen *et al.*[56,57] sur le système n-hexadécane avec et sans cristaux liquides montrent que les films formés sont 3 à 5 fois plus épais que ceux attendus d'après la théorie de la lubrification EHD pour les faibles vitesses d'entraînement (inférieures à 100 mm/s). Ils expliquent ce résultat par l'adsorption des molécules sur les surfaces et la formation d'une couche dans laquelle les molécules sont ordonnées les unes par rapport aux autres[58] (**Figure 1. 26**). Plus le degré d'organisation des molécules à proximité des surfaces est élevé, plus le film est épais. Son épaisseur augmente pour une concentration en cristaux liquides dans l'hexadécane croissante.

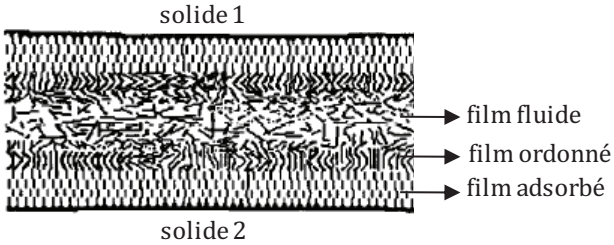


Figure 1. 26 : Modèle de la lubrification en film mince. Organisation du film entre les surfaces d'après Luo *et al.*[58].

Boschkova *et al.*[59] ont, eux aussi, constaté l'adsorption des phases lamellaires sur les surfaces en acier induisant la formation d'un tribofilm lubrifiant. Les propriétés lubrifiantes obtenues en frottement sont mauvaises pour des phases lamellaires lyotropes pures mais elles s'améliorent lorsque la phase est dispersée dans l'eau. Ceci s'explique par une diminution de la viscosité de la dispersion ce qui permet une reformation rapide de film lorsque celui-ci est altéré par le cisaillement entre les surfaces.

Ainsi, les cristaux liquides peuvent réduire le coefficient de frottement entre deux surfaces mobiles et réduire leur taux d'usure grâce à leur capacité à s'orienter sur les surfaces et à s'adsorber en couches lubrifiantes plus ou moins épaisses selon la nature du régime de lubrification.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, nous voyons donc tout l'intérêt que présentent ces fluides organisés en tant que lubrifiant.

---

56 Shen M.W., Luo J.B., Wen S.Z., Yao J.B. "Investigation of the liquid crystal additive influence on the film formation in nano scale", *Lubr. Eng.* **58**, 18-23 (2002)

57 Shen M.W., Luo J.B., Wen S.Z., Yao J.B. "Nano-tribological properties and mechanisms of the liquid crystal as an additive", *Chin. Sci. Bull.* **46**, 1227-1232 (2001)

58 Luo J., Wen S., Huang P. "Thin film lubrication. Part I: Study on the transition between EHL and thin film lubrication using a relative optical interference intensity technique", *Wear* **194**, 107-115 (1996)

59 Boschkova K., Elvesjö J., Kronberg B. "Frictional properties of lyotropic liquid crystalline mesophases at surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **166**, 67-77 (2000)

1. F. Enjeux et stratégie

1. F. 1. Les enjeux

Sur le long terme, Rhodia voudrait pouvoir modifier son lubrifiant afin de réduire le temps de rodage nécessaire à l'établissement des conditions optimales de lubrification lors du tréfilage.

Le lien entre l'apparition des cristallites lamellaires et l'amélioration des performances durant le procédé a été suggéré par Bouré4 et nous souhaitons maintenant démontrer clairement la corrélation existant entre la présence de structures lamellaires au sein du fluide lubrifiant et l'obtention des conditions optimales de lubrification. Il s'agit également pour nous de déterminer les ingrédients essentiels qui permettent de former des objets lamellaires et d'en tester les propriétés de lubrification.

L'objectif scientifique de ce travail est d'établir et de comprendre la relation entre l'organisation des molécules en solution dans le lubrifiant et le pouvoir lubrifiant du mélange. À ce stade, plusieurs questions se posent :

Est-il possible d'obtenir une organisation lamellaire avec seulement les constituants principaux du lubrifiant industriel ? Quels sont exactement les constituants clés qui permettent d'obtenir une organisation lamellaire ?
Est-ce vraiment la structure lamellaire qui implique de bonnes propriétés de lubrification ?
Observe-t-on effectivement des performances comparables à celles d'un lubrifiant vieilli avec un fluide de structure lamellaire ?
Quels sont les mécanismes de lubrification mis en œuvre avec des structures lamellaires dans un contact EHD ?

1. F. 2. Stratégie et démarche expérimentale

Notre stratégie a consisté à définir, tout d'abord, un système modèle simplifié du lubrifiant industriel. Notre choix s'est naturellement porté sur les composés tensioactifs de base du lubrifiant que sont les acides gras. En effet, ces composés présentent, d'une part, les propriétés d'auto-association nécessaires à la structuration du milieu et, d'autre part, sont traditionnellement connus et utilisés en tant qu'additifs limites dans de nombreuses formulations antérieures à celles de Rhodia6,[60]. Par ailleurs, comme nous le décrirons plus longuement dans les chapitres suivants, ces composés ne sont solubles dans l'eau qu'en présence d'une base, dans notre cas, l'éthylène diamine (EDA). Dans la formulation industrielle,

[60] Harwood H.J. "Fifty years of fatty acid application", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **36** (9), 432-434 (1959)

c'est l'EDA qui, grâce à son fort pouvoir complexant, permet d'extraire les ions cuivre et zinc du laiton pendant le tréfilage. On observe ainsi une diminution de la concentration en EDA libre en solution, durant le vieillissement du bain, accompagnée d'une augmentation de la concentration en cuivre. Le zinc complexe les têtes polaires des acides gras et rigidifie ainsi la membrane ce qui est à l'origine de la formation des cristallites lamellaires (cf. **Figure 1. 22**). De plus, l'EDA participe aussi à tamponner la formulation industrielle complète à un pH d'environ 8. Il est donc clair que l'EDA joue également un rôle primordial au sein de la formulation.

Le système modèle que nous avons choisi d'étudier dans ce travail de thèse est donc composé, du mélange d'acides gras (AG), d'éthylène diamine (EDA) et d'eau.

Le mélange d'acides gras qu'on notera AG par la suite est principalement composé d'acides oléique et linoléique comme on peut le voir dans le **Tableau 1. 2**. Comme les tensioactifs, les AG peuvent s'auto-assembler en objets de différentes forme et organisation afin de protéger leur partie hydrophobe de l'eau. Ils sont solubilisés dans l'eau grâce à un excès d'EDA.

Tableau 1. 2 : Composition du mélange d'acides gras (AG)

Composés	Pourcentage massique
acide oléique (1 insaturation)	32,4 %
acide linoléique (2 insaturations) et autres acides gras à 18 carbones	55 %
acides gras à chaîne plus courte (C16)	10 %
acides rosiniques libres	max 3 %

Dans un premier temps, notre étude s'est portée sur l'établissement et la compréhension du diagramme de phases du système modèle. Ce travail a été réalisé en s'appuyant, pour commencer, sur la microscopie optique de polarisation qui nous a permis d'identifier les différents domaines du diagramme. Des expériences de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, de cryofracture, d'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire ont ensuite permis de caractériser les différentes phases et leur organisation de façon plus quantitative. Ensuite, les propriétés rhéologiques et tribologiques des différentes phases du diagramme ont été établies. La caractérisation tribologique a consisté à étudier, d'une part, leur aptitude à former du film lubrifiant sur les surfaces et, d'autre part, leur comportement en frottement dans un contact EHD.

Les études précédentes sur les lubrifiants de tréfilage, ainsi que l'état de l'art sur les phases lamellaires et la lubrification, ont mis en évidence leur capacité d'adsorption et de réduction du frottement. Dans le chapitre 4, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mécanismes de lubrification des phases lamellaires.

La **Figure 1. 27** récapitule la démarche expérimentale mise en œuvre pour établir la relation entre la structure du lubrifiant et ses propriétés lubrifiantes.

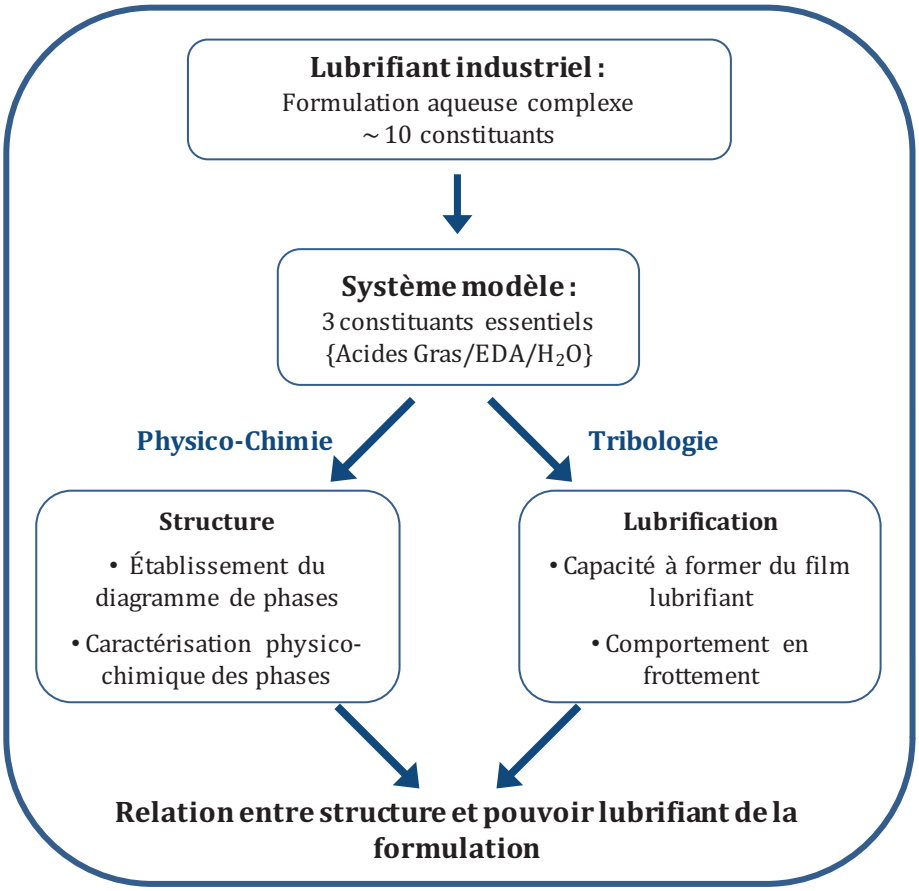


Figure 1. 27 : Démarche expérimentale mise en œuvre dans le cadre de cette thèse pour établir un lien entre la structure du lubrifiant et ses propriétés tribologiques.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

La mise en relation des mécanismes de lubrification avec l'organisation des molécules en solution demande une expertise du point de vue de la caractérisation physico-chimique et du point de vue tribologique. Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour établir et comprendre le diagramme de phases du système modèle (partie 2.A) et pour déterminer les propriétés dynamiques des différentes phases (partie 2.B), c'est-à-dire leur réponse sous cisaillement (en rhéologie et en tribologie). Dans la partie 2.A, l'interprétation des données de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles est particulièrement détaillée et appliquée au cas des phases lamellaire et hexagonale. La partie 2.B prend un soin particulier pour décrire le tribomètre et les essais de tribologie. L'étude tribologique consiste à étudier la capacité des lubrifiants à former des films sur les surfaces et à réduire le frottement dans un contact sphère-plan EHD. Le principe des différents essais ainsi que la mesure des épaisseurs de film sont explicités.

Table des matières

2. A. Étude des structures 46

2. A. 1. Organisation du système 46

2. A. 1. a. Microscopie optique de polarisation 46

2. A. 1. b. Diffusion du rayonnement aux petits angles : rayons X (DXPA) et Neutrons (DNPA) 47

2. A. 1. c. Cryofracture 54

2. A. 2. Étude des interactions dans le système 56

2. A. 2. a. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR) 56

2. A. 2. b. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 57

2. B. Étude de la dynamique 58

2. B. 1. Rhéologie 58

2. B. 2. Tribologie 58

2. B. 2. a. Le tribomètre Iris 58

2. B. 2. b. Mesure des épaisseurs des films 61

2. B. 2. c. Étude de la formation du film et du comportement en frottement 63

2. A. Étude des structures

2. A. 1. Organisation du système

2. A. 1. a. Microscopie optique de polarisation

La microscopie optique en lumière polarisée révèle le phénomène de biréfringence induit par l'anisotropie structurale du milieu étudié.

Un microscope polarisant est muni de deux filtres de même nature qui permettent de sélectionner la direction de propagation de la lumière. Après son passage par le premier filtre, appelé polariseur, la lumière n'est plus formée que par des ondes vibrant dans un seul plan. Placé perpendiculairement au polariseur, le deuxième filtre, ou analyseur, sélectionne uniquement les ondes vibrant dans son plan. En l'absence d'échantillon entre les deux filtres ou si l'échantillon ne dévie pas la lumière polarisée, cette dernière ne peut pas traverser l'analyseur. Aucune lumière n'est alors visible dans l'oculaire.

L'une des caractéristiques des substances « cristal liquide » étudiées dans cette thèse est leur biréfringence. Un milieu biréfringent est un milieu dans lequel l'indice de réfraction, et donc la vitesse de propagation de la lumière, changent selon la direction de polarisation du rayon le traversant. Quand la lumière provenant du polariseur traverse un cristal liquide, elle se dédouble en deux rayons de polarisation différente. Du fait de la biréfringence, un déphasage se produit entre les deux polarisations. Ainsi, au passage par l'analyseur, une composante suivant l'orientation de celui-ci permet le passage de la lumière avec une intensité donnée. Le déphasage est fonction de l'épaisseur d'échantillon traversée et de la longueur d'onde du faisceau incident.

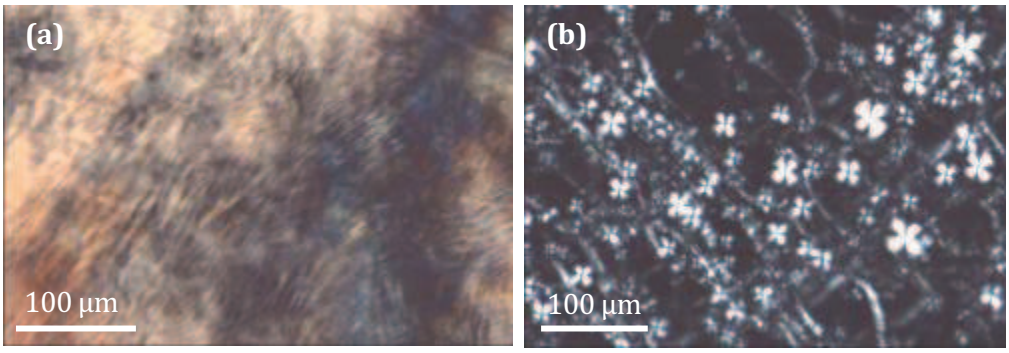


Figure 2. 1 : Textures **(a)** d'un échantillon hexagonal et **(b)** d'un échantillon lamellaire observées en microscopie optique polarisée. On peut observer les défauts caractéristiques des phases lamellaires qui sont les stries huileuses et les croix de malte sur la Figure 2. 1. b.

Comme le montre la **Figure 2. 1**, les textures observées à l'échelle micrométrique sont révélatrices de l'organisation des phases étudiées et dépendent du type de défauts présenté par leur structure « cristal liquide » à l'échelle nanométrique. Cette technique nous a permis d'identifier les différents domaines constituant le diagramme de phases du système modèle. Les observations ont été faites avec un microscope optique Olympus BX51.

2. A. 1. b. Diffusion du rayonnement aux petits angles : rayons X (DXPA) et Neutrons (DNPA)

Principe de la mesure

Les techniques de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, respectivement DXPA et DNPA, constituent des outils majeurs pour la compréhension des milieux colloïdaux. Elles permettent d'accéder à des informations sur la taille, la forme ou l'organisation des objets en solution, à des échelles comprises typiquement entre 1 et 100 nm, et se prêtent particulièrement bien à l'étude de systèmes moléculaires organisés tels que les phases lamellaires.

Ces deux techniques nous ont permis de caractériser de manière précise les phases organisées du système, ainsi que d'identifier la nature des objets en solution dans la partie la plus diluée du diagramme de phases du système modèle.

On peut brièvement rappeler les notions de base de la DXPA.

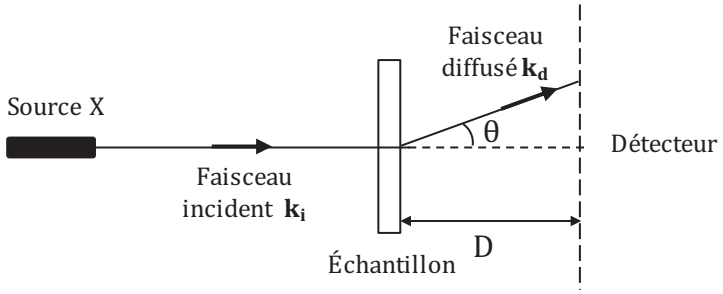


Figure 2. 2 : Diffusion d'un faisceau incident par un échantillon

Le rayonnement X interagit avec les nuages électroniques des atomes qui constituent la matière qu'il traverse. Lorsqu'un rayonnement incident de vecteur d'onde $\mathbf{k_i}$ frappe un échantillon, des électrons des différents atomes le constituant passent dans un état d'énergie excité et reviennent à leur état fondamental en libérant de l'énergie sous la forme de rayonnement : c'est le phénomène de diffusion. Une partie du rayonnement est ainsi diffusée avec un angle de diffusion θ comme représenté sur la **Figure 2. 2**. Dans le cas d'une diffusion élastique, n'impliquant pas de transfert d'énergie, seule la direction du rayonnement diffusé est modifiée et son module reste inchangé. Ce dernier vaut $|\mathbf{k_i}| = |\mathbf{k_d}| = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la source de rayons X. Le vecteur d'onde de diffusion $\mathbf{q}$ correspond à la différence entre les vecteurs d'onde incident et diffusé, $\mathbf{q} = \mathbf{k_i} - \mathbf{k_d}$. Son module est donné par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.1}$$

L'amplitude de l'onde diffusée s'exprime comme la transformée de Fourier spatiale de la densité électronique du matériau $\rho(\mathbf{r})$:

$$A(\vec{q}) = A_0 \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \tag{2.2}$$

où **r** est le vecteur position de l'élément diffusant et A_0 l'amplitude diffusée par un électron. L'intensité mesurée expérimentalement est une moyenne quadratique de l'amplitude :

$$I(\vec{q}) = \left\langle A(\vec{q})A^*(\vec{q}) \right\rangle = A_0^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) e^{i\vec{q}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} d\vec{r}_2 = A_0^2 V \int_V \langle \rho(\vec{r}_0 - \vec{r}_1)\rho(\vec{r}_0) \rangle e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \tag{2.3}$$

I(q) est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale des fluctuations de densité électronique. Cette fonction exprime la corrélation entre les densités mesurées en deux points de l'échantillon, séparés par un vecteur **r**, dans le volume total de l'échantillon irradié *V*.

Dans le cas d'un ensemble d'objets semblables, plongés dans un solvant de densité électronique différente, il est possible de découpler l'intégrale en deux termes et de définir l'intensité de diffusion comme suit :

$$I(q) \propto P(q)S(q) \tag{2.4}$$

où *P(q)* est le facteur de forme qui correspond à l'auto-corrélation au sein d'un des objets et *S(q)*, le facteur de structure qui correspond aux corrélations entre objets distincts.

L'intensité diffusée dépend également d'un terme de contraste électronique $\Delta\rho^2$ entre les objets diffusants et le solvant. Le phénomène de diffusion des rayons X est ainsi observé uniquement si le matériau présente un contraste de densité électronique. Dans le cas des phases lamellaires, *P(q)* est associé à la géométrie d'une lamelle isolée (son épaisseur et son profil de densité) tandis que *S(q)* décrit la disposition des lamelles les unes par rapport aux autres dans l'échantillon. Dans une phase ordonnée, le facteur de structure est ainsi associé à des pics de Bragg dont les positions par rapport au pic de premier ordre q_0 sont révélatrices du réseau dans lequel les objets sont répartis.

Interprétation des signaux de diffusion

La **Figure 2. 3** montre les signaux de DXPA obtenus avec une phase lamellaire (cf. **Figure 2. 3. a**) et une phase hexagonale (cf. **Figure 2. 3. b**) ainsi qu'une représentation schématique des deux structures faisant apparaitre leurs longueurs caractéristiques (*d*, *δ*, *a* et *R*). Dans le cas de l'organisation lamellaire, la succession de pics caractéristiques des plans de lamelles est la suivante : q_0, $2q_0$, $3q_0$, $4q_0$, … Dans celui de la structure hexagonale, on trouve des pics pour q_0, $\sqrt{3}q_0$, $2q_0$, $\sqrt{7}q_0$, … En outre, la position du pic de premier ordre q_0 est directement reliée à la taille caractéristique du réseau considéré. La valeur de q_0 nous permet ainsi de déterminer la distance de répétition interlamellaire *d* d'une phase lamellaire et la distance de corrélation entre les objets *a* d'une phase hexagonale (cf. **Figure 2. 3**). Les relations sont données ci-dessous.

Pour une phase lamellaire :

$$d = \frac{2\pi}{q_0} \tag{2.5}$$

Pour une phase hexagonale :

$$a = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{q_0} \tag{2.6}$$

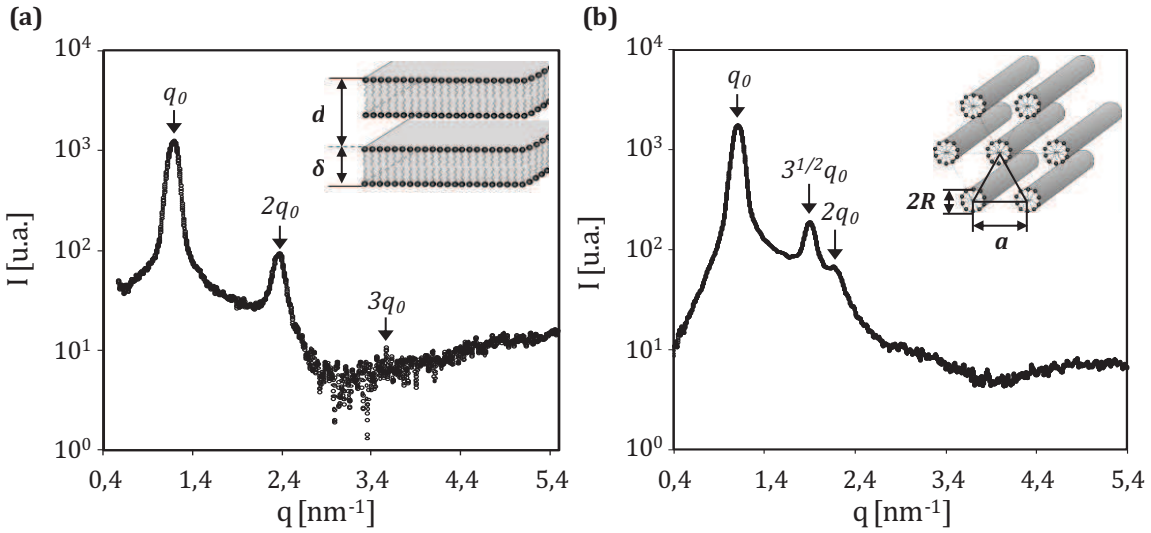


Figure 2. 3 : Signaux de diffusion caractéristiques des organisations **(a)** lamellaire et **(b)** hexagonale, on trace l'intensité de diffusion *I* en unité arbitraire en fonction du vecteur de diffusion *q* en nm^{-1}. En encarts, représentations schématiques **(a)** d'une phase lamellaire et **(b)** d'une phase hexagonale directe composée de cylindres de tensioactifs de rayon *R* séparés par le solvant. Dans une phase lamellaire, *d* et *δ* correspondent respectivement à la distance de répétition interlamellaire et à l'épaisseur de la bicouche de tensioactifs. Pour une phase hexagonale, *a* caractérise la distance de corrélation centre à centre entre les objets. Ces longueurs caractéristiques peuvent être déduites de l'analyse de la position du pic de premier ordre à q_0.

Le suivi de l'évolution de la position du pic de premier ordre en fonction de la concentration en tensioactif permet, dans certains cas, de caractériser les structures de manière plus précise (détermination de l'épaisseur de la bicouche de la phase lamellaire et de la nature directe ou inverse de la phase hexagonale).

L'expression du facteur de forme *P(q)*, propre à la nature des objets en solution, est également caractéristique des phases étudiées. On donne l'expression du facteur de forme de cylindres[1], considérés comme infinis et monodisperses, de rayon *R*, ci-dessous.

$$P_{cylindre}(q) = constante \times q^{-1} \times \left[\frac{J_1(qR)}{qR} \right]^2 \tag{2.7}$$

où *q* est le vecteur de diffusion et J_1 la fonction de Bessel de premier ordre.

Les lois de dilution et le facteur de forme de la phase hexagonale, $P_{cylindre}(q)$, ont ainsi été étudiés dans le but de déterminer les tailles caractéristiques des objets constituant la phase et leur géométrie. Ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

[1] Nallet F. « De l'intensité à la structure en physico-chimie des milieux dispersés », *J. Phys. IV France* **9**, 95-107 (1999)

Nous avons vu, dans le chapitre 1, que les membranes d'une phase lamellaire pouvaient présenter différents types d'interaction (électrostatique ou stérique, cf. paragraphe **1.D.5.a**). Comme le facteur de structure mesuré dans une expérience de diffusion est révélateur des interactions entre ces membranes, l'analyse précise des facteurs de structure des spectres de diffusion permet d'obtenir de précieuses informations sur les interactions entre membranes dans une phase lamellaire en fonction des conditions physico-chimiques. Les paragraphes suivants présentent le détail de l'interprétation que l'on peut réaliser dans le cas des phases lamellaires. Les lois de dilution, puis le modèle de Nallet qui permet d'étudier les facteurs de forme et de structure de l'organisation lamellaire, sont présentés.

Lois de dilution des phases lamellaires

Dans l'exemple d'une phase lamellaire de membranes rigides, si on maintient constante la quantité de tensioactifs tout en augmentant la quantité d'eau, le volume occupé par une bicouche et son épaisseur δ restent inchangés tandis que le volume total, proportionnel à la distance de répétition interlamellaire *d,* augmente. Ainsi, on peut relier *d* et δ par la relation suivante :

$$d = \frac{\delta}{\phi_{tensioactif}} \tag{2.8}$$

où $\phi_{tensioactif}$ est la fraction volumique en tensioactif.

L'Équation **(2.8)** n'est valable que dans le cas de bicouches planes, qui correspondent à des lamelles rigides, mais ne permet pas de décrire les bicouches flexibles, qui fluctuent beaucoup. Dans ce cas là, la surface occupée par les bicouches est supérieure à leur projection dans le plan des lamelles (cf. **Figure 2. 4**) et il faut apporter une correction logarithmique[2,3] à l'Équation **(2.8)** :

$$d\,\phi_{tensioactif} = A - X\,ln(\phi_{tensioactif}) \tag{2.9}$$

Figure 2. 4 : Représentation schématique de phases lamellaires à **(a)** bicouches rigides et **(b)** bicouches flexibles. Sur la Figure 2. 4. b, on peut visualiser l'excès de surface dû aux ondulations des bicouches.

[2] Helfrich W., Servuss R.M. in *Nuevo Cimento D* **3**, 137 (1984)

[3] Strey R., Schomäcker R., Roux D., Nallet F., Olsson U. "Dilute lamellar and L3 phases in the binary water-$C_{12}E_5$ system", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 2253-2261 (1990)

Golubovic et Lubensky[4] proposent les expressions suivantes pour les paramètres A et X :

$$A = \delta \left[\frac{k_B T}{8\pi\kappa} \, ln \left(\frac{16\,\kappa\,\delta^3}{3\pi\, k_B T\, v_s} \right) \right] \tag{2.10}$$

$$X = \delta \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \tag{2.11}$$

où A et X ont les dimensions d'une longueur, κ est la constante élastique caractérisant la rigidité de la membrane (elle a la dimension d'une énergie) et v_s le volume moléculaire du tensioactif. Cette relation permet de déterminer l'épaisseur de la bicouche δ dans le cas de lamelles fluctuantes mais également d'estimer la rigidité de la membrane κ[5,6].

Diffusion aux petits angles par une phase lamellaire

L'ensemble du signal est révélateur de la thermodynamique du système : la forme du pic de diffusion est dominée par les fluctuations à grande longueur d'onde de position des couches[7]. La forme du facteur de structure est liée aux constantes élastiques de la membrane introduites dans le chapitre 1 : B le module de compression des couches, K leur module de courbure et $\bar{B}$ le module élastique de compression à potentiel chimique constant (cf. paragraphe **1.D.5.b**). En effet, l'expression du facteur de structure $S(q)$ (cf. Équation **(2.16)**) fait intervenir le paramètre de Caillé[8], $\eta_{caillé}$, qui dépend de K et $\bar{B}$:

$$\eta_{caillé} = \frac{k_B T}{8\pi\sqrt{K\bar{B}}} q_0^2 \tag{2.12}$$

Plus $\eta_{caillé}$ est grand, plus les membranes fluctuent et plus le pic de Bragg est large. Ainsi, dans le cas des systèmes stabilisés par des interactions d'ondulation de type stérique, l'exposant $\eta_{caillé}$ ne dépend pas de l'élasticité des membranes[9] mais uniquement du rapport entre l'épaisseur de la bicouche δ et la distance interlamellaire d :

$$\eta = \frac{4}{3}\left(1 - \frac{\delta}{d}\right)^2 \tag{2.13}$$

---

4 Golubovic L., Lubensky T.C. "Smectic elastic-constants of lamellar fluid membrane phases – crumpling effects", *Phys. Rev. B* **39** (16), 12110-12133 (1989)

5 Roux D., Nallet F., Freyssingeas E., Porte G., Bassereau P., Skouri M., Marignan J. "Excess area in fluctuating-membrane systems", *Europhys. Lett.* **17** (7), 575-581 (1992)

6 Freyssingeas E., Nallet F., Roux D. "Measurement of the membrane flexibility in lamellar and "sponge" phases of the $C_{12}E_5$/hexanol/water system", *Langmuir* **12** (25), 6028-6035 (1996)

7 Nallet F., Roux D., Milner S.T. "Small-angle scattering features of lyotropic smectics A", *J. Phys. France* **51**, 2333-2346 (1990)

8 Caillé A. « Remarques sur la diffusion des rayons X dans les smectiques A », *C.R. Hebdo. Acad. Sc. Paris B* **274**, 891-893 (1972)

9 Roux D., Safinya C.R. "A synchrotron X-ray study of competing undulation and electrostatic interlayer interactions in fluid multimembrane lyotropic phases", *J. Phys. France* **49**, 307-318 (1988)

Le modèle de Nallet[10] permet de prendre en compte à la fois les paramètres géométrique (l'épaisseur de la membrane) et thermodynamique (les fluctuations thermiques à l'origine des ondulations de la membrane). L'intensité de diffusion décrite par ce modèle est donnée par l'expression suivante pour un échantillon de volume V :

$$I(q) = 2\pi \frac{V}{d} \frac{P(q)S(q)}{q^2} \tag{2.14}$$

Pour déterminer le facteur de forme $P(q)$, on considère la bicouche comme un objet plan comme le montre la **Figure 2. 5**. En DXPA, l'expression du facteur de forme $P_{DXPA}(q)$ tient compte de la différence de contraste de densité électronique entre les têtes polaires et les chaînes aliphatiques des tensioactifs :

$$P_{DXPA}(q) = \frac{4}{q^2}\left\{\Delta\rho_H\left[sin\left[q\left(\delta_H + \delta_T\right)\right] - sin(q\delta_T)\right] + \Delta\rho_T sin(q\delta_T)\right\}^2 \tag{2.15}$$

où δ_H est l'épaisseur occupée par les têtes polaires des tensioactifs et δ_T celle occupée par les chaînes aliphatiques ($\delta = 2\ (\delta_T + \delta_H)$), $\Delta\rho_H$ le contraste de densité électronique entre les têtes polaires et le solvant et $\Delta\rho_T$ celui entre les têtes polaires et les chaînes aliphatiques comme le montre la **Figure 2. 5. b**.

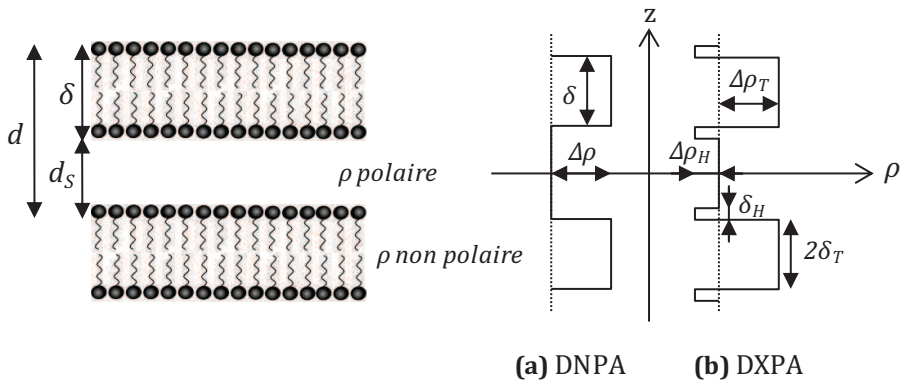


Figure 2. 5 : Profil de densité schématique de la phase lamellaire le long de l'axe perpendiculaire aux bicouches pour les expériences **(a)** de diffusion des neutrons et **(b)** de diffusion des rayons X d'après Nallet *et al.*[10].

Le facteur de structure $S(q)$, qui décrit la disposition des lamelles les unes par rapport aux autres, prend en compte le nombre de bicouches corrélées N ainsi que la résolution expérimentale Δq. L'ajustement se fait sur la position du pic et sur sa forme par les biais de la distance de répétition interlamellaire d et du paramètre de Caillé $\eta_{caillé}$ respectivement. On a ainsi :

[10] Nallet F., Laversanne R., Roux D. "Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors" *J. Phys. II France* **3**, 487-502 (1993)

$$S(q) = 1 + 2\sum_{1}^{N-1}\left(1 - \frac{n}{N}\right) \times cos\left(\frac{qdn}{1 + 2\Delta q^2 d^2 \alpha(n)}\right)$$
$$\times exp\left(-\frac{2q^2 d^2 \alpha(n) + \Delta q^2 d^2 n^2}{2(1 + 2\Delta q^2 d^2 \alpha(n))}\right) \times \frac{1}{\sqrt{1 + 2\Delta q^2 d^2 \alpha(n)}} \quad (2.16)$$

avec $\alpha(n) = \frac{\eta}{16} n^2 \sin$ est petit et $\alpha(n) = \frac{\eta}{4\pi^2} ln(\pi n + \gamma) \sin \gg 1$, où γ = 0,577 est la constante d'Euler.

Nous verrons dans le chapitre 4 les résultats des ajustements.

Un calcul qualitativement identique à celui présenté pour les rayons X peut être fait avec les neutrons. Cependant, contrairement au cas de la DXPA où la longueur d'onde de diffusion est une propriété du cortège électronique des atomes, en DNPA, le contraste $\Delta\rho^2$ est associé aux variations de densité de longueur de diffusion cohérente des noyaux. En reprenant l'exemple de la phase lamellaire, comme schématisé sur la **Figure 2. 5. a**, la différence de contraste n'a lieu qu'entre le solvant et les molécules tensioactives constituant la bicouche. Comme cette densité de longueur de diffusion dépend de l'isotope que l'on considère, on peut accentuer (ou annuler) ce contraste en utilisant des techniques de marquage isotopique (le plus souvent en utilisant des solvants ou des molécules deutérés).

Description technique des montages de diffusion

Les expériences de DXPA ont été réalisées au CRPP avec un montage « Nanostar » conçu par l'entreprise Bruker AXS. La source est constituée d'un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Un système optique composé de deux miroirs de Göbels sélectionne la raie K_α (λ = 1,54 Å) du cuivre. Le faisceau incident est obtenu après collimation par trois trous. Le faisceau diffusé par l'échantillon, placé sur son trajet, est recueilli par un détecteur à fils « Histar », également fourni par Bruker AXS, de dimensions 22 x 22 cm^2. Ce dernier est placé à la distance D de l'échantillon. Un spectre bidimensionnel est enregistré puis intégré s'il est isotrope pour obtenir l'intensité diffusée $I(q)$, en unités arbitraires, en fonction du module du vecteur d'onde de diffusion q. Le Nanostar permet d'avoir accès à une large gamme de vecteurs de diffusion en modifiant la distance échantillon-détecteur : en mode « petits angles », on a D = 106 cm, ce qui correspond à une gamme de vecteurs d'onde de diffusion q = [0,2 ; 2] nm^{-1}, et en mode « grands angles », D = 25,3 cm ce qui correspond à q = [0,4 ; 8] nm^{-1} avec une résolution de l'ordre de 0,06 nm^{-1}. Les échantillons sont contenus dans des capillaires cylindriques en verre de 1,5 à 2 mm de diamètre, scellés et placés dans un passeur d'échantillons pouvant être thermostaté à 25°C par une circulation d'eau. L'ensemble du montage est placé sous vide pour éviter la diffusion par l'air qui est importante aux petits angles.

Les expériences de DNPA ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (laboratoire mixte CEA/CNRS, Saclay) sur le spectromètre PAXY. Ce spectromètre est doté d'un multidétecteur plan de surface utile de 64 x 64 cm^2 et composé de 155 000 cellules de 5 x 5 mm^2. Il peut se déplacer de manière continue à l'intérieur d'une enceinte sous vide de 7 m de long. En plus de pouvoir faire varier la distance échantillon-détecteur, le montage permet de sélectionner la longueur d'onde de la source grâce à un sélecteur de vitesse mécanique de résolution $\Delta\lambda/\lambda \sim 1$. Nos expériences ont ainsi été réalisées suivant deux configurations : petits angles et grands angles. Les longueurs d'onde sélectionnées en modes petits angles et grands angles sont respectivement 12 Å et 4 Å pour des distances échantillon-détecteur respectives de 4,04 m et 1,44 m. Ces réglages correspondent aux gammes de vecteurs d'onde de diffusion suivantes : q = [0,1 ; 0,6] nm^{-1} en mode petits angles et q = [0,44 ; 4,4] nm^{-1} en mode grands angles. Les échantillons étudiés ont été préparés dans du D_2O et conservés dans des cellules de quartz plates d'épaisseur interne de 1 ou 2 mm.

2. A. 1. c. Cryofracture

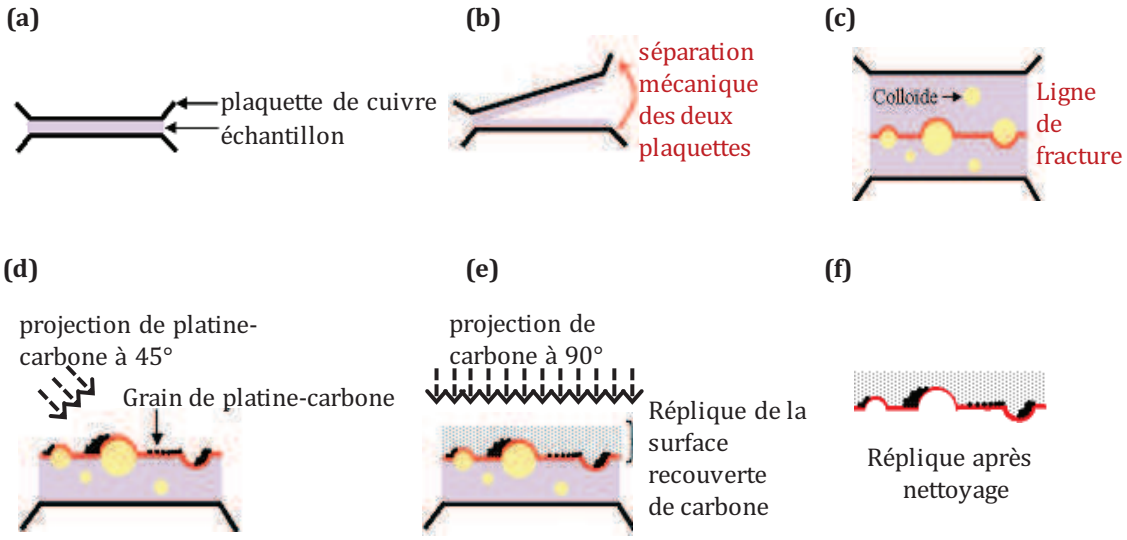


Figure 2. 6 : Représentation schématique des différentes étapes de cryofracture. **(a)** 1- Trempe ultrarapide à -200°C de l'échantillon contenu entre deux plaquettes de cuivre dans du propane liquide. **(b)** et **(c)** 2- Fracture réalisée à -200°C et sous vide dans l'enceinte de cryofracture. 3- Projections **(d)** du mélange platine-carbone à 45° et **(e)** du carbone à 90° dans l'enceinte de cryofracture. 4- **(f)** Réplique obtenue après lavage avec un bon solvant de l'échantillon (étape 4 réalisée hors de l'enceinte de cryofracture).

La cryofracture est un procédé qui permet l'observation d'échantillons originellement fluides, en microscopie électronique à transmission (MET), c'est-à-dire sous vide. Cette technique est une des seules qui permettent de visualiser dans l'espace direct la structure de phases fluides organisées, à l'échelle du nanomètre[11].

[11] Zasadzinski J.A.N., Bailey S.M. "Applications of freeze-fracture replication to problems in materials and colloid science", *J. of electron microscopy technique* **13** (4), 309-334 (1989)

La cryofracture implique un grand nombre d'étapes délicates et cruciales pour l'obtention d'un cliché dépourvu d'artéfacts. Ces étapes sont décrites en détail dans l'annexe A et sont schématisées sur la **Figure 2. 6**. Pour commencer, une goutte d'échantillon est déposée sur le support de cryofracture : soit entre deux plaquettes de cuivre, soit dans un puits en or. Puis l'étape suivante consiste à effectuer une trempe ultrarapide de l'échantillon dans un bain de propane liquide à -200°C. Cette étape doit se faire très rapidement pour éviter une modification structurale de l'échantillon. La formation de cristaux de glace, dans le cas d'échantillon riches en eau, peut être évitée en substituant 30 % de la masse d'eau par du glycérol[12]. La fracture est réalisée dans un appareil de cryofracture Balzers BAF 060, dont l'enceinte est maintenue à -200°C et sous un vide d'environ 10^{-7} mbar. Dans le cas des plaquettes de cuivre, l'échantillon est fracturé par l'ouverture de la table porte échantillon contrôlée de manière mécanique (cf. **Figure 2. 6. b**) ou grâce à un couteau dans le cas où l'échantillon est une goutte déposée dans le puits en or (autre technique non décrite sur la **Figure 2. 6. b**). La ligne de fracture se propage préférentiellement dans les zones de plus faible cohésion de l'échantillon (cf. **Figure 2. 6. c**). La réplique de la surface fracturée est réalisée grâce à la projection d'un mélange platine-carbone à 45° (cf. **Figure 2. 6. d**) suivie d'une projection de carbone à 90° (cf. **Figure 2. 6. e**) qui permet de la consolider. Le lavage de la réplique s'effectue en plusieurs étapes (bains successifs dans un mélange éthanol/eau à 50 % v/v puis dans plusieurs bains de potasse KOH à 1 mol/L) et permet d'éliminer de la réplique les traces d'échantillon (cf. **Figure 2. 6. f**). La réplique est ensuite placée sur une grille de microscope et observée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) Hitachi H600.

L'analyse précise de l'image est parfois complexe car il s'agit d'une coupe bidimensionnelle d'un échantillon tridimensionnel. De plus, l'utilisation de la cryofracture sur nos échantillons les plus dilués et les moins visqueux ne nous a pas permis d'identifier les objets en solution car ils sont trop petits pour être observables dans ces conditions. En effet, la limite de résolution de la cryofracture est donnée par la taille caractéristique des grains de platine-carbone formés à la surface de l'échantillon. Leur taille caractéristique est d'environ 2-5 nm. Dans les zones les plus diluées du diagramme de phase, nos résultats ont été complétés par des expériences de cryomicroscopie électronique à transmission (cryoMET) réalisées par Annie Vacher au Centre de Recherche d'Aubervilliers de Rhodia. Cette technique, plus directe mais moins adaptée aux échantillons de forte viscosité ou de concentration élevée, consiste à observer directement un film liquide congelé en microscopie électronique.

---

[12] Warkentin M., Stanislavskaia V., Hammes K., Thorne R.E. "Cryocrystallography in capillaries: critical glycerol concentrations and cooling rates", *J. Appl. Cryst.* **41**, 791-797 (2008)

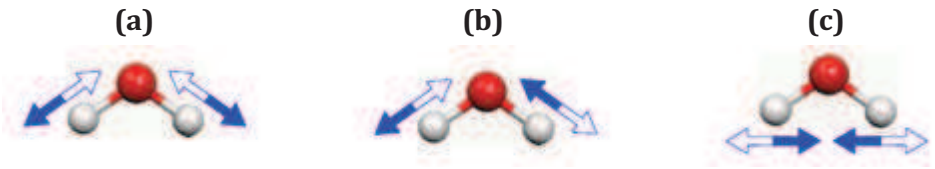
2. A. 2. Étude des interactions dans le système

2. A. 2. a. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR)

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) nous a permis de confirmer la nature des espèces en solution. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le principe de la spectroscopie IRTF est le suivant. Lorsque la longueur d'onde (ou l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge, entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 µm), correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. En spectroscopie IR classique, la quantité d'énergie absorbée est enregistrée pour une longueur d'onde donnée, sélectionnée par un monochromateur. Le spectre complet est obtenu en faisant varier la longueur d'onde sélectionnée. En IRTF, la lumière IR passe au travers d'un interféromètre ce qui permet de mesurer toutes les longueurs d'onde en même temps. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IRTF est ensuite obtenu grâce à la transformée de Fourier du signal.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une réponse, cela dépend aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.



$\nu_{élongation\ S} = 3650\ cm^{-1}$ $\nu_{élongation\ AS} = 3760\ cm^{-1}$ $\nu_{déformation\ angulaire} = 1600\ cm^{-1}$

Figure 2. 7 : Exemple des modes de vibration de la molécule d'eau isolée : **(a)** déformations symétrique et antisymétrique et **(b)** déformation angulaire.

Les différents modes de vibration sont : l'élongation des liaisons, la déformation des angles et les déformations « hors du plan » (cf. **Figure 2. 7**). Chacun de ces modes de vibration dits normaux se comporte, en première approximation, comme un oscillateur harmonique ou plus simplement un ressort et un nombre d'onde de vibration *ν* lui est associé.

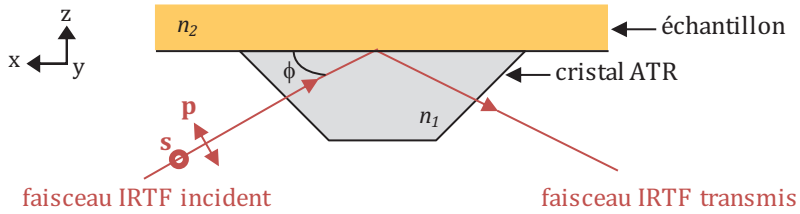


Figure 2. 8 : Schéma de principe[13] d'un cristal en réflexion totale atténuée (ATR) sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Le couplage du montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR – *Attenuated Total Reflectance*) à la spectroscopie IRTF permet d'étudier des systèmes en tirant profit d'un phénomène optique appelé la réflexion totale. Lors de la réflexion à une interface d'une onde se propageant d'un indice élevé (n_1) vers un milieu d'indice plus faible (n_2), une réflexion totale se produit à partir d'un angle limite θ_b. L'angle θ_b est égal à arctan(n_1/n_2). En spectroscopie IRTF-ATR, un faisceau infrarouge atteint la surface d'un cristal ATR avec un angle particulier (dit « de Brewster ») pour lequel se produit un phénomène de réflexion totale. Ceci induit, dans le milieu 2, la création d'une onde évanescente qui va sonder la zone proche de l'interface. Dans notre cas, l'utilisation d'un cristal de germanium (d'indice optique n_{GE} = 4) permet de sonder une épaisseur de l'ordre du micromètre dans le domaine du moyen infrarouge.

Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Nexus 6700 équipé d'une cellule de réflexion totale atténuée à une seule réflexion (« smart miracle » de Pike Technologies) à l'Institut Européen de Chimie et Biologie (IECB) à Pessac. Quelques microlitres d'échantillon sont étalés sur le cristal de germanium de la cellule. Pour chaque échantillon, 400 spectres sont enregistrés, avec une résolution de 8 cm^{-1}, dans deux directions de polarisation du rayon incident : parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan incident (cf. **Figure 2. 8**). Une correction de la ligne de base est réalisée sur chaque spectre puis les données obtenues avec chacune de polarisations sont additionnées pour obtenir le spectre final, insensible à l'orientation de l'échantillon.

2. A. 2. b. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est présenté dans l'annexe B.

Deux types d'expériences de RMN du deutérium ont été réalisés à l'INRA de Nantes par Jean-Paul Douliez dans le but de mieux comprendre la dynamique de la phase lamellaire du système modèle. D'une part, nous nous sommes intéressés à la mobilité des chaînes des AG. Pour ce faire, les mélanges ont été dopés par de l'acide oléique deutéré, de part et d'autre de la double liaison (H_3C-$(CH_2)_7$-D_2C=CD_2-$(CH_2)_7$-CH_3), à hauteur de 30 mg/mL d'échantillon. D'autre part, la

[13] Banc A., Bauduin P., Desbat B., Ly I., Diat O. "Ion extraction mechanism studied in a lyotropic lamellar phase", *J. Phys. Chem. B* **115**, 1376-1384 (2011)

diffusion de l'eau dans les phases lamellaires a été étudiée en utilisant de l'eau deutérée comme solvant.

Les expériences ont été réalisées à 25°C sur un spectromètre 400 MHz Avance Bruker DSX opérant à 61 MHz pour le deutérium.

2. B. Étude de la dynamique

2. B. 1. Rhéologie

Les expériences de rhéologie ont été réalisées sur des rhéomètres AR 1000 et 2000. Ils fonctionnent à contrainte imposée et peuvent également opérer à déformation ou à vitesse de déformation imposée car ils sont équipés d'un capteur de force normale. Nous avons utilisé une géométrie cône/plan afin de nous placer dans des conditions de taux de cisaillement identiques en tout point de l'échantillon. Le diamètre du cône $D_{cône}$ est égale à 40 mm et l'angle $\alpha_{cône}$ à 2° et nous avons choisi de travailler avec un entrefer de 50 µm.

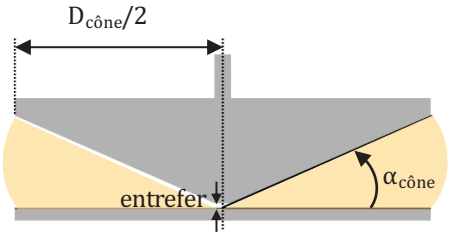


Figure 2. 9 : Schéma de la géométrie cône-plan utilisée pour les mesures de rhéologie.

Les mesures de contraintes ont été réalisées à 25°C pour des taux de cisaillement compris entre 0,03 et 100 s^{-1}. Après un pré-cisaillement à 100 s^{-1} pendant 60 s, on laisse reposer l'échantillon deux minutes puis la valeur du taux de cisaillement est augmentée par paliers de 200 s à 20 min suivant l'échantillon et le niveau de cisaillement pour laisser le temps à la valeur de la viscosité de se stabiliser. Dans certains cas, l'expérience a pu être réitérée une deuxième fois avec le même échantillon, quelques minutes après.

2. B. 2. Tribologie

2. B. 2. a. Le tribomètre Iris

La compréhension des mécanismes de lubrification s'appuie, dans ce travail, sur l'utilisation du tribomètre « Iris » développé au LTDS[14]. Ce tribomètre permet d'étudier le contact entre une bille et un disque sous une cinématique contrôlée, en roulement pur ou en glissement. La visualisation du contact et de la zone du convergent permet de suivre la formation du film

[14] Varenne E. « Usure de la Distribution d'un Moteur Diesel ». Thèse de Doctorat, École Centrale de Lyon, N° 9634 (1996)

lubrifiant sur les surfaces et son évolution. Les efforts normal et tangentiel sont mesurés simultanément.

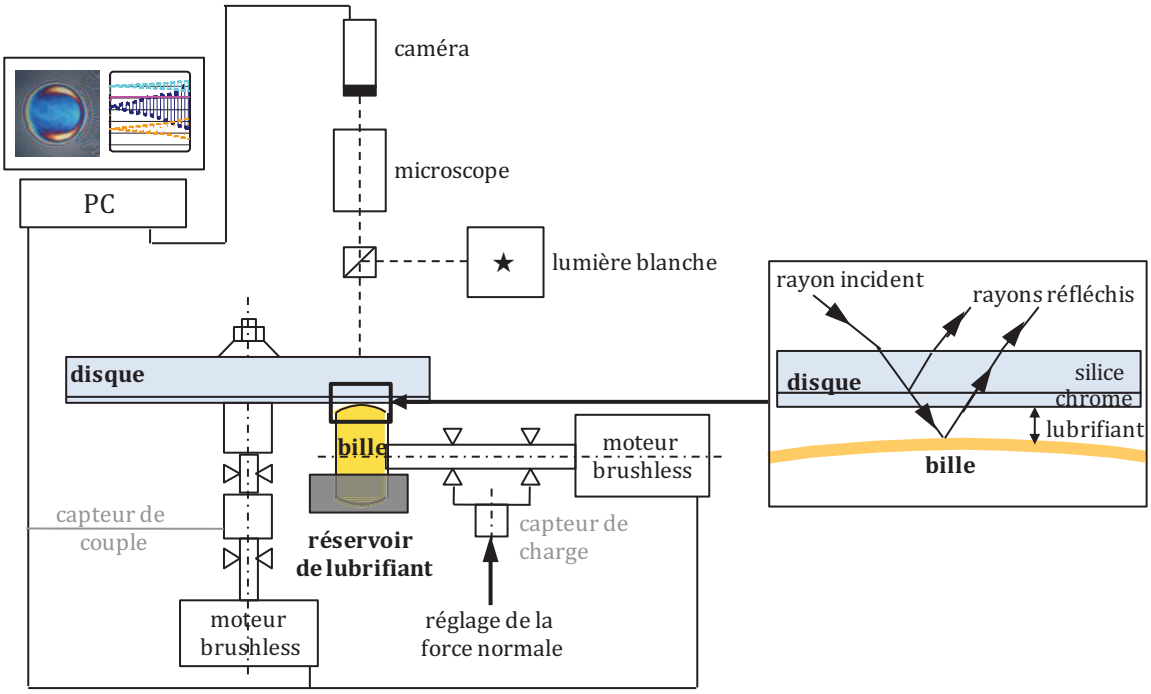


Figure 2. 10 : Schéma de principe du tribomètre Iris avec la cavité optique en encart.

Le schéma de principe du tribomètre est présenté sur la **Figure 2. 10**. Le contact est réalisé entre une bille en laiton, afin de simuler la surface laitonnée des fils d'acier, et un disque en verre revêtu d'une fine couche de chrome semi-réfléchissante. La bille plonge dans un réservoir de lubrifiant, son mouvement rotatif permet d'entraîner un volume suffisant de matière dans le contact. Deux moteurs « brushless » contrôlent indépendamment les rotations de la bille et du disque. La gamme de vitesses, au niveau du point de contact entre les deux solides, est comprise entre 0,5 mm/s et 2 m/s. On peut ainsi régler la vitesse d'entraînement U_e du fluide dans le contact indépendamment de la vitesse de glissement U_g. U_e et U_g sont définies par :

$$U_e = \frac{V_b + V_d}{2}, U_g = |V_b - V_d| \tag{2.17}$$

où V_b et V_d sont, respectivement, les vitesses de la bille et du disque au niveau du point de contact (en mm/s).

La charge normale applicable w est comprise entre 5 et 15 N. Elle est mesurée en continu par un capteur de force statique de résolution 0,1 N. Dans tous les résultats présentés ici, la charge normale appliquée sur le contact est comprise entre 11 et 13 N. L'effort tangentiel est mesuré par l'intermédiaire d'un capteur de couple dans une gamme comprise entre 0 et 2 N.m, avec une résolution de 0,1 mN.m. Pendant un essai, la charge normale et le couple de frottement sont mesurés en même temps que les vitesses des solides. Le **Tableau 2. 1** donne les propriétés mécaniques des deux solides en contact nécessaires pour le calcul de la pression de contact et du rayon de Hertz théorique (on rappelle que le rayon de Hertz est le rayon de la zone de contact

dans laquelle les solides sont déformés élastiquement, cf. paragraphe **1.B.3.a**). Pour des charges comprises entre 11 et 13 N, les rayons de Hertz, a_H, sont théoriquement compris entre 98 µm et 104 µm et les pressions maximales de l'ordre de 350 MPa.

Tableau 2. 1 : Caractéristiques mécaniques des solides en contact.

	laiton	silice
E (GPa)	100	106
ν	0,30	0,17

Le tribomètre Iris permet également de visualiser le contact en temps réel. Grâce au couplage d'un microscope optique à une caméra CCD couleur et l'ordinateur, on peut enregistrer les images du contact afin de les analyser par interférométrie optique pour la mesure des épaisseurs. Cette méthode, mise au point par Foord *et al.*[15], nécessite une calibration sur le contact statique initial d'une expérience donnée afin de faire correspondre une couleur à une épaisseur.

Pour toute expérience mettant en jeu le frottement entre deux surfaces, la rugosité de ces dernières est un paramètre essentiel. Afin de réduire la rugosité initiale générée lors de l'usinage des billes en laiton, un polissage mécano-chimique de la bille en laiton est réalisé après un nettoyage dans un bain d'heptane, sous ultrasons pendant 10 min, puis de propanol, dans les mêmes conditions (cf. **Figure 2. 11**).

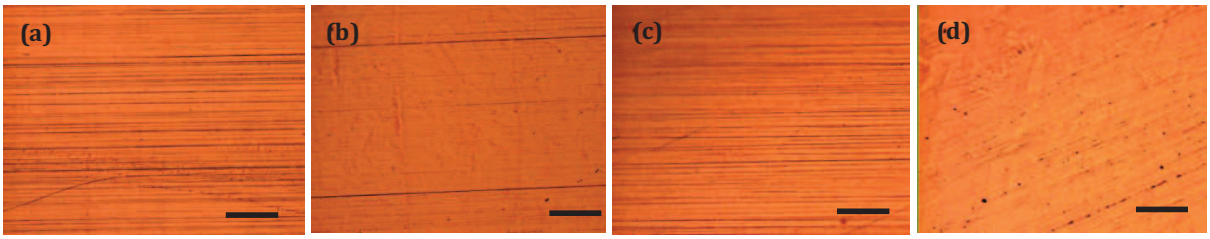


Figure 2. 11 : Observations de la surface de deux billes au microscope optique avant, **(a)** et **(c),** et après polissage, respectivement **(b)** et **(d)**. Le polissage permet de faire disparaitre la plupart des rayures initiales et s'accompagne parfois de quelques minces rayures dans la direction du polissage (en diagonale sur l'image (d)). Échelle 100 µm.

Les mesures réalisées par AFM (cf. **Figure 2. 12**) sur une bille, après polissage, montrent une rugosité quadratique moyenne R_q de moins de 40 nm. Cependant, l'usinage des billes est tel qu'il y a parfois des rayures profondes difficiles à éliminer sans modifier la courbure de la bille et dont la profondeur peut atteindre 100 à 200 nm. Ainsi, la qualité de la surface de contact dépend de la bille utilisée. La **Figure 2. 13** présente plusieurs contacts statiques laiton-chrome et un contact statique acier-chrome afin que le lecteur puisse se rendre compte des dispersions dues à la différence de rugosité des surfaces ou à la présence de résidus liés au processus de nettoyage. L'utilisation d'une bille en acier est beaucoup plus courante pour ce type d'expériences car son

[15] Foord C.A., Hammam W.C., Cameron A. "Evaluation of lubricants using optical elastohydrodynamics", *ASLE Trans.* **11**, 31-43 (1968)

polissage est plus aisé et sa durée de vie plus longue. Cependant, son utilisation est moins représentative, dans le cadre du tréfilage, en raison de la présence de la couche de laiton qui recouvre les fils d'acier.

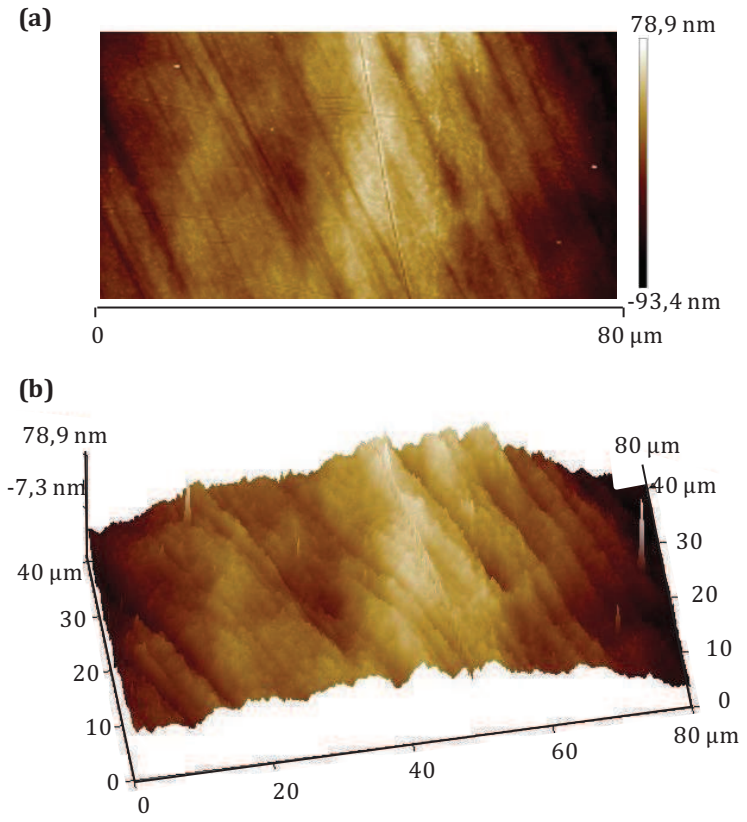


Figure 2. 12 : Images AFM de la surface d'une bille en laiton après polissage : **(a)** coupe 2D et **(b)** coupe 3D.

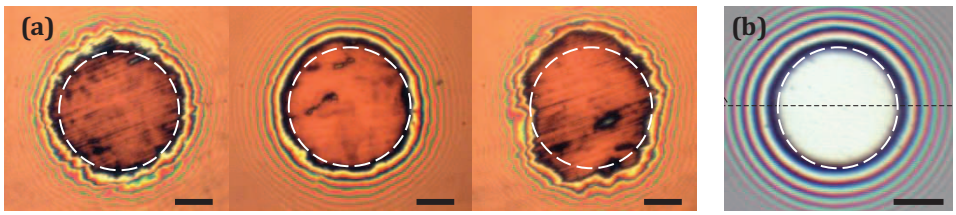


Figure 2. 13 : Contacts statiques initiaux **(a)** laiton-chrome comparés à un contact statique **(b)** acier-chrome – échelle 100 µm. Les surfaces de contact sont indiquées par des cercles en pointillés blancs. Le polissage de la bille en laiton entraîne des variabilités de rugosité et des disparités entre les différentes surfaces de contact étudiées rendant la calibration délicate.

2. B. 2. b. Mesure des épaisseurs des films

L'épaisseur des films est mesurée par une méthode d'interférométrie optique (cf. annexe C). Cette méthode nécessite une calibration précise permettant de faire correspondre une couleur à une épaisseur pour un fluide d'indice de réfraction donné.

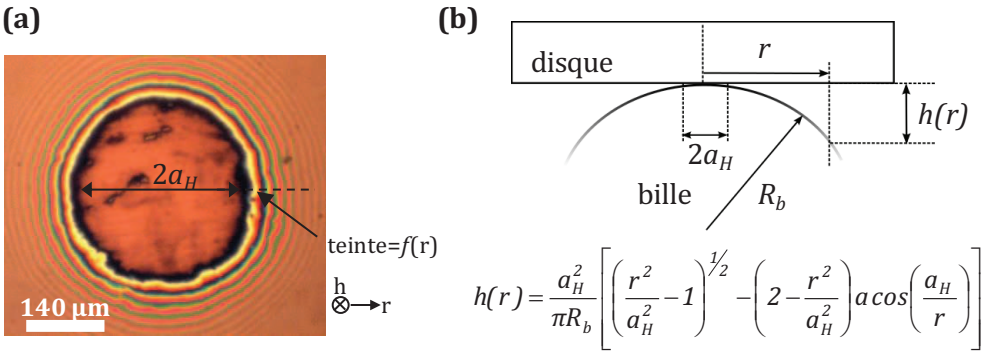


Figure 2. 14 : (a) Image d'un contact statique laiton-verre chargé et immergé dans une goutte d'échantillon lamellaire du système modèle de rayon a_H et **(b)** formule donnant la distance entre la bille et le disque en fonction du rayon de contact hertzien a_H et de la distance r d'un point au centre du contact.

Pour réaliser la calibration et l'analyse des images, les images numérisées sont converties dans le système de coordonnées HSI (« Hue-Saturation-Intensity ») à partir de leur format original classique RGB (« Red-Blue-Green ») grâce au logiciel Optimas. Ce système caractérise mieux la couleur d'un pixel car la composante H (Hue), appelée teinte, est directement reliée à la longueur d'onde dominante du spectre de la couleur d'un pixel de l'interférogramme. La saturation S dépend de la pureté de la couleur (S = 1 pour la lumière blanche) et la coordonnée I est une mesure de l'intensité du rayon lumineux. Il reste indispensable de reconnaître l'ordre d'interférence. La calibration réalisée sur un contact statique (comme celui présenté sur la **Figure 2. 14. a**) permet de relier une valeur de teinte à une épaisseur, grâce à l'équation de la déformée de la bille en fonction du rayon de contact hertzien a_H et de la distance r représentés sur le schéma de la **Figure 2. 14. b** (équation donnée par Cameron[16]).

Dans notre cas, les imperfections de la surface de la bille en laiton rendent difficile la calibration car le rayon de contact n'est parfois pas précisément mesurable comme on peut le voir sur la **Figure 2. 13. a**. De plus, l'état de surface de la bille est tel que les épaisseurs ne sont pas parfaitement homogènes sur toute la surface de contact. Ainsi pour chaque expérience, la calibration est faite selon 2 à 4 directions radiales du contact statique initial, comme ce qui est présenté sur la **Figure 2. 15**. Les défauts de surface (rugosité et film résiduel) et la géométrie de la bille induisent une incertitude de mesure de l'ordre de 30 nm.

[16] Cameron A. "Basic lubrication theory", *Ellis Horwood Ltd* (1981)

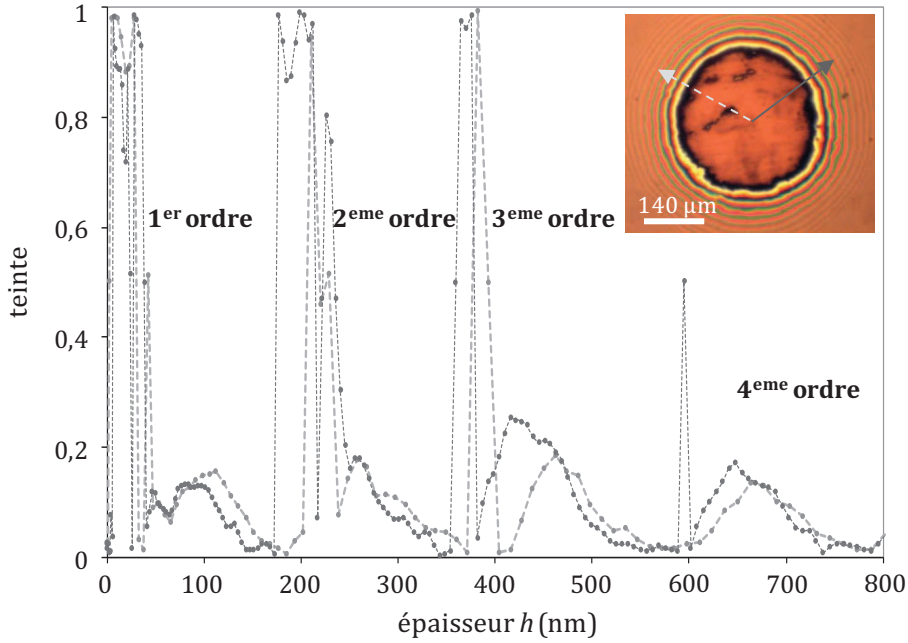


Figure 2. 15 : Teinte en fonction de l'épaisseur dans un échantillon du système modèle en phase lamellaire. En encart, image d'un contact statique sur lequel la calibration est réalisée suivant les deux directions données par les flèches.

2. B. 2. c. Étude de la formation du film et du comportement en frottement

Notions de film limite et film hydrodynamique

La capacité d'un lubrifiant à former un film séparant deux surfaces antagonistes et son comportement en frottement dépendent, entre autres, des interactions entre les molécules utilisées et les surfaces en laiton : il est donc nécessaire de distinguer clairement ce que l'on appelle le « film limite » de ce qui est nommé « film hydrodynamique » (ces notions sont représentées sur la **Figure 2. 16**).

Le film hydrodynamique sépare les surfaces antagonistes et son épaisseur varie en fonction du débit d'alimentation mais reste indépendant du temps en régime sur-alimenté. On peut l'étudier grâce à des expériences de roulement pur (U_g = 0 mm/s) à différentes vitesses d'entraînement. Comme expliqué précédemment dans le chapitre 1, pour un fluide de viscosité η_0 et de coefficient de piézoviscosité α, les épaisseurs de film hydrodynamique en contact sur-alimenté peuvent être prédites par les approches de Hamrock-Dowson[17] et de Moes-Venner[18]. Le modèle de Hamrock-Dowson se limite à des fluides piézovisqueux et à des conditions hydrodynamiques restreintes, tandis que le modèle de Moes-Venner s'applique de manière plus large. Il prédit en particulier une épaisseur de film lubrifiant non nulle pour un fluide isovisqueux. Par exemple, pour une huile de base, sans additif, homogène, newtonienne et piézovisqueuse, en régime de

[17] Hamrock B.J., Dowson D. "Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts, part I: theoretical formulation", *ASME J. of Lub. Tech.* **98**, 223-229 (1976)

[18] Moes H. "Optimum similarity analysis with applications to elastohydrodynamic lubrication", *Wear* **159**, 57-66 (1992)

lubrification élastohydrodynamique, la relation entre l'épaisseur du film lubrifiant h et la vitesse d'entraînement U_e s'écrit de la façon suivante :

$$h \propto U_e^{2/3} \tag{2.18}$$

Le film limite correspond, quant à lui, à une couche chimi- ou physisorbée qui se forme progressivement et dont l'épaisseur finale dépend de l'affinité des molécules du lubrifiant avec les surfaces et des conditions tribologiques. Son mécanisme de construction est décrit dans le cas des phases lamellaires au chapitre 4.

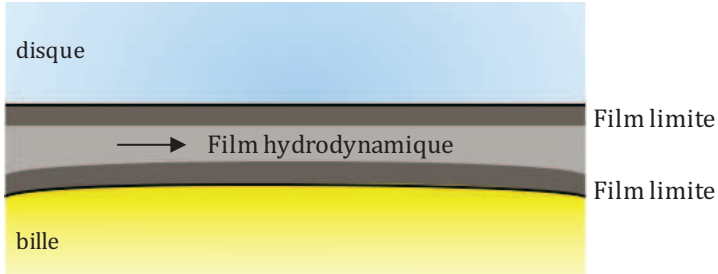


Figure 2. 16 : Représentation schématique du contact lubrifié entre une bille et un disque. Le film limite est adsorbé sur les surfaces tandis que le film hydrodynamique les sépare.

Présentation des essais

Avant chaque essai, les surfaces (du disque, de la bille et du réservoir) sont également nettoyées dans un bain d'heptane, sous ultrasons pendant 10 min, puis dans un bain de propanol, sous ultrasons pendant encore 10 min. Ensuite, on réalise un contact statique entre la bille et le disque dans l'air. Puis on ajoute une goutte de lubrifiant qui imprègne la périphérie du contact statique et modifie les couleurs observées. Cette image sert de référence pour la calibration des épaisseurs et permet de s'affranchir de la mesure de l'indice de réfraction du lubrifiant (cf. **Figure 2. 17**).

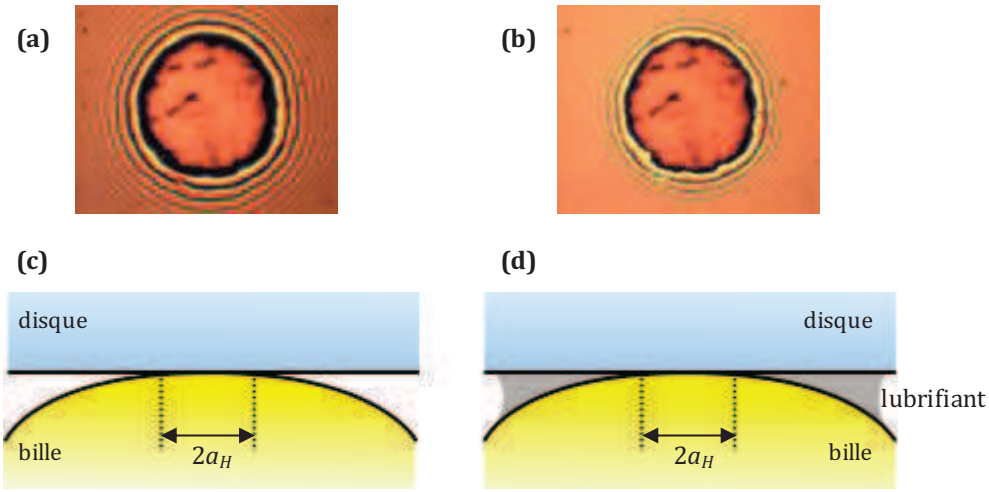


Figure 2. 17 : Images d'un contact statique initial laiton-chrome **(a)** dans l'air et **(b)** avec une goutte d'échantillon lamellaire du système modèle. **(c)** et **(d)** schémas des contacts correspondants. On distingue bien la différence de couleur du fond de l'image provoquée par le changement d'indice de réfraction en périphérie du contact. On utilise le contact statique avec la goutte de lubrifiant (b) pour la calibration.

Dans un premier temps, la capacité des lubrifiants à former un film séparant les surfaces est évaluée en roulement pur (U_g = 0) à partir de l'évolution des épaisseurs centrales de film dans le contact en fonction du temps, pour une vitesse d'entraînement donnée U_e. Sur chaque image d'un contact dynamique ($U_e \neq 0$), les valeurs de la teinte sont mesurées en plusieurs points situés au centre de la zone de contact pour déterminer, grâce à la calibration (cf. **Figure 2. 15**), l'épaisseur moyenne de film au centre du contact, h_c, connaissant l'ordre d'interférence. Ces essais nous ont permis de mettre en évidence une dépendance temporelle de l'épaisseur qui correspond à la formation d'un film limite. Les résultats sont présentés dans le chapitre 4 pour différentes vitesses d'entraînement U_e et à charge normale w constante (w ~ 12 N) correspondant à une pression moyenne de contact P_c de l'ordre de 250 à 280 MPa suivant les essais.

Ensuite, des essais de frottement sont réalisés en deux étapes, présentées sur la **Figure 2. 18**, Ils comprennent une phase de roulement pur qui permet de former le film limite et une phase de glissement ($U_g \neq 0$) afin de caractériser sa résistance au cisaillement.

Roulement pur. Il s'effectue pour 3 vitesses d'entraînement différentes (U_g = 0 mm/s) :

- $V_b = V_d$ = 20 mm/s. Ce premier palier sert à introduire progressivement le lubrifiant dans le contact.
- $V_b = V_d$ = 400 mm/s. Durant cette étape, l'apport en lubrifiant est plus important.
- $V_b = V_d$ = 200 mm/s. La vitesse d'entraînement est maintenue constante à cette valeur pendant l'essai. Le film va se consolider et son épaisseur doit se stabiliser.

Roulement-Glissement. La vitesse d'entraînement est maintenue à 200 mm/s alors que la vitesse de glissement augmente, par paliers successifs jusqu'à 240 mm/s au maximum. Le couple de frottement est mesuré simultanément. La vitesse d'entraînement U_e est fixe afin de maintenir le débit de lubrifiant constant. Les essais sont arrêtés dès l'apparition des premières traces d'usure ou lorsque le couple augmente de manière brutale.

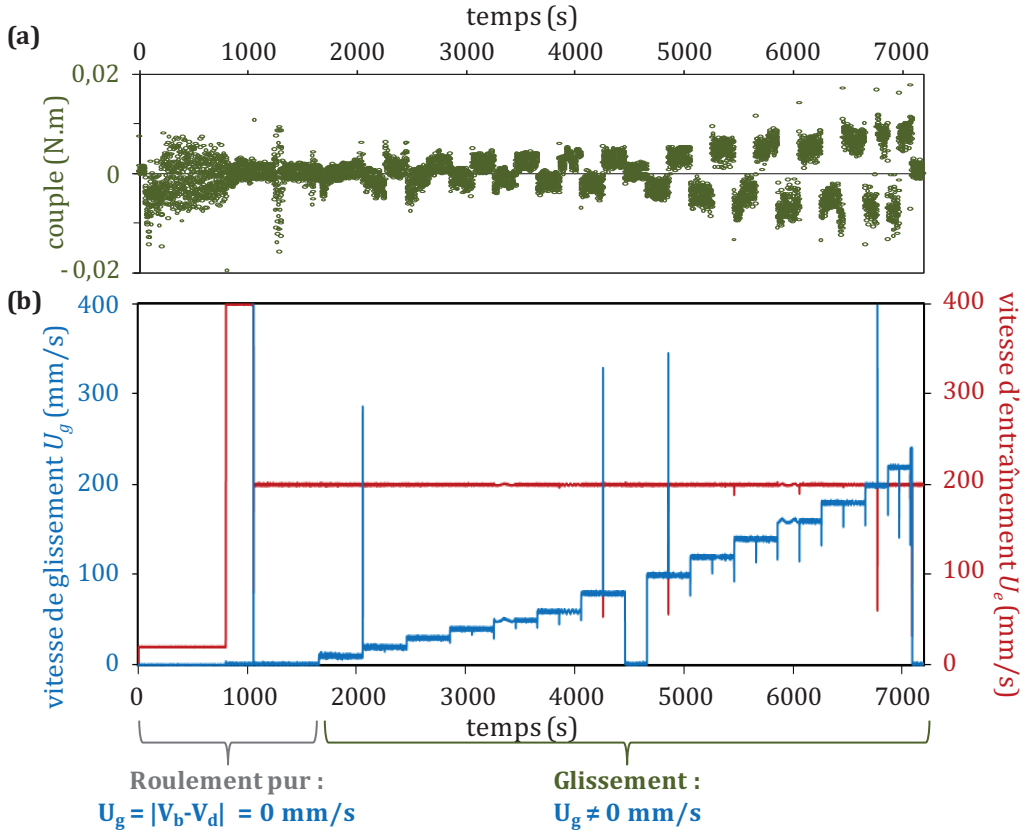


Figure 2. 18 : Couple **(a)** et vitesses d'entraînement U_e et de glissement U_g **(b)** mesurés en fonction du temps pendant un essai de Roulement-Glissement typique réalisé ici sur un échantillon lamellaire ($w \sim 12$ N).

La contrainte de cisaillement calculée à partir de la mesure du couple résistant dans un contact EHD résulte de deux contributions[19]. La première contribution est liée à l'existence d'un gradient de pression qui s'étend le long du contact, de la zone de convergent, jusqu'à la zone de haute pression. Il produit un écoulement de Poiseuille qui génère la contrainte suivante :

$$\tau_{poiseuille} = -\frac{h}{2}\frac{\partial p}{\partial x} \tag{2.19}$$

où h est l'épaisseur moyenne du film lubrifiant.

La seconde contribution, et celle qui nous intéresse plus particulièrement, résulte de l'écoulement de Couette qui s'établit dans le contact sous pression et qui est inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne de film h. La contrainte moyenne correspondante s'écrit donc simplement comme le produit du cisaillement U_g/h et de la viscosité η du fluide sous pression :

$$\tau_{couette} = \pm\frac{U_g \eta}{h} \tag{2.20}$$

[19] De Vicente J., Stokes J.R., Spikes H.A. "The Frictional Properties of Newtonian Fluids in Rolling–Sliding soft-EHL Contact", *Tribology Letters* **20**, 273-286 (2005)

où U_g est la vitesse de glissement en m/s, η la viscosité sous pression du lubrifiant en Pa.s et h l'épaisseur du film lubrifiant en m. Il s'agit de la composante de glissement du frottement.

La contrainte totale de cisaillement dans un contact EHD s'écrit donc ainsi :

$$\tau = \tau_{poiseuille} + \tau_{couette} = -\frac{h}{2}\frac{\partial p}{\partial x} \pm \frac{U_g \eta}{h} \tag{2.21}$$

La contribution due à l'écoulement de Poiseuille reste négligeable par rapport à celle de Couette dans nos essais. De plus, on peut s'en affranchir complètement grâce au protocole suivant. Pour un même palier, c'est-à-dire une vitesse de glissement donnée U_g, deux étapes sont nécessaires pour éliminer la composante de roulement du frottement. En effet, en inversant le sens du glissement, on obtient deux contraintes de cisaillement :

$$\tau_1 = -\frac{h}{2}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{U_g \eta}{h} \tag{2.22}$$

$$\tau_2 = -\frac{h}{2}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{U_g \eta}{h} \tag{2.23}$$

La différence entre ces deux contraintes permet ainsi d'annuler la composante de Poiseuille et donc de calculer la force relative au seul glissement qu'on note F_t pour force tangentielle. On a ainsi accès au coefficient de frottement dû au glissement dans un contact chargé avec une force normale w :

$$\mu = \mu_{glissement} = \frac{F_t}{w} \tag{2.24}$$

En pratique, pour une valeur absolue de U_g constante, la vitesse de la bille V_b est inférieure à celle du disque V_d ($V_b < V_d$) pendant 200 s. La valeur moyenne du couple sur le palier correspondant est notée C_-. Puis inversement, la vitesse de la bille est supérieure à celle du disque ($V_b > V_d$) pendant 200 s et la valeur moyenne du couple correspondant est notée C_+. Le couple correspondant à la vitesse de glissement étudiée est calculé à partir de C_- et C_+ :

$$C = \frac{|C_- - C_+|}{2} \tag{2.25}$$

Le coefficient de frottement dû au glissement μ peut être ensuite calculé suivant la formule suivante :

$$\mu = \frac{F_t}{w} = \frac{C}{d' w} \tag{2.26}$$

où d' est la distance entre le centre du disque et le centre du contact.

Nos résultats confirment que $\tau_{poiseuille}$ est bien faible devant $\tau_{couette}$ car l'égalité $|\tau_1| \sim |\tau_2|$ ($C_- \sim C_+$) est vérifiée pour chaque essai.

Chapitre 3 : Organisation et comportement tribologique du système modèle

Le chapitre 3 est dédié à l'étude du système modèle composé du mélange d'acides gras (AG)/EDA/H_2O défini dans le chapitre 1. Après un bref rappel de l'état de l'art sur les diagrammes de phases d'acides gras en solution, la partie 3.A présente les résultats obtenus sur le diagramme de phases de notre système. Une succession de phases isotrope, biréfringente sous écoulement, hexagonale et lamellaire est obtenue lorsque la concentration en AG dans le mélange augmente. Les techniques expérimentales présentées dans le chapitre 2.A nous permettent d'identifier précisément la nature et l'organisation de chacune des phases. Dans un premier temps, nous montrons que la nature des objets en solution est identique de la phase isotrope à la phase hexagonale. Ensuite, nous mettons en évidence le caractère atypique de la phase lamellaire. La seconde partie de ce chapitre (partie 3.B) porte sur les comportements rhéologique et tribologique de chacune des structures rencontrées dans le diagramme de phases. Les résultats soulignent des différences significatives au niveau de la formation de film lubrifiant sur les surfaces ainsi que des valeurs du coefficient de frottement issues des essais de Roulement-Glissement en fonction de la structure des échantillons étudiés. Enfin, la partie 3.C compare les propriétés lubrifiantes du système modèle à celles de formulations industrielles, en se basant sur des expériences de Roulement-Glissement.

Table des matières

3. A. Organisation du système modèle 71

3. A. 1. Les acides gras en solution : travaux antérieurs 71
3. A. 2. Le système modèle Acides Gras/EDA/H_2O 75
3. A. 2. a. Diagramme de phases 75
3. A. 2. b. État d'ionisation des molécules en solution 78
3. A. 3. De la phase hexagonale à la phase isotrope 81
3. A. 3. a. Nature de la phase hexagonale 81
3. A. 3. b. Les phases biréfringente sous écoulement (BSE) et isotrope 83
3. A. 3. c. Transition BSE/H_I 86
3. A. 4. La phase lamellaire 87
3. A. 4. a. Grandeurs caractéristiques de la phase lamellaire 87
3. A. 4. b. Localisation des « défauts » 89
3. A. 4. c. Nature des « défauts » de la phase lamellaire 92
3. A. 4. d. Discussion sur les écarts à la loi de dilution de la phase lamellaire 95
3. A. 5. Conclusions 99

3. B. Comportements rhéologique et tribologique du système modèle 100

3. B. 1. Comportement rhéologique 100
3. B. 1. a. Phase isotrope 100
3. B. 1. b. Phase BSE 101
3. B. 1. c. Phase hexagonale 102
3. B. 1. d. Phase lamellaire 102
3. B. 2. Effet de la structure sur le comportement en frottement 104
3. B. 2. a. La formation du film 104
3. B. 2. b. Mesure du frottement 108
3. B. 3. Conclusions 110

3. C. Ouverture vers le système industriel : influence de l'ordre lamellaire sur la lubrification 111

3. C. 1. Effet du vieillissement 112
3. C. 2. Importance de l'organisation lamellaire 113

3. D. Conclusions 115

3. A. Organisation du système modèle

La première partie de ce travail a consisté à déterminer le diagramme de phases du système modèle acides gras/EDA/H_2O. Dans un premier temps, un état de l'art sur le comportement des acides gras en solution est présenté. Ensuite, l'étude du système modèle par microscopie optique de polarisation a permis de définir les différents domaines du diagramme. Ces derniers ont, pour finir, été étudiés de manière plus approfondie afin d'identifier la nature des phases, de déterminer les dimensions caractéristiques de leurs structures et de comprendre leur succession en fonction de la concentration.

3. A. 1. Les acides gras en solution : travaux antérieurs

Les acides gras (AG) sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée (> 10 atomes de carbone). S'ils sont solubles dans de nombreux solvants organiques, leur solubilité dans l'eau est beaucoup plus faible que celles des acides carboxyliques à courte chaîne. Elle diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de l'acide et du degré d'insaturation (c'est-à-dire le nombre de doubles liaisons) et augmente avec la température[1,2] : les acides contenant plus de 12 atomes de carbone sont insolubles à température ambiante. Rappelons que dans le cadre de ces travaux, le mélange d'AG utilisé est majoritairement composé d'acides oléique (18 atomes de carbone et 1 insaturation) et linoléique (18 atomes de carbone et 2 insaturations) (cf. **Tableau 1. 2**, paragraphe **1.F.2**). Avant de discuter des résultats obtenus avec notre système modèle, intéressons nous à ceux des travaux antérieurs portant sur les caractéristiques des AG en solution aqueuse.

Les AG sont constitués d'une tête polaire hydrophile et d'une chaîne aliphatique hydrophobe ce qui les classe dans la famille des tensioactifs. En-dessous de leur CMC, ils peuvent être solubilisés dans l'eau à pH basique. Mélangés à des bases comme l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH), ils forment des savons de type {R-COO^-, K^+} et {R-COO^-, Na^+}. À faible pH, l'espèce prédominante en solution est la forme acide des AG (R-COOH), peu soluble. À pH élevé, on trouve majoritairement la forme carboxylate (R-COO^-) soluble, ainsi que des dimères ($[R\text{-}COO^-]_2$). Aux pH intermédiaires, entre 4 et 8, les formes acide et basique des AG coexistent[3] et forment même des complexes acide-savon (cf. **Figure 3. 1**).

---

1 Khuwijitjaru P., Adachi S., Matsuno R. "Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures", *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **66** (8), 1723-1726 (2002)

2 Khuwijitjaru P., Kimura Y., Matsuno R., Adachi S. "Solubility of oleic and linoleic acids in subcritical water", *Food Sci. Technol. Res.* **10** (3), 261-263 (2004)

3 Small D., in *Handbook of Lipid Research*, Vol 4, Plenum, New York, 324-331 (1986)

Le pKa permet de mesurer la force d'un acide, noté AH, dans un solvant, à une température donnée, indépendamment de sa concentration. Il est associé à la constante d'acidité de l'équilibre acido-basique suivant :

$$AH + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+ \qquad pKa$$

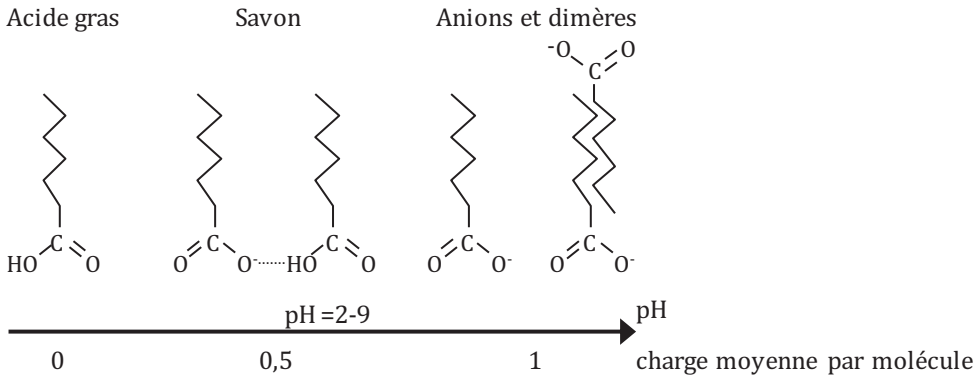


Figure 3. 1 : État des acides gras (AG) en-dessous de la CMC en solution aqueuse en fonction du pH (d'après Kanicky e*t al.***4**,**5**). À l'état de savon, les molécules sont compactées et les interactions attractives sont maximales. À pH élevé, les répulsions électrostatiques entre les anions carboxylates sont maximales.

Comme pour les acides carboxyliques à courtes chaînes, le pKa des AG vaut environ 5 en milieu très dilué. Cependant, dans le cas des AG, la situation est plus complexe du fait de leur capacité à s'auto-assembler en solution. Ainsi, lorsque la concentration en AG augmente, un pKa apparent beaucoup plus élevé peut être mesuré[4,5,6]. Kanicky *et al.*4 ont réalisé des dosages sur plusieurs mélanges aqueux d'AG/KOH. Ils ont montré que, pour des concentrations supérieures à la CMC, le pKa apparent des solutions d'AG augmente avec la longueur de la chaîne et la concentration, du fait de l'auto-assemblage des molécules. Plus la longueur de chaîne est grande, plus le compactage entre les molécules est amplifié par les forces d'attraction de van der Waals entre chaînes voisines. Comme les molécules sont plus proches les unes des autres, le proton acide est facilement stabilisé par une liaison hydrogène et passe donc moins en solution, d'où l'augmentation du pKa. À une concentration de 100 mmol/L, les pKa des acides stéarique (18 atomes de carbone, saturé), oléique (1 insaturation) et linoléique (2 insaturations) valent respectivement 10,15, 9,85 et 9,24.

On peut aussi préciser que les AG appartiennent à la catégorie des lipides et ont un rôle essentiel dans l'organisme : ils constituent la partie hydrophobe des phospholipides (assemblage de deux AG, de glycérol et de phosphate) qui composent les membranes des cellules. La nature des AG constituant les phospholipides donne aux membranes leurs propriétés physiques particulières

---

4 Kanicky R., Shah D.O. "Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long chain fatty acids", *Journal of Colloid and Interface Science* **256**, 201-207 (2002)

5 Kanicky R., Shah D.O. "Effect of premicellar aggregation on the pKa of fatty acid soap solutions", *Langmuir* **19** (6), 2034-2038 (2003)

6 Christodoulou A.P., Rosano H.L. "Effect of pH and nature of monovalent cations on surface isotherms of saturated C16 to C22 soap monolayers", *Advances in Chemistry* **84**, 210-234 (1968)

(élasticité, viscosité). Les systèmes binaires lipide/eau présentent des diagrammes de phases riches en structures de type cristal liquide. Par exemple, Seddon et Templer[7] présentent un diagramme de phases théorique de ces systèmes qui rassemble toutes les principales structures observables en fonction de la concentration et de la température (cf. **Figure 3. 2**). Ce diagramme présente l'ordre des phases telles qu'on les voit généralement apparaître en fonction du taux d'hydratation. En pratique, les systèmes lipides/eau ne forment qu'une partie de ces phases : les tensioactifs monocaténaires ont plutôt tendance à former des phases directes tandis que les bicaténaires forment préférentiellement des phases inverses[8].

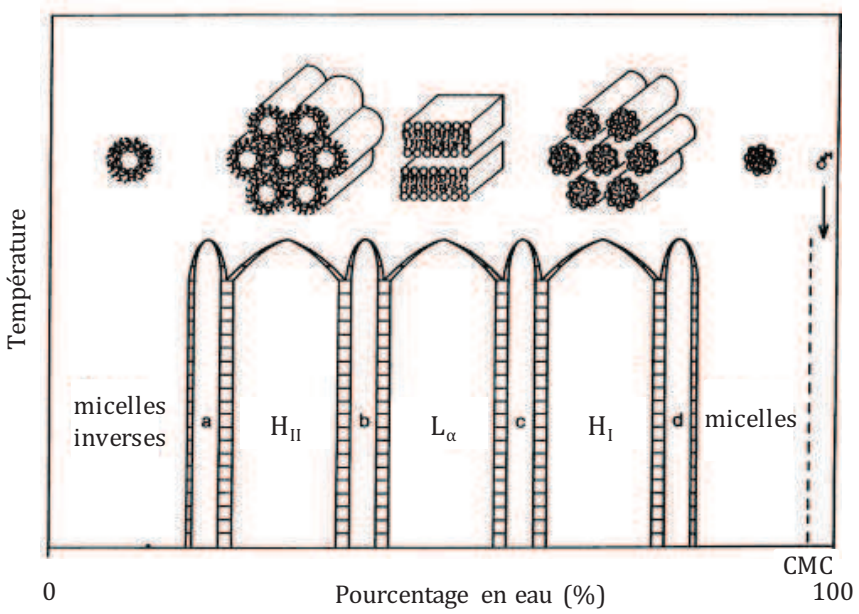


Figure 3. 2 : Diagramme de phases théorique des systèmes lipides/eau en fonction du taux d'hydratation et de la température d'après Seddon[9]. Les domaines H_{II}, L_α et H_I correspondent respectivement aux phases hexagonale inverse, lamellaire et hexagonale directe. Les parties hachurées correspondent à des domaines multiphasiques. Les régions a, b et c correspondent à des phases intermédiaires souvent de nature cubique.

Les travaux sur les diagrammes de phases de savons d'acides gras montrent effectivement la formation de phases micellaire, hexagonale (directes ou inverses) et lamellaire en fonction de la nature des AG, des concentrations, de la température et du pH[10,11]. Les transitions et successions

---

7 Seddon J.M., Templer R.H. "Polymorphism of lipid-water systems", Chap III in *Structure and Dynamics of Membranes. (Handbook of Biological Physics, Vol. 1A)*, R. Lipowsky and E. Sackmann E. (eds), Elsevier Science, 97-160 (1995)

8 Charvolin J. "Crystals of interfaces: the cubic phases of amphiphile/water systems", *J. Phys. (Paris) Colloq. C3* **46**, 173-190 (1995)

9 Seddon J.M. "Structure of the inverted hexagonal (H_{II}) phase, and non-lamellar transitions of lipids", *Biochim. Biophys. Acta* **1031**, 1–69 (1990)

10 Antunes F., Coppola L., Gaudio D., Nicotera I., Oliviero C. "Shear rheology and phase behavior of sodium oleate/water mixtures", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **297**, 95-104 (2007)

11 Novales B., Navailles L., Axelos M., Nallet F., Douliez J.-P. "Self-assembly of fatty acids and hydroxyl derivated salts", *Langmuir* **24** (1), 62-68 (2008)

de phases peuvent s'expliquer par le rapport COO^-/COOH en solution ou encore par une modification de l'aire par tête polaire[12].

Plusieurs études se sont penchées sur la formation de vésicules d'AG en solution aqueuse. La charge moyenne par molécule, qui correspond aux proportions d'AG sous forme COO^- par rapport à la forme COOH et qui dépend du pH, est un paramètre critique pour leur stabilité. Les vésicules ne sont formées que dans une certaine gamme de pH, généralement comprise entre 7 et 9[13,14,15] (là où se trouve le pKa apparent des AG), pour des AG à 12 et 18 atomes de carbone (cf. **Figure 3. 3**). En-dessous de pH = 7, les AG sont insolubles et au-dessus de pH = 9, les AG, majoritairement sous forme d'anions, sont dispersés sous forme de micelles.

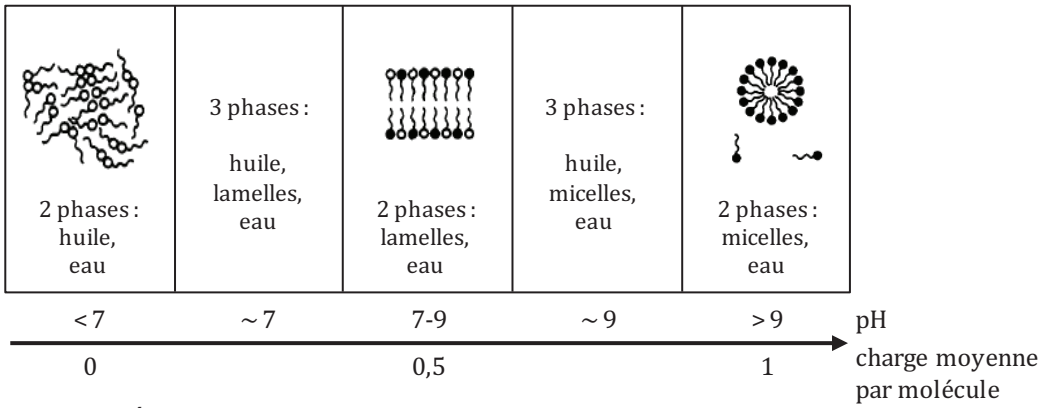


Figure 3. 3 : État des AG de longueurs de chaînes comprises entre 10 et 18 atomes de carbone, en solution aqueuse, en fonction du pH et au-dessus de la température de transition T_c entre la forme désordonnée (liquide) et cristallisée des chaînes aliphatiques, d'après Cistola *et al.*[14]. La phase aqueuse est une solution saturée d'AG, d'acide-savon ou de savon dont la concentration varie avec l'état d'ionisation et la longueur de la chaîne aliphatique. Les cercles noirs représentent la fonction carboxylate COO^- tandis que les cercles blancs représentent le groupe carbonyle COOH, la charge moyenne par molécule correspondant aux régions diphasiques est indiquée en-dessous de la flèche.

La **Figure 3. 4** présente les différentes structures pouvant être observées avec des AG à longues chaînes carbonées (≥ 10 atomes de carbone) en fonction de l'aire par tête polaire et de l'état d'hydratation des AG pour des systèmes AG/KOH. Dans le cas de systèmes où les acides gras sont complètement ionisés ($R\text{-}COO^-$), une succession de phases micellaire, hexagonale directe et lamellaire est observée lorsque la concentration en AG augmente[10,12,16]. L'aire par tête polaire a_0 varie de 32 à 75 Å² de la phase lamellaire à la phase micellaire directe. Dans d'autres cas, où l'on

---

12 Cistola D.P., Atkinson D., Hamilton J.A., Small D.M. "Phase behavior and bilayer properties of fatty acids: hydrated 1/1 acid-soaps", *Biochemistry* **25**, 2804-2812 (1986)

13 Morigaki K., Walde P. "Fatty acids vesicles", *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **12**, 75-80 (2007)

14 Cistola D., Hamilton J., Jackson D., Small D. "Ionisation and phase behavior of fatty acids in water: application of the Gibbs phase rule", *Biochemistry* **27**, 1881-1888 (1988)

15 Hargreaves W.R., Deamer D.W. "Liposomes from ionic, single chain amphiphiles", *Biochemistry* **17** (18), 3759-3768 (1978)

16 Lieckfeldt R., Villalain J., Gomez-Fernandez J.-C., Lee G. "Influence of oleic acid on the structure of a mixture of hydrated model stratum corneum fatty acids and their soaps", *Colloids and Surfaces A* **90**, 225-234 (1994)

a un mélange stœchiométrique AG/savon 1:1 (c.à.d. R-COOH:R-COO$^-$ = 1:1), on observe une phase lamellaire suivie d'une phase hexagonale inverse[3,12] lorsque la concentration en AG augmente. L'aire par tête polaire a_0 varie de 26 à 33 Å^2 et est inférieure aux valeurs correspondantes au cas où les AG sont complètement ionisés. Ce résultat s'explique par le nombre de charges par tête polaire qui est divisé par deux dans le cas des mélanges AG/savon (1 charge pour deux molécules) et implique une réduction des répulsions entre les AG. Comme a_0 est faible, le paramètre d'ordre *p*, introduit dans le chapitre 1, est lui élevé (cf. Équation **(1.22)**), ce qui favorise la formation de structures inverses (comme la phase H_{II}) (cf. paragraphe **1.D.1**).

Ces résultats montrent que le comportement en solution aqueuse des AG à longues chaînes carbonées est complexe et dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en AG, leur état d'ionisation (pH), la longueur de la chaîne aliphatique et la nature du contre-ion.

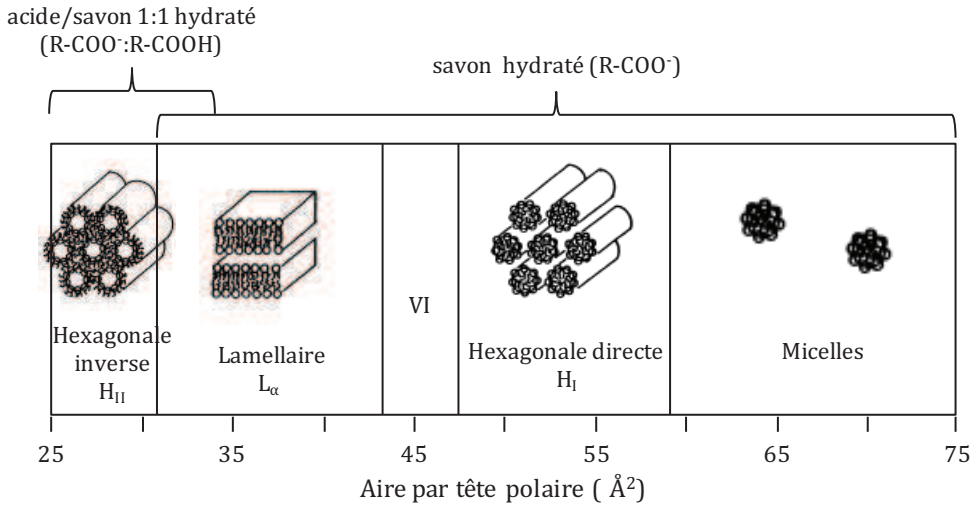


Figure 3. 4 : Représentation schématique de l'organisation d'AG, dont la longueur de chaîne carbonée est comprise entre 10 et 18 atomes de carbone, en solution en fonction de l'aire par tête polaire d'après Cistola *et al.*[12] pour un système AG/hydroxyde de potassium (KOH). La phase VI correspond à un domaine isotrope visqueux.

3. A. 2. Le système modèle Acides Gras/EDA/H_2O

La suite de ce chapitre traite à partir de maintenant des résultats obtenus sur le système modèle. Celui-ci, présenté à la fin du chapitre 1 et choisi dans le but de conserver les éléments essentiels du lubrifiant industriel tout en simplifiant sa formulation, est composé d'un mélange d'AG contenant principalement de l'acide linoléique (55 %) et de l'acide oléique (32 %) (cf. **Tableau 1. 2**). Le mélange d'AG est dissous dans l'eau grâce à l'éthylène diamine (EDA). Cette partie présente les résultats concernant le diagramme de phases du système et sa caractérisation.

3. A. 2. a. Diagramme de phases

Les échantillons ont été formulés dans un bain-marie à 80°C, sous forte agitation, par pesée des différents ingrédients : l'EDA est d'abord mélangée à l'eau distillée, puis le mélange d'AG est

ajouté goutte à goutte. L'ensemble est maintenu sous agitation jusqu'au refroidissement du bain à une température inférieure à 40°C.

Le diagramme de phases du système modèle AG/EDA/H_2O déterminé par microscopie optique de polarisation est présenté sur la **Figure 3. 5**. Le rapport du nombre de moles de diamine par rapport à celui des AG, noté n, est reporté en fonction du pourcentage massique en AG (X_{AG}). Pour les faibles concentrations, le diagramme montre qu'un excès de diamine par rapport à la quantité d'AG (n > 1) est nécessaire pour les dissoudre et obtenir des échantillons monophasiques.

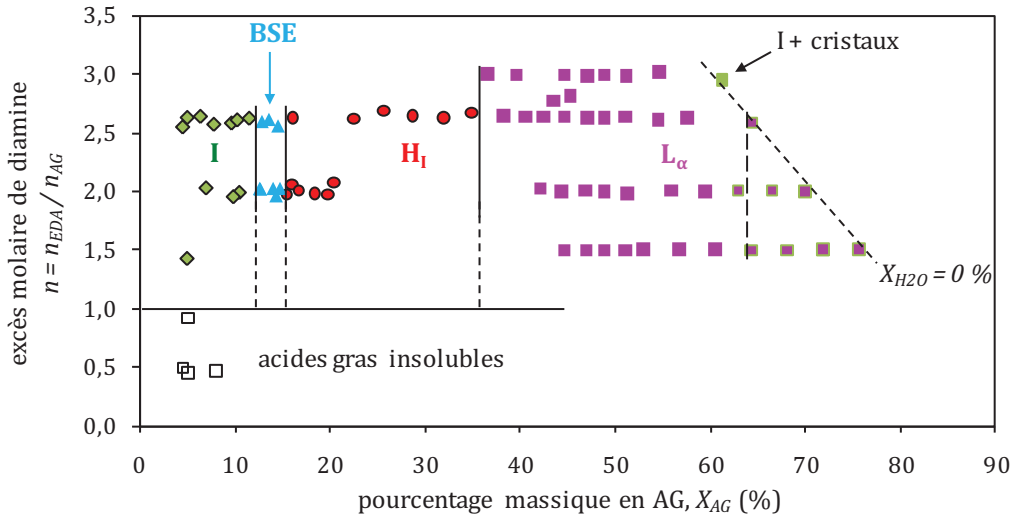


Figure 3. 5 : Diagramme de phases du système modèle AG/EDA/H_2O. L'axe des abscisses représente le pourcentage massique en AG (X_{AG}) tandis que sur l'axe des ordonnées est reporté l'excès molaire de diamine par rapport à la quantité d'acides gras $n = n_{EDA}/n_{AG}$. Lorsque la concentration en AG augmente, une succession de phases isotrope (losanges verts), biréfringente sous écoulement (triangles bleus), hexagonale (cercles rouges) et lamellaire (carrés roses), notées respectivement I, BSE, H_I et L_α, est observée pour un excès d'EDA donné (n = 2 ou 3).

Pour la gamme de systèmes étudiés (1,5 ≤ n < 3), l'excès de diamine ne modifie que légèrement les frontières entre les différents domaines qui dépendent principalement de la concentration en AG. Ainsi, lorsque l'on augmente la quantité d'AG, on peut observer en microscopie optique de polarisation la succession de phases suivante : une phase isotrope (I), une phase isotrope au repos et biréfringente sous écoulement (BSE), une phase hexagonale (H_I) et une phase lamellaire (L_α). Les derniers points de chaque ligne correspondent aux échantillons composés uniquement d'EDA et d'AG (X_{H2O} = 0 %). En dessous de n = 2,6, et pour X_{AG} > 65 %, on observe une phase lamellaire dans laquelle des cristaux apparaissent avec le temps (cf. **Figure 3. 6**). Pour X_{H2O} = 0 % et n = 3, la phase est isotrope avec des cristaux. Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement aux échantillons correspondant à n = 2,6 sans préciser systématiquement cette valeur.

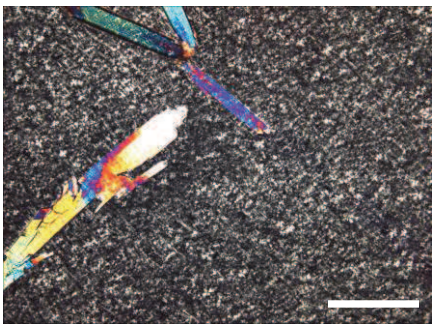


Figure 3. 6 : Cristaux observés dans la phase lamellaire, X_{H2O} = 0 % - n = 2. Échelle 250 µm.

Bien que le système modèle ne contienne que deux constituants dans l'eau, il se révèle déjà assez complexe du fait de la présence d'un acide faible et d'une dibase en solution.

Les AG peuvent être soit sous leur forme acide, R-COOH, soit sous leur forme basique, R-COO$^-$:

$$R\text{-}COOH + H_2O \leftrightarrows R\text{-}COO^- + H_3O^+$$

Comme nous l'avons évoqué au début de ce chapitre, le pKa apparent des AG peut atteindre des valeurs supérieures à 8 en fonction de l'auto-assemblage des molécules[4,17]. Le rapport COOH/COO$^-$ est un facteur déterminant pour les interactions en jeu entre les molécules et pour la nature des phases organisées. L'EDA a deux fonctions amine ce qui lui confère deux pKa : pKa$_1$ = 7,6 et pKa$_2$ = 10,7.

$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + H_2O \leftrightarrows H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3^+ + H_3O^+ \qquad pKa_1$$

$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3^+ + H_2O \leftrightarrows {}^+H_3N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3^+ + H_3O^+ \qquad pKa_2$$

Les formes acide de l'EDA et basique des AG peuvent interagir fortement via l'attraction coulombienne alors qu'avec la forme acide des AG, l'association peut se faire par liaisons hydrogène[18]. De plus, comme l'EDA porte deux fonctions amine, le couplage amine:AG peut se faire soit avec une stœchiométrie 1:1 soit avec une stœchiométrie 1:2 si les deux fonctions amine de la même molécule sont couplées à la tête polaire de deux AG.

[17] Ouimet J, Croft S, Pare C, Katsaras J., Lafleur M. "Modulation of the polymorphism of the palmitic acid/ cholesterol system by the pH", *Langmuir* **19**, 1089-1097 (2003)

[18] Ebeltoft, H., Sjöblom, J., Saeten, J.O., Olofsson, G. "Fatty acid/base interactions in model systems. A Langmuir film, surface tension, and calorimetric study", *Langmuir* **10**, 2262-2266 (1994)

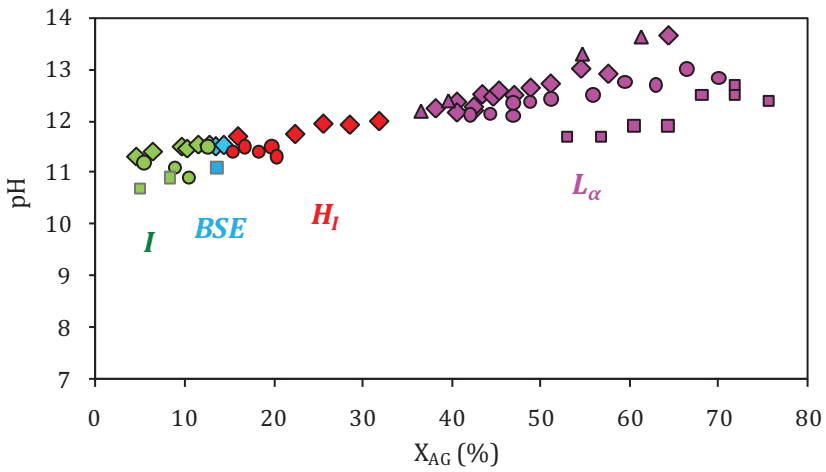


Figure 3. 7 : Évolution du pH en fonction de la concentration massique en AG pour *n* = 1,5 (carrés), *n* = 2 (cercles), *n* = 2,6 (losanges) et *n* = 3 (triangles).

Dans ce travail, le pH des échantillons est naturellement fixé par la quantité d'EDA ou par le rapport *n* et par la concentration en eau. L'évolution du pH peut être suivie en fonction de la quantité d'AG et varie entre 10 et 14 (cf. **Figure 3. 7**). Le pH est supérieur au pKa apparent des AG. Théoriquement, on s'attend à ce que les formes majoritaires en solution soient la forme carboxylate de l'AG ($R\text{-}COO^-$) et la forme basique de l'EDA ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$).

3. A. 2. b. <u>État d'ionisation des molécules en solution</u>

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-ATR) nous a permis d'étudier la nature des espèces en solution. Cette technique permet, en effet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La spectroscopie IRTF-ATR s'est révélée utile pour vérifier l'état d'ionisation des AG. Les positions des vibrations d'élongation de la liaison C=O pour les groupes COOH et COO^- sont situées respectivement à 1710 cm^{-1} et 1550 cm^{-1}, ce qui permet de pouvoir les identifier indépendamment. Le suivi de l'intensité de ces bandes a ainsi déjà été utilisé par Snabe *et al.*[19] pour le dosage de l'acide oléique en solution aqueuse et la détermination de son pKa apparent qu'ils trouvent entre 8 et 9. D'après leurs travaux, au-dessus de pH = 10, il n'y a plus d'acide oléique sous forme acide COOH.

[19] Snabe T., Neves-Peterson M.T., Petersen S.B. "Enzymatic lipid removal from surfaces-lipid desorption by a pH-induced "electrostatic explosion"", *Chemistry and Physics of Lipids* **133**, 37-49 (2005)

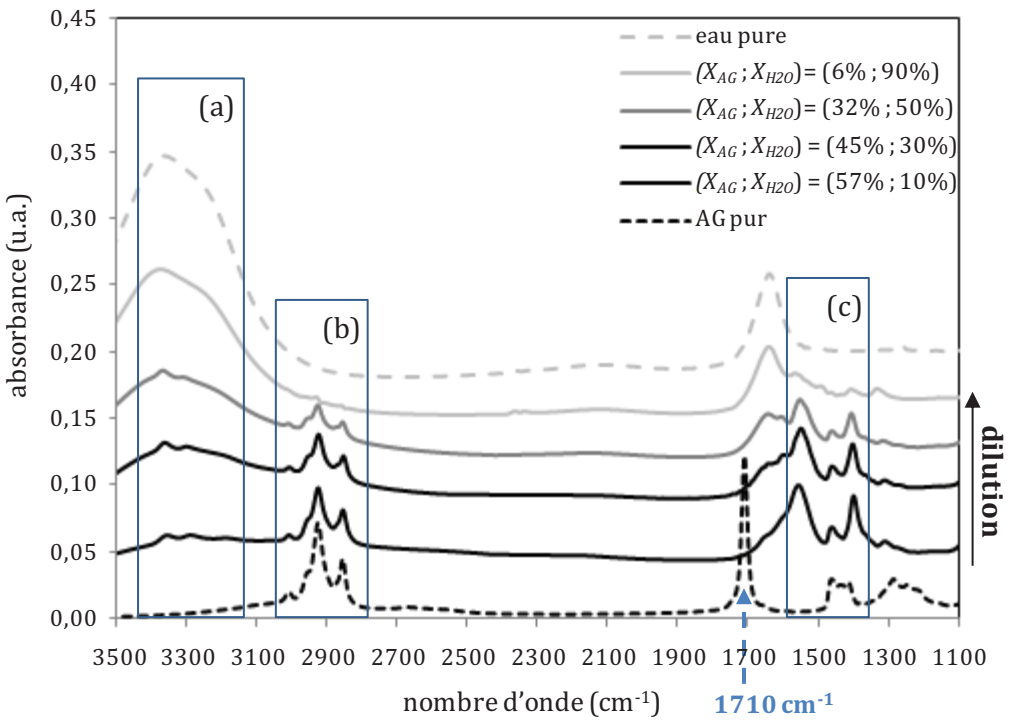


Figure 3. 8 : Spectres IRTF-ATR, du bas vers le haut, correspondant au mélange d'AG pur (trait pointillé noir), à des mélanges AG/EDA/H_2O avec n = 2,6 de moins en moins concentrés (traits continus) et à l'eau pure (trait pointillé gris clair). Les pourcentages massiques en AG et en eau des échantillons étudiés sont indiqués dans la légende : les échantillons sont lamellaires (traits noirs : X_{H2O} = 10 et 30 %), hexagonal (trait gris foncé : X_{H2O} = 50 %) et isotrope (trait gris clair : X_{H2O} = 90 %). Pour les mélanges, le pic situé à 1710 cm^{-1} correspondant au groupe COOH est absent ce qui signifie que tous les AG sont sous forme carboxylate. L'origine des bandes correspondantes aux zones a, b et c est discutée dans le texte et dans le Tableau 3. 1.

Les expériences d'IRTF-ATR ont été réalisées sur des échantillons dont les concentrations s'étendent de X_{AG} = 5 % à X_{AG} = 60 %. La **Figure 3. 8** présente quelques-uns de ces spectres ainsi que ceux du mélange d'AG pur et de l'eau. L'origine des bandes de vibration observées est expliquée ci-après pour les trois zones (a), (b) et (c) identifiées sur la figure et le détail de l'attribution des pics est reporté dans le **Tableau 3. 1**.

Tableau 3. 1 : Attribution des bandes de vibration observées en IRTF-ATR.

Position des bandes (cm^{-1})	**Attribution**
Zone (a)	
3280-3360	ν(N-H) élongations des amines primaires NH_2 superposées aux élongations O-H de l'eau
Zone (b)	
3006	ν(=C-H) élongation
2922	ν(CH_2) élongation antisymétrique
2852	ν(CH_2) élongation symétrique
Zone (c)	
1708	ν(COOH) élongation C=O
1596	ν(N-H) cisaillement
1550	ν(COO^-) élongation antisymétrique
1460	ν(C-H) cisaillement
1405	ν(COO^-) élongation symétrique

La zone (a) sur la **Figure 3. 8** correspond aux bandes de vibration des groupes $-NH_2$ des amines primaires comme l'EDA. Cette dernière présente deux bandes qui correspondent aux élongations symétrique et antisymétrique $\nu_S < \nu_{AS}$, élargies du fait des liaisons hydrogènes : N-H-N. L'épaulement à 3200 cm^{-1} provient de l'harmonique de la déformation de cisaillement NH_2 située vers 1600 cm^{-1}. Les données ne permettent pas de déterminer de manière quantitative les concentrations respectives des formes acide et basique de l'EDA car les bandes caractéristiques des groupes NH_2 et NH_3^+ situées respectivement vers 3350 et 1600 cm^{-1}, ne peuvent être distinguées précisément dans les mélanges. Les bandes NH_2 sont de moins en moins visibles avec la dilution car, d'une part, l'intensité du signal est proportionnelle à la concentration en EDA qui diminue et, d'autre part, on voit bien que la bande d'absorbance caractéristique de l'eau (bosse large et intense) est de plus en plus importante.

La zone (b) sur la **Figure 3. 8** est la zone des C-H (élongation) des chaînes aliphatiques et de l'EDA. Comme on a davantage de CH_2 que de CH_3, l'absorption des CH_2 domine et celles des CH_3 n'est que très légèrement visible, sous la forme d'un épaulement.

La zone (c) sur la **Figure 3. 8** contient la signature des carboxylates (COO^-). Le pic le plus significatif est celui de l'élongation antisymétrique à 1550 cm^{-1} que l'on observe uniquement dans les mélanges AG/EDA/H_20. Dans le mélange d'AG pur dans lequel tous les AG sont sous forme protonée, on distingue très bien le pic fin et intense qui correspond à la forme acide des AG, à 1710 cm^{-1}. Les résultats confirment que, dans les mélanges, la quasi-totalité des AG est sous forme carboxylate, ce qui est cohérent avec le pH des solutions.

Les proportions relatives en groupement NH_2 et NH_3^+ n'ont pas pu être déterminées par IRTF-ATR. On peut cependant les estimer grossièrement à partir de l'électroneutralité et de la conservation de la masse en EDA. D'après les valeurs de pH mesurées, la concentration $[H_3O^+]$ peut en effet être considérée comme négligeable pour tous les échantillons. Ainsi, l'électroneutralité impose l'égalité suivante : $[NH_3^+] \simeq [COO^-] + [OH^-]$. Il est difficile de quantifier exactement la quantité d'ions OH^- dans un système dans lequel la concentration en eau est si faible puisque l'activité des espèces, qui entrent en jeu dans les calculs, n'est plus simplement égale à leur concentration. Néanmoins, nous pouvons quand même faire quelques estimations. Sachant que le pH des solutions est situé entre 12 et 13, nous estimons que $[OH^-] \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ M. Dans les phases concentrées du type hexagonal ou lamellaire, les concentrations en AG sont supérieures à 1 M, les ions majoritaires en solution sont R-COO^- et R'-NH_3^+ et nous pouvons donc supposer que : $[NH_3^+] \simeq [COO^-]$. Dans ces conditions, la concentration en groupement NH_3^+ est inférieure à la moitié de la concentration en groupement NH_2. Ceci signifie qu'il y a peu de chance que le système contienne des molécules d'EDA doublement chargées de type ^+H_3N-CH_2-CH_2-NH_3^+ qui pourraient complexer deux AG mais plutôt des EDA sous forme H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 et H_2N-CH_2-CH_2-NH_3^+. La **Figure 3. 9** est obtenue suivant ces approximations.

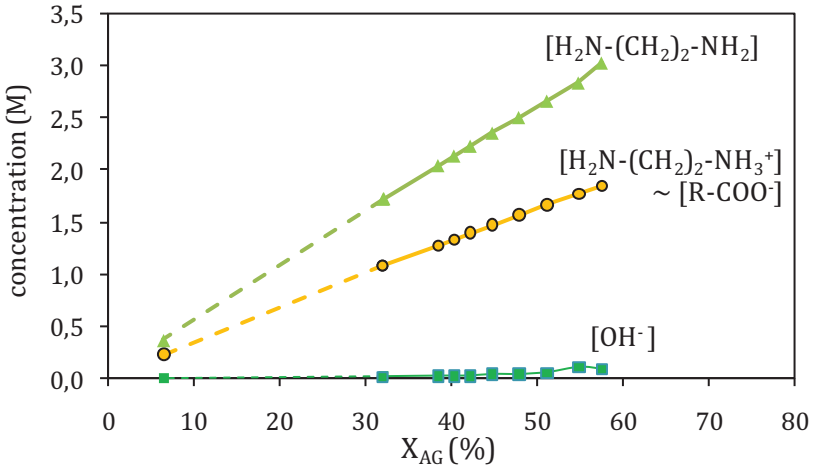


Figure 3. 9 : Estimation des concentrations des espèces en solution dans les mélanges AG/EDA/H_2O en fonction du pourcentage massique en AG.

3. A. 3. De la phase hexagonale à la phase isotrope

C'est à partir de l'étude de la phase hexagonale que la nature des objets en solution dans la phase isotrope a pu être identifiée. C'est pourquoi nous présentons les travaux la concernant en premier.

3. A. 3. a. Nature de la phase hexagonale

La phase hexagonale a été identifiée en microscopie optique de polarisation grâce à sa texture particulière (présentée dans le chapitre précédent, cf. paragraphe **2.A.1.a**). La DXPA a ensuite permis de confirmer l'organisation au sein de la phase (cf. **Figure 3. 10**). Cette dernière occupe le milieu du diagramme de phases. Pour n = 2,6, elle se trouve à des concentrations X_{AG} comprises entre 16 et 35 %.

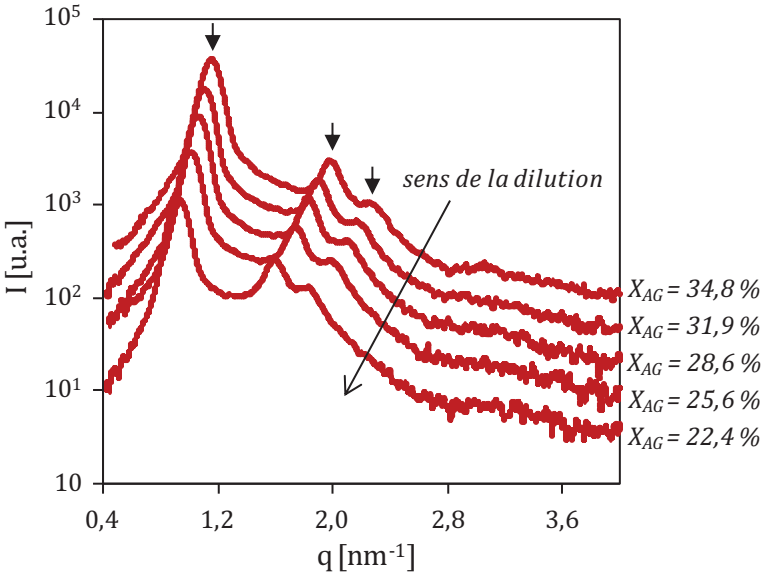


Figure 3. 10 : Signaux de DXPA obtenus à température ambiante avec des échantillons de la phase hexagonale pour un rapport n = 2,6, et des concentrations massiques croissantes en AG du bas vers le haut. La succession des pics aux positions q_0, $\sqrt{3}q_0$ et $2q_0$ (repérées par les flèches noires verticales) confirme que les objets sont organisés suivant un réseau hexagonal. Sous l'effet de la dilution, les pics se décalent vers les petits angles ce qui indique que les objets s'éloignent les uns des autres.

La position du pic de premier ordre, q_0, permet de déterminer la distance de corrélation a (cf. Équation **(2.6)**, paragraphe **2.A.1.b**). Le suivi de l'évolution de la distance de corrélation a entre les objets organisés sur le réseau hexagonal nous a permis d'identifier la nature de la phase. En effet, nous avons envisagé trois possibilités d'organisation : une phase directe de micelles cylindriques d'AG et deux types de phases inverses représentées sur la **Figure 3. 11**. Dans chaque cas, nous avons établi les relations théoriques reliant la distance de corrélation entre objets a et la dilution, c'est-à-dire la fraction volumique en phase aqueuse, $\phi = \phi_{H2O} + \phi_{EDA} = (1 - \phi_{AG})$, afin de comparer l'évolution de a dans ces trois cas avec les résultats expérimentaux :

$$a_1 = \frac{l_C}{\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi}(1-\phi)}} \tag{3.1}$$

$$a_2 = \frac{2l_C}{1-\sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}\phi}} \tag{3.2}$$

$$a_3 = \frac{2l_C}{1-\sqrt{\phi}} \tag{3.3}$$

où l_C est la longueur des chaînes aliphatiques des AG. Ces équations correspondent respectivement aux cas (1), (2) et (3) de la **Figure 3. 11**.

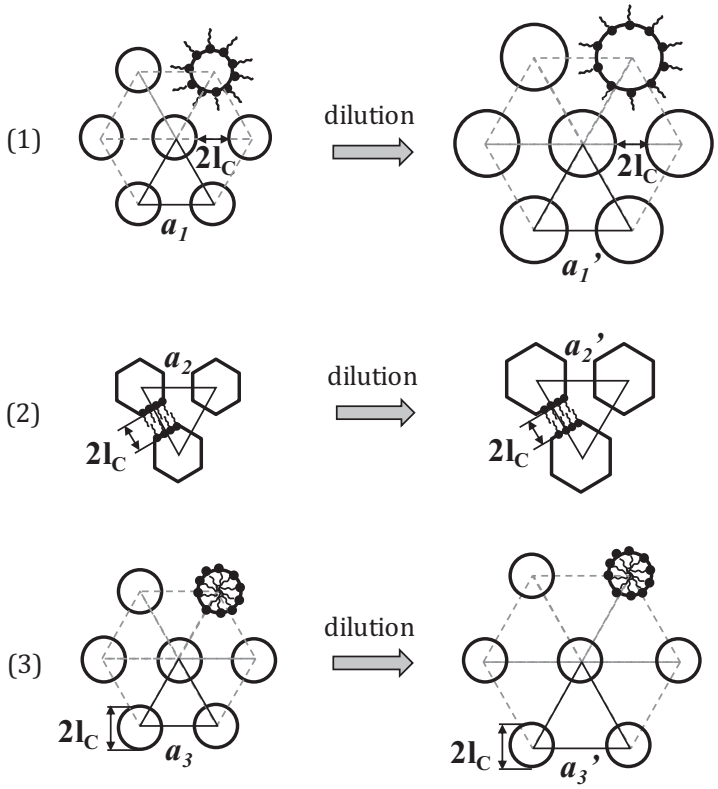


Figure 3. 11 : Différentes possibilités envisagées pour la nature de la phase hexagonale du système modèle. Cas de phases hexagonales inverses pour lesquelles les objets contenant la phase aqueuse (eau + EDA) sont soit **(1)** des cylindres soit **(2)** des hexagones et **(3)** de la phase hexagonale directe de micelles cylindriques composées d'AG. Ces trois cas correspondent respectivement aux Équations (3.1), (3.2) et (3.3) données dans le texte.

La **Figure 3. 12** représente les variations théoriques de a en fonction de la dilution en prenant l_C = 1,9 nm, valeur raisonnable pour des chaînes aliphatiques composées de 18 atomes de carbone. Les données expérimentales portées sur le graphique pour n = 2 et n = 2,6 sont en excellent accord avec le cas de la phase hexagonale directe (3). Ce résultat est cohérent avec les résultats de la littérature sur les diagrammes de phases lipides/eau9 qui prévoient qu'une phase lamellaire tende vers des phases directes lorsqu'on la dilue (cf. paragraphe **3.A.1**). De plus, on observe la même succession de phases que Cistola *et al.*[12] pour les systèmes qualifiés de savon hydraté, c'est-à-dire quand les AG sont sous forme anionique, comme dans notre cas.

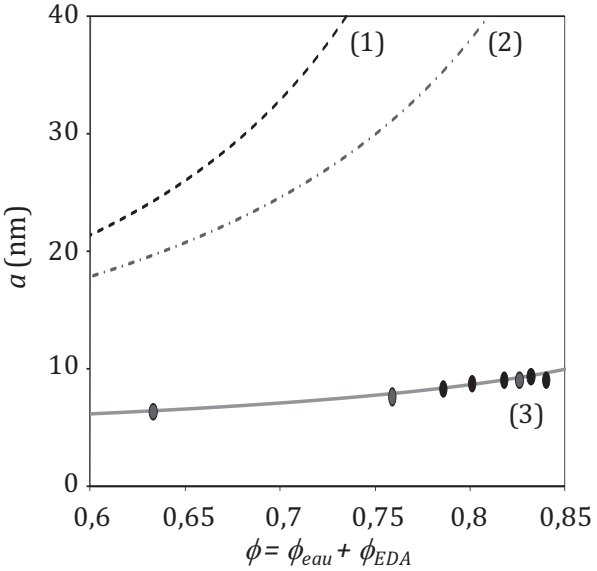


Figure 3. 12 : Comparaison des valeurs expérimentales de la distance de corrélation a et des courbes de variations théoriques de a en fonction de la dilution suivant les trois cas de phases hexagonales de la Figure 3. 11 et des Équations (3.1), (3.2) et (3.3). Les courbes sont tracées en considérant l_C = 1,9 nm.

3. A. 3. b. Les phases biréfringente sous écoulement (BSE) et isotrope

Les données de DXPA ne permettent pas de déterminer la nature des phases BSE et isotrope. On peut néanmoins commenter les signaux présentés sur la **Figure 3. 13**. On observe dans un premier temps qu'en diluant la phase hexagonale, les pics de diffraction qui correspondent au réseau hexagonal et au facteur de structure *S(q)* disparaissent. De plus, les signaux de diffusion des échantillons BSE et isotropes ont la même forme que ceux du domaine hexagonal. C'est pourquoi, dans le but d'avoir une meilleure visualisation du facteur de forme *P(q)*, nous avons complété nos expériences de diffusion par de la DNPA.

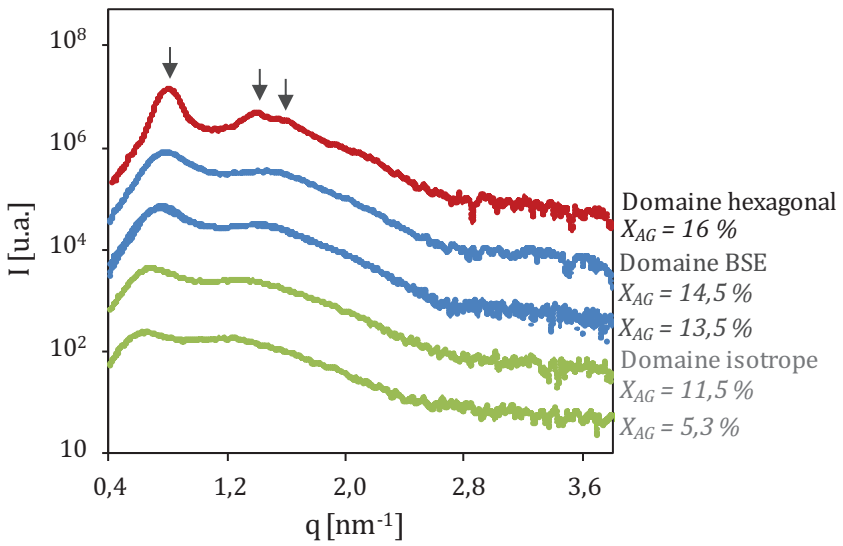


Figure 3. 13 : Signaux de DXPA des phases isotrope, BSE et hexagonale. Les flèches noires verticales indiquent la position des pics caractéristiques de la structure hexagonale à q_0, $\sqrt{3}q_0$ et $2q_0$.

L'analyse des données de DNPA s'est avérée très utile : en effet, après avoir vérifié que la phase hexagonale est constituée de micelles cylindriques directes, nous montrons qu'il est possible d'utiliser le même facteur de forme pour ajuster toutes les courbes de diffusion de la phase hexagonale à la phase isotrope. Le facteur de forme $P_{cylindre}(q)$ de micelles cylindriques monodisperses et infiniment longues, de rayon R, présenté dans le chapitre 2 (cf. Équation **(2.7), paragraphe 2.A.1.b**) et utilisé pour paramétrer ces courbes, s'écrit :

$$P_{cylindre}(q) = constante \times q^{-1} \times \left[\frac{J_1(qR)}{qR}\right]^2 \tag{3.4}$$

où q est le vecteur de diffusion et J_1 la fonction de Bessel d'ordre 1.

Le rayon R des cylindres a été ajusté à la valeur R = 1,8 nm. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée pour la taille de la chaîne aliphatique (l_C = 1,9 nm) dans la phase hexagonale. Les résultats sont présentés sur la **Figure 3. 14** qui met en évidence les deux creux de l'intensité de diffusion sur lesquels le facteur de forme a été ajusté. On voit clairement sur la figure que les creux sont positionnés au niveau des mêmes vecteurs de diffusion pour toutes les courbes (q = 2,2 nm^{-1} et q = 3,95 nm^{-1}).

Ce résultat signifie que la dilution de la phase hexagonale conserve la nature des objets en solution même si l'ordre à longue portée entre ces objets disparaît. Les phases BSE et isotrope sont donc composées de micelles cylindriques de rayon R = 1,8 nm. La biréfringence de la phase BSE s'explique par le fait que la concentration en AG, et par conséquent en micelles cylindriques, reste suffisamment élevée pour que celles-ci s'alignent sous cisaillement entre lame et lamelle.

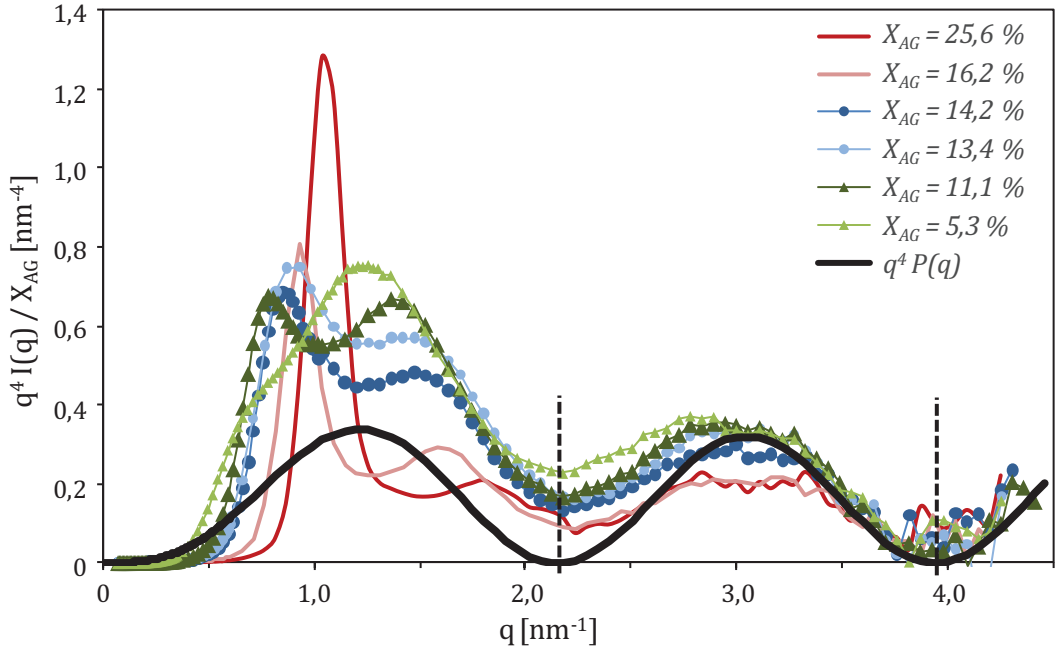


Figure 3. 14 : Représentation de Porod de l'intensité diffusée normalisée par la concentration en AG mesurée en DNPA pour des échantillons des phases isotrope (triangle), BSE (rond) et hexagonale (traits fins). La courbe en trait noir épais représente l'évolution de $q^4P(q)$ avec $P(q) = P_{cylindre}(q)$ (cf. Équation (3.4) dans le texte) dont les creux (repérés par les traits pointillés noirs verticaux) s'ajustent avec les creux de chacune des courbes pour des cylindres de rayon R = 1,8 nm.

Ce résultat a été confirmé par une expérience de CryoMET réalisée sur un échantillon isotrope. Sur le cliché correspondant, présenté sur la **Figure 3. 15**, on distingue les micelles cylindriques allongées sous forme de « vermicelles » qui apparaissent même alignés à certains endroits (cf. zone encerclée).

Figure 3. 15 : Cliché CryoMET d'un échantillon de la phase isotrope (n = 2,6 et X_{AG} = 5 %). On distingue des micelles de type « vermicelles » qui, par endroit, apparaissent alignées les unes par rapport aux autres (cf. zone encerclée). Cliché A. Vacher, Rhodia, Centre de Recherches et Technologies d'Aubervilliers.

3. A. 3. c. Transition BSE/H_I

La transition entre la phase BSE et la phase H_I a lieu pour X_{AG} compris entre 15 et 16 %. Cette valeur est assez faible par rapport à d'autres systèmes[20]. Ce résultat peut probablement s'expliquer par l'existence d'interactions à longue portée entre les cylindres comme l'ont observé Antunes *et al.*[10] avec le système oléate de sodium/eau qui présente la même succession de phases et pour lequel la transition BSE/H_I s'observe pour $X_{AG} \sim 18$ %.

Dans notre cas, la distance de corrélation *a* entre les cylindres, déterminée par DXPA et DNPA, vaut entre 9 et 8 nm au niveau de la transition BSE/H_I. En soustrayant le diamètre des cylindres (soit $2R$ = 3,6 nm), nous pouvons estimer la valeur de la distance entre cylindres voisins (a-$2R$) à une valeur comprise entre 4,4 et 5,4 nm. En supposant que la répulsion entre les cylindres est uniquement due à une interaction électrostatique, ce calcul nous permet d'estimer une valeur de la longueur de Debye : $\lambda_D \sim$ 2,2 à 2,7 nm. Pour une solution aqueuse d'ions monovalents, la longueur de Debye λ_D (en nm) est inversement proportionnelle à la concentration c (en mol/L) en ions[21] :

$$\lambda_D = \frac{0,304}{\sqrt{c}} \tag{3.5}$$

L'Équation **(3.5)** permet d'estimer une valeur de la concentration effective en ions de l'ordre de 0,02 mol/L en prenant $\lambda_D \sim$ 2,2 nm. Cette concentration est très inférieure à la concentration en molécules R'-NH_3^+ dans la phase aqueuse que l'on peut estimer à partir des résultats d'IRTF présentés dans le paragraphe **3.A.2.b** pour X_{AG} = 15 % :

$$[R'-NH_3^+]_{aq} \approx \frac{[R-COO^-]}{1-\phi_{AG}} \approx 0,55\ mol/L \quad avec\ \phi_{AG} = 0,15 \tag{3.6}$$

Même en ne comptant que les molécules R'-NH_3^+ non condensées sur la surface des cylindres d'AG (en prenant un taux de condensation de 80 %), nous arrivons à une concentration estimée de R'-NH_3^+ « libre » dans la phase aqueuse séparant les cylindres : $[R'-NH_3^+]_{aq,libre} \sim$ 0,12 mol/L pour X_{AG} = 15 %. La longueur d'écrantage de Debye du système, calculée à partir de cette concentration vaut 0,9 nm, ce qui est bien inférieur à celle déduite précédemment.

Les interactions entre micelles cylindriques combinent donc probablement des effets stérique et électrostatique. Nous pouvons difficilement les évaluer de manière précise. Néanmoins, nous savons que la surface des cylindres est très chargée du fait de la déprotonation de tous les AG, démontrée par IRTF-ATR. Dans ces conditions, une partie des contre-ions de type H_2N-CH_2-CH_2-NH_3^+ se condensent sur la surface dans le but de réduire l'énergie coulombienne associée à la

[20] Berret J.F. "Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transition", Chap. 19 in *Molecular Gels* ; R.G. Weiss and P. Terech (eds.) ; Springer: Dordrecht, 235-275 (2005)
[21] Israelachvili J.N. in *Intermolecular and surface forces*. Second edition, Academic Press, London (1992)

densité de charge moyenne élevée[22,23]. Les têtes polaires encore chargées des AG, R-COO$^-$, sont à l'origine d'une répulsion électrostatique entre cylindres, et les molécules d'EDA condensées engendrent probablement une interaction stérique qui accentue la répulsion. Par ailleurs, du fait de la forte densité de charge à la surface des cylindres, leur longueur de persistance est peut être assez grande pour générer une répulsion à longue portée[20].

3. A. 4. La phase lamellaire

La phase lamellaire est observée pour des concentrations en AG supérieures à 38 % pour n = 2,6. Contrairement à la phase hexagonale, elle s'écoule même si elle présente une viscosité élevée (environ 10^4 fois celle de l'eau à faible taux de cisaillement). Cette phase s'étend quasiment jusqu'à la fin du diagramme. Dans les échantillons les plus concentrés (X_{AG} > 65 %), on peut observer la formation de petits cristaux au cours du temps.

3. A. 4. a. Grandeurs caractéristiques de la phase lamellaire

Si l'observation des échantillons par microscopie optique de polarisation nous a permis d'identifier les frontières du domaine lamellaire, son étude en DXPA a permis de le caractériser de manière quantitative. Sur les signaux de DXPA présentés sur la **Figure 3. 16**, nous notons la succession des deux pics, situés à q_0 et $2q_0$, bien caractéristiques de la phase lamellaire. Comme expliqué dans le paragraphe **2.A.1.b**, la distance interlamellaire d peut être estimée à partir de la position du pic de premier ordre à q_0 (cf. Équation **(2.5)**). Celle-ci dépend de la concentration et son évolution en fonction de X_{AG} est présentée sur la **Figure 3. 17. a**.

[22] Manning G.S. "Counterion Condensation on Charged Spheres, Cylinders, and Planes", *J. Phys. Chem. B* **111**, 8554-8559 (2007)
[23] Hunter R.J. *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press: London (1981)

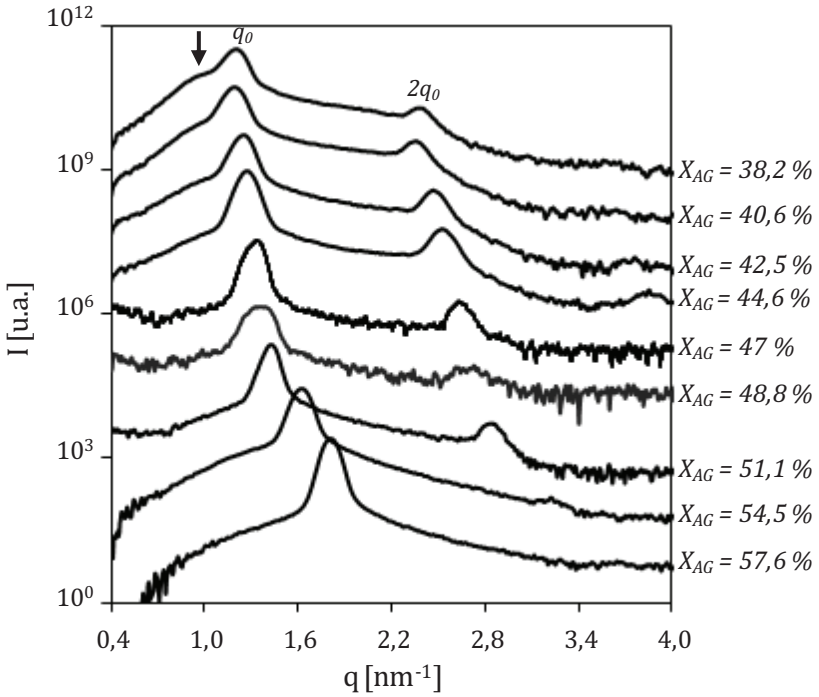


Figure 3. 16 : Signaux de DXPA obtenus sur des échantillons lamellaires. Le pic de premier ordre à q_0 dans le régime concentré s'élargit et laisse apparaître un épaulement à sa gauche lorsque la concentration en AG diminue et qu'on se rapproche de la phase hexagonale.

Les lois de dilution de la phase lamellaire ont été présentées dans le chapitre précédent (cf. paragraphe **2.A.1.b**). Nous avons essayé d'appliquer à notre système la loi de dilution la plus simple, valable pour des membranes rigides et chargées (ce qui est *a priori* le cas de nos bicouches d'AG) et décrite par l'Équation **(2.8)** :

$$d = \frac{\delta}{\phi_{AG}} \tag{3.7}$$

où ϕ_{AG} est la fraction volumique en AG.

La droite, s'ajustant le mieux à nos données, est tracée en trait pointillé sur la **Figure 3. 17. b**. Sa pente donne la valeur de l'épaisseur de la bicouche, supposée constante dans le modèle des membranes rigides : δ = 2,2 nm. Cependant, on remarque que les points expérimentaux s'éloignent de cette droite pour les fortes concentrations ($1/\phi_{AG}$ faibles) et pour celles s'approchant de la transition vers la phase hexagonale, notée transition L_α/H_I ($1/\phi_{AG}$ élevées). Ces écarts par rapport à la loi de dilution semblent indiquer que l'épaisseur de la bicouche δ n'est pas constante tout au long de la dilution.

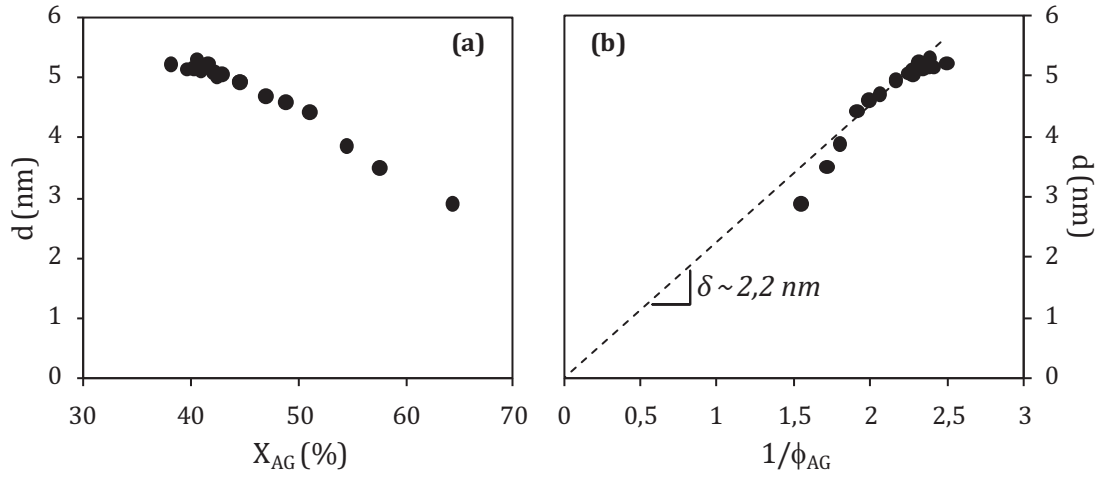


Figure 3. 17 : Évolution de la distance interlamellaire *d* en fonction **(a)** du pourcentage massique en AG et **(b)** de l'inverse de la fraction volumique en AG pour les échantillons lamellaire de la série n = 2,6. La droite en trait pointillé correspond la loi de dilution décrite par l'Équation (3.7) avec $\delta \sim 2{,}2$ nm. Celle-ci ne s'ajuste cependant pas sur l'ensemble des points expérimentaux.

D'autre part, on observe que le pic du premier ordre des signaux de DXPA s'élargit lorsque la concentration en AG diminue (à partir de $X_{AG} \sim 45$ %) et qu'à l'approche de la transition vers la phase hexagonale, on distingue nettement un épaulement sur la gauche du pic de premier ordre, signalé par une flèche sur la **Figure 3. 16** sur le signal de l'échantillon le plus dilué ($X_{AG} \sim 38$ %). Ce type d'épaulement a déjà été observé sur d'autres systèmes lamellaires et a été attribué à la présence de défauts dans la membrane de type trous ou rubans[24,25]. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les expériences complémentaires de RMN et de DXPA semblent indiquer que le type de défauts observés n'est pas compatible avec l'existence de jonctions entre les couches d'eau interlamellaires, ce qui exclut la présence de trous dans les membranes.

3. A. 4. b. Localisation des « défauts »

Une expérience de DXPA réalisée dans un capillaire plat scellé, dans lequel l'échantillon étudié s'oriente naturellement par rapport aux parois du capillaires, nous a permis de localiser les « défauts » à l'origine de l'épaulement observé sur les signaux de DXPA des échantillons lamellaires les plus dilués (cf. **Figure 3. 16**).

Le résultat obtenu avec une phase lamellaire proche de la transition L_α/H_I, X_{AG} = 40,6 %, est présenté sur la **Figure 3. 18**. Deux types d'orientation sont observés comme on peut le voir sur la **Figure 3. 18. a** : soit les lamelles s'orientent parallèlement à la surface du capillaire (région non biréfringente dans le capillaire), c'est l'orientation homéotrope ; soit les lamelles se placent perpendiculairement à la surface du capillaire (région très biréfringente texturée) et il s'agit de

[24] Kekicheff P., Cabane B. "Structural defects of a lamellar lyotropic mesophase: a neutron scattering study", *J. Physique Lett.* **45**, 813-821 (1984)

[25] Holmes M.C., Smith A.M., Leaver M.S. "A small angle neutron scattering study of the lamellar phase of caesium pentadecafluorooctanoate (CsPFO)/1H-1H-perfluoroheptan-1-ol/^2H_2O", *J. Phys. II France* **3** (9), 1357-1370 (1993)

l'orientation planaire. Ces régions sont assez étendues pour qu'on puisse les analyser en DXPA indépendamment l'une de l'autre comme on l'a schématisé sur la **Figure 3. 18. b**. Pour l'orientation planaire (cf. **Figure 3. 18. d**), le signal obtenu est très anisotrope, ce qui montre que les plans de bicouches sont bien orientés. Ceci se traduit par deux pics de structure très fins correspondant à l'organisation lamellaire lorsqu'on trace $I = f(q)$ (cf. **Figure 3. 18. b**). L'épaulement n'est alors plus visible. Au contraire, lorsque le faisceau de rayons X pointe dans la partie orientée de manière homéotrope (cf. **Figure 3. 18. c**), il traverse les plans de lamelles sans être diffracté, le signal obtenu est bien isotrope. Une large bosse est visible sur le signal correspondant (cf. **Figure 3. 18. b**) : on l'interprète comme la superposition de la bosse des « défauts » à la position q_d et un léger pic de structure à q_0 expliqué par la présence de petits domaines d'orientation planaire restant dans cette zone. Comme la bosse des « défauts » est absente du signal planaire, dans la direction q^z, on conclut de ces expériences que la corrélation des « défauts » se trouve dans le plan des lamelles (xy). De plus, ces données nous permettent de déduire une distance caractéristique de la corrélation intra-lamellaire $2\pi/q_d$ = 6,3 nm. Cette distance de corrélation est significativement plus grande que la période interlamellaire, égale à 5,2 nm pour cet échantillon.

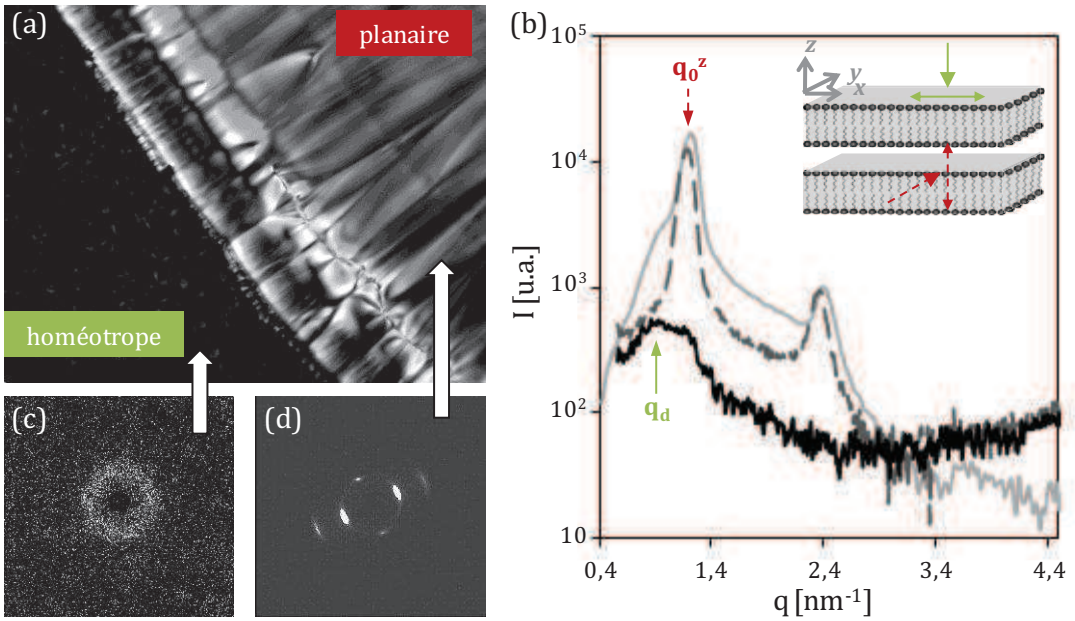


Figure 3. 18 : (a) Image de microscopie optique de polarisation d'un capillaire plat contenant un échantillon lamellaire de concentration X_{AG} = 40,6 %. Deux types d'orientations sont observés et chaque zone a été analysée par DXPA. **(b)** Signaux DXPA obtenus pour chacune des deux régions (trait continu noir pour la zone homéotrope et trait pointillé gris foncé pour la zone planaire) et pour un échantillon non orienté (trait continu gris clair). En encart, schéma de deux bicouches : la flèche en trait continu vert correspond à la direction du faisceau X lorsque la zone homéotrope du capillaire est sondée alors que la flèche rouge en trait pointillé indique la direction du faisceau X par rapport aux bicouches pour l'orientation planaire. Images DXPA 2D correspondantes : **(c)** à l'orientation homéotrope (zone noire) et **(d)** à l'orientation planaire (zone biréfringente).

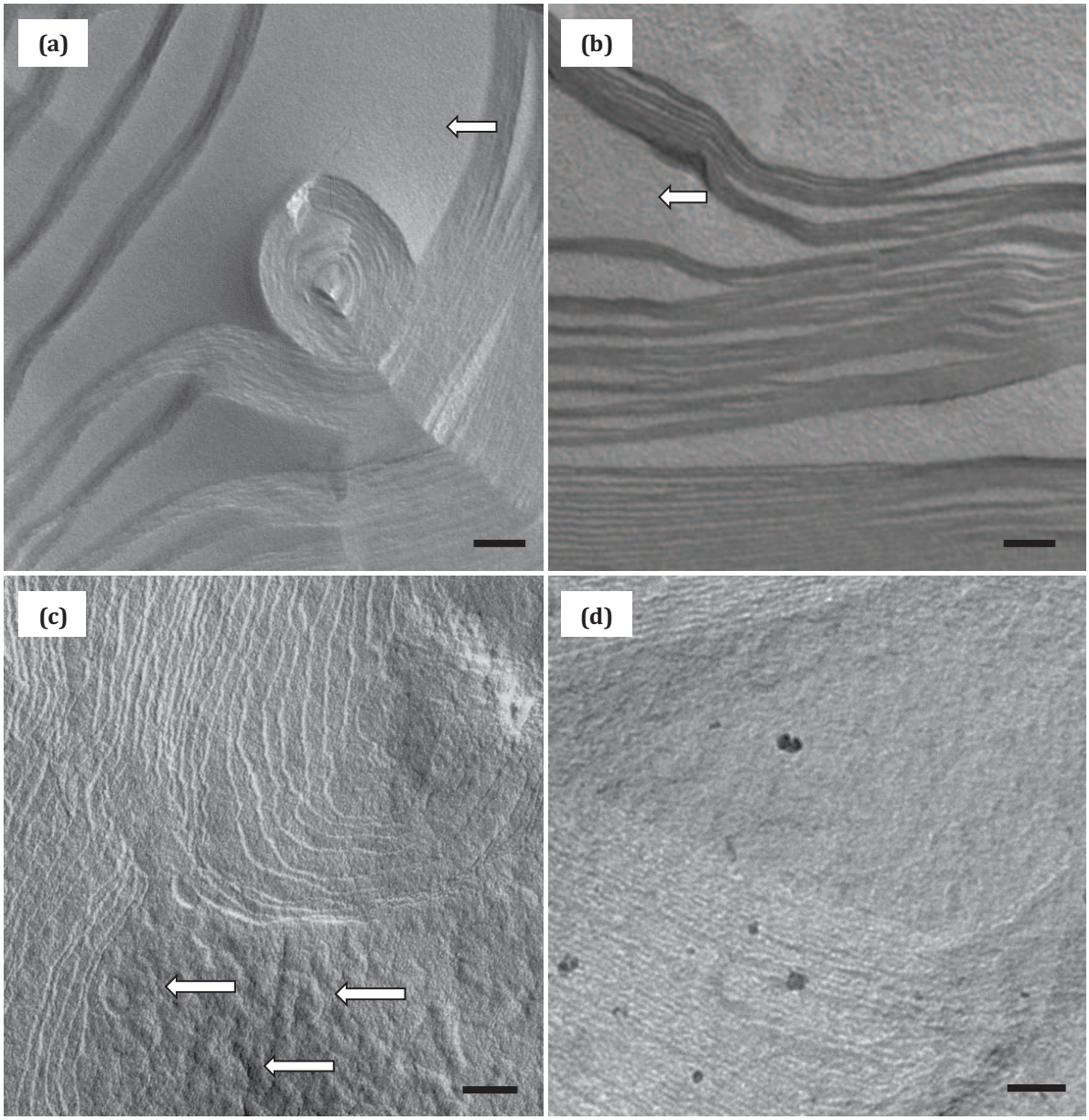


Figure 3. 19 : Images de MET obtenues sur des répliques de cryofracture pour des échantillons lamellaires : **(a)** X_{AG} = 57,6 %, **(b)** X_{AG} = 44,6 %, **(c)** X_{AG} = 40,6 % et **(d)** hexagonal : X_{AG} = 25,6 %. Sur les échantillons lamellaires, on note des différences de texture au niveau de la surface des lamelles (lisse (a) ou rugueuse (b) et (c)) signalées par les flèches blanches. Échelle 100 nm.

Les derniers résultats de DXPA présentés laissent penser que les « défauts » des échantillons lamellaires les plus dilués se trouvent préférentiellement dans le plan des bicouches. La comparaison en MET de répliques de cryofracture obtenues à partir d'échantillons lamellaires à différentes concentrations met en valeur des différences de texture à la surface des lamelles (cf. les flèches pointant sur la surface des lamelles sur les **Figure 3. 19. a, Figure 3. 19. b** et **Figure 3. 19. c**). Pour l'échantillon le plus concentré, présenté sur la **Figure 3. 19. a**, l'image est caractéristique d'une phase lamellaire. On y voit des marches régulières dues à la coupe transversale des plans de bicouches. La surface des plans de bicouches pointée par la flèche est lisse et sa rugosité est de l'ordre de la taille des grains de platine/carbone projetés (soit environ 3 nm). Sur les images suivantes correspondant à X_{AG} = 44,6 % et 40,6 % (cf. **Figure 3. 19. b** et

Figure 3. 19. c), la surface des plans des bicouches est moins lisse et de plus en plus rugueuse. La **Figure 3. 19. c** présente une texture qui se rapproche de celle de l'échantillon hexagonal (cf. **Figure 3. 19. d**), comme s'il s'agissait d'une structure intermédiaire entre les deux domaines.

En présentant la technique de cryofracture dans le chapitre 2 (cf. paragraphe **2.A.1.c**), nous avons évoqué le risque d'artéfact de congélation pour les échantillons riches en eau. Afin de vérifier que cette différence de texture n'est pas causée par la dilution, nous avons effectué des expériences analogues sur un échantillon de concentration X_{AG} = 40,6 % dans lequel l'eau a été remplacée par une solution eau/glycérol 70/30 en pourcentage massique. Ces expériences nous mènent à la même observation. La **Figure 3. 20** montre effectivement une image MET réalisée sur les répliques des deux échantillons à même concentration en AG, sans et avec glycérol (respectivement **Figure 3. 20. a** et **Figure 3. 20. b**).

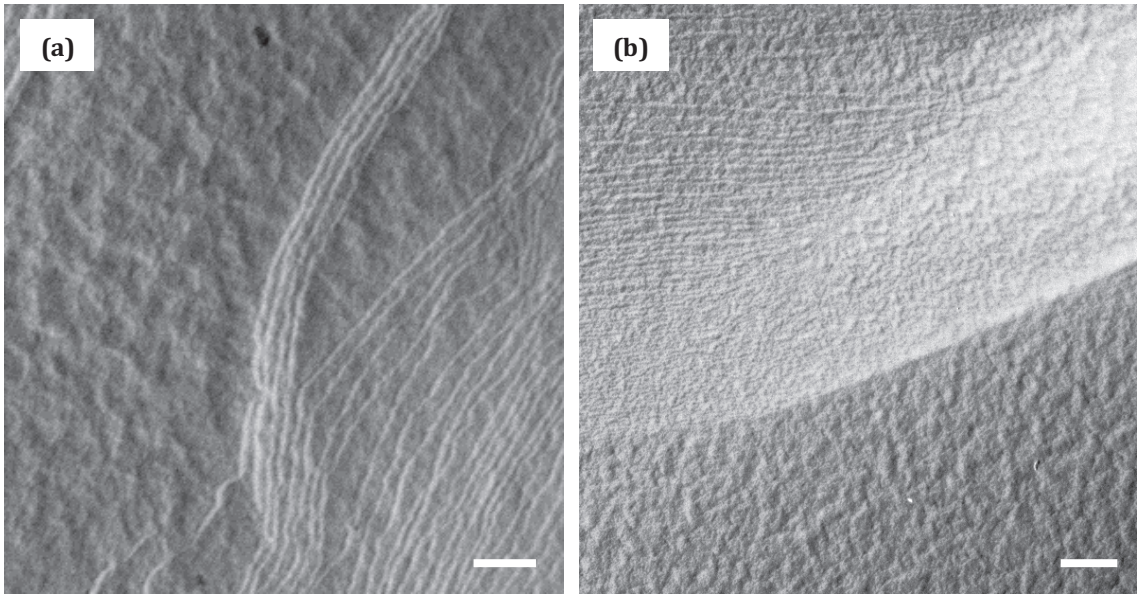


Figure 3. 20 : Comparaison des images de MET obtenues sur des répliques de cryofracture pour des échantillons lamellaires de même concentration en AG : X_{AG} = 40,6 %, **(a)** sans glycérol et **(b)** avec glycérol. Les différences de texture à la surface des lamelles observées sur la Figure 3. 19 ne sont pas dues à des artéfacts de congélation. Échelle 100 nm.

3. A. 4. c. Nature des « défauts » de la phase lamellaire

Les expériences de DXPA et de cryofracture ont montré que les « défauts » des échantillons lamellaires les plus dilués sont localisés dans les plans des bicouches. L'utilisation de la RMN nous a permis de proposer une explication à la présence de l'épaulement observé sur les pics des signaux de DXPA sur les **Figure 3. 16** et **Figure 3. 18** et de déterminer la nature des « défauts ».

Tout d'abord, les expériences de RMN réalisées sur les échantillons dopés par de l'acide oléique deutéré nous ont permis de confirmer que la présence de l'épaulement observé en DXPA n'est pas liée à une coexistence de phase L_α-H_I. Sur la **Figure 3. 21. a**, nous présentons trois spectres RMN obtenus sur des échantillons des domaines lamellaire (X_{AG} = 51 % et X_{AG} = 38,5 %) et hexagonal (X_{AG} = 32 %) dopés par de l'acide oléique deutéré. L'échantillon lamellaire le moins

concentré est très proche de la transition L_α-H_I et fait partie des échantillons dont le signal de DXPA présente un épaulement. Nous constatons que les trois spectres RMN correspondent à des spectres d'échantillons monophasiques, ce qui est particulièrement important dans le cas de l'échantillon lamellaire le plus dilué. En effet, si cet échantillon avait été un mélange diphasique de phases hexagonale et lamellaire, le spectre RMN obtenu aurait également été un mélange des spectres d'un échantillon hexagonal et d'un échantillon lamellaire concentré. Il aurait alors été composé de quatre doublets, ce qui n'est pas le cas.

Nous commentons maintenant de manière plus détaillée les résultats des deux types d'expériences de RMN qui ont consisté à, d'abord, étudier la dynamique des chaînes aliphatiques et, ensuite, la dynamique de l'eau au sein de la phase lamellaire.

Mobilité des chaînes au sein des bicouches

Les échantillons ont été dopés par de l'acide oléique deutéré de part et d'autre de la double liaison (H_3C-$(CH_2)_7$-D_2C=CD_2-$(CH_2)_7$-CH_3). Les spectres de RMN ^2H obtenus (cf. **Figure 3. 21. a**) présentent deux doublets et sont qualifiés de spectres de poudre. Ils présentent également une raie isotrope qui correspond au signal de l'eau deutérée D_2O présente en abondance naturelle dans l'eau utilisée.

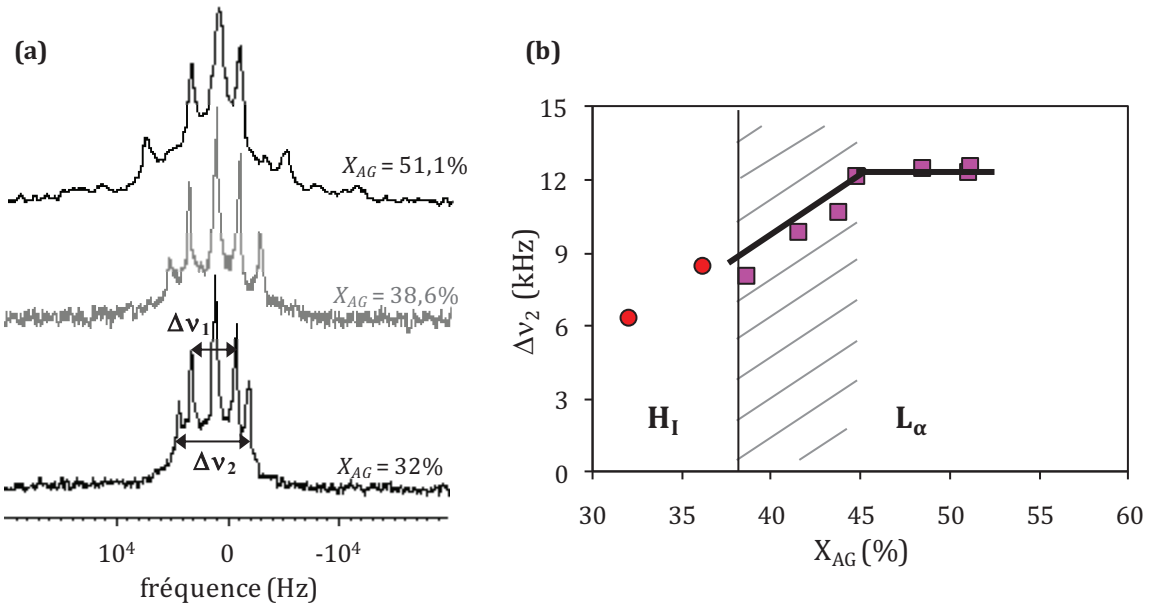


Figure 3. 21 : (a) Du bas vers le haut, spectres RMN ^2H obtenus sur des échantillons des domaines lamellaire (X_{AG} = 51 % et X_{AG} = 38,5 %) et hexagonal (X_{AG} = 32 %). **(b)** Évolution de l'éclatement quadrupolaire $\Delta\nu_2$ en fonction de la concentration en AG d'après les expériences de dopage avec l'acide oléique deutéré dans les domaines lamellaire (carrés roses) et hexagonal (cercles rouges). La zone hachurée correspond à la phase lamellaire à « défauts ».

Ces spectres de poudre correspondent aux signaux superposés des deux deutérons de la chaîne aliphatique de l'acide oléique deutéré. Chacun d'eux se présente comme la superposition de deux doublets entre lesquels on peut mesurer deux éclatements quadrupolaires, $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$. En général, plus l'éclatement est faible, plus la dynamique est grande. L'évolution de $\Delta\nu_2$ en fonction

de la concentration en AG est présentée sur la **Figure 3. 21. b**. De X_{AG} = 45 à 53 %, $\Delta\nu_2$ est constant ce qui signifie que la dynamique des chaînes à l'intérieur de la bicouche ne varie pas avec la dilution. En-dessous de X_{AG} ~ 45 %, $\Delta\nu_2$ diminue assez brutalement ce qui indique que la dynamique des chaînes varie de façon relativement soudaine sous l'effet de la dilution. L'augmentation de la dynamique peut être attribuée à une augmentation de la courbure du système et au fait que les molécules deutérées peuvent explorer des conformations plus isotropes. Ces observations expérimentales s'interprètent raisonnablement comme une diminution du degré d'arrangement anisotrope des AG dans la bicouche. Ces résultats sont compatibles avec la formation de trous dans la membrane qui connecteraient les couches de phase aqueuse[24,25] (cf. **Figure 3. 22. a**) ou bien des modulations locales de l'épaisseur de la bicouche (cf. **Figure 3. 22. b**). Ces résultats peuvent aussi s'expliquer en faisant le rapprochement avec les phases ondulées (dites « rippled phases », cf. **Figure 3. 22. c**) de phospholipides qu'on trouve dans la littérature[26].

Ce phénomène est d'autant plus marqué que le système est proche de la ligne de transition vers la phase hexagonale H_I mais ne génère pas l'apparition d'une coexistence de phases hexagonale et lamellaire.

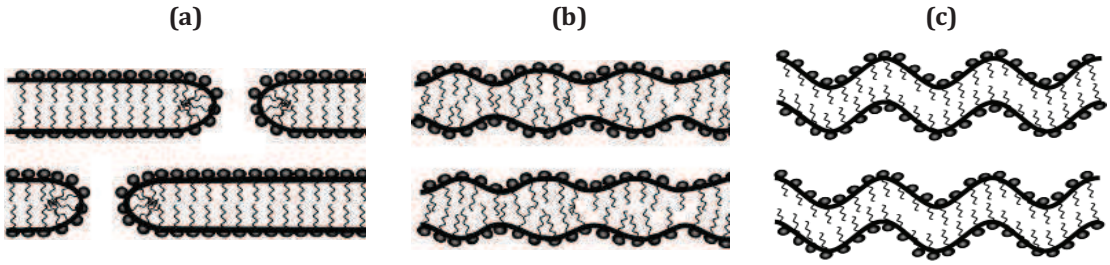


Figure 3. 22 : Représentation schématique des défauts de courbure envisagés pour la phase lamellaire : **(a)** trous dans les bicouches, **(b)** modulation de l'épaisseur de la bicouche et **(c)** phases ondulées.

Mobilité de l'eau dans les phases organisées

Dans la deuxième série d'expériences, les échantillons ont été préparés dans de l'eau lourde D_2O. On obtient un doublet correspondant aux molécules d'eau liées aux têtes polaires des AG. L'éclatement quadrupolaire correspondant est noté $\Delta\nu_{D2O}$. Le signal résulte de l'échange rapide entre les molécules d'eau plus ou moins liées aux têtes polaires par des liaisons hydrogènes et celles situées entre les bicouches. On peut s'attendre à ce que $\Delta\nu_{D2O}$ diminue avec la dilution puisque la quantité d'eau entre les bicouches augmente et implique que la proportion de molécules d'eau non liées à la bicouche par rapport aux molécules d'eau liées augmente également.

[26] Sengupta K, Raghunathan V.A., Katsaras J. "Structure of the ripple phase of phospholipid multibilayers", *Phys. Rev. E* **68**, 031710 1-12 (2003)

La **Figure 3. 23** montre effectivement une diminution de $\Delta\nu_{D2O}$ en fonction de la dilution. Nous nous intéressons uniquement aux valeurs de l'éclatement quadrupolaire dans le domaine lamellaire car nous n'avons pas assez de données expérimentales dans le domaine hexagonal. Contrairement au cas précédent (**Figure 3. 21. b**), la diminution de $\Delta\nu_{D2O}$ est progressive et ne montre pas de changement brutal, même dans la zone hachurée qui correspond à la zone de présence des « défauts » de la phase lamellaire. Cette observation est donc peu compatible avec l'apparition soudaine de connections entre les couches d'eau de la phase lamellaire. De tels défauts doivent, en principe, conduire à une augmentation soudaine de la mobilité de l'eau c'est-à-dire à une diminution soudaine de $\Delta\nu_{D2O}$ qui n'est pas observée dans notre cas.

Nous privilégions donc l'hypothèse que les « défauts » observés dans la phase lamellaire sont des régions de forte courbure locale qui apparaissent vers $X_{AG} \sim 45$ % sous forme de bosses à la surface des lamelles comme le suggèrent également les résultats de cryofracture.

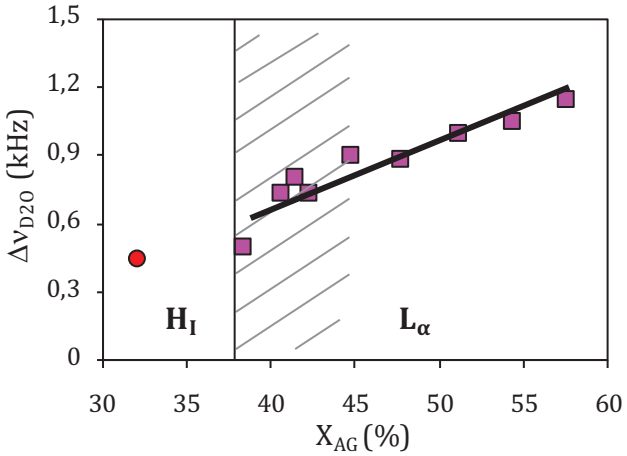


Figure 3. 23 : Évolution de l'éclatement quadrupolaire $\Delta\nu_{D2O}$ en fonction de la concentration en AG d'après les expériences de dopage avec l'eau deutérée dans les domaines lamellaire (carrés roses) et hexagonal (cercles rouges). La zone hachurée correspond à la phase lamellaire à « défauts ». Dans le domaine lamellaire, la mobilité de l'eau augmente progressivement sous l'effet de la dilution du fait de l'éloignement des bicouches d'AG les unes par rapport aux autres.

3. A. 4. d. Discussion sur les écarts à la loi de dilution de la phase lamellaire

Si la nature des différents domaines du diagramme de phases du système modèle est déterminée à ce niveau du manuscrit, un nouveau regard sur l'interprétation des données de DXPA des phases lamellaires et hexagonales peut être porté pour comprendre les déviations observées par rapport à la loi de dilution classique des phases lamellaires (cf. Équation **(3.7)**). L'hypothèse de trous[24,25] dans les bicouches ayant été écartée par les données de RMN, ces divergences peuvent avoir différentes origines :

- l'ondulation thermique des bicouches[27] dont les effets sur la loi de dilution ont été évoqués dans le chapitre 2 décrivant l'exploitation des données de diffusion (cf. paragraphe **2.A.1.b**). Généralement, l'ondulation thermique (ou fluctuations thermiques) des bicouches permet de stabiliser les phases lamellaires peu chargées. Dans ce cas-là, une correction logarithmique de la loi de dilution doit être effectuée (cf. Équation **(2.9)**). Cependant, les écarts à la loi de dilution ne sont en principe détectables qu'aux fortes dilutions pour lesquelles la distance interlamellaire d est plus grande que celle attendue, ce qui n'est pas le cas dans nos systèmes. Il est donc peu probable que cette hypothèse soit la bonne.
- une modulation de l'épaisseur de la bicouche δ ou de l'aire par tête polaire a_0 avec la dilution.

Pour envisager la deuxième possibilité évoquée, nous avons retraité nos données de DXPA en faisant intervenir l'aire par tête polaire a_0 et en réécrivant l'Équation **(3.7)** de la manière suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q_0} = \frac{2v}{\phi_{AG}\, a_0} \tag{3.8}$$

où v est le volume moyen d'une molécule d'AG et a_0 l'aire par tête polaire. On sait par ailleurs que :

$$v = \frac{M_{AG}}{\rho_{AG}\, N_A} \tag{3.9}$$

où M_{AG} est la masse molaire moyenne du mélange d'AG (M_{AG} = 280,8 g/mol), ρ_{AG} la masse volumique des AG (ρ_{AG} = 0,892 g/cm^3) et N_A le nombre d'Avogadro (N_A = 6,02.10^{23} mol).

Les données de DXPA de la phase hexagonale ont aussi été revues en termes d'aire par tête polaire. Dans le cas de cylindres infinis de rayon l_C, l'Équation **(3.3)** peut se réécrire en fonction du volume moléculaire v et de l'aire par tête polaire a_0 :

$$a = \frac{2v}{a_0}\sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}\,\phi_{AG}}} \tag{3.10}$$

L'évolution de a_0 en fonction de la fraction volumique en AG est tracée sur la **Figure 3. 24**. Dans le domaine lamellaire, a_0 varie entre 45 et 56 Å^2 et dans le domaine hexagonal, a_0 est pratiquement constante et vaut environ 54 Å^2. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées sur la **Figure 3. 4**, établie d'après Cistola *et al.*[12], donnant des valeurs de a_0 comprises entre 30 et 46 Å^2 dans le domaine lamellaire et entre 46 et 60 Å^2 dans le domaine hexagonal.

---

[27] Roux D., Nallet F., Freyssingeas E., Porte G., Bassereau P., Skouri M., Marignan, J. "Excess area in fluctuating-membrane systems", *Europhys. Lett.* **17** (7), 575-581 (1992)

Nous constatons que, dans le domaine lamellaire, a_0 présente d'importantes variations non monotones. De telles variations ont déjà été observées dans d'autres systèmes d'AG en solution et ont été interprétées comme liées aux variations du pH. Kanicky *et al.*[28] montrent que l'évolution de a_0 en fonction du pH varie entre 58 et 67 Å² pour une solution de laurate de sodium (concentrée à 0,05 % en masse). Dans leur cas, a_0 présente un minimum de 50 Å² pour un pH situé entre 7,5 et 8, c'est-à-dire au voisinage du pKa de l'acide laurique ($C_{12}H_{24}O_2$). Ils expliquent alors les variations de a_0 par celles du rapport COO^-/COOH, c'est-à-dire par la variation de la densité de charge moyenne, qui dépend du pH et qui a pour effet de moduler les attractions locales entre molécules voisines dans un auto-assemblage. En effet, deux têtes polaires chargées de type COO^- se repoussent, ce qui conduit à une augmentation de a_0, tandis que des liaisons hydrogènes peuvent s'établir entre une tête COOH et une tête COO^-, conduisant ainsi à une diminution de a_0. Dans notre cas, le pH reste trop élevé et différent du pKa des molécules pour expliquer les variations de a_0 et les expériences d'IRTF-ATR ont montré que tous les AG sont sous forme déprotonée.

Nous pensons que les variations de a_0 peuvent être attribuées à l'évolution de la complexation entre les têtes polaires des AG et les molécules d'EDA et nous proposons les explications suivantes pour les deux zones de variation de a_0 avec la concentration en AG.

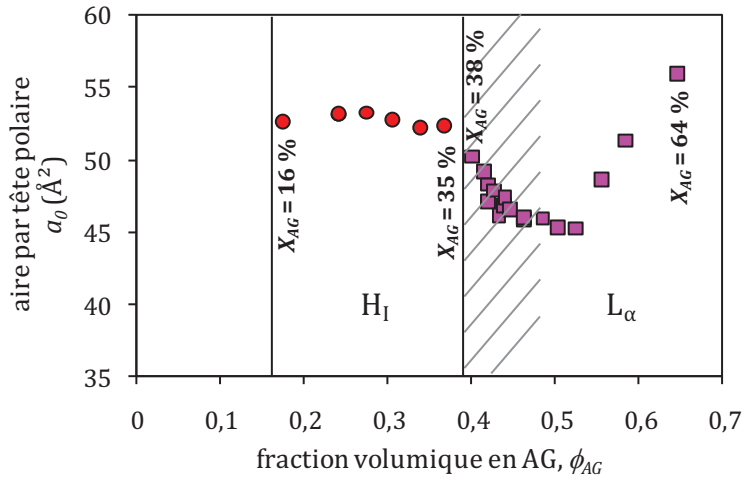


Figure 3. 24 : Évolution de l'aire par tête polaire a_0 calculée à partir des données de DXPA d'après les Équations (3.8) et (3.10), pour la phase lamellaire (carrés roses) et pour la phase hexagonale (cercles rouges), en fonction de la fraction volumique en AG. Le volume moléculaire v est estimé à 523 Å³. La zone hachurée correspond à la zone à « défauts » de la phase lamellaire.

Nous commentons, dans un premier temps, la partie de la courbe correspondant à 38 % < X_{AG} < 51 % soit 0,4 < ϕ_{AG} < 0,52. Tout d'abord, notons que les valeurs du pH et les données obtenues par IRTF-ATR nous permettent d'établir que la concentration [R'-NH_3^+] est environ égale à celle

[28] Kanicky R., Poniatowski A.F., Mehta N.R., Shah D.O. "Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: effect of chain length on the pKa of fatty acid salt solutions", *Langmuir* **16** (1), 172-177 (2000)

des groupes R-COO$^-$. Par ailleurs, nous pensons qu'une grande partie des têtes polaires des AG est complexée avec des molécules d'EDA sous forme R'-NH$_3^+$ de façon à diminuer la densité de charge des membranes[29]. Un équilibre de complexation s'établit entre les molécules R'-NH$_3^+$, libres dans la phase aqueuse intermembranaire, et celles qui sont complexées avec les AG (R-COO$^-$) de la bicouche. Cet équilibre de complexation peut s'écrire de la manière suivante :

$$\text{R-COO}^- + (\text{R'-NH}_3^+)_{\text{libre}} \leftrightarrows [\text{R-COO}^- , \text{R'-NH}_3^+]$$

Sous l'effet de la dilution (à l'approche de la transition vers la phase hexagonale), l'équilibre est déplacé vers la gauche du fait de la diminution de la concentration en R-NH$_3^+$ libres en phase aqueuse. La densité de charge de la membrane augmente, ce qui s'accompagne d'une augmentation des répulsions entre têtes polaires et, par conséquent, d'une augmentation de a_0. Cet effet permet de comprendre l'augmentation de a_0 à l'approche de la ligne de transition vers la phase hexagonale. En outre, ceci peut également expliquer l'augmentation de la courbure locale des bicouches. Lorsque que l'on dilue la phase lamellaire, une partie des molécules d'EDA condensées sur les têtes polaires se décroche, les têtes polaires des AG deviennent ainsi de plus en plus chargées. Les variations de a_0 provoquent une frustration de la bicouche qui relaxe grâce aux modulations de l'épaisseur de la bicouche jusqu'à transiter vers une phase hexagonale directe[30].

L'existence d'une phase lamellaire ondulée avec une modulation péristaltique notée $\tilde{L}$ a déjà été proposée comme mécanisme de transition entre une phase lamellaire et une phase hexagonale[30] (cf. **Figure 3. 25. a**). L'épaulement, correspondant à q_d, obtenu sur les signaux de DXPA montre l'existence d'une corrélation à l'intérieur des bicouches. Pour des raisons géométriques, s'il existait une corrélation de type hexagonal entre membranes voisines comme sur la phase $\tilde{L}$ représentée sur la **Figure 3. 25. a**, on devrait observer un pic de structure à $\sqrt{3}q_d$ sur les signaux de DXPA ce qui n'est pas le cas. Nous proposons donc un autre type de transition pour laquelle il n'y a pas de relation géométrique entre les modulations des bicouches adjacentes (cf. **Figure 3. 25. b**).

---

[29] Manning G.S. "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties" *J. Chem. Phys.* **51**, 924-934 (1969)

[30] Mettout B., Tolédano P., Vasseur H., Oliveira E.A., Figueiredo Neto A.M., "Theory of the lamellar-hexagonal transformation: Tilted mesophases in lyotropic systems", *Phys. Rev. E* **56** (6), 6829-6833 (1997)

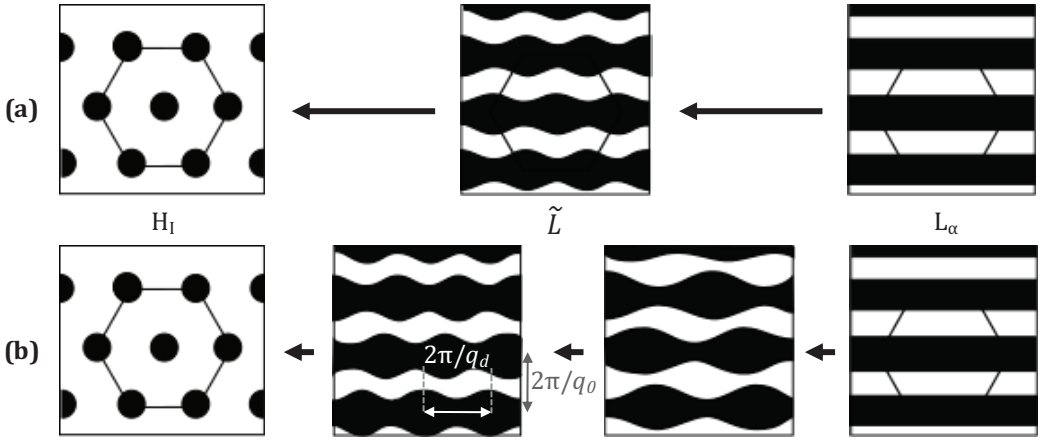


Figure 3. 25 : Représentation schématique de l'évolution des bicouches de la phase lamellaire à la phase hexagonale : **(a)** via une phase lamellaire ondulée centrée $\tilde{L}$ (d'après Mettout *et al.*[30]) et **(b)** via des modulations de bicouches non corrélées. Dans le second cas, il n'y a pas de relation géométrique entre les modulations de deux bicouches voisines.

En revanche, cet effet ne permet pas de rendre compte de l'augmentation de a_0 lors de l'augmentation de X_{AG} au-delà de 51,1% (soit ϕ_{AG} > 0,52). En effet, entre X_{AG} = 51,1 % et X_{AG} = 64,3 %, l'aire par tête polaire a_0 augmente brutalement. Les échantillons sont très concentrés : pour X_{AG} = 51,1 %, la fraction volumique en EDA dans l'eau est de 62 % et pour X_{AG} = 64,3 %, il n'y a plus d'eau dans le système. Ainsi, les bicouches sont très rapprochées. Les molécules d'EDA (chargées ou non) sont plus grosses que des molécules d'eau et ont donc probablement plus de mal à s'insérer entre les molécules R'-NH_3^+ qui sont condensées sur les têtes polaires des AG de la bicouche. Nous pensons que cela les contraint à s'étirer dans le plan (*xy*), ce qui a pour effet d'éloigner les AG les uns des autres au sein d'une même bicouche, expliquant ainsi l'augmentation de a_0.

3. A. 5. Conclusions

L'étude du diagramme de phases du système modèle AG/EDA/H_2O a mis en évidence qu'un excès de diamine est nécessaire pour solubiliser les AG dans l'eau. Pour un rapport molaire EDA/AG donné, nous avons déterminé la succession de phases suivantes :

- Aux plus faibles concentrations, nous avons identifié une phase isotrope. L'analyse des résultats de DNPA montre que celle-ci est constituée de longues micelles cylindriques d'AG d'un diamètre constant ($2R$ = 3,6 nm). En augmentant la concentration en AG, les cylindres commencent à s'aligner sous l'effet du cisaillement ce qui est à l'origine de la biréfringence caractéristique de la phase BSE.
- Sous l'effet de l'augmentation de la concentration en AG, les cylindres s'organisent dans un réseau hexagonal. La nature directe de cette phase a été vérifiée grâce aux expériences de DXPA. Nous avons également remarqué que la transition BSE/H_I a lieu à une concentration assez faible, ce qui peut s'expliquer par un effet électrostérique résultant de la combinaison entre la densité de charge moyenne élevée (répulsions

électrostatiques) et la condensation des molécules d'EDA (répulsions stériques) à la surface des micelles, ou également par une valeur élevée de la longueur de persistance des micelles fortement chargées.

- Aux concentrations en AG les plus élevées, une phase lamellaire est observée. Sous l'effet de la dilution, la distance interlamellaire augmente mais ne suit pas la loi de dilution linéaire en $1/\phi_{AG}$. De plus, un épaulement est visible sur les signaux de DXPA des échantillons dont la concentration est inférieure à $X_{AG} \sim 45$ %. L'épaulement est de plus en plus prononcé avec la dilution et nous l'interprétons comme le signal de corrélations interlamellaires. D'après les résultats de cryofracture et de RMN, ces résultats pourraient s'expliquer par l'augmentation de la courbure spontanée au fur et à mesure que la transition vers la phase hexagonale approche. Cette augmentation s'accompagne d'ailleurs de l'augmentation de l'aire par tête polaire apparente calculée à partir des données de DXPA. L'ensemble de ces observations pourrait correspondre à une phase lamellaire présentant une modulation péristaltique de l'épaisseur des bicouches sans corrélation entre couches voisines. La diminution de la quantité d'EDA condensée sur les monocouches d'AG avec la dilution pourrait expliquer ces observations.

3. B. Comportements rhéologique et tribologique du système modèle

Cette partie s'intéresse aux comportements rhéologique et tribologique des différentes phases du système.

Grâce aux expériences de rhéologie, nous évaluons brièvement l'effet du cisaillement sur la viscosité des différentes phases et nous comparons les résultats obtenus à des lois de comportement déjà évoquées dans l'introduction sur les systèmes organisés.

Ensuite, les propriétés lubrifiantes des différentes phases du système sont déterminées grâce à la tribologie. Cette caractérisation tribologique permet, dans un premier temps, de comparer l'aptitude des phases de micelles cylindriques plus ou moins organisées et des phases lamellaires à former un film lubrifiant séparant les surfaces des solides en contact. Ensuite, ce sont les coefficients de frottement des différentes phases qui sont comparés.

3. B. 1. Comportement rhéologique

3. B. 1. a. Phase isotrope

La phase isotrope est un fluide newtonien de viscosité 3 mPa.s.

3. B. 1. b. Phase BSE

La phase BSE de micelles géantes est trouvée pour des concentrations en AG entre 12 et 15 %. Nous avons évoqué dans la présentation des phases organisées en introduction, le comportement Maxwellien qui caractérise les micelles géantes et, en règle générale, les fluides viscoélastique ne faisant intervenir qu'un seul temps de relaxation (cf. paragraphe **1.D.3.**). Nous n'avons pas mesuré les variations des modules élastique *G'* et visqueux *G''* de la phase de micelles géantes mais seulement les variations de sa viscosité en fonction du taux de cisaillement (cf. **Figure 3. 26**). Les points bleus correspondent à la moyenne issue de trois expériences. Pour un cisaillement donné, les barres d'erreur positive et négative correspondent aux valeurs moyennes maximale et minimale de viscosité. Aux faibles taux de cisaillement, la viscosité augmente avec le temps et, malgré des paliers de cisaillement de 20 min, sa valeur limite η_0 n'est pas tout à fait atteinte.

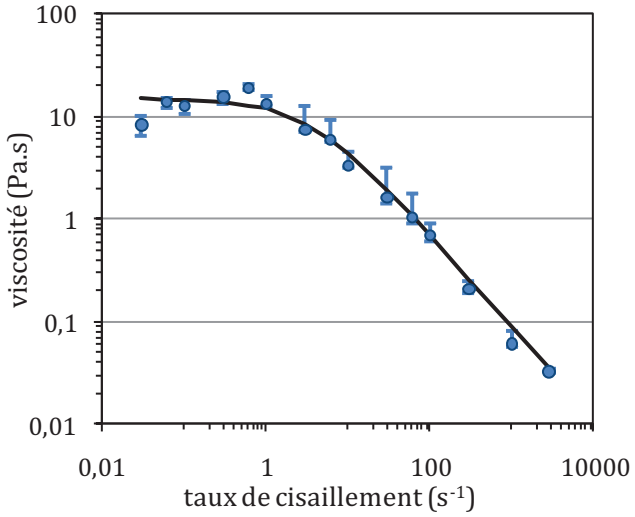


Figure 3. 26 : Variations de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un échantillon BSE de concentration X_{AG} = 15,5 %. Les points bleus correspondent à la moyenne de trois expériences. Pour un cisaillement donné, les barres d'erreur positive et négative correspondent aux valeurs moyennes maximale et minimale de viscosité. Le trait noir correspond à l'ajustement des données expérimentales par la loi décrite par l'Équation (3.11) avec η_0 = 15 Pa.s, λ = 300 ms et m = 0,9.

Les travaux d'Antunes *et al.*[10] sur la phase biréfringente du système oléate de sodium/eau composée de micelles géantes montrent que ces variations peuvent être décrites par la loi de Cross :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1+(\lambda\dot{\gamma})^m} \approx \frac{\eta_0}{1+(\lambda\dot{\gamma})^m} \qquad (3.11)$$

où η_0 est la viscosité aux faibles taux de cisaillement, λ le temps caractéristique de relaxation et m un paramètre sans dimension. η_∞ est la viscosité à fort taux de cisaillement qui est souvent égale à celle du solvant (ici l'eau). Elle est négligée dans l'approximation effectuée dans l'Équation **(3.11)** qui n'est valide qu'aux faibles taux de cisaillement.

L'Équation **(3.11)** décrit bien nos données expérimentales en fixant : η_0 = 15 Pa.s, λ = 300 ms et m = 0,9. La valeur déduite pour l'exposant de la loi de puissance, m = 0,9, est équivalente à celle des micelles géantes de systèmes composés de tensioactifs cationiques dans l'eau pour lesquelles m = 0,89[10]. Cette même valeur est également obtenue pour la phase biréfringente sous écoulement du système oléate de sodium/eau étudié par d'Antunes *et al.*[10]. Ce système est très similaire au nôtre, aussi bien en ce qui concerne la succession de phases rencontrées que pour les gammes de concentrations dans lesquelles se situe la phase BSE (entre 10 et 15 % en masse de tensioactif).

3. B. 1. c. Phase hexagonale

Comme pour la phase BSE, la viscosité de la phase hexagonale diminue lorsque le taux de cisaillement augmente du fait de l'alignement des micelles cylindriques sous l'effet du cisaillement. Cette phase est si visqueuse, qu'au repos et à température ambiante, elle se présente comme un gel et ne s'écoule pas. Nos travaux s'étant par la suite plus focalisés sur la phase lamellaire, sa rhéologie n'a pas été étudiée en détail. En revanche, on peut préciser que la viscosité d'un échantillon à X_{AG} = 22 % atteint 900 Pa.s pour un taux de cisaillement de 0,1 s^{-1}.

3. B. 1. d. Phase lamellaire

La rhéologie de la phase lamellaire a déjà fait l'objet de nombreuses études qui ont été présentées dans les chapitres précédents et qui montrent l'influence du cisaillement sur l'alignement de la phase lamellaire et la formation éventuelle de vésicules multilamellaires ou « oignons ». La **Figure 3. 27** présente les résultats obtenus sur un échantillon du domaine lamellaire, de concentration X_{AG} = 44,6 %.

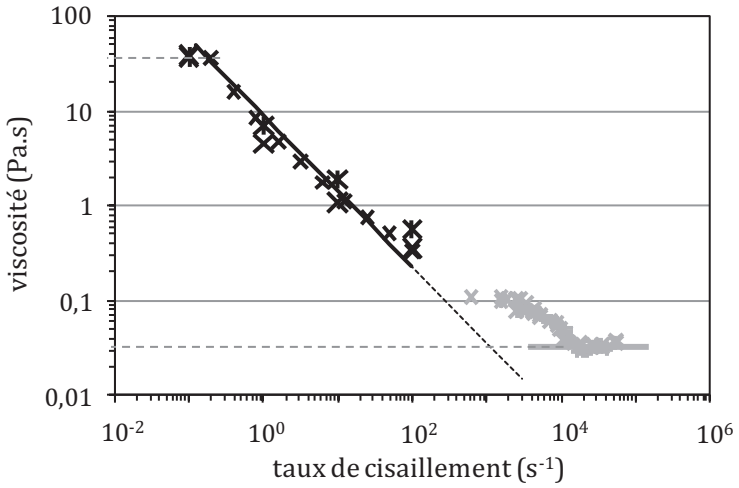


Figure 3. 27 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un échantillon lamellaire de concentration X_{AG} = 44,6 %. Les croix noires correspondent aux données obtenues en rhéologie classique alors que les croix grises ont été obtenues grâce à des mesures de rhéologie capillaire. La droite noire correspond à l'ajustement des données par une loi de puissance de type $\eta = k\,\dot{\gamma}^{-0,8}$. Pour les taux de cisaillement très élevés, la viscosité semble se stabiliser sur un plateau newtonien à environ 0,03 Pa.s.

Dans la gamme de taux de cisaillement étudiés, le comportement observé semble correspondre à la région 2 du diagramme d'orientation présenté par Diat *et al.*[31] : la phase lamellaire présente un comportement rhéofluidifiant et la relation entre la viscosité et le taux de cisaillement est de type : $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0,8}$. En outre, ce comportement rhéofluidifiant est bien caractéristique du domaine lamellaire. Comme le montre la **Figure 3. 28**, même si l'augmentation de la concentration en AG de la phase lamellaire a pour effet d'augmenter sa viscosité, ses variations peuvent toujours être décrites par une loi de puissance du taux de cisaillement en -0,8.

Les données de rhéologie classique ne sont pas assez complètes pour distinguer clairement les plateaux newtoniens du diagramme d'orientation, du type de celui établi par Diat *et al.*[31], qui sont observés aux très faibles et très forts taux de cisaillement. Cependant, des expériences de rhéologie capillaire, réalisées au laboratoire Rhodia LOF[32], à Pessac, ont permis de compléter les données pour les forts taux de cisaillement. Au-delà de 10 000 s^{-1}, la viscosité se stabilise sur un plateau dont la valeur vaut environ 0,03 Pa.s. Sur la **Figure 3. 27**, les traits pointillés horizontaux représentent les régions 1 et 3 correspondant aux régimes newtoniens pour les lesquels les lamelles sont alignées. Sachant qu'en tribologie, la mise en mouvement des deux surfaces solides génère la mise sous pression du lubrifiant et des taux de cisaillement de l'ordre de 10^5 - 10^6 s^{-1} dans le convergent[33], on peut penser que les phases lamellaires qui alimentent le contact EHD ont des plans de lamelles en moyenne orientés suivant l'écoulement (orientation de type « c »).

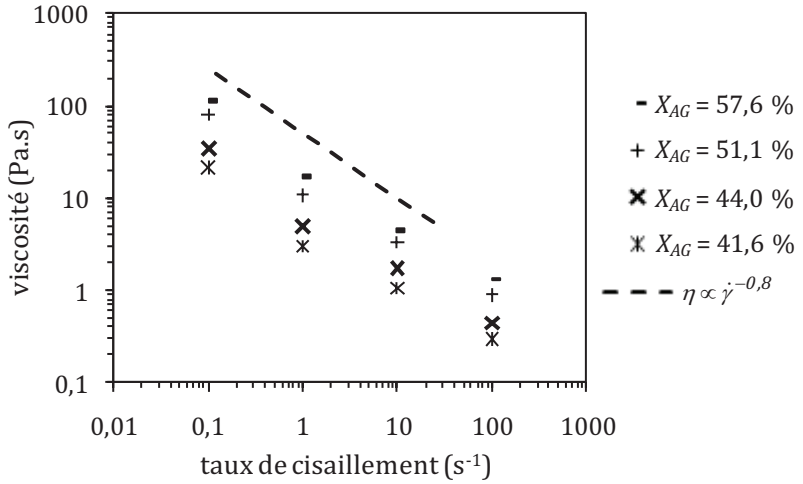


Figure 3. 28 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des phases lamellaires à différentes concentrations en AG. La viscosité de la phase lamellaire augmente avec la concentration en AG, néanmoins, les variations de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peuvent être décrites par la même loi de puissance pour tous les échantillons.

[31] Diat O., Roux D., Nallet F. ""Layering" effect in a sheared lyotropic lamellar phase", *Phys. Rev. E* **51** (4), 3296-3299 (1995)

[32] Portecop N., Meeker S., Guillot P., travaux non publiés (2011).

3. B. 2. Effet de la structure sur le comportement en frottement

La nature des différents domaines du diagramme de phases est, à ce niveau du manuscrit, établie et une description basique des propriétés rhéologiques des différentes structures vient d'être présentée afin de compléter nos connaissances sur le système modèle. Cette dernière partie du chapitre 2 a pour objectif de corréler les propriétés tribologiques des fluides avec leur structure. Pour ce faire, la formation du film a d'abord été étudiée grâce à des essais de roulement pur (à vitesse d'entraînement U_e constante et vitesse de glissement U_g nulle) puis nous avons mesuré le coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement U_g à partir des essais de Roulement-Glissement (à vitesse d'entraînement U_e constante).

Pour cela, les expériences de Roulement-Glissement (RG) ont été réalisées avec des échantillons représentant chacun des domaines du diagramme de phases :

- X_{AG} = 5 % (I)
- X_{AG} = 14 % (BSE)
- X_{AG} = 22 % et X_{AG} = 35 % (H_I)
- X_{AG} = 40 % et X_{AG} = 44,6 % (L_α)

On peut rappeler que tous les essais tribologiques ont été réalisés avec des pressions de contact de l'ordre de 250 MPa à température ambiante.

3. B. 2. a. La formation du film

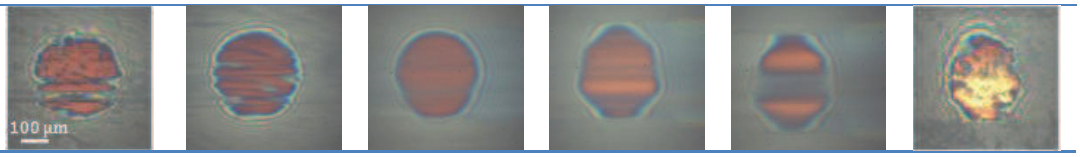
Dans un premier temps, le comportement en roulement pur de chaque échantillon a été observé pour des vitesses d'entraînement U_e successives de 20, 400 et 200 mm/s. Cette étape permet de révéler une adsorption éventuelle de film limite grâce à l'observation de la surface de contact et de son évolution dans le temps.

Cas de la phase isotrope

Le **Tableau 3. 3** présente les interférogrammes observés en roulement pur avec l'échantillon isotrope. À U_e = 20 mm/s et 400 mm/s, la modification très légère de la couleur du contact nous indique qu'un film lubrifiant très fin est entraîné dans le contact. Cependant, aucune évolution temporelle n'est détectée, ce qui traduit l'absence de film adsorbé sur les surfaces. Le film hydrodynamique est trop fin pour protéger les surfaces et on observe la trace d'une rayure après 15 min à 400 mm/s. Cette dernière se creuse et s'élargit très rapidement. À la fin de l'essai de roulement pur, la couleur jaune claire du contact statique final (initialement orange foncé) est révélatrice de la réduction d'épaisseur de la cale optique de silice (spacer layer) ce qui suggère un endommagement de la surface du disque. Le changement de forme du contact entre le début (circulaire) et la fin de l'essai (elliptique) traduit également une usure de la bille en laiton.

La phase isotrope est pauvre en AG et son comportement rhéologique se rapproche de celui de l'eau, on peut donc supposer que son coefficient de piézoviscosité est voisin de celui de l'eau, à savoir α_{eau} = 0,36 GPa^{-1}. En utilisant les formules de Moes-Venner valables pour un fluide homogène, newtonien et isovisqueux, et en prenant η_0 = 3 mPa.s, nous avons calculé les épaisseurs théoriques de film à 20 mm/s et à 400 mm/s : ces dernières valent respectivement 2,5 nm et 15,1 nm. Ces valeurs pourraient correspondre aux épaisseurs expérimentales qui sont bien inférieures à 50 nm mais que l'on peut n'a pas pu mesurer de manière précise à cause de la mauvaise qualité des contacts statiques.

Tableau 3. 2 : Visualisation d'un contact laiton-disque en roulement pur avec l'échantillon isotrope.

U_e (mm/s)	0	20	400	400	400	0
t (min) *	0	13	3	15	20	40**
X_{AG} = 5 %						

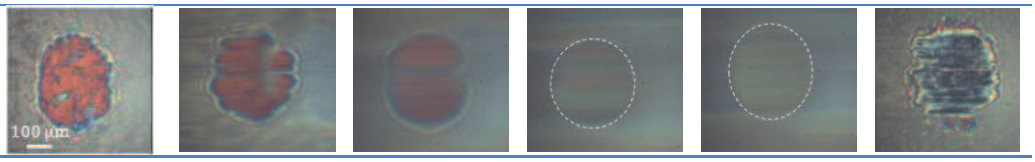
* temps depuis le début de la séquence à la vitesse d'entraînement U_e considérée.
** durée totale de l'essai.

Cas des phases BSE, hexagonale et lamellaire

Avec les échantillons des domaines BSE, hexagonal et lamellaire, un film lubrifiant se forme au sein du contact. Ce film peut être composé d'un film hydrodynamique qui dépend de la vitesse d'entraînement et d'un film limite adsorbé sur la surface en laiton. Dans tous les cas, à 20 mm/s, il n'y a pas d'adsorption et l'épaisseur reste constante dans le temps. Celle-ci augmente avec la vitesse d'entraînement au–delà de 200 mm/s. Ce phénomène peut être attribué à un effet hydrodynamique ou à l'accroissement du débit de lubrifiant qui accélère la cinétique de formation d'un éventuel film adsorbé.

Dans le cas de la phase BSE (cf. **Tableau 3. 3**), on peut suivre une évolution temporelle de la couleur du contact, à 400 mm/s, qui traduit l'adsorption sur les surfaces et la croissance d'un film limite comme le confirment les interférogrammes entre 3 et 15 min à 400 mm/s, avant une stabilisation (peu de différence de couleur entre 15 et 18 min à 400 mm/s). À la fin de l'essai de roulement pur, la couleur bleue du contact statique final prouve l'existence d'un film adsorbé.

Tableau 3. 3 : Visualisation d'un contact laiton-disque en roulement pur avec l'échantillon BSE.

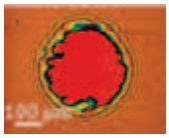
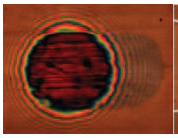
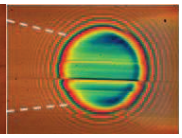
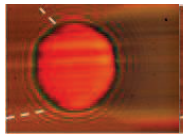
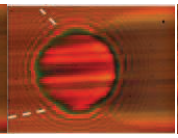
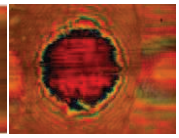
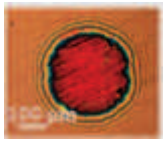
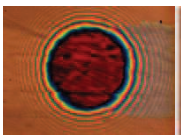
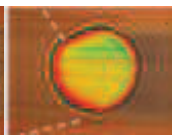
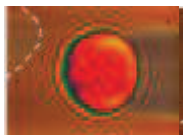
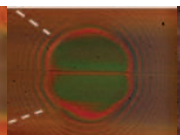
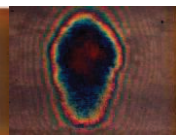
U_e (mm/s)	0	20	400	400	400	0
t (min) *	0	14	3	15	18	70**
X_{AG} = 14 %						

* temps depuis le début de la séquence à la vitesse d'entraînement U_e considérée.
** durée totale de l'essai (roulement pur puis roulement glissement).

Des exemples d'interférogrammes obtenus avec le tribomètre Iris pour les phases hexagonale et lamellaire, en fonction de la vitesse d'entraînement U_e, sont présentés dans le **Tableau 3. 4**. Dans les deux cas, à faible vitesse (U_e = 20 mm/s), un film fin d'approximativement 10-20 nm est formé à l'interface entre les deux solides. Son épaisseur n'évolue pas avec le temps ce qui laisse penser qu'il n'y a pas d'adsorption. Lorsqu'on augmente la vitesse, l'épaisseur de film augmente avec le temps : les molécules s'adsorbent sur les surfaces. À U_e = 400 mm/s, les épaisseurs de film différent pour les deux phases : le film reste fin dans le cas de la phase hexagonale tandis qu'il atteint 250 nm d'épaisseur dans le cas de la phase lamellaire. À la fin d'un essai, l'observation des deux surfaces antagonistes indique que les films s'adsorbent préférentiellement sur la bille en laiton plutôt que sur le disque.

Ces premiers résultats mettent déjà en évidence des différences de comportement entre les différentes phases du système modèle. L'adsorption d'un film limite sur les surfaces n'est observée qu'avec les phases les plus concentrées et les plus visqueuses. Les épaisseurs de film les plus élevées sont atteintes avec la phase lamellaire.

Tableau 3. 4 : Interférogrammes de contacts laiton-disque et épaisseurs centrales approximatives pour les échantillons des phases hexagonale et lamellaire obtenus à différentes vitesses d'entraînement en roulement pur.

U_e (mm/s)	0	20	400	400	400	0
H_I (X_{AG} = 35 %)						
t (s)*	0	600	10	30	60	3500**
h_c (nm)***	0	< 30	< 100	~ 100	~ 100	< 30
L_α (X_{AG} = 45 %)						
t (s)*	0	740	10	50	250	6700**
h_c (nm)***	0	< 30	~ 100	~ 200	~ 320	< 30

* temps depuis le début de la séquence à la vitesse d'entraînement U_e considérée.
** durée totale de l'essai.
*** épaisseur centrale moyenne.

Comparaison à la théorie de la lubrification EHD

Nous avons comparé les épaisseurs de film mesurées pour les échantillons représentatifs des phases hexagonale et lamellaire avec les épaisseurs théoriques calculées d'après les théories classiques de la lubrification EHD. Comme ces lubrifiants sont à base aqueuse, nous avons supposé que le coefficient de piézoviscosité du mélange était celui de l'eau, soit $\alpha \sim \alpha_{eau}$ = 0,36 GPa^{-1}. Sous cette hypothèse, nous avons utilisé les formules de Moes-Venner qui s'appliquent aux fluides homogènes, newtoniens et isovisqueux présentées dans le chapitre 1 (cf. paragraphe **1.B.3.d**).

Phase hexagonale

Dans le cas de la phase hexagonale (η_0 = 900 Pa.s à 0,1 s^{-1}) et si on suppose le liquide newtonien, les épaisseurs théoriques valent 0,7 mm à U_e = 20 mm/s et 280 mm à U_e = 400 mm/s. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que les épaisseurs expérimentales. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné la viscosité de la phase hexagonale dont le comportement se rapproche de celui des graisses[33], connues pour fonctionner en mode de **sous-alimentation**. Dans ce régime, le lubrifiant disponible à l'entrée du contact est en faible quantité ce qui explique que les épaisseurs de film sont inférieures au cas sur-alimenté pour lequel le réservoir de lubrifiant à l'entrée du contact est considéré comme infini. La visualisation des interférogrammes de contact confirme ce défaut d'alimentation : la position du ménisque air/lubrifiant est en effet révélatrice des conditions d'alimentation du contact.

La **Figure 3. 29** montre des interférogrammes issus de la thèse de Bouré[34] et obtenus avec une huile minérale dans un contact acier-chrome. Ces derniers illustrent bien le processus d'alimentation du contact en lubrifiant. Le cas de référence en sur-alimentation correspond au contact de la **Figure 3. 29. a**. En sous-alimentation, le ménisque air/lubrifiant apparaît au voisinage de l'entrée du contact (cf. **Figure 3. 29. b** et **Figure 3. 29. c**). Sur les images du **Tableau 3. 4**, le ménisque air/lubrifiant, souligné en traits pointillés blancs, pénètre dans le contact. Dans ces conditions, les épaisseurs au sein du contact et les profils de pression sont modifiées par rapport au cas sur-alimenté et les modèles théoriques de prédiction des épaisseurs de film en lubrification EHD ne s'appliquent plus (cf. **Figure 3. 30**).

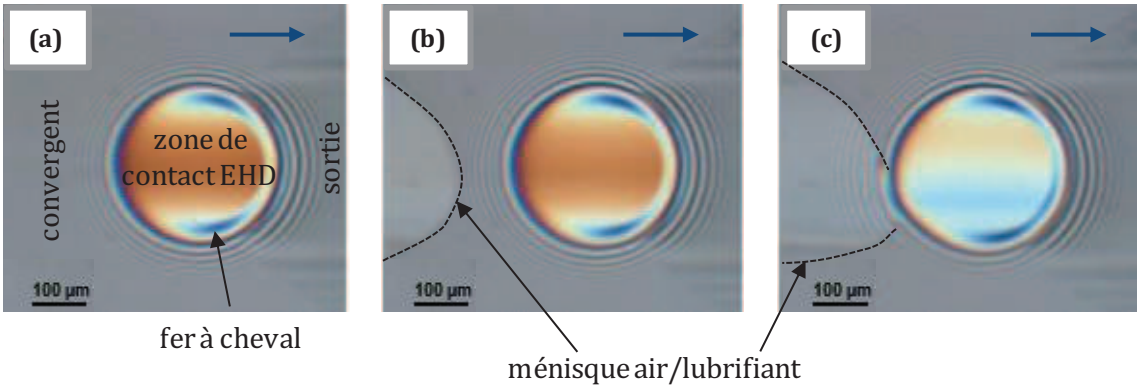


Figure 3. 29 : Interférogrammes d'un contact acier-chrome visualisés par interférométrie optique dans des conditions de **(a)** sur-alimentation, **(b)** sous-alimentation et **(c)** sous-alimentation sévère d'après Bouré[34]. Le ménisque air/lubrifiant est indiqué en trait pointillé. Le lubrifiant est une huile minérale. La flèche bleue indique le sens de l'écoulement.

[33] Renondeau H. « Évolution des propriétés tribologiques et physico-chimiques d'une graisse polyurée dabs un roulement à billes de roues ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 36 (2004)

[34] Bouré P. « Lubrification et usure du contact fil/outil en tréfilage humide ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0047 (1999)

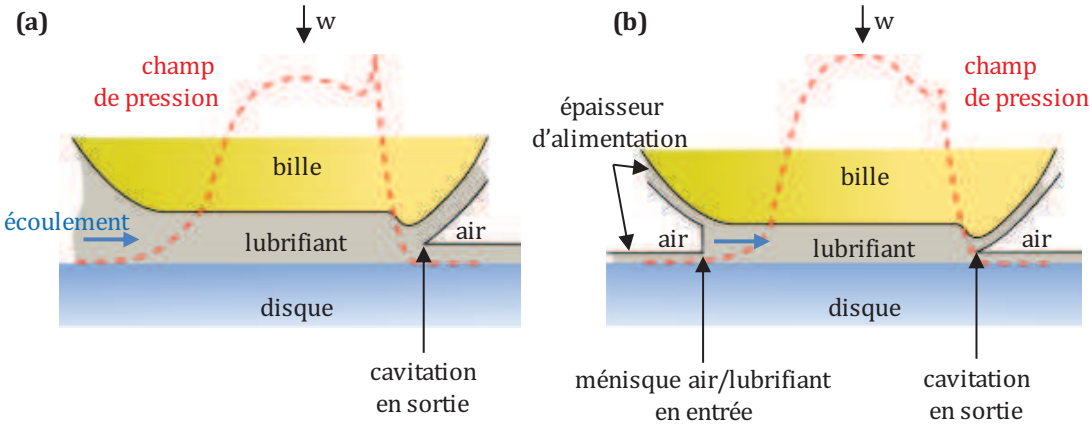


Figure 3. 30 : Coupe schématique dans la direction de l'écoulement du champ de pression (traits pointillés rouges) et de la distribution du lubrifiant entre les surfaces pour un contact **(a)** sur-alimenté et **(b)** sous-alimenté en régime EHD. La flèche bleue indique le sens de l'écoulement.

Phase lamellaire

Nous avons également calculé les épaisseurs théoriques de film pour la phase lamellaire, en considérant que le coefficient de piézoviscosité est égal à celui de l'eau. Étant donné que, dans le convergent, les taux de cisaillement sont déjà de l'ordre de 10^5 à 10^6 s^{-1}, nous avons considéré la viscosité mesurée en rhéologie aux forts taux de cisaillement soit η_0 = 0,03 Pa.s. On trouve une épaisseur de film de 10 nm à 20 mm/s et de 60 nm à 400 mm/s. L'épaisseur théorique, à 20 mm/s, est cette fois cohérente avec l'épaisseur expérimentale dont la valeur pourrait s'expliquer par la formation d'un film hydrodynamique. Cependant, la valeur à forte vitesse est nettement inférieure aux valeurs expérimentales malgré la sous-alimentation. Deux phénomènes entrent en jeu dans la formation du film. En effet, même si le contact est sous-alimenté et qu'il n'y a donc pas suffisamment de lubrifiant disponible à l'entrée du contact, l'adsorption de couches limites au cours du temps sur les surfaces est à l'origine d'un film plus épais dont l'épaisseur ne peut être prédite par la théorie classique de la lubrification qui prend seulement en compte la contribution hydrodynamique.

Pour finir, rappelons que les calculs théoriques ont été réalisés en considérant une viscosité η_0 et un coefficient de piézoviscosité α qui ne correspondent certainement pas aux propriétés visqueuses du film qui s'adsorbe sur les surfaces et qui assure la lubrification effective du contact. Le chapitre 4 étudie en détail le mécanisme de formation de ce film : nous parvenons à déterminer ses propriétés visqueuses η_0 et α à partir de l'évolution de l'épaisseur de film en fonction du temps.

3. B. 2. b. <u>Mesure du frottement</u>

L'évolution du coefficient du coefficient de frottement μ est tracée en fonction de la vitesse de glissement sur la **Figure 3. 31** à partir des expériences de Roulement-Glissement (RG) présentées dans le chapitre précédent (cf. paragraphe **2.B.2.c**). On note l'absence de données correspondant à la phase isotrope : le film séparant les surfaces est insuffisant pour les protéger.

En raison du niveau d'usure observé seulement en roulement pur, les expériences de RG n'ont pas été réalisées avec cet échantillon. Cette figure met en évidence les comportements distincts obtenus suivant la structure de la phase.

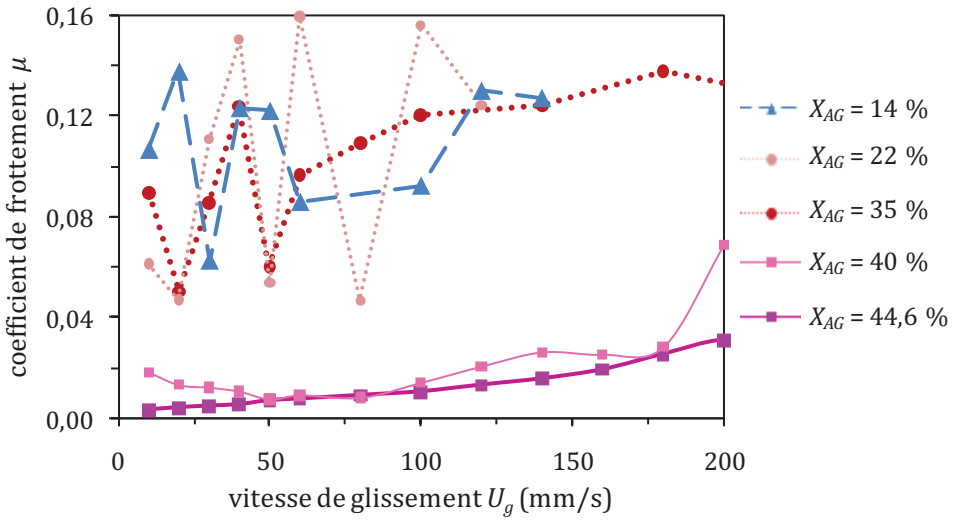


Figure 3. 31 : Évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g pour des échantillons représentatifs des différentes zones du diagramme de phases, à vitesse d'entraînement constante U_e = 200 mm/s et pour une force normale w ~11-12 N. Phases lamellaires : carrés roses, Phases hexagonales : cercles rouges et Phase BSE : triangles bleus.

Pour les phases BSE et H_I, on obtient des comportements assez proches au niveau des valeurs et des variations du coefficient de frottement : ses valeurs sont comprises entre 0,05 et 0,16, et sont nettement plus élevées que celles trouvées avec les échantillons lamellaires (μ < 0, 03 pour U_g < 180 mm/s).

Les différences de niveau de frottement peuvent en partie être corrélées à la viscosité et la rhéologie des lubrifiants qui varient significativement en fonction de la microstructure et qui gouvernent également la formation du film limite.

L'effet de la concentration a également été étudié car on pourrait penser que les faibles frottements obtenus avec la phase lamellaire sont dus à la concentration élevée en AG (quantité de matière lubrifiante). C'est pourquoi des échantillons hexagonal et lamellaire de concentrations en AG très proches mais situés de part et d'autre de la frontière entre les deux domaines (respectivement à X_{AG} = 35 % et X_{AG} = 40 %) ont été étudiés. Comme le montrent les séries de points correspondants sur la **Figure 3. 31,** les résultats ne semblent pas dépendre de la concentration au sein d'un même domaine. Les niveaux de frottement des échantillons de type hexagonal sont situés autour de 0,10 quelle que soit la concentration de l'échantillon. De plus, les données présentent un caractère bruité important qui peut être attribué à l'instabilité du film, dont l'épaisseur n'est pas constante en fonction du temps et de la vitesse de glissement, contrairement à ce qui est observé avec la phase lamellaire.

La capacité de la phase lamellaire à former un film épais pourrait être reliée à son organisation dans le convergent qu'on peut supposer conservée dans le contact. En effet, étant donnés les taux de cisaillement très élevés dans le convergent, de l'ordre de 10^5 - 10^6 s^{-1}, on peut aisément imaginer que les plans des lamelles restent alignés dans le sens du glissement, le long des surfaces solides en contact, suivant une configuration de « type c » (cf. **Figure 3. 32**) telle que celle observée lors d'expériences de rhéologie effectuées sur d'autres systèmes lamellaires[31]. Cette organisation peut expliquer les faibles valeurs du coefficient de frottement. En outre, dans ce cas, la présence de l'ordre solide de l'organisation lamellaire dans la direction normale aux couches, permettrait aussi d'expliquer que le film puisse bien supporter la charge appliquée, comme les travaux sur des phases smectiques A, évoqués dans le chapitre 1, l'ont montré (cf. paragraphe **1.E.2**).

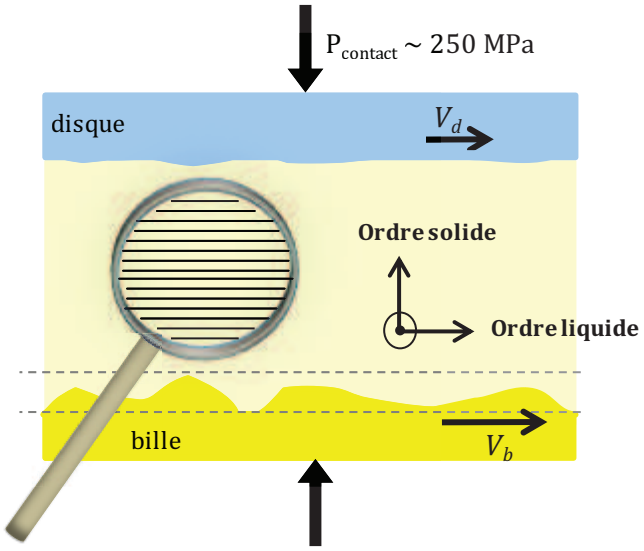


Figure 3. 32 : Représentation schématique de la phase lamellaire dans le contact EHD en supposant que les plans des bicouches s'alignent parallèlement aux surfaces en mouvement. L'ordre solide permet de supporter la charge et l'ordre liquide dans le plan de cisaillement assure un coefficient de frottement réduit.

3. B. 3. Conclusions

Nous avons remarqué que les différentes phases étudiées présentent un comportement rhéologique et des viscosités significativement différents qui sont propres à l'organisation de la phase. S'il est difficile de décorréler l'effet structure (et nature des objets) de l'effet rhéologie. Il apparaît néanmoins que la présence de lamelles dans le contact favorise de faibles niveaux de frottement et donc une bonne lubrification du système. Cette constatation corrobore l'hypothèse, déjà formulée dans les travaux précédents[34,35], que les capacités lubrifiantes du système industriel sont liées à la présence d'un ordre lamellaire (cf. paragraphe **1.E.1**). Ainsi, à

[35] Hollinger S. « Comportement d'un lubrifiant aqueux dans un contact à très hautes pressions. Application au tréfilage de fils d'acier laitonnés ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0054 (1999)

ce stade du manuscrit, il nous a paru judicieux de nous intéresser au comportement tribologique du système industriel et de le comparer à celui du système modèle. C'est ce que nous présentons dans le paragraphe suivant.

3. C. Ouverture vers le système industriel : influence de l'ordre lamellaire sur la lubrification

Dans cette partie, nous étudions le lien entre le système modèle et le système industriel sur le plan tribologique. Nous souhaitons tester l'idée de base de cette thèse attribuant les faibles valeurs des coefficients de frottement à la présence d'un ordre lamellaire au sein du système. S'il est possible d'obtenir une phase lamellaire avec les constituants du système modèle, sa concentration en eau, sa rhéologie et son pH, sont très différents de celles du lubrifiant industriel. La formulation complète du lubrifiant industriel correspond, en effet, davantage à la phase isotrope constituée de micelles, en termes de concentration et de viscosité. D'un point de vue structural, le lubrifiant industriel est majoritairement composé de vésicules uni et multilamellaires et de gouttes d'huiles (cf. **Figure 3. 33**).

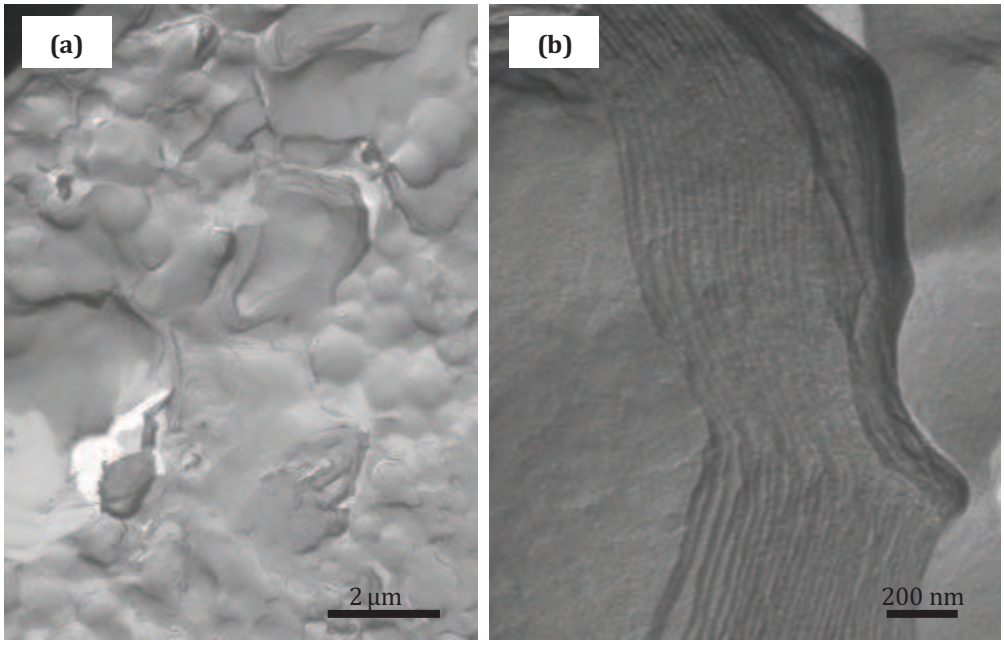


Figure 3. 33 : Observation en MET d'une réplique de cryofracture du lubrifiant industriel concentré, à différentes échelles. On distingue **(a)** un mélange de vésicules et de gouttes d'huile à grande échelle et **(b)** une structuration en lamelles à plus petite échelle.

Dans un premier temps, nous avons comparé les propriétés lubrifiantes, en termes de frottement, des phases du système modèle à celles du lubrifiant industriel avant et après vieillissement (donc après apparition des cristallites lamellaires – cf. chapitre 1, paragraphe **1.E.1**) dans les bains de tréfilage. Ceci est décrit dans le paragraphe 3.C.1.

Dans un second temps, nous avons cherché, en ajoutant progressivement les différents constituants du lubrifiant industriel, à partir de quelle étape de la formulation, on pouvait

observer une organisation lamellaire. Nous avons ainsi identifié puis effectué des essais tribologiques sur trois formulations intermédiaires entre la phase isotrope et la formulation complète, qui présentent des concentrations (X_{eau} > 90 %) et viscosité (quelques mPa.s) comparables à celles du lubrifiant. Les résultats sont présentés dans le paragraphe 3.C.2.

3. C. 1. Effet du vieillissement

Les variations des coefficients de frottement des différentes phases du système modèle, présentées dans le paragraphe **3.B.2.b**, sont comparées au comportement lubrifiant industriel dans le but de savoir si les lamelles observées dans ce dernier, bien qu'en faible proportion, permettent d'assurer une aussi bonne lubrification que les lamelles concentrées du système modèle. En outre, nous souhaitons savoir si ces expériences de tribologie permettent de mettre en évidence l'augmentation des performances du lubrifiant vieilli par rapport au lubrifiant neuf. Enfin, nous souhaitons également comparer les résultats obtenus avec la phase lamellaire à ceux obtenus avec les produits industriels.

Les résultats sont présentés sur la **Figure 3. 34**.

D'une part, ces résultats montrent que les niveaux de frottement des formulations industrielles sont proches de ceux obtenus avec les phases lamellaires et sont nettement inférieurs à ceux des phases BSE et hexagonales.

D'autre part, ces résultats mettent clairement en évidence l'écart de performances d'un lubrifiant vieilli dans un bain de tréfilage par rapport au lubrifiant neuf : μ_{neuf} est compris entre 0,013 et 0,032 alors que $\mu_{vieilli}$ est compris entre 0,004 et 0,02. Néanmoins, on remarque que l'évolution de ces deux coefficients de frottement en fonction de la vitesse de glissement suit la même tendance sur l'ensemble de la gamme de vitesses étudiées. De plus, les frottements obtenus avec la phase lamellaire la plus concentrée, à X_{AG} = 44,6 %, et le lubrifiant industriel vieilli sont remarquablement proches pour $U_g \leq 140$ mm/s. Pour $U_g > 150$ mm/s, le coefficient de frottement de la phase lamellaire se rapproche de celui du lubrifiant industriel neuf.

Enfin, bien que les formulations industrielles soient très diluées, que leur viscosité et leur concentration soient proches de celles de la phase isotrope, ces expériences montrent qu'un film limite, de 50 à 100 nm, s'adsorbe sur la surface de la bille, que celle-ci n'est pas endommagée (alors que c'est le cas avec la phase isotrope dans des conditions de roulement pur) et que les frottements sont bas (μ < 0,035). Ces résultats semblent souligner les capacités lubrifiantes de l'organisation lamellaire même si la nature des lamelles présentes dans les trois échantillons est très différente.

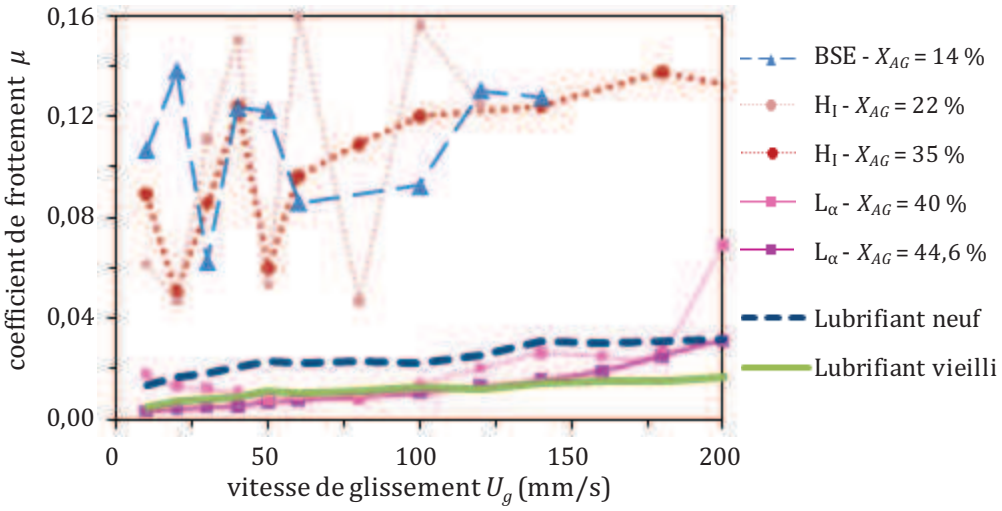


Figure 3. 34 : Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g des lubrifiants industriels neuf (trait pointillé) et vieilli (trait continu) avec les différentes phases du système modèle (BSE, hexagonale et lamellaire), à vitesse d'entraînement constante U_e = 200 mm/s et pour une charge w d'environ 12 N.

3. C. 2. Importance de l'organisation lamellaire

En étudiant le chemin de formulation entre la phase isotrope du système modèle et la formulation complète, nous avons identifié, par Cryo-MET, trois solutions contenant des objets de nature plus ou moins organisée. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas donner leur composition exacte mais notons que la formulation devient de plus en plus complexe, c'est-à-dire qu'elle est composée de plus en plus d'ingrédients de l'échantillon A à l'échantillon C. Les solutions sont composées de micelles sphériques nanométriques (échantillon A contenant le moins d'additifs, **Figure 3. 35. a.1**), de vésicules polydisperses, unilamellaire ou multicouches, (échantillon B, **Figure 3. 35. a.2**) et de vésicules multicouches dont les membranes lamellaires sont plus nombreuses et ordonnées que celles de l'échantillon B (échantillon C contenant le plus grand nombre d'additifs, **Figure 3. 35. a.3**). Ce dernier présente une organisation lamellaire semblable à celle observée dans le lubrifiant industriel neuf (cf. **Figure 3. 33. b**). Ainsi, l'ajout des ingrédients de la formulation industrielle au système modèle génère la formation de structures lamellaires de plus en plus nombreuses et ordonnées au fur et à mesure que l'on s'approche de la composition finale.

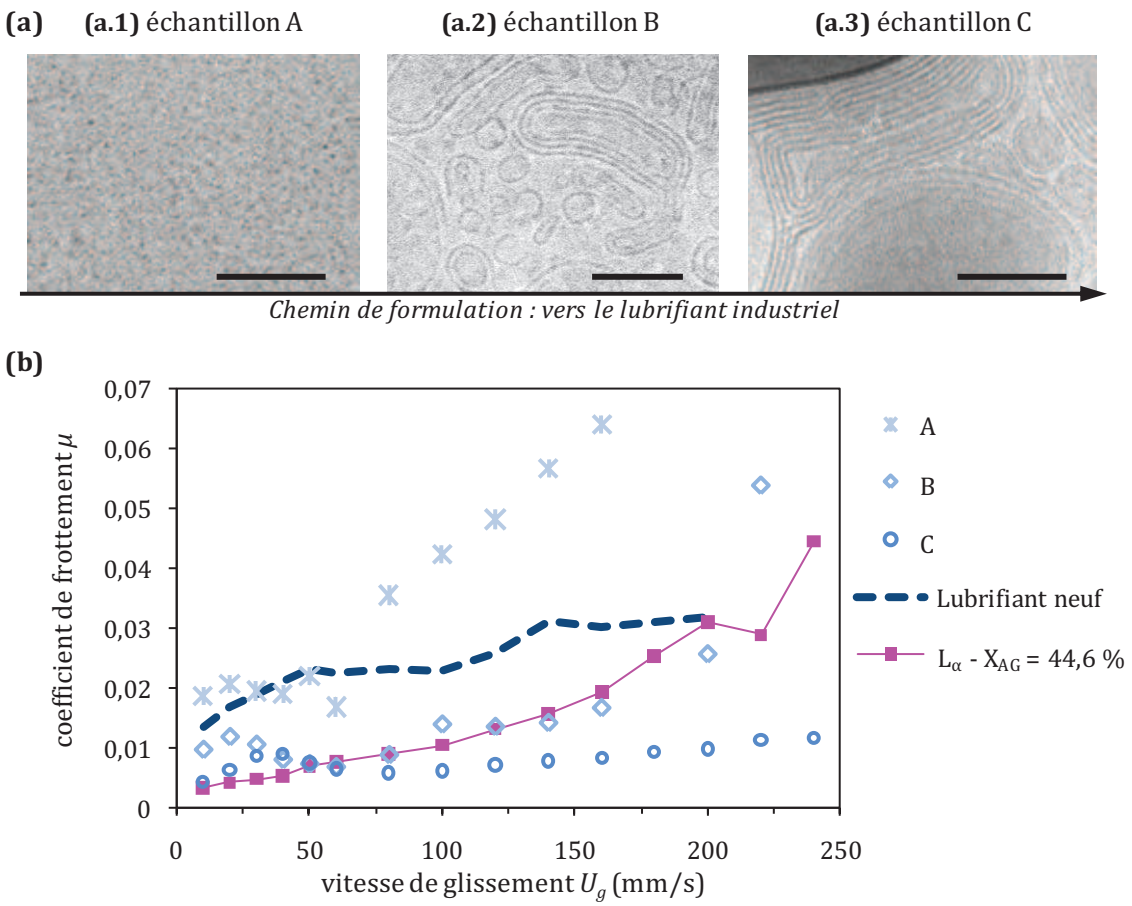


Figure 3. 35: (a) Images de Cryo-MET des échantillons obtenus par intégration successive d'un nombre croissant d'ingrédients introduits dans l'ordre de la formulation complète du lubrifiant industriel. **(a.1)** échantillon A : micelles sphériques, **(a.2)** échantillon B : vésicules multicouches polydisperses et **(a.3)** échantillon C : vésicules polydisperses structurées. Images réalisées par A. Vacher (Rhodia Centre de Recherche et Technologie d'Aubervilliers). Échelle 100 nm. **(b)** Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g des échantillons A (croix), B (losanges)et C (cercles) et du lubrifiant industriel (trait pointillé) avec la phase lamellaire (carrés roses) du système modèle à vitesse d'entraînement constante U_e = 200 mm/s et pour une charge w d'environ 12 N.

Les échantillons A, B et C sont très dilués (X_{eau} > 90 %) et de viscosités comparables à celle du lubrifiant industriel et de la phase isotrope (c'est-à-dire quelques mPa.s). Les caractéristiques physico-chimiques de ces mélanges ainsi que les mécanismes de lubrification ne sont pas présentés en détail car la complexité de leur formulation nécessiterait une étude plus approfondie. Nous souhaitons, ici, simplement savoir si les expériences de Roulement-Glissement permettent de différencier les comportements des différents échantillons. Les résultats sont présentés sur la **Figure 3. 35. b**.

Les valeurs des coefficients de frottement des échantillons A, B et C (cf. **Figure 3. 35. b**) montrent que plus on avance sur le chemin de formulation, plus les coefficients de frottement sont faibles. La visualisation des interférogrammes de contact, pendant les expériences de RG, met en évidence que les mécanismes de lubrification ne sont pas identiques à ceux de la phase lamellaire du système modèle : on n'observe aucune ou peu d'adsorption de couches limites sur les surfaces. Cependant, si on se limite à la comparaison des frottements, les résultats semblent

démontrer que la présence d'une structuration lamellaire est bénéfique pour la minimisation du frottement.

Échantillon A. La présence des micelles sphériques permet de maintenir un coefficient de frottement équivalent à celui obtenu avec la formulation complète ($\mu \sim 0{,}02$) jusqu'à une vitesse de glissement critique U_g = 60 mm/s. Au-delà, il augmente rapidement de 0,02 à 0,065. À la fin de l'essai, la couche de chrome qui recouvre le disque en verre est complètement arrachée, mais la bille n'est pas rayée.

Échantillons B et C. Les solutions de vésicules uni et multilamellaires présentent des variations du coefficient de frottement similaires mais à des niveaux différents. En effet, on observe sur la **Figure 3. 35. b** qu'aux faibles vitesses de glissement, le coefficient de frottement augmente légèrement puis diminue au-delà d'une première vitesse de glissement critique. La valeur de la vitesse de glissement critique dépend de l'échantillon, mais on peut signaler que les frottements correspondant sont légèrement plus élevés que ceux de la phase lamellaire modèle. Au-delà d'une seconde vitesse de glissement critique, le coefficient de frottement augmente de nouveau, de manière plus ou moins brutale. Lorsque la vitesse de glissement augmente, les valeurs du frottement obtenues avec l'échantillon B sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la phase lamellaire ($0{,}03 < \mu < 0{,}05$ pour $U_g \geq 50$ mm/s) alors que les frottements mesurés avec l'échantillon C sont plus bas et ne dépassent pas μ = 0,012. On peut supposer que ces résultats sont dus au fait que les vésicules observées dans l'échantillon C sont constituées d'un plus grand nombre de bicouches que celles de l'échantillon B.

Il peut sembler *a priori* surprenant de constater que le coefficient de frottement du lubrifiant industriel neuf est supérieur à ceux des échantillons B et C qui contiennent moins d'ingrédients. Néanmoins, ce résultat peut se comprendre si on tient compte du fait que certains ingrédients du lubrifiant industriel ont un rôle de dispersant ou d'agents anticorrosion et ne contribuent pas forcément à l'amélioration des propriétés lubrifiantes. La formulation complète répond à un cahier des charges sévère où le principal enjeu est de trouver le bon compromis entre les différentes contraintes que sont le coût, le niveau de lubrification, les aspects anticorrosion et stabilité de la formulation ainsi que ses propriétés calorifiques.

3. D. Conclusions

Bien que le système modèle AG/EDA/H_2O soit une formulation simplifiée par rapport au lubrifiant industriel, la partie 1.A de ce chapitre révèle un système riche du point de vue de l'organisation. Pour un rapport molaire $n = n_{EDA}/n_{AG}$ compris entre 1,5 et 3, une succession de phases isotrope, biréfringente sous écoulement, hexagonale directe et lamellaire est observée lorsque la concentration en AG augmente. On peut retenir la particularité de la phase lamellaire du système à l'approche de la transition vers la phase hexagonale, caractérisée par la présence

de « défauts » à l'origine d'un épaulement sur les signaux de DXPA. Les résultats des expériences de RMN et cryofracture montrent que cet épaulement pourrait être lié à une modulation péristaltique de l'épaisseur des bicouches générée par la dilution.

La caractérisation tribologique des différentes phases du système modèle, présentée dans la partie 1.B, met en évidence l'influence de la structure sur la minimisation des coefficients de frottement et les propriétés lubrifiantes remarquables de la phase lamellaire (μ < 0,05), quelle que soit sa concentration, par rapport aux phases isotrope, BSE et hexagonale.

Malgré les différences de composition, de concentration et d'épaisseur de film lubrifiant, on retrouve des résultats similaires en termes de frottement entre toutes les phases organisées en lamelles testées avec le tribomètre Iris (partie 1.C). Pour les mêmes gammes de vitesses d'entraînement et de glissement, il apparaît que l'existence d'une structuration en lamelles favorise toujours la réduction du frottement. Ces résultats vont donc dans le sens, communément admis ou suggéré par de nombreuses études, d'une orientation des lamelles parallèlement aux surfaces en mouvement dans le contact.

Dans le but de confirmer, ou d'infirmer, cette hypothèse, nous présentons dans le chapitre 4 une étude plus poussée des propriétés tribologiques de la phase lamellaire en général et, plus particulièrement, de son mécanisme de lubrification. Afin d'avoir une meilleure idée de la corrélation entre effet d'organisation et effet rhéologique, nous avons également enrichi l'étude de la phase lamellaire en modifiant sa composition afin de mesurer l'impact de telles variations sur son comportement tribologique.

Chapitre 4 : Effet des modifications structurales sur le comportement tribologique de la phase lamellaire

Le chapitre 3 souligne l'influence de la structure des phases organisées du système modèle sur leur comportement tribologique. Il apparaît que l'existence d'une structuration en lamelles favorise toujours la réduction du frottement.

Ce chapitre s'intéresse donc uniquement à la structure lamellaire et à ses mécanismes de lubrification.

Dans un premier temps, nous discutons des mécanismes de formation du film limite sur les surfaces, ce qui nous permet de déterminer ses propriétés rhéologiques et d'interpréter les résultats des essais de frottement.

Dans un second temps, il nous a semblé intéressant de faire varier de façon contrôlée les paramètres structuraux de la phase lamellaire et de mesurer l'impact de telles variations sur le comportement tribologique du système.

- D'une part, nous avons modifié l'épaisseur de la bicouche de la phase lamellaire du système modèle en y incorporant de l'huile naphténique. Cette addition a également eu un effet sur les propriétés tribologiques de la phase que nous mettrons en évidence.
- D'autre part, des résultats antérieurs obtenus lors de l'étude de la lubrification en tréfilage ont mis en évidence un phénomène de vieillissement du lubrifiant dû au passage en solution d'ions zinc (Zn^{2+}) issus du laiton. Nous avons donc étudié l'effet de ces ions Zn^{2+} sur, tout d'abord, la structure du système lamellaire, puis sur son comportement tribologique. Du point de vue de la structure, nous montrons que les interactions entre les bicouches sont modifiées du fait de l'augmentation de la force ionique de la solution et que cela induit une transition de texture vers une phase oignon. Nous pouvons de ce fait comparer le comportement en frottement de la phase oignon à celui de la phase lamellaire du système modèle.

Table des matières

4. A. Mécanismes de lubrification de la phase lamellaire 119

4. A. 1. Quelques tendances 119
4. A. 2. Mécanisme de formation du film limite 121
4. A. 2. a. Adsorption préférentielle du film lubrifiant sur le laiton 121
4. A. 2. b. Croissance temporelle de l'épaisseur centrale de film 123
4. A. 2. c. Modèle de croissance du film limite en sous-alimentation 125

4. A. 3. Propriétés visqueuses du film limite : α et η_0 128
4. A. 4. Interprétation des essais de frottement 130
4. A. 4. a. Comparaison entre la phase lamellaire et le mélange d'AG pur 130
4. A. 4. b. Mécanisme de cisaillement à l'échelle macroscopique 131

4. B. Modification de la nature de la bicouche 133

4. B. 1. Effet structural de l'huile naphténique sur la phase lamellaire 133
4. B. 2. Formation du film limite et interprétation du frottement 137
4. B. 2. a. Mécanisme de formation du film 137
4. B. 2. b. Comportement en frottement 140
4. B. 2. c. Mécanisme de cisaillement à l'échelle macroscopique 141

4. C. Effet de l'ajout d'acétate de zinc 143

4. C. 1. Modification des interactions entre lamelles 143
4. C. 2. Comportement en frottement 149
4. C. 2. a. Expérience à vitesse de glissement croissante 151
4. C. 2. b. Expérience à vitesse de glissement décroissante 151
4. C. 2. c. Interprétation des essais de frottement 152

4. D. Conclusions 154

4. A. Mécanismes de lubrification de la phase lamellaire

4. A. 1. Quelques tendances

L'identification des mécanismes de formation du film en roulement pur s'appuie sur la mesure de l'évolution de son épaisseur centrale (grâce aux interférogrammes du contact) en fonction du temps, à vitesse d'entraînement U_e constante et vitesse de glissement U_g nulle. Différentes conditions d'entraînement ont été étudiées : 20, 50, 80, 100, 200, 400 et 500 mm/s, avec un échantillon lamellaire de concentration identique à l'un de ceux étudiés dans le chapitre précédent (X_{AG} = 44,6 %).

Pour des vitesses d'entraînement supérieures à 50 mm/s, une trace sombre et colorée, de largeur égale au diamètre de Hertz est visible à l'œil nu sur la bille (cf. **Figure 4. 1**). Elle correspond à l'adsorption d'un film limite sur la surface en laiton qui traduit une interaction entre les molécules qui constituent le lubrifiant et le laiton. La zone d'existence des couches limites adsorbées correspond à la trace de la zone de contact ce qui semble indiquer l'importance de la pression de contact sur le phénomène d'adsorption.

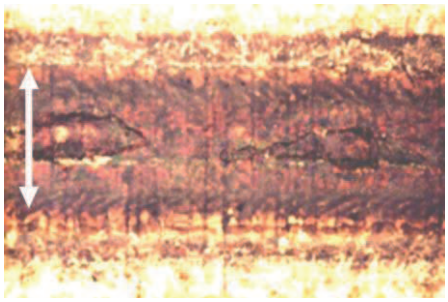


Figure 4. 1 : Observation de la surface de la bille en laiton par microscopie optique après une expérience de roulement pur à U_e = 100 mm/s. La trace centrale sombre et colorée est due à la présence de couches limites adsorbées. La double flèche indique le diamètre de la zone de contact, d'environ 250 µm de largeur.

En parallèle, l'observation in-situ du contact montre une croissance temporelle de l'épaisseur de film dans le contact, attribuée à la formation progressive d'un film limite sur les surfaces. Pour une large gamme de vitesses, on retrouve un comportement récurrent qui permet de dresser une allure schématique de l'évolution temporelle de l'épaisseur centrale (cf. **Figure 4. 2**). Pendant les premières secondes, la croissance du film est linéaire jusqu'à une valeur stabilisée, h_l, puis l'épaisseur diminue brutalement. Cette chute est associée à une augmentation de l'amplitude de la force tangentielle F_t mesurée. Puis, l'épaisseur semble se stabiliser à une valeur notée h_r. On observe également parfois une reformation du film pour atteindre, à nouveau, l'épaisseur stabilisée. Cette reformation est toujours marquée par une stabilisation et une diminution de l'amplitude de la force tangentielle.

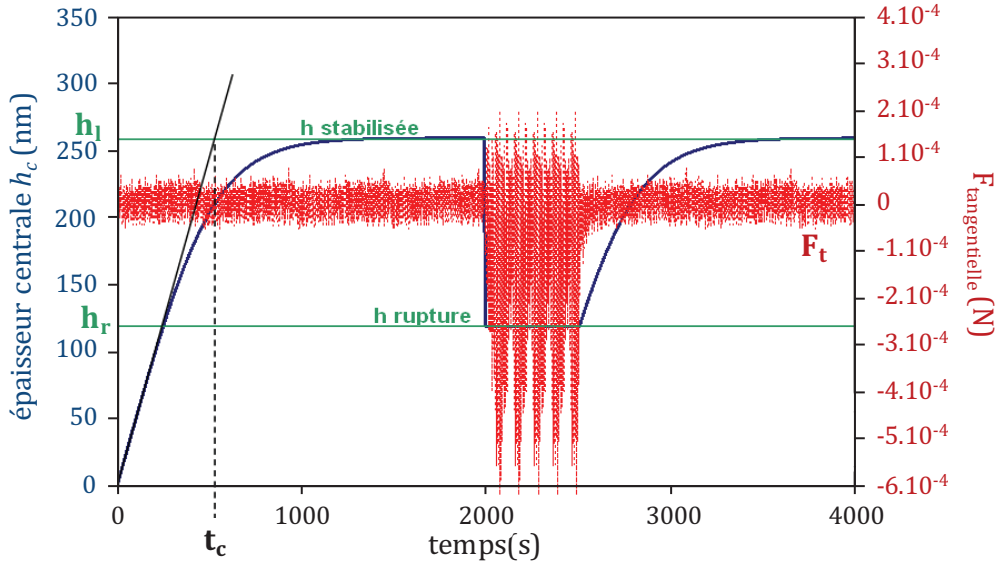


Figure 4. 2 : Allure schématique de l'évolution de l'épaisseur du film lubrifiant et de la force tangentielle lors d'une expérience de roulement pur observée pour des vitesses d'entraînement comprises entre 50 et 500 mm/s. À 100 et 200 mm/s, on n'observe pas de rupture du film adsorbé, l'épaisseur centrale du film se maintient à la valeur stabilisée h_l.

La stabilité du film dépend de la vitesse d'entraînement (cf. **Figure 4. 3**). On voit que :

- Pour U_e = 20 mm/s, un film fin, dont l'épaisseur semble constante et inférieure à 30 nm, se forme et aucune couche résiduelle n'est observée sur les surfaces après l'essai. Ces constatations expérimentales suggèrent que la lubrification est essentiellement d'origine hydrodynamique.
- Pour U_e comprise entre 50 mm/s et 500 mm/s, un film limite s'adsorbe à la surface de la bille en laiton.
- Pour U_e = 100 et 200 mm/s, l'épaisseur de film maximale h_l est stable : il n'y a pas de rupture. L'épaisseur limite h_l est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et augmente avec la vitesse d'entraînement.
- Pour 50 mm/s ≤ U_e ≤ 80 mm/s et 300 mm/s ≤ U_e ≤ 500 mm/s, on observe une rupture brutale et partielle du film (h_r) parfois suivie d'une reformation du film (cf. allure schématique sur la **Figure 4. 2**). On note néanmoins que le film reste accroché sur la surface de la bille en laiton quelle que soit son épaisseur h_r ou h_l. L'épaisseur de rupture h_r est toujours environ deux fois inférieure à l'épaisseur limite h_l. La durée de vie de ce film est non reproductible. On pourrait attribuer ce phénomène à l'alimentation non contrôlée du contact, peut-être irrégulière, ou à une rupture du film. Deux scénarios peuvent être envisagés : soit une rupture cohésive au sein du film limite adsorbé sur le laiton, soit une rupture adhésive entre le film et la surface de la bille. Dans l'hypothèse d'une rupture cohésive, le film limite d'épaisseur h_l pourrait se rompre en son centre ce qui expliquerait la réduction d'épaisseur. Dans l'hypothèse d'une rupture adhésive, on considère que l'épaisseur de film h_l pourrait être générée par, d'une part, un film

hydrodynamique d'épaisseur h_r et, d'autre part, des couches limites adsorbées sur la surface en laiton d'épaisseur (h_l-h_r). Lors de la rupture adhésive entre les couches limites et le laiton, il ne resterait plus que le film hydrodynamique d'épaisseur h_r.

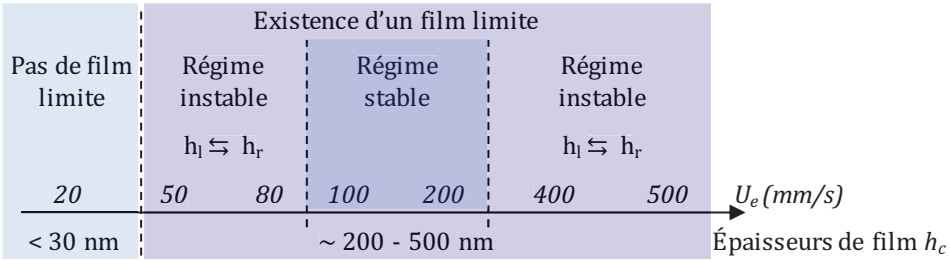


Figure 4. 3 : Schéma récapitulatif des propriétés du film lubrifiant en fonction de la vitesse d'entraînement.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi d'étudier les mécanismes de formation du film limite obtenu avec les phases lamellaires pour des vitesses d'entraînement de 100 et 200 mm/s, pour lesquelles l'épaisseur de film est stable.

4. A. 2. Mécanisme de formation du film limite

4. A. 2. a. Adsorption préférentielle du film lubrifiant sur le laiton

Les observations des surfaces par microscopie optique effectuées à la fin des essais semblent montrer que les couches limites lubrifiantes s'adsorbent préférentiellement sur la surface en laiton plutôt que sur le disque en verre (cf. **Figure 4. 1**). Une telle adsorption préférentielle des AG sur le laiton a précédemment été observée par Bouré *et al.*[1] et Hollinger[2]. Bien que les AG soient connus pour interagir avec des surfaces oxydées de cuivre, le rôle du zinc est prépondérant quant à la formation du film limite sur les surfaces2. L'analyse de leurs résultats repose sur la comparaison du pH du lubrifiant et du Point de Charge Nulle (PCN ou PZC –Point of Zero Charge en anglais) des surfaces recouvertes d'une fine couche d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. Le PCN d'une surface correspond à la valeur du pH pour laquelle sa densité de charges est nulle. Pour une solution à un pH inférieur au PCN, la surface est chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des tensioactifs anioniques. Inversement, lorsque le pH est supérieur au PCN, la surface étant chargée négativement, l'adsorption des tensioactifs cationiques est favorisée.

---

[1] Bouré P., Mazuyer D., Georges J.-M., Lubrecht A.A., Lorentz G. "Formation of boundary layers with water-based lubricant in a concentrated elastohydrodynamic contact", *Trans. of ASME* **124**, 91-102 (2002)

[2] Hollinger S. « Comportement d'un lubrifiant aqueux dans un contact à très hautes pressions. Application au tréfilage de fils d'acier laitonnés ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0054 (1999)

Dans le cas des lubrifiants pour tréfilage, étudiés par Hollinger2 et Bouré[3], le pH est inférieur au PCN du laiton qui présente en surface des oxydes et hydroxydes de zinc et cuivre (pH = 8 et PCN = 9,5). La surface est ainsi chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des tensioactifs anioniques comme les AG1.

Dans le cas du système modèle, le pH des phases lamellaires est supérieur au PCN du laiton (pH = 12,5 et PCN = 9,5[4]) ce qui rend la surface chargée négativement. Si on se réfère au chapitre 3 concernant la nature des ions en solution dans la phase lamellaire (cf. paragraphe **3.A2.b**), tous les AG sont sous forme carboxylate ($R\text{-}COO^-$) et nous estimons que la majorité des contre-ions assurant l'électroneutralité sont les EDA de type $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3^+$ (noté $R'\text{-}NH_3^+$). L'adsorption des molécules d'EDA à la surface du laiton pourrait favoriser le mouillage des AG et ainsi la croissance du film. Néanmoins, si le processus d'adsorption ne dépendait que de ces interactions électrostatiques, ce phénomène d'adsorption devrait aussi être observé à la surface du disque dont le PCN (respectivement 7-8 et 1,7-3,5 pour le chrome et la silice suivant la nature des oxydes et hydroxydes) est encore plus faible que celui du laiton. Le fait que les amines soient connues pour former des complexes avec les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} peut également expliquer leur plus grande affinité avec la surface de la bille qu'avec celle du disque. Nous pouvons évoquer le scénario-modèle suivant pour décrire les mécanismes d'adsorption du film limite. Dans un premier temps, une couche de molécules d'EDA sous forme $R'\text{-}NH_3^+$ serait sélectivement adsorbée sur la surface via les interactions avec le laiton. Une fois la surface couverte d'EDA, elle favoriserait l'adsorption des lamelles d'AG. Comme les lamelles peuvent supporter la pression de contact, elles recouvriraient, sans se déstructurer, la couche d'EDA ce qui aboutirait à la croissance du film limite.

Ce scénario constitue une explication simple au mécanisme de croissance des couches limites sur la surface. L'adsorption des lamelles sur la surface de la bille est probablement le fruit de la combinaison des interactions coulombiennes entre les molécules d'EDA et la surface, de sa réactivité vis-à-vis du laiton, d'un effet de mouillage puis enfin d'un effet structural dû à l'organisation du système en lamelles. En outre, l'adsorption des couches limites n'est visible que pour une vitesse d'entraînement supérieure à 50 mm/s et seulement sur la zone de contact de la bille. Ceci signifie que, d'une part, le flux de lubrifiant entrant doit avoir une valeur minimale et que, d'autre part, la pression de contact (250 MPa) joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Nous constatons également que si la simplification de la formulation présente l'avantage de pouvoir dissocier le rôle de chaque constituant, elle implique, en contrepartie, des

---

[3] Bouré P. « Lubrification et usure du contact fil/outil en tréfilage humide ». Thèse de doctorat. École Centrale de Lyon, N° 0047 (1999)

[4] Kallay N., Torbic Z., Golic M., Matijevic E. "Determination of the isoelectric points of several metals by an adhesion method", *J. Chem. Phys.* **95**, 7028-7032 (1991)

variations importantes, par rapport au lubrifiant industriel et, notamment, sur son comportement près des surfaces. Il apparaît ainsi que les mécanismes de lubrification obtenus avec le système modèle ne sont malheureusement probablement pas les mêmes que ceux mis en jeu avec le lubrifiant industriel.

4. A. 2. b. Croissance temporelle de l'épaisseur centrale de film

L'épaisseur de film hydrodynamique séparant les surfaces dépend fortement de la vitesse d'entraînement et des propriétés visqueuses (η_0, α) du lubrifiant dans le convergent. En régime EHD et en roulement pur, elle est indépendante du temps et peut être prédite à partir des modèles de Hamrock-Dowson[5] pour les fluides newtoniens piézovisqueux et de Moes-Venner[6] qui s'étend aux fluides isovisqueux (cf. paragraphe **1.B.3.d**).

Dans notre cas, à vitesse d'entraînement constante, U_e = 100 ou 200 mm/s, l'épaisseur centrale de film h_c augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur limite, h_l. Cette tendance est présentée sur la **Figure 4. 4** pour U_e = 200 mm/s. Deux régimes se distinguent :

- Aux temps courts ($t < t_c$), l'épaisseur centrale augmente linéairement avec le temps. Cette croissance peut être caractérisée par une pente moyenne $(dh/dt)_{t=0} \sim h_l/t_c$.
- Aux temps plus longs ($t > t_c$), l'épaisseur se stabilise à une valeur limite h_l.

À partir du temps critique t_c, on définit le nombre de passages critique N_c :

$$N_c = \varpi_{bille}\, t_c \tag{4.1}$$

où ω_{bille} est la vitesse de rotation de la bille en nombre de tours/s.

Les valeurs de h_l, t_c et N_c, déterminées expérimentalement, sont reportées dans le **Tableau 4. 1** pour U_e = 100 mm/s et 200 mm/s. Une augmentation de la vitesse entraîne une augmentation de l'épaisseur limite h_l : $h_{l\text{-}Ue100}$ = 250 nm et $h_{l\text{-}Ue200}$ = 430 nm. La phase lamellaire étant une solution aqueuse, elle peut être considérée comme un fluide à faible piézoviscosité ce qui justifie l'utilisation des équations de Moes-Venner pour calculer les épaisseurs théoriques. En considérant, en première approche, la viscosité de la phase lamellaire aux taux de cisaillement élevés (η_0 = 0,03 Pa.s, cf. paragraphe **3.B.1.d**) et en utilisant le coefficient de piézoviscosité de l'eau (α = 0,36 GPa^{-1}), on obtient respectivement 25 nm et 40 nm à 100 mm/s et 200 mm/s. Ces valeurs sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales : certainement parce que les propriétés visqueuses considérées (η_0, α) ne correspondent pas à celles des phases lubrifiantes effectives.

---

[5] Hamrock B.J., Dowson D. "Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts, part I: theoretical formulation", *ASME J. of Lub. Tech.* **98**, 223-229 (1976)

[6] Moes H. "Optimum similarity analysis with applications to elastohydrodynamic lubrication", *Wear* **159**, 57-66 (1992)

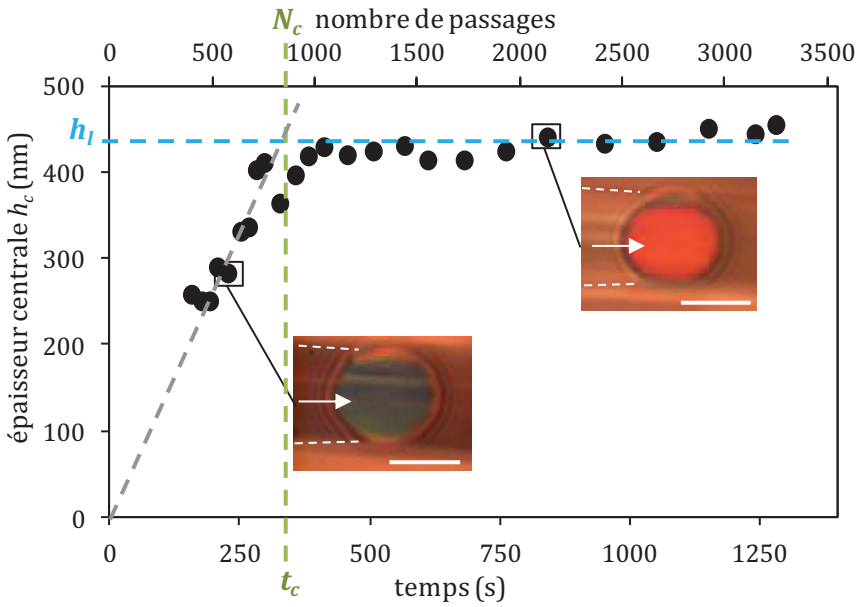


Figure 4. 4 : Évolution de l'épaisseur centrale h_c et de la couleur du contact en fonction du temps pour un échantillon lamellaire en roulement pur (U_e = 200 mm/s, U_g = 0 mm/s, w = 12,2 N). La flèche sur les interférogrammes du contact indique le sens de l'écoulement. Les traits pointillés blancs matérialisent la position du ménisque air/lubrifiant qui pénètre dans la zone de contact, signe révélateur d'un phénomène de sous-alimentation. Détermination expérimentale de l'épaisseur centrale limite h_l, du temps et du nombre de passages critiques, notés respectivement t_c et N_c. Échelle 200 µm.

Dans le chapitre 3, la visualisation des interférogrammes de contact a montré que l'alimentation du contact avec les lubrifiants lamellaires du système modèle fonctionnait en régime de sous-alimentation (cf. **3.B.2.a**). Les interférogrammes du contact de la **Figure 4. 4** confirment que le mécanisme de formation du film diffère de celui de la théorie classique de la lubrification EHD qui considère le réservoir de lubrifiant comme infini. En plus de la dépendance temporelle de l'épaisseur, on remarque la présence d'un ménisque air/lubrifiant (marqué en pointillés blancs) à l'entrée du contact, l'absence de la zone en « fer à cheval » sur la surface de contact et la légère déformation de la zone de contact dans la direction de l'écoulement. Toutes ces informations indiquent un défaut d'alimentation en phases lubrifiantes à l'entrée du contact.

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre précédent, les différences entre les épaisseurs de film théoriques et expérimentales obtenues avec les phases lamellaires peuvent s'expliquer par deux phénomènes : la sous-alimentation du contact et l'adsorption de couches limites, également caractéristiques du comportement d'autres systèmes de type cristaux liquides[7,8,9,10,11] (cf. paragraphe **1.E.2**) et non pris en compte par la théorie classique de la lubrification.

---

7 Lockwood F.E., Benchaita M.T., Friberg S.E. "Study of lyotropic liquid crystals in viscometric flow and Elastohydrodynamic contact", *ASLE Transactions* **30** (4), 539-548 (1987)

8 Friberg S.E., Ward A.J., Lockwood F.E. "Lyotropic liquid-crystals in lubrication", in *Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society : Washington DC, USA, 101-111 (1990)

9 Lee H.S., Winoto S.H., Winer W.O., Chiu M., Friberg S.E. "Film thickness and frictional behavior of some liquid crystals in concentrated point contacts", i*n Tribology and the liquid-crystalline state. ACS*

4. A. 2. c. Modèle de croissance du film limite en sous-alimentation

La croissance d'un film limite en sous-alimentation a été observée par Bouré3 avec les solutions de cristallites lamellaires. Il a développé une analyse qui repose sur l'association d'un modèle décrivant le processus de croissance du film limite sur les surfaces, élaboré par Bouré *et al.*1, et du modèle de sous-alimentation, développé par Chevalier *et al.*[12,13], qui permet de prédire les réductions d'épaisseur par rapport à celles obtenues dans les conditions de sur-alimentation.

Modèle de croissance du film limite

Le modèle de croissance du film limite permet d'expliquer la cinétique de formation des couches limites sur les surfaces. À chaque passage d'un point de la bille dans le contact, on considère que le film limite augmente d'une quantité constante h_0 (cf. **Figure 4. 5**) :

$$h_0 = \frac{h_l}{N_c} \tag{4.2}$$

où h_l est l'épaisseur limite atteinte et N_c le nombre de passages critique.

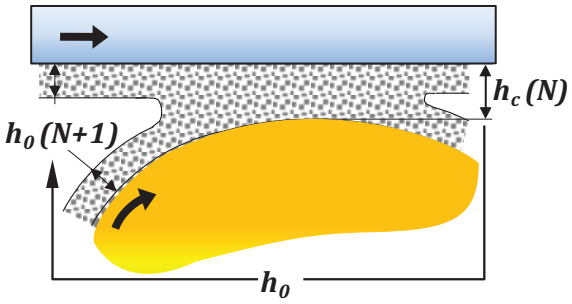


Figure 4. 5 : Représentation schématique de la croissance du film limite sur les surfaces d'après Bouré *et al.***1**.

L'évolution de l'épaisseur centrale h_c peut être décrite en fonction du nombre de passages N d'un point de la bille dans le contact. Au $N^{ième}$ passage dans le contact, l'épaisseur de film entraînée à l'entrée du contact $h_0(N)$ dépend de l'épaisseur de film dans le contact au tour précédent et de l'épaisseur de film apportée à chaque passage h_0 et s'écrit de la manière suivante :

$$h_0(N+1)=h_c(N)+h_0 \tag{4.3}$$

où $h_c(N)$ est l'épaisseur centrale de film au $N^{ième}$ passage et $h_0\ (N=1) = h_0$.

Symposium Series **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society : Washington DC, USA, 113-125 (1990)

10 Shen M.W., Luo J.B., Wen S.Z., Yao J.B. "Investigation of the liquid crystal additive influence on the film formation in nano scale", *Lubr. Eng.* **58**, 18-23 (2002)

11 Shen M.W., Luo J.B., Wen S.Z., Yao J.B. "Nano-tribological properties and mechanisms of the liquid crystal as an additive", *Chin. Sci. Bull.* **46**, 1227-1232 (2001)

12 Chevalier F., Lubrecht A.A., Cann P.M.E., Colin F., Dalmaz G. "Film thickness in starved EHL point contacts", *Trans. of ASME* **120**, 126-133 (1998)

13 Chevalier F. « Modélisation des conditions d'alimentation dans les contacts EHD ponctuels ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N° 96ISAL0124 (1996)

Modèle de la sous-alimentation

Une approche numérique basée sur une modélisation des équilibres entre débits de fuite et d'alimentation a été développée par Chevalier *et al.*[12,13], pour simuler la sous-alimentation d'un contact ponctuel circulaire en régime élastohydrodynamique. Ils montrent qu'il est judicieux d'exprimer le problème en termes de quantité de lubrifiant présent sur les surfaces à l'entrée du contact : cette quantité est donnée par l'épaisseur d'huile à l'entrée du contact h_{oil}. L'épaisseur obtenue dans des conditions de sur-alimentation est toujours notée h_{cff} (*ff* pour fully-flooded c.à.d. sur-alimenté en anglais). Ce modèle permet d'établir une équation prédictive de la réduction de l'épaisseur de film obtenue en sous-alimentation h_c par rapport à l'épaisseur obtenue en sur-alimentation h_{cff}, notée $\Re$:

$$\Re = \frac{h_c}{h_{cff}} = \frac{r}{\sqrt[\gamma]{1+r^{\gamma}}} \quad avec\, r = \frac{h_{oil}}{h_{cff}} \tag{4.4}$$

où h_c est l'épaisseur centrale en mode sous-alimenté et γ est un paramètre numérique sans dimension caractérisant la réduction de l'épaisseur et compris entre 2 et 5. Plus γ est élevé, plus l'épaisseur centrale de film h_c est proche de h_{cff}. Les deux conditions aux limites décrites par cette équation sont les suivantes : lorsque les conditions sont celles de la sur-alimentation : $\Re \rightarrow 1$ ce qui correspond à $r \rightarrow \infty$, et à l'inverse lorsque l'épaisseur centrale de film est faible : $\Re \rightarrow$ r ce qui correspond à $r \rightarrow 0$.

Modélisation de l'évolution de l'épaisseur du film limite en sous-alimentation

Contrairement aux huiles analysées par Chevalier, dans notre cas et celui de Bouré3, l'épaisseur centrale de film h_c dépend du temps en raison de l'adsorption du lubrifiant sur les surfaces. L'épaisseur h_0, disponible à l'entrée du contact, dépend également du temps et du nombre de rotations de la bille. Bouré reprend le problème de la sous-alimentation en l'appliquant à la quantité de lubrifiant disponible à l'entrée du contact $h_0(N)$ introduite par l'Équation **(4.3)** et l'Équation **(4.4)** devient :

$$\Re(N) = \frac{h_c(N)}{h_{cff}} = \frac{r(N)}{\left(1+\left[r(N)\right]^{\gamma}\right)^{1/\gamma}} \quad avec\, r(N) = \frac{h_0(N)}{h_{cff}} \tag{4.5}$$

où $\Re(N)$ est la réduction de l'épaisseur au $N^{ième}$ passage $r(N=1) = h_0/h_{cff}$.

L'épaisseur centrale de film $h_c(N)$ peut alors être décrite à partir de l'Équation **(4.6)** :

$$h_c(N) = \frac{h_0(N)}{\left[1+\left(\frac{h_0(N)}{h_{cff}}\right)^{\gamma}\right]^{1/\gamma}} \quad avec \quad h_c(1) = \frac{h_0}{\left[1+\left(\frac{h_0}{h_{cff}}\right)^{\gamma}\right]^{1/\gamma}} \tag{4.6}$$

De plus, en faisant tendre N vers l'infini dans l'Équation **(4.6)**, on parvient à déterminer l'expression de l'épaisseur centrale de film h_{cff} en fonction de l'épaisseur centrale du film limite

h_l, du nombre de passages critique N_c et du paramètre de réduction de l'épaisseur γ selon l'équation suivante :

$$h_{cff} \approx h_l \frac{N_c + 1}{\left[(N_c+1)^{\gamma} - N_c^{\gamma}\right]^{1/\gamma}} \tag{4.7}$$

Les valeurs de h_0, h_l et N_c sont accessibles par l'expérience. Ainsi, par itérations successives à partir de $h_c(1)$, il est possible de tracer l'évolution théorique de l'épaisseur $h_c(N)$ que l'on ajuste sur les points expérimentaux en faisant varier γ entre 2 et 5, et donc de déduire une valeur de h_{cff} (à partir de l'Équation **(4.7)**). Comme on peut le voir sur la **Figure 4. 6**, le modèle de croissance du film décrit parfaitement l'évolution temporelle de l'épaisseur de film mesurée dans des conditions sous-alimentées.

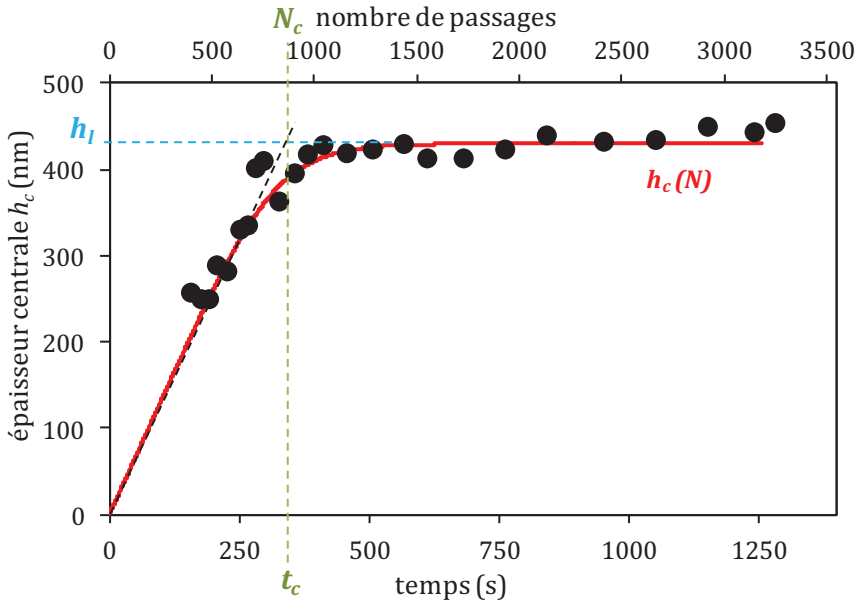


Figure 4. 6 : Évolution de l'épaisseur centrale de film h_c en fonction du temps en roulement pur pour la phase lamellaire (U_e = 200 mm/s). Détermination expérimentale de l'épaisseur centrale limite h_l, du temps et du nombre de passages critique, respectivement t_c et N_c. La courbe en rouge correspond au meilleur ajustement de $h_c(N)$ (d'après l'Équation (4.6)) sur les points expérimentaux pour γ = 4, ce qui correspond à h_{cff} = 1630 nm.

La sous-alimentation du contact est ainsi gouvernée par deux paramètres : le paramètre de réduction de l'épaisseur γ et l'apport moyen de lubrifiant à chaque passage h_0. Plus γ et h_0 sont grands, plus le contact tend rapidement vers le régime sur-alimenté. Si ces deux paramètres dépendent des conditions hydrodynamiques, la valeur de h_0 est également influencée par les interactions entre les surfaces et le lubrifiant.

Les valeurs de h_0 sont reportées dans le **Tableau 4. 1**. La cinétique de croissance du film limite est plus rapide à U_e = 100 mm/s : les temps critiques t_c sont quasiment égaux pour les deux vitesses ce qui induit que le nombre de passages critique N_c correspondant à U_e = 200 mm/s est environ le double de celui trouvé pour U_e = 100 mm/s. La même variation est observée pour l'épaisseur limite h_l. Les valeurs de h_0 sont, respectivement à 100 mm/s et 200 mm/s, de 0,6 et

0,5 nm/révolution ce qui est nettement inférieur à l'épaisseur de la bicouche (δ = 2,2 nm). Ce résultat *a priori* surprenant peut s'expliquer par le fait que h_0 correspond à l'épaisseur emmenée à chaque tour et moyennée sur toute la surface de contact. En pratique, au moins durant les premiers tours, le film n'est pas homogène sur toute la circonférence de la bille.

Le **Tableau 4. 1** présente également les valeurs de γ et h_{cff} pour la phase lamellaire du système modèle. Les valeurs de h_{cff} obtenues pour les deux vitesses d'entraînement sont très élevées ce qui confirme que le film limite est fortement visqueux. Le paramètre de réduction de l'épaisseur γ vaut 4,5 à 100 mm/s et 4 à 200 mm/s, il décroît lorsque la vitesse d'entraînement augmente ce qui correspond bien aux résultats de Chevalier *et al.*[12,13], retrouvés par Bouré *et al.*1. Les conditions de sous-alimentation sont donc plus sévères aux fortes vitesses.

Tableau 4. 1 : Tableau récapitulatif des valeurs de h_l, t_c, N_c et h_0, déterminées expérimentalement, et de h_{cff} et γ, résultats de l'ajustement, en fonction de la vitesse d'entraînement U_e pour la phase lamellaire.

U_e (mm/s)	h_l (nm)	t_c (s)	N_c	h_0 (nm/révolution)	h_{cff} (nm)	γ
100	250	330	410	0,61	680	4,5
200	430	325	828	0,52	1630	4

4. A. 3. Propriétés visqueuses du film limite : α et η_0

Le paragraphe précédent nous a permis d'estimer l'épaisseur centrale h_{cff} que l'on aurait obtenue dans des conditions de sur-alimentation en régime EHD à partir des paramètres expérimentaux h_l, N_c et γ.

En supposant que la phase lubrifiante qui assure la formation du film limite est un fluide homogène de faible piézoviscosité, on peut estimer les propriétés visqueuses (α, η_0) du fluide équivalent à partir de l'épaisseur h_{cff} recalculée avec les formules de Moes-Venner6 (cf. chapitre 1, paragraphe **1.B.3.d**) :

$$h_{cff} = R_x (2U)^{1/2} \left\{ \left[\left(1{,}56\, M^{-0{,}055}\, L^{0{,}52}\, t\right)^r + \left(2\, M^{-1/8}\right)^r \right]^{s/r} + \left(47{,}3\, M^{-2}\right)^s \right\}^{1/s} \tag{4.8}$$

où M, L et U sont les paramètres charge, matériau et vitesse, et r, s et t des fonctions de M et L.

Les paramètres adimensionnels M, L et U font intervenir dans leur expression la viscosité η_0 (viscosité à pression atmosphérique dans le convergent) ainsi que le coefficient de piézoviscosité α que l'on cherche à déterminer et qui sont les seules inconnues dans l'expression de h_{cff}. Connaissant la valeur de h_{cff} pour deux vitesses d'entraînement données, cela ramène le problème à deux équations à deux inconnues. Nous avons fait varier les valeurs de η_0 et α jusqu'à retrouver les bonnes valeurs de h_{cff} à 100 et 200 mm/s. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4. 2**.

Tableau 4. 2 : Tableau récapitulatif des valeurs de h_{cff} en fonction de la vitesse d'entraînement U_e et de η_0 et α pour la phase lamellaire du système modèle.

U_e (mm/s)	h_{cff} (nm)	η_0 (Pa.s)	α (Pa^{-1})
100	680	4,1	2.10^{-9}
200	1630		

La phase lubrifiante effective présente une haute viscosité à pression atmosphérique : η_0 = 4,1 Pa.s. Cette valeur est difficilement comparable à celle de la phase lamellaire dont la viscosité dépend fortement du cisaillement (cf. paragraphe **3.B.1.d** et **Figure 3. 27**). En effet, elle est inférieure à sa viscosité aux faibles taux de cisaillement (de l'ordre de 30 Pa.s) et significativement supérieure à celle trouvée aux taux de cisaillement élevés (de l'ordre de 30 mPa.s). Par ailleurs, nous savons que les cisaillements présents dans le convergent de la zone de contact peuvent atteindre 10^5-10^6 s^{-1}. Ce résultat semble indiquer que la nature de la phase lubrifiante est différente de la phase lamellaire contenue dans le réservoir. Si les faibles valeurs du coefficient de frottement nous laissent penser que l'organisation en lamelles est sans doute conservée dans le contact, il est possible qu'une partie de l'eau séparant les bicouches est expulsée sous l'effet de la pression de contact[14]. De plus, les cisaillements élevés combinés aux effets de pression en amont et au sein du contact, pourrait générer la présence de nombreux défauts tels que des dislocations. Le temps de relaxation typique de défauts dans une organisation lamellaire étant beaucoup plus grand que le temps caractéristique de passage dans le contact sous pression (~ 1 ms) et dans le réservoir (~ 100 ms), il est peu probable que ces lamelles s'alignent parfaitement dans le plan de cisaillement, et sans aucun défaut, comme on peut l'observer en rhéologie classique (cf. paragraphes **1.D.5.d** et **3.B.1.d**). Cet effet d'expulsion d'une partie de l'eau intermembranaire couplée à la présence de nombreux défauts au sein des couches limites pourraient expliquer la valeur élevée de la viscosité des couches limites. Cette hypothèse sur l'organisation au sein du contact n'a malheureusement pas pu être confirmée du fait de l'absence de techniques expérimentales permettant la caractérisation structurale de la phase dans le contact. En outre, les théories classiques de la lubrification EHD considèrent toujours des fluides newtoniens, la viscosité η_0 qui entre en jeu dans les calculs prédictifs des épaisseurs de film est donc normalement indépendante du taux de cisaillement. Ce n'est pas le cas de nos systèmes, ce qui ne facilite pas la comparaison entre la valeur déduite de l'analyse de la croissance des couches limites et celles de la phase lamellaire.

Le coefficient de piézoviscosité (α = 2 GPa^{-1}) de la phase lubrifiante effective est plus élevé que celui de l'eau (α_{eau} ~ 0,36 GPa^{-1}) mais significativement plus faible que celui d'une huile pure classique (α_{huile} ~ 20 GPa^{-1}), ce qui est cohérent avec le fait que la formulation est constituée d'une base aqueuse. En outre, la valeur du coefficient de piézoviscosité est très proche de celle

[14] Oswald P., Pieranski P. *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences. Tome 2,* Gordon and Breach, Science Publisher (2002)

trouvée par Bouré3 avec les cristallites lamellaires (α = 1,8 GPa^{-1}). Lockwood *et al.*7 ont également étudié le comportement dans un contact EHD de phases lamellaires d'un système composé d'AG et de triéthanolamine dispersés dans des solvants polaires (glycérol, éthylène glycol). Ils estiment le coefficient de piézoviscosité de leur système à 5 GPa^{-1}, ce qui reste également proche de celui que l'on obtient avec la phase lamellaire du système modèle.

4. A. 4. Interprétation des essais de frottement

4. A. 4. a. Comparaison entre la phase lamellaire et le mélange d'AG pur

Nous avons réalisé des expériences de Roulement-Glissement avec le mélange d'AG pur dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus avec la phase lamellaire.

La phase lamellaire contient de l'eau et sa concentration en AG est de 44,6 %. Sa viscosité élevée est à l'origine de la sous-alimentation du contact. La viscosité du mélange d'AG, qui est un fluide newtonien, mesurée avec un viscosimètre capillaire, à 18°C, est de 36 mPa.s. En supposant que son coefficient de piézoviscosité se rapproche de celui des huiles de base (c.à.d. α = 20 GPa^{-1}), nous avons estimé l'épaisseur théorique de film à partir des formules de Hamrock-Dowson : h_{off} ~ 100 nm à 200 mm/s. L'épaisseur expérimentale est d'environ 80 nm et ne dépend pas du temps : on ne détecte pas d'adsorption de couches limites épaisses comme avec le mélange du système modèle. Le contact est sur-alimenté ce qui explique que les valeurs expérimentale et théorique de l'épaisseur de film sont comparables.

La **Figure 4. 7** présente les valeurs du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g pour la phase lamellaire et le mélange d'AG pur. La reproductibilité des résultats de frottement avec la phase lamellaire est mise en évidence avec des barres d'erreur verticales : même si les données divergent un peu pour les cisaillements élevés, la reproductibilité demeure satisfaisante. Pour les deux solutions, on peut considérer que le coefficient de frottement augmente quasi-linéairement avec la vitesse de glissement mais les valeurs du coefficient de frottement, obtenues avec le mélange d'AG pur, sont inférieures à celles obtenues avec la phase lamellaire.

Les différences de comportement entre les deux solutions montrent que le glissement sur un film d'AG est différent de celui obtenu sur les couches limites obtenues avec la phase lamellaire. Ces différences indiquent que les AG ne semblent pas être les seuls constituants des couches limites et qu'il est vraisemblable que la structure lamellaire ne soit pas détruite par son passage dans le contact. En effet, si, sous l'effet de la pression et du cisaillement, toute la phase aqueuse était expulsée, les deux surfaces seraient séparées par un mélange d'AG et la réponse en frottement serait équivalente à celle du mélange d'AG pur, ce qui n'est pas le cas ici. On peut donc supposer que l'organisation des AG en lamelles est maintenue au sein du film limite, beaucoup plus épais et visqueux que le mélange d'AG pur. Par ailleurs, les faibles valeurs du

coefficient de frottement obtenues avec la phase lamellaire confirment la présence d'AG dans le contact et suggère que le cisaillement a lieu, tout du moins partiellement, au sein des bicouches d'AG.

Un modèle macroscopique est présenté dans le paragraphe suivant afin de déterminer le comportement rhéologique sous pression des lamelles.

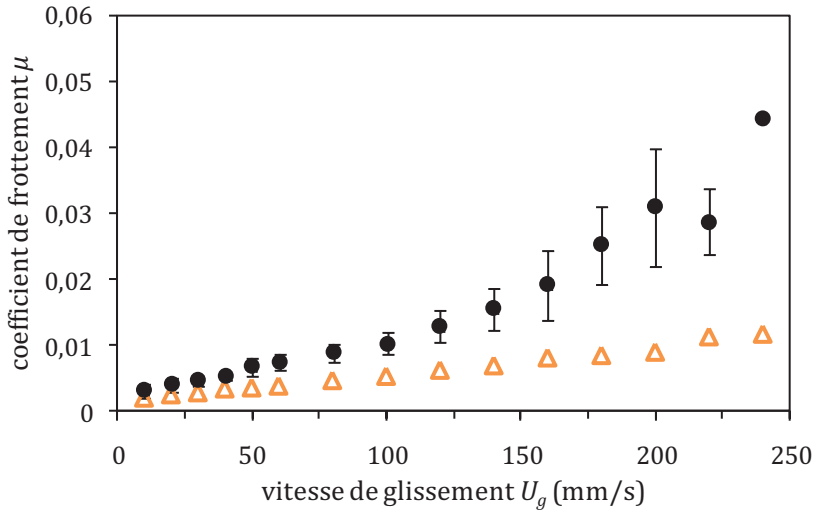


Figure 4. 7 : Évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g pour la phase lamellaire (cercles noirs pleins) et pour le mélange d'AG pur (triangles oranges vides). Les barres d'erreur pour la phase lamellaire correspondent aux écarts à la moyenne sur six essais de Roulement-Glissement à U_e = 200 mm/s et w ~ 12 N.

4. A. 4. b. Mécanisme de cisaillement à l'échelle macroscopique

La formation du film lubrifiant, caractérisée en régime EHD sur le tribomètre Iris, est principalement contrôlée par les conditions d'alimentation dans le convergent, là où les pressions sont faibles et où les conditions hydrodynamiques prévalent. Quant au frottement généré par l'introduction de glissement entre les deux surfaces en contact, il est la signature du comportement rhéologique de l'interface dans la zone de contact de Hertz, où les pressions et le cisaillement sont élevés[15].

Comme les taux de cisaillement restent inférieurs à 10^6 s^{-1}, les effets thermiques peuvent être négligés[15] pendant les expériences de frottement. Connaissant la pression moyenne de contact et l'épaisseur de film, les variations du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement peuvent être interprétées en faisant l'analogie avec la rhéologie d'un film plan sous cisaillement et sous pression grâce aux relations suivantes :

$$\tau = \frac{\mu w}{\pi a_H^2} \tag{4.9}$$

[15] Bou-Chakra E., Cayer-Barrioz J., Mazuyer D., Jarnias F., Bouffet A. "A non-Newtonian model based on Ree-Eyring theory and surface effect to predict friction in elastohydrodynamic lubrication", *Tribology International* **43**, 1674-1682 (2010)

$$\dot{\gamma} = \frac{U_g}{h_{c\,RG}} \tag{4.10}$$

où τ est la contrainte, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et $h_{c\ RG}$ est l'épaisseur de film en Roulement-Glissement.

Pendant les expériences de Roulement-Glissement à vitesse d'entraînement constante réalisées avec la phase lamellaire, l'épaisseur de film reste constante. Ce résultat n'était pas forcément prévisible car pendant le glissement, le cisaillement pourrait engendrer des ruptures de film comme dans le cas des phases hexagonales et BSE. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette observation : soit le film résiste au cisaillement et ne se rompt pas, soit il se rompt mais se reforme instantanément grâce à l'entraînement constant de lubrifiant. On constate également que l'épaisseur centrale est inférieure à l'épaisseur limite obtenue pour les expériences de roulement pur à 200 mm/s : $h_{c\ RG} \sim 300$ nm alors que $h_{l\ Ue200} = 430$ nm. On attribue cette différence à l'histoire de l'échantillon qui, selon le protocole présenté dans le chapitre 2, est entraîné en roulement pur à différentes vitesses de roulement (20, puis 400 et enfin 200 mm/s) avant d'être cisaillé.

La **Figure 4. 8** représente la moyenne des points obtenus sur six essais de Roulement-Glissement avec l'échantillon lamellaire. Le comportement rhéologique sous pression de la phase lamellaire peut être assimilé à un comportement Newtonien :

$$\tau = \eta_P \dot{\gamma} \tag{4.11}$$

où η_P est la viscosité effective sous pression des couches limites.

L'ajustement de la droite décrite par l'Équation **(4.11)** sur les données expérimentales (cf. **Figure 4. 8**) donne $\eta_P = 7{,}8$ Pa.s.

À partir des valeurs de la viscosité à pression atmosphérique η_0 et du coefficient de piézoviscosité α, déterminés dans la partie précédente, la viscosité sous pression du film limite peut être recalculée à partir des lois de Barus[16] et Roelands[17]. En considérant une pression de 250 MPa, les viscosités obtenues en utilisant ces formules sont les suivantes : $\eta_{Barus} = 6{,}8$ Pa.s et $\eta_{Roelands} = 6{,}2$ Pa.s. À 250 MPa, l'estimation de la viscosité sous pression donnée par loi de Barus semble être encore correcte. Ces valeurs sont cohérentes avec celle calculée à partir des essais de Roulement-Glissement présentés sur la **Figure 4. 8** ($\eta_P = 7{,}8$ Pa.s) ce qui signifie qu'une interprétation du frottement en termes de cisaillement global au sein du film est possible.

---

[16] Barus C. "Isothermals, isopiestics and isometrics relative to viscosity", *Am. J. of Science* **45**, 87-96 (1893)

[17] Roelands C.J.A. "Correlational aspects of the viscosity-temperature-pressure relationship of lubricating oils". PhD Thesis, Technical University Delft, Delft, The Netherlands (1966)

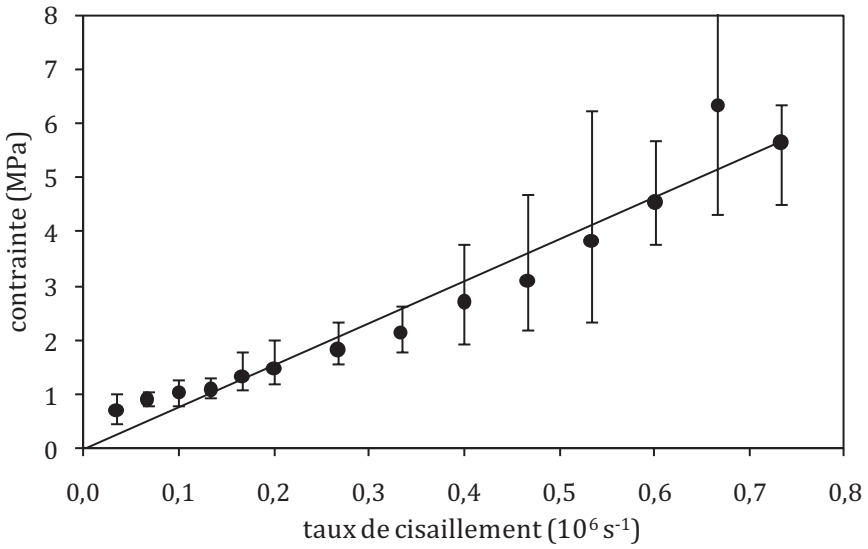


Figure 4. 8 : Évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la phase lamellaire déterminée à partir de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement à partir des Équations (4.9) et (4.10). Les points correspondent à la moyenne sur six essais et les barres d'erreur à l'écart à la moyenne des minima et maxima obtenus, avec *w* entre 12 et 13 N, soit environ 250 MPa. La ligne noire continue est une droite de pente 7,8 Pa.s.

L'étude approfondie de la phase lamellaire en tribologie nous a permis de décrire, de manière plus quantitative que dans le chapitre 3, les mécanismes de lubrification de la phase lamellaire. D'une part, la description de la croissance des couches limites sur la surface de la bille en laiton, en sous-alimentation, a permis de déterminer les propriétés visqueuses du film lubrifiant (η_0, α). D'autre part, l'interprétation en termes de rhéologie sous pression des résultats des expériences de frottement avec la phase lamellaire est cohérente avec les valeurs (η_0, α) du film lubrifiant obtenues en roulement pur.

La suite de ce chapitre s'intéresse au comportement tribologique de phases lamellaires proches de la phase lamellaire du système modèle mais dont certaines caractéristiques (structurales ou texturales) différent.

4. B. Modification de la nature de la bicouche

4. B. 1. Effet structural de l'huile naphténique sur la phase lamellaire

L'huile naphténique (HN) est un mélange d'hydrocarbures d'origine minérale. Un exemple de molécule est présenté sur la **Figure 4. 9**. L'huile naphténique utilisée est composée de 7 % d'atomes de carbone dans un environnement aromatique (C_A), 53 % dans un environnement naphténique (C_N) et 40 % dans un environnement paraffinique (C_P). Sur la base de 25 atomes de carbone par molécule, nous estimons sa masse molaire à environ 350 g/mol. Sa viscosité a été mesurée avec un viscosimètre capillaire, à 18 °C : η_{HN} = 15 mPa.s. Sa densité est estimée à 0,87.

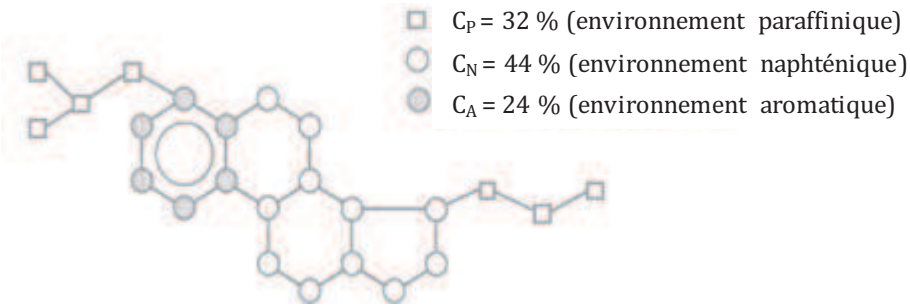


Figure 4. 9 : Exemple d'une molécule d'huile naphténique.

Nous avons évalué l'effet de l'huile naphténique sur la phase lamellaire en étudiant deux séries d'échantillons pour lesquels le rapport massique X_{HN}/X_{AG} est maintenu constant alors que la quantité d'eau varie (pour n = 2,6, également maintenu constant). Les deux séries étudiées correspondent à X_{HN}/X_{AG} = 0,22 et X_{HN}/X_{AG} = 0,45.

Les mesures de DXPA, présentées sur la **Figure 4. 10** pour la série X_{HN}/X_{AG} = 0,45, montrent l'évolution de l'organisation des phases en fonction de la dilution. À l'approche de la transition H_I/L_α, nous observons une démixtion à la place de la phase lamellaire à « défauts » : l'épaulement sur la gauche du pic de premier ordre de la phase lamellaire (noté ici $q_{0\text{-}lam}$) est remplacé par un pic de structure, à la position $q_{0\text{-}Hex}$, dont l'intensité augmente avec la dilution. Cette coexistence de phases est visible sur les signaux de DXPA portés en trait pointillé gris sur la **Figure 4. 10**.

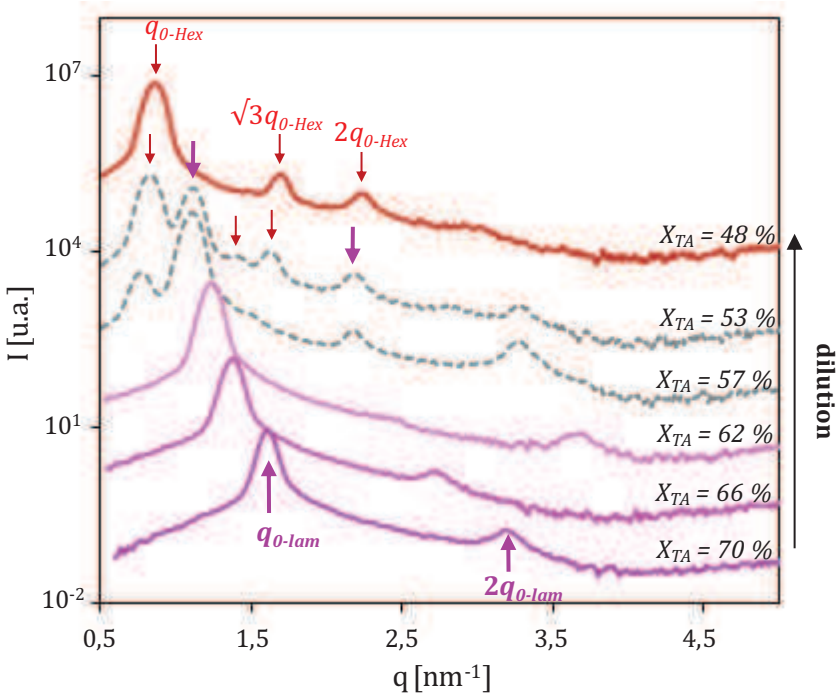


Figure 4. 10 : Signaux de DXPA obtenus avec la série d'échantillons X_{HN}/X_{AG} = 0,45. La concentration en eau augmente du bas vers le haut : la transition de la phase lamellaire à la phase hexagonale n'est pas directe, mais s'effectue par l'intermédiaire d'un domaine diphasique L_α-H_I (signaux en trait pointillé gris). Les flèches verticales indiquent les positions successives des pics caractéristiques de l'organisation lamellaire (flèches roses épaisses) et hexagonale (flèches rouges fines). Le pourcentage massique en espèces hydrophobes est notée X_{TA} (TA = AG + HN) et est précisé au-dessus des signaux.

À partir des données de DXPA, on peut calculer la distance interlamellaire *d* pour les échantillons monophasiques et diphasiques à partir de la position du pic de premier ordre correspondant à l'organisation lamellaire :

$$d = \frac{2\pi}{q_{0-lam}} \tag{4.12}$$

En vue de comparer de manière quantitative ces nouvelles phases lamellaires à la phase lamellaire du système modèle, nous estimons les variations de l'épaisseur de la bicouche δ en fonction de la proportion d'HN dans le système, en appliquant la loi de dilution des phases lamellaires rigides aux échantillons contenant de l'huile :

$$d = \frac{\delta}{\phi_{TA}} \tag{4.13}$$

où ϕ_{TA} est la fraction volumique de l'ensemble des espèces hydrophobes, c'est-à-dire les AG et l'huile naphténique ($\phi_{TA} = \phi_{AG} + \phi_{HN}$). Les variations de *d* sont présentées sur la **Figure 4. 11. a**. L'ajout d'huile naphténique dans le système se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la bicouche δ qui passe d'une valeur de 2,2 nm à 2,7 et 3,0 nm pour $X_{HN}/X_{AG} = 0{,}22$ et $X_{HN}/X_{AG} = 0{,}45$ respectivement. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'huile naphténique vient s'intercaler dans les bicouches.

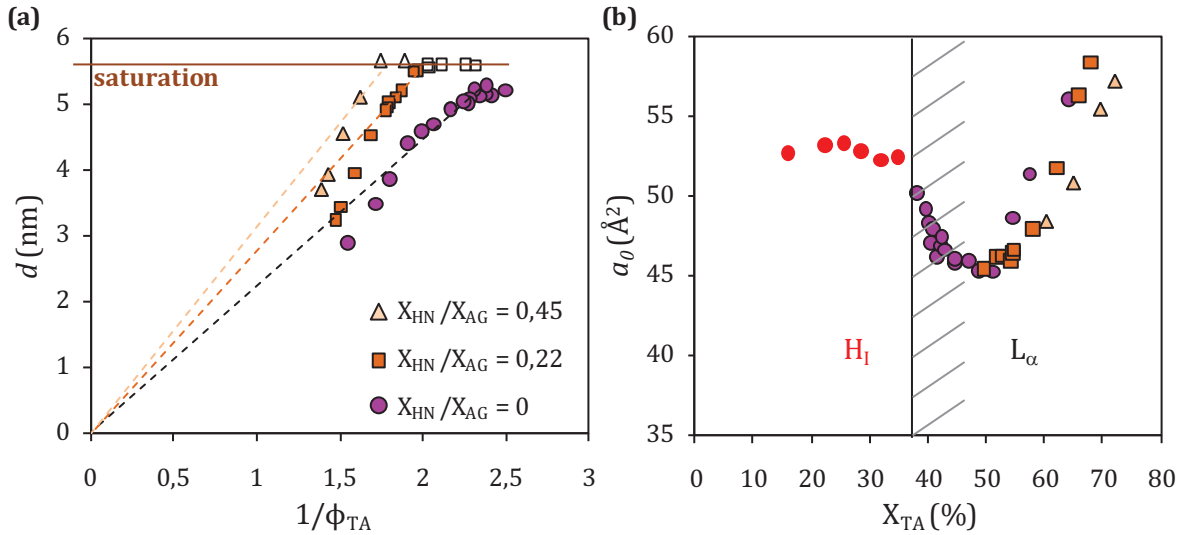


Figure 4. 11 : (a) Évolution de la distance interlamellaire *d* en fonction de l'inverse de la fraction volumique en espèces hydrophobes ϕ_{TA} (TA = AG + HN) pour les phases lamellaires avec et sans huile naphténique (représentées respectivement par les symboles carrés/triangles et cercles). Les droites en pointillées correspondent au meilleur ajustement des données expérimentales avec la loi de dilution décrite par l'Équation (4.13) : leur pente augmente avec l'ajout d'huile naphténique dans le système ce qui signifie que l'huile se place dans les bicouches d'AG. Les symboles creux correspondent aux échantillons diphasiques dans lesquelles une phase hexagonale et une phase lamellaire coexistent. **(b)** Évolution de l'aire par tête polaire a_0 en fonction du pourcentage massique en espèces hydrophobes X_{TA}. L'aire par tête polaire est calculée à partir des données de DXPA d'après l'Équation (4.14) pour les phases lamellaires avec HN. La zone hachurée correspond à la zone lamellaire à « défauts » du système modèle.

Les données expérimentales présentées sur la **Figure 4. 11** méritent deux commentaires.

Tout d'abord, aussi bien pour les phases lamellaires avec que celles sans huile, les points expérimentaux (symboles pleins correspondant aux échantillons monophasiques) s'ajustent mal, aux fortes concentrations, avec la loi de dilution décrite par l'Équation **(4.13)**. Nous proposons une explication identique à celle proposée pour la phase lamellaire du système modèle dans le chapitre précédent. Nous supposons que comme les bicouches sont très proches les unes des autres et majoritairement séparées par des molécules d'EDA (chargées ou non), plus grosses que les molécules d'eau, les bicouches sont contraintes à s'étirer dans le plan (xy). Cet étirement permet d'expliquer l'augmentation de l'aire par tête dans le régime très concentré. Nous avons vérifié que ce raisonnement peut s'appliquer aux phases lamellaires avec huile en recalculant l'aire par tête polaire a_0 :

$$a_0 = \frac{2v'}{\phi_{TA}\, d} \tag{4.14}$$

où v' est le volume moléculaire total qui s'écrit :

$$v' = v + \frac{n_{HN}}{n_{AG}} v_{HN} \quad avec \quad \frac{n_{HN}}{n_{AG}} = \frac{X_{HN}}{M_{HN}} \frac{M_{AG}}{X_{AG}} \tag{4.15}$$

où v est le volume moléculaire des AG (v = 523 Å^3) et v_{HN} celui de l'huile naphténique (v_{HN} = 668 Å^3).

La **Figure 4. 11. b** compare les valeurs obtenues avec les phases hexagonale et lamellaire du système modèle avec celles des phases lamellaires avec huile dans les échantillons très concentrés. À une concentration donnée, les valeurs de a_0 sont du même ordre de grandeur quelle que soit la proportion de HN dans l'échantillon. Ces résultats montrent que l'ajout d'huile ne modifie pas le comportement de la phase lamellaire dans cette gamme de concentrations.

La deuxième remarque intéressante vient du fait que la phase lamellaire à « défauts » du système modèle n'apparaît pas dans les phases lamellaires avec huile. En effet, aux concentrations équivalentes, les échantillons avec huile sont diphasiques. En-dessous d'une certaine concentration (qui dépend du rapport X_{HN}/X_{AG}), la distance interlamellaire d ne varie plus (voir la droite horizontale de saturation sur la **Figure 4. 11. a**). L'ajout d'huile naphténique semble permettre de relaxer la contrainte à l'origine du domaine à forte courbure observé dans la phase lamellaire à « défauts » du système modèle. Nous ne pouvons pas raisonner en termes d'aire par tête polaire car la fraction volumique ϕ_{TA} correspond à un mélange de phases hexagonale et lamellaire dont on ne connaît ni les proportions relatives ni la concentration en HN. Ceci explique l'absence de point dans la zone hachurée sur la **Figure 4. 11. b**.

Ainsi, au-delà d'une certaine concentration qui dépend du rapport X_{HN}/X_{AG}, l'huile naphténique ajoutée au système modèle s'insère au sein des lamelles et gonfle l'épaisseur de la bicouche de quelques dixièmes de nanomètres. Aux fortes concentrations en membranes, il n'y a pas d'effet sur la courbure de la phase lamellaire et sur les variations de l'aire par tête polaire. Par contre, la

contrainte à l'origine de l'apparition de la zone à « défauts », observée précédemment à l'approche de la transition H_I/L_α et décrite dans le chapitre 3, semble relaxée. Au lieu d'écarter les bicouches à forte courbure locale (comme dans le cas du système modèle), la dilution ne modifie pas la distance interlamellaire mais une réorganisation des tensioactifs en solution a lieu et conduit à la formation de cylindres (phase hexagonale) qui coexistent avec les lamelles.

4. B. 2. Formation du film limite et interprétation du frottement

Nous nous intéressons désormais à l'influence de la présence d'huile naphténique - et des changements structuraux et de composition générés - sur le comportement tribologique de la phase lamellaire.

Pour cela, nous avons sélectionné un échantillon lamellaire monophasique contenant la même fraction massique d'AG que dans l'échantillon lamellaire du système modèle étudié dans la partie A de ce chapitre (X_{AG} = 44,6 %) dans lequel 10 % de la fraction massique d'eau a été remplacé par de l'huile naphténique. Dans ces proportions (X_{TA} = 55 %, X_{HN}/X_{AG} =0,22), les données de DXPA montrent que la totalité de l'huile ajoutée gonfle la bicouche. La distance interlamellaire (d = 4,9 nm) est conservée par rapport à la phase lamellaire du système modèle, alors que l'épaisseur de la bicouche augmente de 0,5 nm, passant de δ_1 = 2,2 nm à δ_2 = 2,7 nm (cf. **Figure 4. 12**). Dans la suite, pour distinguer les échantillons, on parlera des lamelles 1 pour faire référence à la phase lamellaire du système modèle et des lamelles 2 pour la phase lamellaire avec huile.

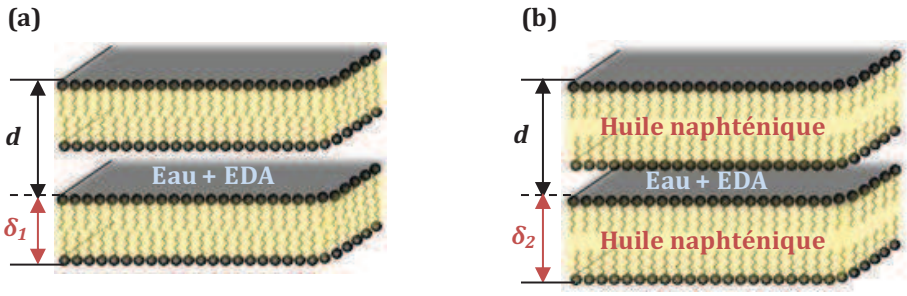


Figure 4. 12 : Représentations schématiques de l'organisation lamellaire des deux échantillons étudiés de concentration X_{AG} = 44,6 %. **(a) Lamelles 1 :** Lamelles du système modèle AG/EDA/H_2O et **(b) Lamelles 2** : lamelles dont 10 % d'eau est remplacé par de l'huile naphténique. Les épaisseurs de bicouche sont notées respectivement δ_1 et δ_2 et valent 2,2 nm et 2,7 nm tandis que la distance interlamellaire d reste la même pour les deux échantillons (d = 4,9 nm).

4. B. 2. a. Mécanisme de formation du film

L'introduction d'huile dans la bicouche ne modifie pas le mécanisme d'adsorption des couches limites sur la surface de la bille en régime sous-alimenté. Comme le montre la **Figure 4. 14**, la position du ménisque air/lubrifiant indique que le contact est toujours sous-alimenté et la même dépendance temporelle de l'épaisseur h_c qu'avec la phase lamellaire du système modèle est observée à des vitesses d'entraînement de 100 et 200 mm/s. Aux temps courts, l'épaisseur

augmente linéairement avec le temps (ou avec le nombre de rotations de la bille). On distingue clairement les changements de couleur caractérisant les variations d'épaisseurs sur les interférogrammes du contact (visibles de la **Figure 4. 14. a** à la **Figure 4. 14. d**). Au-delà d'un temps critique t_c, qui dépend de l'échantillon et de la vitesse d'entraînement, l'épaisseur centrale h_c se stabilise à une valeur limite h_l. Les couleurs des interférogrammes de contact restent dans les mêmes tons de la **Figure 4. 14. d** à la **Figure 4. 14. f**.

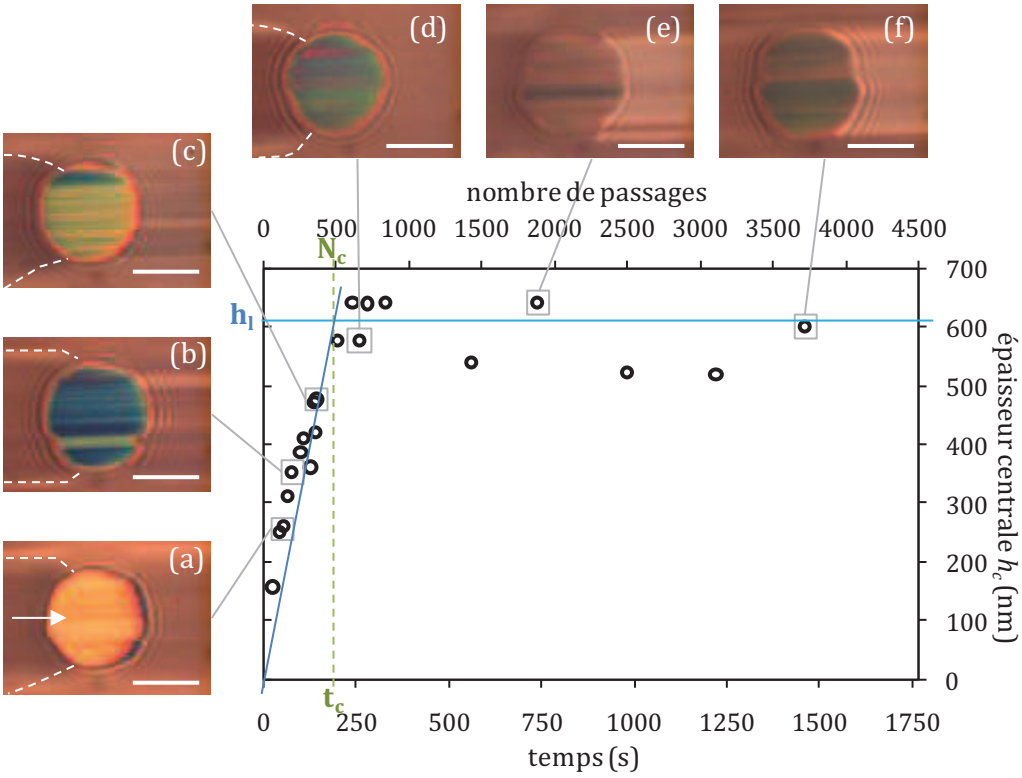


Figure 4. 13 : Évolution de l'épaisseur centrale h_c pour la phase lamellaire 2 (avec huile naphténique) en fonction du temps et du nombre de passages d'un point de la bille dans le contact, en roulement pur à U_e = 200 mm/s et w = 12,6 N. De **(a)** à **(f)** : interférogrammes du contact au cours de l'essai, la flèche sur l'image (a) indique le sens de l'écoulement et les traits pointillés blancs la position du ménisque air/lubrifiant. Échelle 200 µm.

Nous comparons les résultats obtenus avec les deux phases lamellaires en fonction du nombre de passages d'un point de la bille dans le contact (ou nombre de rotations de la bille) sur la **Figure 4. 14**.

La même démarche que celle utilisée avec l'échantillon 1 a été adoptée pour l'échantillon 2 : pour chaque vitesse d'entraînement étudiée, nous avons déterminé graphiquement h_l, t_c et N_c puis calculé h_0, γ et h_{cff} d'après le modèle de croissance du film en régime sous-alimenté de Bouré *et al.*1. En confrontant ces résultats avec l'expression de h_{cff} d'après la formule de Moes-Venner, les propriétés visqueuses, α et η_0, ont été calculées. Les résultats sont reportés dans le **Tableau 4. 3**. qui rappelle également ceux obtenus avec la phase lamellaire 1 afin de faciliter la comparaison.

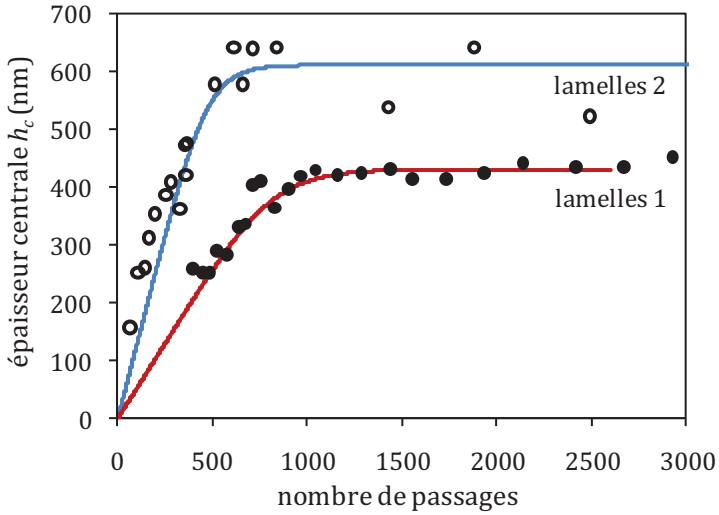


Figure 4. 14 : Comparaison de l'épaisseur centrale de film h_c en fonction du temps en roulement pur pour les phases lamellaires 1 (cercles noirs pleins) et 2 (cercles noirs vides) en roulement pur (U_e = 200 mm/s). La courbe en rouge correspond au meilleur ajustement de $h_c(N)$ sur les points expérimentaux pour la phase lamellaire 1 (γ = 4), de même pour la courbe bleue avec la phase lamellaire 2 (γ = 3,5).

Tableau 4. 3 : Tableau récapitulatif des valeurs de h_l, h_0 et h_{cff} en fonction de la vitesse d'entraînement U_e et de η_0 et α pour les lamelles 1 (système modèle) et 2 (avec huile naphténique).

Échantillon	U_e (mm/s)	h_l (nm)	h_0 (nm/révolution)	γ	h_{cff} (nm)	η_0 (Pa.s)	α (Pa^{-1})
1 : lamellaire	100	250	0,61	4,5	680	4,1	2.10^{-9}
	200	430	0,52	4	1630		
2 : lamellaire avec huile	100	500	1,51	5	1160	5	8.10^{-9}
	200	610	1,27	3,5	2020		

Les tendances entre les essais à 100 et 200 mm/s sont les mêmes que celles obtenues avec l'échantillon lamellaire 1. Plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur limite est élevée et la cinétique de croissance lente : $h_{l\ Ue100}$ = 500 nm < $h_{l\ Ue200}$ = 610 nm et $N_{c\ Ue100}$ = 331 passages < $N_{c\ Ue200}$ = 480 passages. De même, plus la vitesse est grande, plus la sous-alimentation est sévère.

La comparaison entre ces deux échantillons lamellaires est intéressante. Pour une vitesse d'entraînement donnée, on observe que les épaisseurs de film sont beaucoup plus élevées et la cinétique d'adsorption plus rapide avec le lubrifiant 2 qui contient de l'huile naphténique : les valeurs de h_0 sont quasiment trois fois plus élevées avec la phase lamellaire 2. On peut envisager que la présence d'huile naphténique dans le système conduit à l'addition d'une contribution hydrodynamique supplémentaire et donc à l'augmentation de l'épaisseur de film.

Cette tendance se retrouve ainsi sur les valeurs de h_{cff}. Cette constatation ne peut *a priori* pas s'expliquer par une viscosité plus élevée pour l'échantillon lamellaire 2. L'huile naphténique a une faible viscosité de l'ordre de 15 mPa.s, son ajout modifie donc peu la viscosité η_0 des lamelles 2 par rapport aux lamelles 1. Les différences observées s'expliquent en fait par la différence de piézoviscosité des deux phases. Les valeurs du coefficient de piézoviscosité des

huiles naphténiques varient entre 20 et 35 GPa^{-1} dans la littérature[18] (par exemple, Hoglund[19] trouve α = 26 GPa^{-1} à 20°C). L'ajout d'huile à la phase lamellaire introduit, ainsi, une contribution piézovisqueuse à l'origine de l'augmentation du coefficient de piézoviscosité α qui se rapproche de celui de l'huile pure.

4. B. 2. b. Comportement en frottement

Le même protocole de Roulement-Glissement qu'avec les autres échantillons a été utilisé en vue de comparer les mécanismes de frottement des deux phases lamellaires. La **Figure 4. 15** rassemble les résultats des essais de Roulement-Glissement dans le cas des phases lamellaires 1 et 2 ainsi que dans le cas de l'huile naphténique pure.

Les valeurs du coefficient de frottement obtenues dans le cas de la phase lamellaire 2 atteint des valeurs typiquement deux fois plus élevées que celles obtenues dans le cas de la phase lamellaire 1. Par exemple, pour U_g = 50 mm/s : $\mu_1 \sim 0{,}008$ et $\mu_2 \sim 0{,}022$ et pour U_g = 200 mm/s : $\mu_1 \sim 0{,}02$ à 0,04 et $\mu_2 \sim 0{,}05$. Les coefficients de frottement mesurés avec la phase lamellaire 2, inférieurs à 0,06, restent nettement inférieurs à ceux obtenus avec les échantillons des phases hexagonales et BSE (de l'ordre de 0,1, cf. chapitre 3, paragraphe **3.B.2.b**), ce qui semble confirmer, à nouveau, que l'organisation lamellaire contribue toujours à la réduction des frottements.

Le résultat obtenu avec l'huile naphténique suit l'évolution attendue pour une huile simple : l'augmentation du frottement est linéaire puis suivie d'un plateau aux vitesses de glissement élevées. La **Figure 4. 15** met en évidence la contribution visqueuse apportée par l'ajout d'huile dans la phase lamellaire 2. Les variations et valeurs du coefficient de frottement sont intermédiaires entre celles de la phase lamellaire 1 et celles de l'huile naphténique pure. La phase lamellaire 2 combine donc à la fois les propriétés visqueuses des lamelles du système modèle (qui présentent une viscosité η_0 élevée) et de l'huile pure (qui présente un coefficient de piézoviscosité α élevé).

---

[18] Stachowiak G.W., Batchelor A.W. "Engineering Tribology", *Tribology Series* **24**, Elsevier (1993)

[19] Höglund E. "Influence of lubricant properties on elastohydrodynamic lubrication", *Wear* **232**, 176-184 (1999)

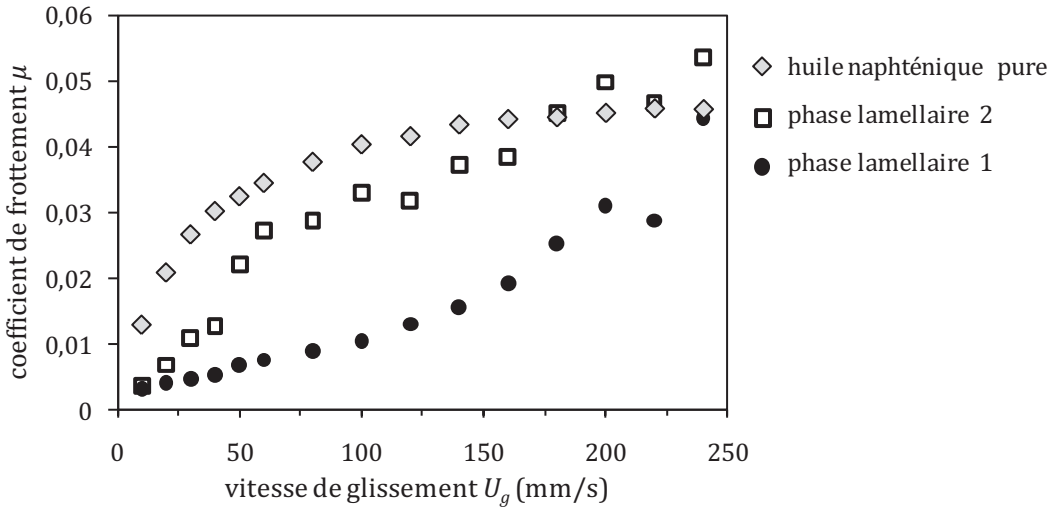


Figure 4. 15 : Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g pour la phase lamellaire 1 (cercles noirs pleins), la phase lamellaire 2 (carrés noirs vides) et l'huile naphténique pure (losanges gris). La vitesse d'entraînement U_e est fixée à 200 mm/s et la charge w à environ 12 N.

4. B. 2. c. Mécanisme de cisaillement à l'échelle macroscopique

Les épaisseurs de film, mesurées pendant les expériences de RG, restent constantes pendant le glissement. Comme avec la phase lamellaire 1, l'épaisseur stabilisée en glissement est inférieure à l'épaisseur limite obtenue en roulement pur à 200 mm/s : $h_{c\ 2\ RG} \sim 350$ nm, ce qui peut de nouveau être attribué à l'histoire du cisaillement subie par l'échantillon.

Le comportement rhéologique sous pression de la phase lamellaire 2 est plus complexe que celui de l'échantillon 1, il se rapproche de celui d'une huile et est présenté sur la **Figure 4. 16**. Les contraintes et taux de cisaillement ont été calculés à partir des expériences de RG d'après les Équations **(4.9)** et **(4.10)**. Aux faibles taux de cisaillement, l'évolution de la contrainte est linéaire puis, au-delà d'un taux de cisaillement de l'ordre de $0{,}2.10^6$ s^{-1}, elle augmente moins rapidement. La divergence de la contrainte par rapport au comportement newtonien peut être attribuée à l'addition d'huile naphténique dont le comportement sous pression est rhéofluidifiant.

Comme dans le cas précédent, nous souhaitons proposer une description macroscopique permettant d'expliquer la courbe contrainte-taux de cisaillement de la **Figure 4. 16**. Le comportement rhéofluidifiant des huiles classiques sous pression est souvent décrit par le modèle d'Eyring[20], nous l'avons donc utilisé pour décrire celui des lamelles 2. Leur contrainte s'écrit alors de la manière suivante :

$$\tau_{lamelles,2} = \tau_0 \operatorname{asinh}\left(\frac{\eta_{2,P}}{\tau_0}\frac{U_g}{h_{c2RG}}\right) \tag{4.16}$$

[20] Eyring H. "Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates", *J. Chem. Phys.* **4**, 283-291 (1936)

où τ_0 est la contrainte référence d'Eyring à partir de laquelle l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement n'est plus linéaire, $\eta_{2,P}$ la viscosité sous pression de la phase lubrifiante effective 2 et $h_{c\,2\,RG}$ l' épaisseur de film en RG obtenue avec les lamelles 2.

Le calcul de la viscosité sous pression des lamelles 2 dans le contact, en utilisant la loi de Barus[16] avec les valeurs de α et η_0 déterminées grâce à l'étude précédente de formation du film en roulement pur (cf. paragraphe **4.B.2.a** et **Tableau 4. 3**), donne : $\eta_{2,P} = 37$ Pa.s à 250 MPa. La contrainte décrite par l'Équation **(4.12)** peut alors être ajustée aux données expérimentales en fixant τ_0 = 4,2 MPa. Cette contrainte qui correspond à la transition entre les régimes newtonien et non-newtonien de l'huile naphténique est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature (valant de 1 à 10 MPa)[21,22]. Le résultat de l'ajustement est présenté en trait continu sur la **Figure 4. 16** sur laquelle le comportement newtonien des lamelles 2 aux faibles taux de cisaillement est tracé en trait pointillé. Le modèle proposé est bien adapté à la description du mécanisme de cisaillement de la phase lamellaire 2. Les résultats de frottement obtenus en RG sont, de nouveau, en bon accord avec les valeurs de α et η_0 déduites des expériences de formation de film en roulement pur.

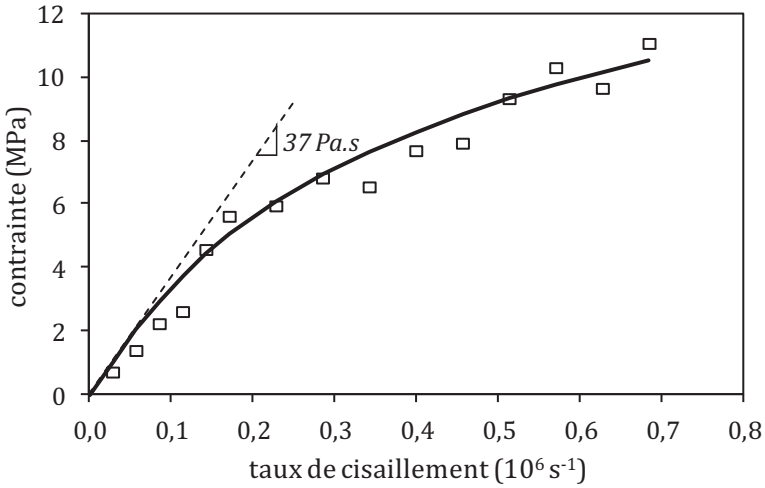


Figure 4. 16 : Évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la phase lamellaire 2 déterminée à partir de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement et des Équations (4.9) et (4.10). La vitesse d'entraînement est fixée à 200 mm/s et la pression vaut environ 250 MPa. La courbe noire correspond à l'ajustement de la contrainte $\tau_{lamelles,\,2}$ décrit par l'Équation (4.12) en fixant τ_0 = 4,2 MPa. La droite en trait pointillé correspond à l'évolution de la contrainte $\tau_{lamelles,\,2}$ aux faibles taux de cisaillement d'après l'Équation (4.12), sa pente correspond à la valeur de la viscosité sous pression des lamelles 2 : $\eta_{2,\,P} \sim 37$ Pa.s.

Le **Tableau 4. 4** récapitule les valeurs des viscosités sous pression des phases lamellaires 1 et 2, calculées à partir des lois de Barus[16] et de Roelands[17].

---

[21] Johnson K.L., Tevaarwerk J.L. "Shear behaviour of elastohydrodynamic oil films", *Proc. R. Soc. Lond. A.* **356**, 215-236 (1977)

[22] Johnson K.L., Greenwood J.A. "Thermal analysis of an Eyring fluid in elastohydrodynamic traction", *Wear* **61**, 353-374 (1980)

Tableau 4. 4 : Tableau récapitulatif des estimations de la viscosité sous pression η à partir des équations de Barus[16] et Roelands[17] pour les deux phases lamellaires pour une pression de contact P_c égale à 250 MPa.

Échantillon	η_{Barus} (Pa.s)	$\eta_{Roelands}$ (Pa.s)
1 : lamellaire	6,7	6,2
2 : lamellaire avec huile	37	26

Le comportement de la phase lamellaire 2 prouve que l'ajout d'huile naphténique dans la bicouche s'accompagne de l'addition d'une contribution visqueuse sous cisaillement. Du fait de l'écart de coefficient de piézoviscosité, la viscosité sous pression de la phase lamellaire 2 est beaucoup plus élevée que celle de la phase lamellaire 1.

L'addition d'huile naphténique sur la phase lamellaire du système modèle ne modifie pas l'organisation lamellaire : en effet, nous avons vérifié par DXPA qu'elle était incorporée dans la bicouche d'AG. En outre, on observe un mécanisme de croissance de couches limites identiques à celui observé avec les lamelles 1 ce qui nous a permis de comparer les propriétés visqueuses des deux phases. Si la viscosité des lamelles n'est quasiment pas modifiée, l'ajout d'huile, piézovisqueuse, a pour conséquence l'augmentation de la piézoviscosité du système. L'ajout d'une contribution visqueuse (rhéofluidifiante de type fluide d'Eyring) au comportement newtonien des lamelles 1 permet également d'expliquer le comportement rhéologique sous pression observé avec les lamelles 2.

4. C. Effet de l'ajout d'acétate de zinc

Les résultats antérieurs sur la lubrification en tréfilage[2,3] ont mis en évidence un phénomène de vieillissement du lubrifiant dû au passage en solution d'ions zinc issus du laiton. Ce vieillissement est caractérisé par l'apparition de cristallites lamellaires dans le lubrifiant industriel qui s'accompagne d'une amélioration de ses performances. Dans la continuité de ces travaux, nous avons donc également étudié l'effet de l'addition de zinc sur la phase lamellaire en termes de structure et de propriétés lubrifiantes. Du point de vue de la structure, il apparaît que les interactions entre les bicouches sont modifiées du fait de l'augmentation de la force ionique et que, par conséquent, la phase lamellaire s'organise en oignons. Du point de vue de la lubrification, nous avons comparé le comportement en frottement d'une phase lamellaire après ajout de zinc (et organisée en oignons) à celui des lamelles du système modèle.

4. C. 1. Modification des interactions entre lamelles

Nous avons étudié l'effet de l'ajout de zinc sous forme ionique sur la phase lamellaire du système modèle. Pour cela, nous avons, cette fois encore, choisi de maintenir constante la composition du mélange en AG ($X_{AG} \sim 44{,}6$ %) et d'augmenter progressivement la concentration en acétate de zinc dans le mélange (cf. **Tableau 4. 5**).

Tableau 4. 5 : Tableau récapitulatif de la composition en zinc des échantillons A à G (X_{AG} ~ 44 %) et valeurs de la distance interlamellaire *d*.

Échantillon	*[Zn]* (mM)	n_{Zn}/n_{AG}	*d* (nm)	texture
A	0	0	4,9	lamelles
B	41	0,03	5,0	
C	82	0,06	5,1	
D	165	0,11	5,2	oignons
E	248	0,16	5,2	
F	333	0,22	5,1	
G	376	0,25	5,1	

On observe par microscopie optique de polarisation un changement de texture de la phase lamellaire au-dessus de *[Zn]* ≥ *c** avec *c** = 165 mM, c'est-à-dire pour un rapport n_{Zn}/n_{AG} = 0,1. La texture observée sur la **Figure 4. 17. b** rappelle la texture des phases oignons.

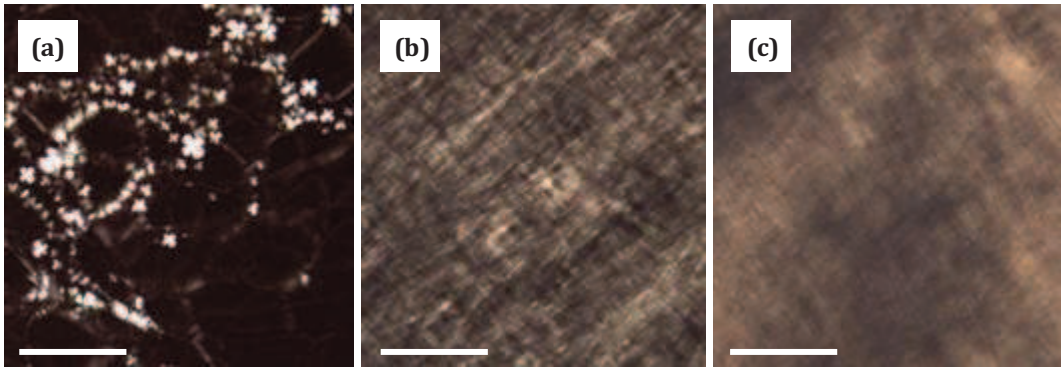


Figure 4. 17 : Clichés de microscopie optique de polarisation **(a)** de l'échantillon C (*[Zn]* = 82 mM), **(b)** de l'échantillon D (*[Zn]* = 165 mM) et **(c)** de l'échantillon E (*[Zn]* = 248 mM). On remarque le changement de texture de la phase lamellaire. Échelle 100 µm.

La formation des oignons a été confirmée par des expériences de cryofracture réalisées sur les échantillons C et E pour lesquels les concentrations en zinc valent respectivement 82 et 248 mM. Les résultats de l'observation des répliques sont présentés sur la **Figure 4. 18**. On distingue clairement les oignons sur la réplique de l'échantillon E (*[Zn]* > *c**). Leur diamètre est de l'ordre de quelques micromètres.

Les expériences de rhéologie et de DXPA, présentées respectivement sur la **Figure 4. 19** et la **Figure 4. 20**, mettent également en évidence l'existence d'une concentration critique *c** en acétate de zinc.

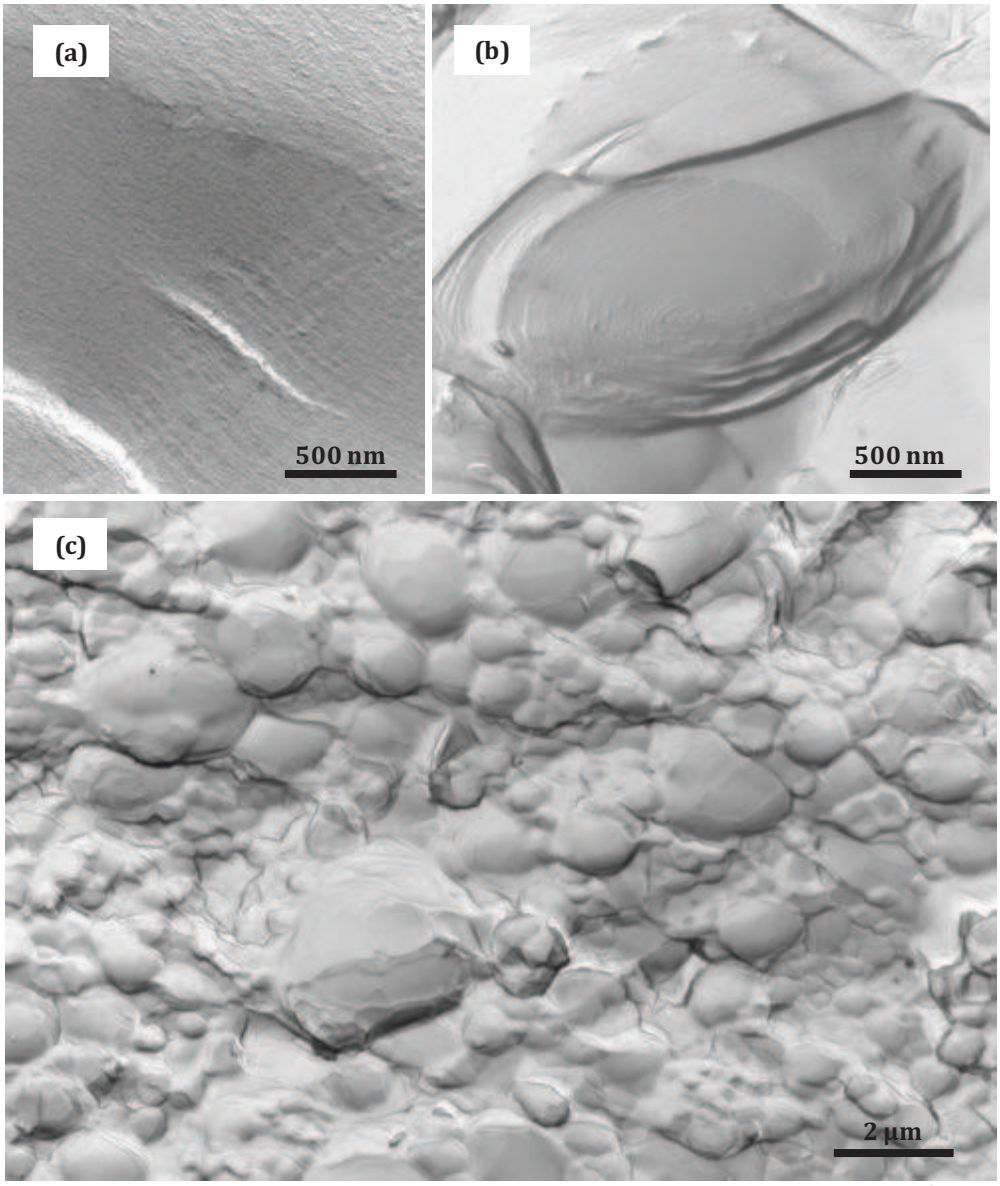


Figure 4. 18 : Clichés MET des répliques de cryofracture des échantillons avec zinc. **(a)** Échantillon C contenant 82 mM d'ions Zn^{2+}. **(b)** et **(c)** Échantillon E contenant 248 mM d'ions Zn^{2+} : les lamelles forment des oignons.

En rhéologie, le comportement rhéofluidifiant de la phase lamellaire est maintenu et une loi de puissance de type $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0,8}$ permet d'ajuster chaque série de points. Cependant, la viscosité des solutions est modifiée pour *[Zn]* ≥ *c**. Les phases oignons sont, en effet, dix fois plus visqueuses que la phase lamellaire du système modèle. On peut remarquer que cette invariance de comportement semble confirmer que la phase lamellaire du système modèle forme des oignons sous cisaillement modéré comme la phase lamellaire de Roux et Diat[23,24].

[23] Diat O. « Effet du cisaillement sur les phases lyotropes : phases lamellaires et phases éponges ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° 833 (1992)

[24] Roux D., Nallet F., Diat O, "Rheology of lyotropic lamellar phases", *Europhys. Lett.* **24** (1), 53-58 (1993)

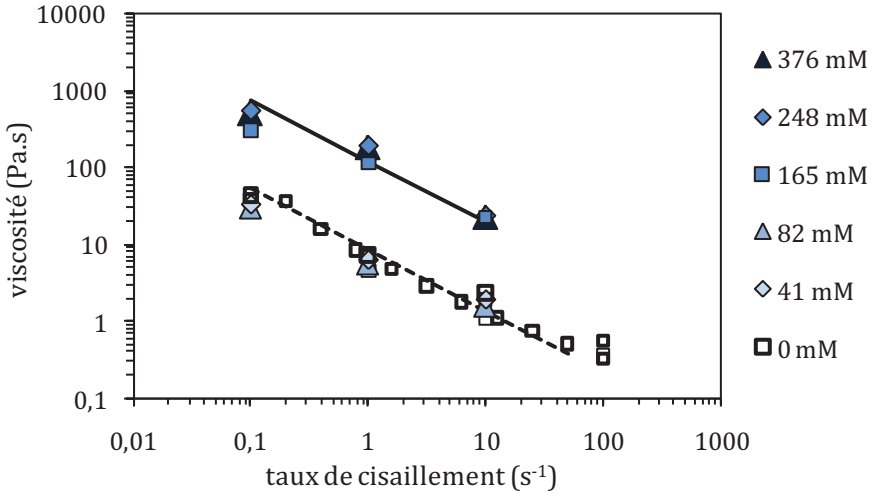


Figure 4. 19 : Variations de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons A à G (X_{AG} = 44 %) à différentes concentrations en zinc. Les droites en traits continu et pointillé noirs correspondent à la loi de puissance de type $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0,8}$. Au-delà d'une certaine concentration en zinc (c^* = 165 mM), lorsque les lamelles sont sous forme d'oignons même au repos, les viscosités sont multipliées par un facteur 10 mais la pente en 0,8, caractéristique de l'organisation en oignons, est conservée.

En DXPA, la position du pic de premier ordre reste quasiment inchangée (cf. **Figure 4. 20**) et aucun phénomène de séparation de phases par éjection d'une partie de la phase aqueuse de la phase lamellaire n'est observée. Les quelques variations peuvent s'expliquer par de minces écarts de concentration entre les échantillons. En revanche, la forme des signaux varie lorsque la concentration en zinc augmente dans l'échantillon. Les pics de structure sont moins prononcés et plus larges lorsque la concentration en zinc dépasse c^*. Cette différence est le signe d'un système plus fluctuant, moins rigide. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2 dans la description de la DXPA, la forme du signal est le témoin, pour une structure donnée, des fluctuations de positions des membranes au sein de l'échantillon. Le pic de Bragg est d'autant plus large que les fluctuations sont grandes. Ces fluctuations peuvent être décrites par le paramètre de Caillé, $\eta_{Caillé}$, qui intervient dans l'expression du facteur de structure $S(q)$ (cf. Équation **(2.16)**, paragraphe **2.A.1.b**) : plus $\eta_{Caillé}$ est grand, plus les membranes fluctuent.

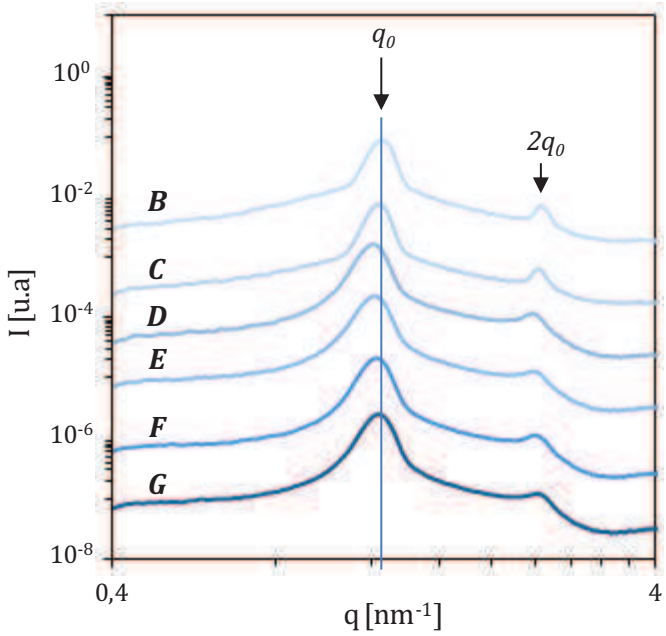


Figure 4. 20 : Signaux de DXPA obtenus avec les échantillons lamellaires B à G contenant une concentration croissante de zinc. La position des pics est la même pour tous les échantillons. On note que les pics de structure des signaux des échantillons D à G sont plus larges et légèrement moins intenses (surtout au niveau des pics de second ordre) que ceux des échantillons faiblement concentrés en zinc.

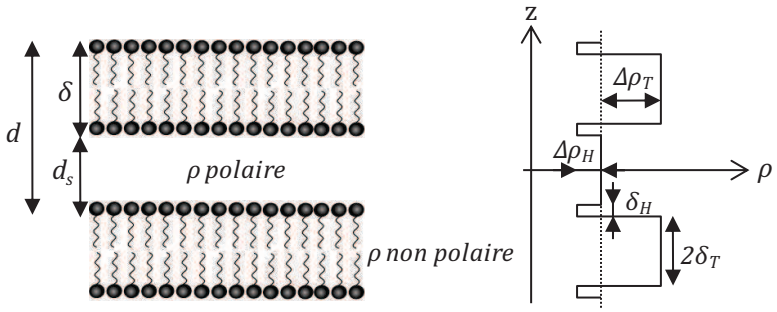


Figure 4. 21 : Profil de densité schématique de la phase lamellaire le long de l'axe perpendiculaire aux bicouches et définition des grandeurs intervenant dans le modèle de Nallet *et al.*[25] pour le paramétrage des expériences de DXPA.

En utilisant le modèle de Nallet[25] présenté dans le chapitre 2 (cf. paragraphe **2.A.1.b**) et un programme d'ajustement numérique réalisé par E. da Silva et F. Nallet sous Matlab, nous sommes parvenus à évaluer les valeurs du paramètre de Caillé, $\eta_{Caillé}$, pour les phases lamellaires sans et avec zinc ($[Zn]$ = 376 mM).

Nous pouvons rappeler que ce modèle considère la bicouche comme un objet plan rigide, comme le montre **Figure 4. 21**. Il prend en compte les paramètres géométriques de la bicouche (d, δ ainsi que les épaisseurs des têtes polaires et des chaînes aliphatiques notées respectivement δ_H *et* δ_T), les contrastes de densités électroniques entre les têtes polaires et le solvant ($\Delta\rho_H$) et celui entre les têtes polaires et les chaînes aliphatiques ($\Delta\rho_T$) ainsi que les paramètres thermodynamiques.

[25] Nallet F., Laversanne R., Roux D. "Modelling X-ray or neutron scattering spectra or lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors", *J. Phys. II France* **3**, 487-502 (1993)

Dans un premier temps, nous avons uniquement travaillé sur l'ajustement du facteur de forme, *P(q)*, en faisant varier les paramètres δ, δ_H et le rapport des contrastes $\Delta\rho_T/\Delta\rho_H$ (cf. **Figure 4. 21**) jusqu'à ce que le creux du facteur de forme s'ajuste le mieux possible à celui des données expérimentales. Ensuite, nous avons ajusté l'intensité diffusée totale, $I(q) \alpha S(q) P(q)$ en tenant compte de la position du pic de premier ordre via la distance interlamellaire *d*, le nombre de couches corrélées *N*, et la valeur du paramètre de Caillé $\eta_{Caillé}$. Les résultats des ajustements sur les signaux de DXPA sont présentés en traits pointillés sur la **Figure 4. 22** et dans le **Tableau 4. 6** pour *N* = 17.

On remarque que l'ajustement de l'intensité diffusée aux signaux expérimentaux est moins bon dans le cas de la phase lamellaire (cf. **Figure 4. 22. a**), en particulier sur la droite du pic de premier ordre, mais nous ne sommes pas en mesure de l'expliquer.

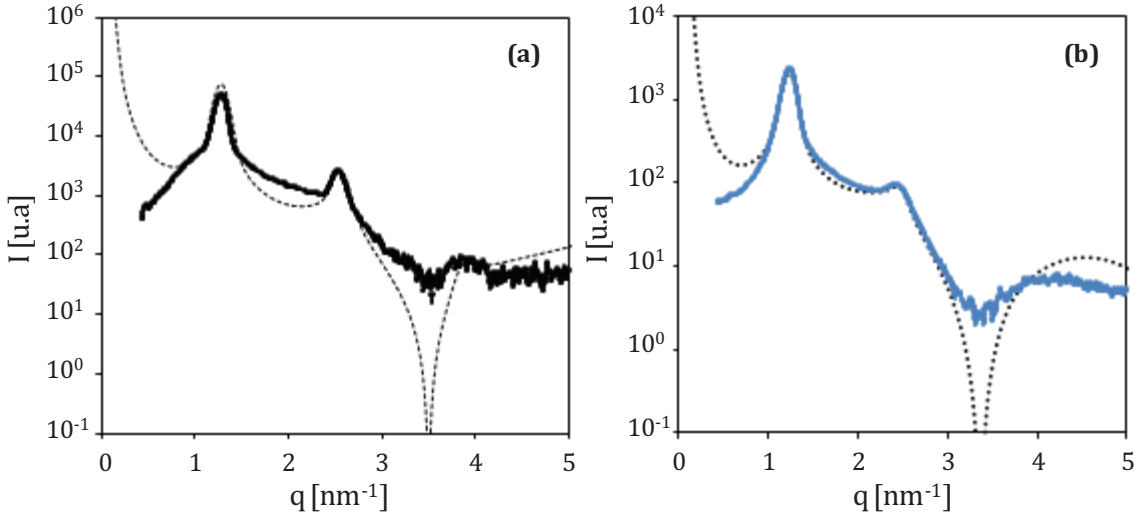


Figure 4. 22 : Signaux de DXPA obtenus avec **(a)** l'échantillon A (*[Zn]* = 0 mM) et **(b)** l'échantillon G (*[Zn]* = 376 mM). Les courbes en trait pointillé noir correspondent aux ajustements de l'intensité diffusée d'après le modèle de Nallet *et al.*[25].

Les résultats montrent que l'ajout de zinc a pour conséquence une augmentation de la valeur du paramètre de Caillé, $\eta_{Caillé}$. Ainsi, au lieu d'être stabilisées par des interactions électrostatiques, les membranes, du fait de l'écrantage des charges dû à la présence des contre-ions Zn^{2+}, sont stabilisées de manière stérique grâce aux fluctuations thermiques des bicouches (cf. **Figure 4. 23**).

Tableau 4. 6 : Résultats de l'ajustement de l'intensité diffusée en DXPA sur les résultats expérimentaux obtenus pour les phases lamellaires A et G d'après le modèle de Nallet[25].

échantillon	[Zn] (mM)	*d* (nm)	δ (nm)	δ_H (nm)	$\Delta\rho_T/\Delta\rho_H$	$\eta_{Caillé}$	$\eta_{Caillé-ondulation}$
A	0	4,9	2,6	0,3	-2,5	0,05	0,30
G	376	5,1	2,9	0,35	-1	0,15	0,25

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2 (paragraphe **2. A. 1. b**), dans le cas des systèmes stabilisés par des interactions d'ondulation, l'exposant $\eta_{Caillé}$ ne dépend plus de l'élasticité des membranes[26] (décrit par l'Équation **(2.12)**) mais uniquement du rapport entre l'épaisseur de la bicouche δ et la distance interlamellaire d :

$$\eta_{Caillé-ondulation} = \frac{4}{3}\left(1-\frac{\delta}{d}\right)^2 \tag{4.17}$$

Ainsi, on peut essayer d'utiliser l'Équation (4.**17**) pour calculer les valeurs de l'exposant de Caillé (noté $\eta_{Caillé\text{-}ondulation}$) et les comparer aux valeurs extraites du paramétrage pour les phases lamellaires A et G (cf. **Tableau 4. 6**). La valeur d'exposant obtenue pour la phase lamellaire A est effectivement très éloignée de la valeur $\eta_{Caillé}$ déduite du paramétrage alors que celle obtenue pour l'échantillon G s'en approche. Ces résultats sont cohérents avec le changement de texture de la phase lamellaire car il est admis que les systèmes lamellaires, stabilisés de manière stérique, forment facilement des oignons du fait de la flexibilité de leurs bicouches.

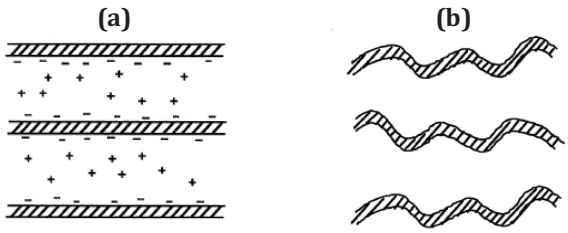


Figure 4. 23 : Représentation schématique de lamelles stabilisées par des interactions **(a)** électrostatiques, les membranes sont rigides, et **(b)** de type stérique, les membranes ondulent.

4. C. 2. Comportement en frottement

Nous nous sommes intéressés au comportement tribologique d'un échantillon de phase lamellaire se présentant sous forme d'oignons, de composition : X_{AG} = 44,7 %, X_{EDA} = 25,3 % et *[Zn]* = 250 mM.

Nous n'avons pas étudié la formation du film de manière quantitative. Cependant les interférogrammes de contact et l'observation de la bille à la fin des essais de Roulement-Glissement montrent qu'un film limite s'adsorbe sur la surface de la bille et résiste au cisaillement (cf. **Figure 4. 24**).

[26] Roux D., Safinya C.R. "A synchrotron X-ray study of competing undulation and electrostatic interlayer interactions in fluid multimembrane lyotropic phases", *J. Phys. France* **49**, 307-318 (1988)

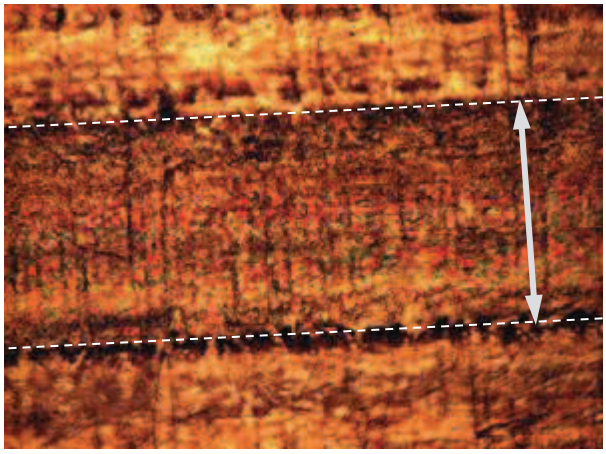


Figure 4. 24 : Observation de la surface de la bille en laiton en microscopie optique après une expérience de Roulement-Glissement à U_e = 200 mm/s et U_g croissante avec la phase oignon. Les couleurs verte et rose sont le signe de l'existence de couches limites adsorbées sur la bille. La double flèche indique le diamètre du contact, d'environ 250 µm.

Les résultats des essais de Roulement-Glissement sont présentés sur la **Figure 4. 25**. Deux procédures différentes ont été suivies pour les mesures du coefficient de frottement μ. La première série d'expériences (x et + sur la **Figure 4. 25**) correspond au protocole habituel pour lequel la vitesse de glissement augmente régulièrement par paliers pendant l'essai. La seconde expérience a été réalisée en faisant décroître la vitesse de glissement, de 120 à 10 mm/s (carrés rouges sur la **Figure 4. 25**). La vitesse d'entraînement U_e et la charge w sont toujours respectivement fixées à 200 mm/s et environ 12 N.

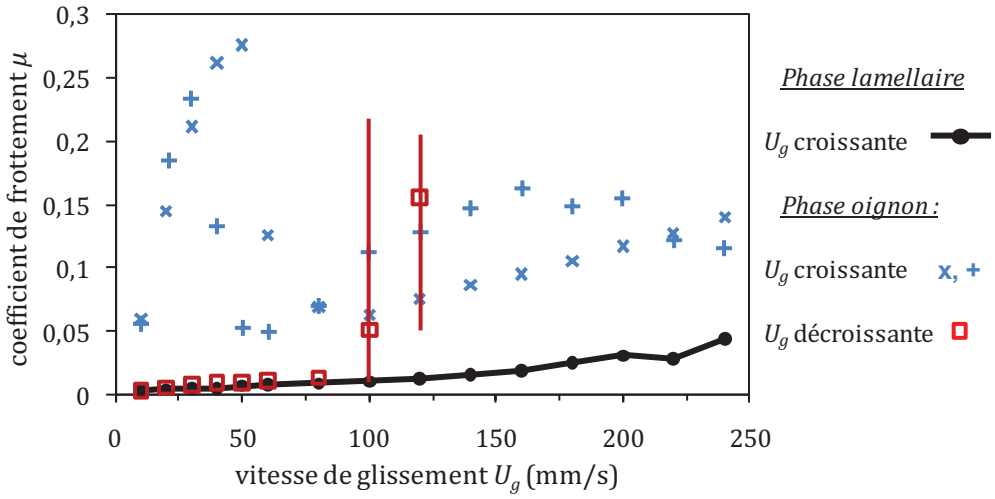


Figure 4. 25 : Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement U_g pour la phase lamellaire 1 (cercles pleins et trait noirs) et la phase oignon (croix bleues) suivant la procédure de Roulement-Glissement habituelle c.à.d. à $\boldsymbol{U_g}$ **croissante**. Les carrés rouges vides représentent le coefficient de frottement obtenu avec la phase oignon (carrés rouges) pendant un essai de Roulement-Glissement à $\boldsymbol{U_g}$ **décroissante** (de 120 à 10 mm/s). La vitesse d'entraînement U_e est fixée à 200 mm/s et la charge w à environ 12 N.

4. C. 2. a. Expérience à vitesse de glissement croissante

Les tendances observées (x et +) sur la **Figure 4. 25** sont similaires et les variations du coefficient de frottement avec la phase oignon ne sont pas monotones. Le comportement des oignons en Roulement-Glissement est particulier : le coefficient de frottement augmente aux faibles vitesses de glissement (passant de ~ 0,05 à ~ 0,3) puis, diminue brutalement (au-delà de $U_g \geq 50$ mm/s) avant de recroître lentement, jusqu'à 0,15, aux plus fortes vitesses de glissement (au-delà de $U_g \geq$ 80-100 mm/s).

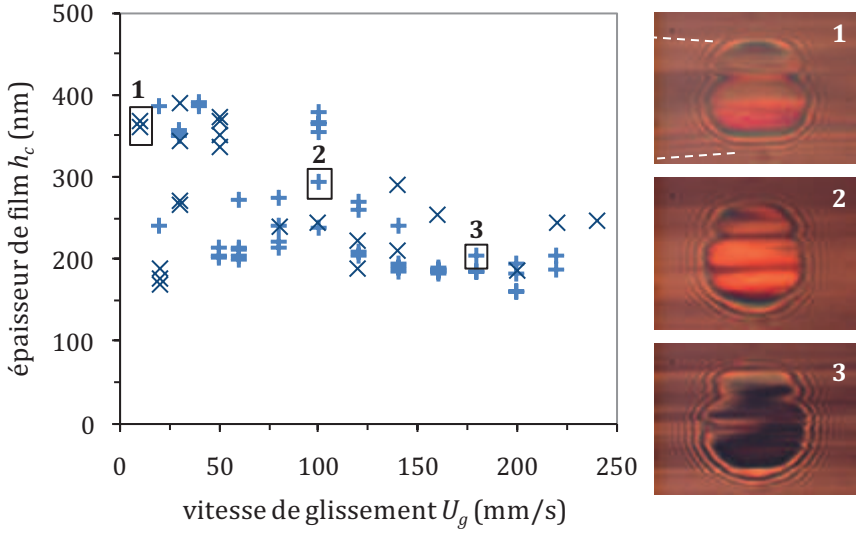


Figure 4. 26 : Épaisseurs en fonction de la vitesse de glissement mesurées pendant les essais de Roulement-Glissement pour la phase oignon et visualisation de quelques interférogrammes du contact correspondant à des épaisseurs de film différentes. On peut noter que le contact est sous-alimenté (cf. traits pointillés blancs sur l'interférogramme n°1). Les symboles (x) et (+) correspondent à deux séries d'expériences réalisées à $\boldsymbol{U_g}$ **croissante**.

Les épaisseurs de film pendant le glissement varient davantage qu'avec la phase lamellaire 1 comme on peut le voir sur la **Figure 4. 26**. Les films les plus épais (environ 350-400nm) sont obtenus aux faibles vitesses de glissement mais l'épaisseur fluctue beaucoup. Au-delà de U_g = 50 mm/s, lorsque les frottements sont réduits, le film est moins épais (environ 200-250 nm) et son épaisseur moins fluctuante. Les variations de l'épaisseur du film lubrifiant montrent que celui-ci est instable aux faibles vitesses de glissement (ou au début de l'essai), qui correspondent aux frottements les plus hauts, et qu'à partir d'un certain taux de glissement (ou d'un certain temps), l'épaisseur se stabilise. Même si les valeurs du coefficient de frottement sont trois fois plus élevées que celles de la phase lamellaire 1, leur évolution devient comparable (quasi-parallèle).

4. C. 2. b. Expérience à vitesse de glissement décroissante

Nous commentons maintenant l'essai de Roulement-Glissement réalisé à vitesse de glissement décroissante (carrés rouges sur la **Figure 4. 25**). Le résultat obtenu semble en accord avec l'hypothèse d'alignement des lamelles sous cisaillement. Les variations des épaisseurs de film en fonction de la vitesse de glissement sont présentées sur la **Figure 4. 27**. Au début de l'essai,

comme avec la procédure de Roulement-Glissement classique, le coefficient de frottement et les épaisseurs de film sont élevés. On peut voir, d'après les barres d'erreur sur la **Figure 4. 25**, que le coefficient de frottement fluctue beaucoup sur les premiers paliers de vitesse de glissement : μ varie entre 0,05 et 0,2 à 120 mm/s. Néanmoins, lorsque la vitesse de glissement diminue, on constate la diminution du coefficient de frottement et des épaisseurs de film qui se stabilisent. En outre, on remarque que les valeurs de μ, obtenues après stabilisation de l'épaisseur (U_g < 80 mm/s), sont très proches de celles de la phase lamellaire 1.

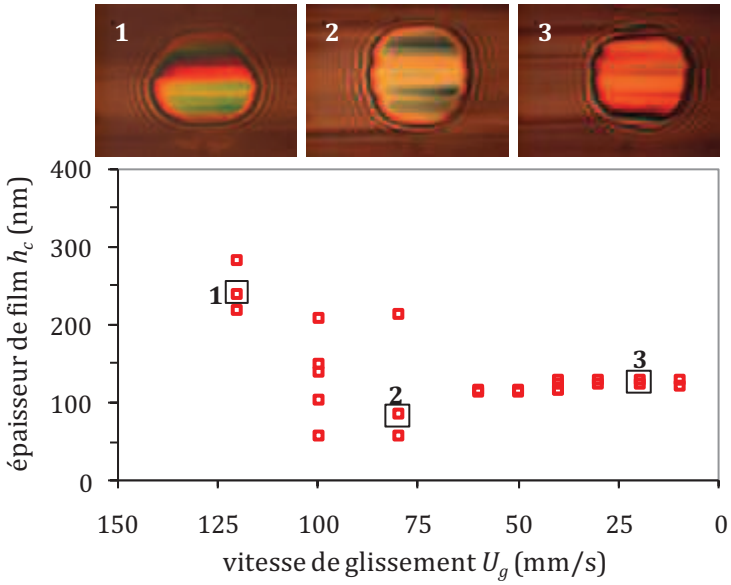


Figure 4. 27 : Épaisseurs en fonction de la vitesse de glissement pendant l'essai de Roulement-Glissement à U_g **décroissante** avec la phase oignon. Visualisation des interférogrammes de contact enregistrés au cours de l'expérience et correspondant à différentes épaisseurs.

4. C. 2. c. Interprétation des essais de frottement

Afin de vérifier l'existence d'un taux de cisaillement critique, nous avons interprété les données des expériences de Roulement-Glissement en termes de rhéologie sous pression en calculant les contraintes et taux de cisaillement correspondant aux coefficients de frottement et aux vitesses de glissement à partir des Équations **(4.9)** et **(4.10)**. Pour le calcul du taux de cisaillement, nous avons considéré la valeur moyenne de l'épaisseur centrale de film mesurée à une vitesse de glissement donnée.

La **Figure 4. 28. a** présente les résultats obtenus pour la phase oignon, dans le cas où U_g est croissante. Ces derniers sont reproductibles pour les deux séries d'expériences réalisées. En effet, les deux séries de points sont très proches l'une de l'autre. Il est possible de définir un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c \approx 0{,}25.10^6\ s^{-1}$. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, l'évolution linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement fait penser au comportement newtonien des lamelles du système modèle. Néanmoins, le système présente une viscosité sous pression beaucoup plus élevée, de l'ordre de 28 Pa.s. Ceci pourrait signifier que l'on a une densité plus importante de défauts au sein du contact, du fait de l'organisation préalable de la phase en texture oignon et

non plus en texture lamellaire classique. En revanche, dans le cas de l'expérience à U_g décroissante présentée sur la **Figure 4. 28. b**, le système est fortement cisaillé au début de l'expérience et on remarque que, pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$, les valeurs de la contrainte obtenues avec la phase oignon (carrés rouges) se superposent à celles obtenues avec la phase lamellaire 1 (cercles noirs).

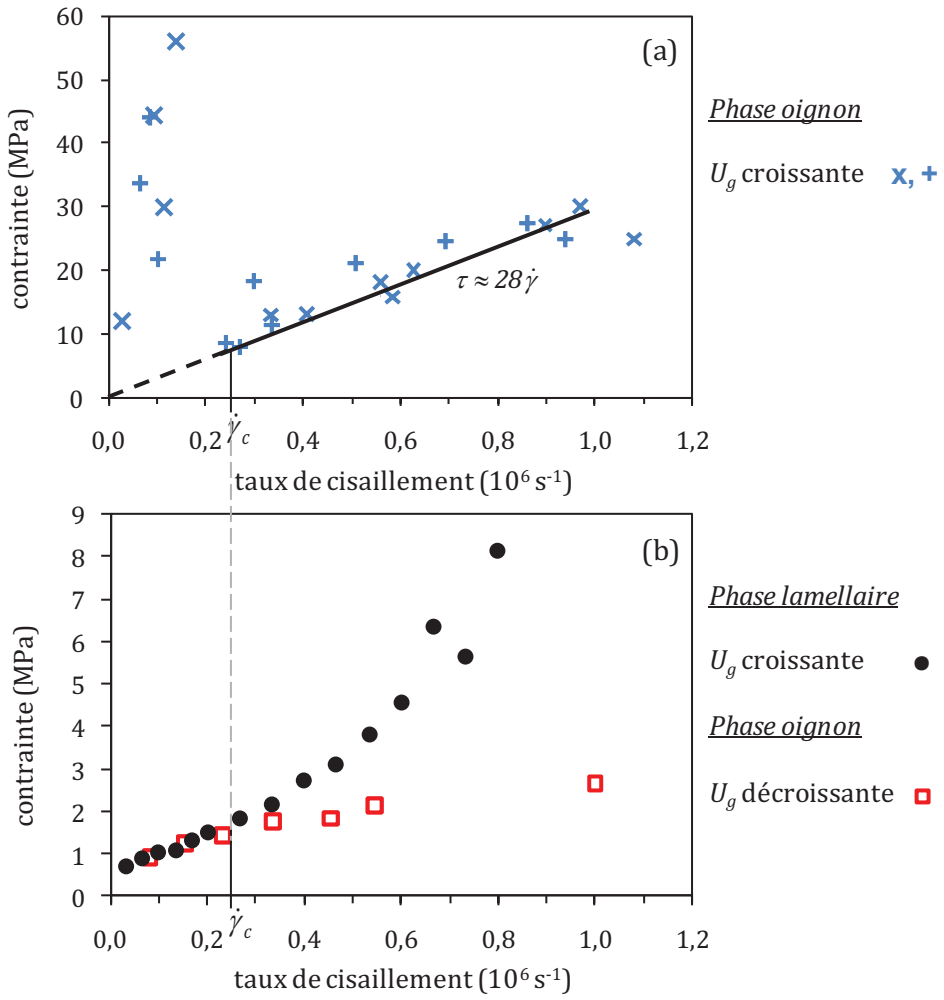


Figure 4. 28 : Évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement déterminée à partir des résultats des expériences de Roulement-Glissement et des Équations (4.9) et (4.10) pour **(a)** la phase oignon (x et +) à U_g croissante et **(b)** la phase lamellaire 1 (cercles noirs) à U_g croissante et la phase oignon (carrés rouges) à U_g décroissante. Les deux figures mettent en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c \approx 0{,}25.10^6\ s^{-1}$ à partir duquel on suppose que les oignons se réorganisent en lamelles alignées sur les surfaces.

On peut donc suggérer que le cisaillement génère une transition de texture au sein de l'échantillon qui passerait d'une phase d'oignons à une phase de lamelles alignées parallèlement aux surfaces (orientation de type « c ») en bon accord avec les résultats obtenus (à pression atmosphérique) avec le système SDS/pentanol/dodécane/eau[23,24].

Ces résultats semblent valider les phénomènes de réorientation des lamelles sous cisaillement. Il apparaît clairement que la structure et l'organisation des lamelles ont une influence sur l'alimentation du contact, au travers des épaisseurs de film, et sur les propriétés lubrifiantes de

l'échantillon, d'après les valeurs du frottement. L'interprétation en termes de rhéologie sous pression semble mettre en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, environ égal à $0{,}25.10^6$ s^{-1}.

Nous pouvons constater que l'ajout de zinc à la phase lamellaire du système modèle ne génère pas l'apparition de cristaux comme cela se produit durant le tréfilage. Néanmoins, son ajout provoque un changement de texture du système qui s'explique par une modification du mode de stabilisation des bicouches : du mode électrostatique au mode stérique. La phase oignon est générée par l'écrantage des charges des bicouches. Elle a été identifiée grâce à sa texture caractéristique en microscopie optique et en cryofracture et se différencie également de la phase lamellaire du système modèle par une viscosité dix fois plus élevée en rhéologie classique. Les expériences de Roulement-Glissement ont montré l'influence de la texture de la phase lamellaire sur son comportement lubrifiant. Même si ces résultats ne permettent pas de rendre compte de l'effet de vieillissement du lubrifiant industriel observé pendant le tréfilage (et la formation des cristallites), ils ont permis d'apporter un nouveau regard sur la lubrification avec les systèmes lamellaires dont la capacité de réorganisation sous cisaillement semble être un paramètre clé.

4. D. Conclusions

À l'issue de ce chapitre, notre compréhension des mécanismes de lubrification des lamelles est enrichie.

Nous sommes parvenus à décrire le processus de croissance des couches limites dans le contact, en régime sous-alimenté, en utilisant le modèle de Bouré *et al.*[1,3]. Cette description a permis de déterminer les propriétés visqueuses (η_0, α) des couches limites : la formation d'un film épais est ainsi assurée par leur forte viscosité η_0. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour les viscosités sous pression η_P sont en très bon accord avec celles déduites d'une analyse des données en termes de cisaillement à l'échelle macroscopique.

Les capacités remarquables des phases lamellaires par rapport aux autres phases organisées du diagramme de phase (notamment les phases hexagonales et BSE) mettent en évidence un effet de structure. La réduction du frottement pourrait s'expliquer par l'organisation des lamelles suivant une orientation de type « c » dans le contact assurant ainsi un cisaillement privilégié dans la direction de l'écoulement, réparti certainement différemment dans les couches d'eau et au sein des lamelles. Néanmoins, il semble plus réaliste que la nature des phases lubrifiantes au sein du contact soit différente de celle de la phase lamellaire contenue dans le réservoir. De ce fait, il est difficile de modéliser le mécanisme de frottement des lamelles du fait du nombre de paramètres inconnus dans l'analyse. L'effet de la pression de contact sur les lamelles peut en effet générer l'expulsion d'une partie de l'eau séparant les bicouches d'AG ce qui modifie les propriétés géométriques de l'organisation lamellaire (en particulier la distance interlamellaire *d*

et donc le nombre de lamelles dans le contact). La pression peut également provoquer l'apparition de défauts qui permettraient de relaxer les contraintes et participeraient à la réduction du frottement en favorisant l'écoulement. La description de la croissance des couches limites comme étant une superposition de lamelles est donc une vision sûrement simplifiée de la réalité. De plus, même dans le cas le plus simple consistant à décrire le cisaillement par un modèle en couches d'eau et d'AG dans lequel le cisaillement serait réparti de manière homogène, des données comme la piézoviscosité des AG nous manquent pour conclure.

Nous montrons également que la cinétique d'adsorption des couches limites est accélérée par l'incorporation d'huile naphténique au sein des bicouches d'AG. L'ajout d'huile génère une augmentation du coefficient de piézoviscosité des couches limites qui est à l'origine de la formation d'un film encore plus épais. L'addition de l'huile se fait particulièrement ressentir sur le comportement rhéologique sous pression de la phase lamellaire 2 issus des mesures de frottement en Roulement-Glissement. Celui-ci peut être décrit par un comportement de type fluide d'Eyring caractéristique de la présence d'huile naphténique dans le mélange.

Enfin, l'effet du zinc sur le mode de stabilisation de la phase lamellaire, son organisation et son comportement tribologique a été mis en évidence. L'écrantage des charges à la surface des lamelles par les cations Zn^{2+} fait passer le mode de stabilisation des bicouches d'un mode électrostatique à un mode stérique mettant en jeu des ondulations de type Helfrich. Cette transition s'accompagne d'une réorganisation brutale des lamelles en oignons de taille micrométrique. Les résultats prouvent, encore une fois, que l'influence de la l'organisation des phases et de leur viscosité est critique pour l'alimentation du contact. Les oignons, dix fois plus visqueux, semblent moins favorable à la lubrification que les lamelles : les épaisseurs de film et les frottements sont instables. Sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement, il semblerait qu'une transition de texture soit générée, faisant passer le système d'une organisation en oignons à une organisation en lamelles probablement alignées parallèlement aux surfaces mais contenant de nombreux défauts. En conséquence, les valeurs du coefficient de frottement, à la suite d'un fort cisaillement, tendent vers celles obtenues avec les lamelles du système modèle.

Ces résultats montrent la variété de paramètres que l'on peut faire varier pour modifier la phase lamellaire et changer sa réponse dans un contact sphère-plan en régime EHD. Ces expériences corroborent les résultats présentés dans le chapitre 3 qui montraient que la structuration en lamelles favorisait la réduction du frottement en comparaison des échantillons non organisés ou organisés différemment.

Conclusion générale

La compréhension du fonctionnement des lubrifiants de tréfilage est à l'origine de notre quête du lien entre structure et lubrification. L'étude conjointe menée sur la structure et la dynamique du système modèle, composé des ingrédients de base du lubrifiant industriel, constitue la spécificité de cette thèse.

Du point de vue de la structure, l'étude de l'organisation des acides gras dans le système modèle révèle une succession de phases micellaires (en milieu dilué) isotrope ou biréfringente sous écoulement, hexagonale et lamellaire (en milieu concentré). Une des caractéristiques majeures du système réside dans le caractère atypique de la phase lamellaire, notamment au niveau de la transition vers la phase hexagonale. Celle-ci est, en effet, progressive et s'effectue par l'intermédiaire d'un domaine lamellaire au sein duquel les bicouches présentent une augmentation locale de la courbure et une modulation de leur épaisseur.

Pour compléter l'étude de la phase lamellaire, l'effet de la modification de sa composition sur sa structure a été étudié. L'ajout d'huile naphténique dans la bicouche relaxe la contrainte de courbure, à l'origine de l'existence du domaine intermédiaire entre la phase hexagonale et la phase lamellaire, et le système transite alors vers un état diphasique lamellaire-hexagonale. Par ailleurs, nous avons également montré que l'addition d'ions Zn^{2+} à la phase lamellaire modifie les interactions entre bicouches et génère une transition de texture vers une phase lamellaire organisée en oignons.

La combinaison des caractérisations structurale et tribologique met en évidence l'influence de la structure sur le pouvoir lubrifiant des formulations modèles.

Parmi l'ensemble des phases organisées du système (isotrope, biréfringente sous écoulement, hexagonale et lamellaire) étudiées en tribologie, la phase lamellaire semble présenter le meilleur équilibre, entre organisation des molécules et viscosité, nécessaire à la formation d'un film lubrifiant épais et à la réduction des frottements.

Du point de vue du frottement comme de celui de la formation d'un film lubrifiant, il est difficile de décorréler les causes structurales des effets de viscosité qui influencent également l'alimentation du contact et donc les épaisseurs de film. Cependant, des résultats similaires sont obtenus en termes de frottement pour toutes les phases organisées en lamelles, aussi bien les phases lamellaires modèles que les phases de vésicules uni ou multilamellaires observées dans le système industriel aux différentes étapes de sa formulation.

En se basant sur les résultats obtenus avec la phase lamellaire du système modèle et ses dérivés, plusieurs paramètres contrôlant la lubrification ont été mis en évidence :

- Les propriétés visqueuses des couches limites adsorbées (qui combinent une viscosité η_0 élevée et un coefficient de piézoviscosité α bas) assurent la formation d'un film lubrifiant épais et une viscosité sous pression relativement faible ce qui assure des niveaux de frottement bas.
- Une vision simplifiée des lamelles alignées entre les surfaces en contact peut expliquer leurs capacités lubrifiantes remarquables. Ainsi disposée, la phase lamellaire, ou plus particulièrement son organisation en bicouches planes compactées au sein du contact, assurerait une portance accrue et une prédisposition naturelle à la lubrification. Ces caractéristiques sont liées à l'association d'un ordre solide, caractérisé par une élasticité importante, dans la direction perpendiculaire à l'empilement des couches et d'un ordre liquide dans le plan du cisaillement, ce dernier étant ainsi localisé préférentiellement dans la phase aqueuse.

L'influence de la composition de la bicouche (par ajout d'huile naphténique) et celle de la texture (par ajout d'ions zinc) sur le comportement tribologique de la phase lamellaire sous pression et sous cisaillement ont également fait l'objet de nos investigations. D'une part, l'addition de l'huile dans la bicouche ajoute une contribution piézovisqueuse et rhéofluidifiante au comportement rhéologique des lamelles sous pression. D'autre part, la modification des propriétés élastiques de la bicouche sous l'effet de l'ajout d'ions Zn^{2+}, dans laquelle les membranes sont moins rigides, entraîne une augmentation des frottements. Au-delà d'un taux de cisaillement critique, une réduction brutale des frottements est observée ce qui peut s'interpréter par une réorganisation des oignons, *a priori* sous forme de lamelles. Dans les deux cas, les résultats expérimentaux semblent cohérents avec le fait que la réduction du frottement est liée à l'alignement des lamelles dans le contact.

L'ensemble de ses résultats souligne la relation entre l'organisation des molécules au sein du fluide lubrifiant et ses propriétés lubrifiantes dans les conditions tribologiques de notre étude.

Plusieurs perspectives semblent envisageables comme suite à ce travail :

- Il serait intéressant d'étudier des phases lamellaires plus diluées. D'une part, cela permettrait de se rapprocher de la concentration et des conditions de pH de la formulation industrielle. D'autre part, cela permettrait d'observer l'influence de la distance interlamellaire et de la concentration en membranes sur le comportement tribologique de la phase lamellaire.
- Les interactions entre les molécules du lubrifiant et les surfaces étant également essentielles pour l'adsorption des couches limites sur les surfaces, il serait intéressant

d'étudier l'impact des conditions physico-chimiques sur l'affinité du lubrifiant avec les surfaces. Il serait également judicieux d'étudier, hors contact, les propriétés de mouillage et les réactions chimiques et électrochimiques pouvant entrer en jeu entre les molécules du système modèle et une surface en laiton.

- Enfin, la compréhension des relations entre structure et comportement tribologique reste encore inachevée. Une meilleure connaissance de la piézoviscosité des fluides purs utilisés (AG, Huile naphténique), par des mesures complémentaire de rhéologie sous pression, permettrait de fixer ses variables et de proposer des modèles pour expliquer les mécanismes de lubrification de la phase lamellaire en supposant que les lamelles ne sont ni déformées ni déstructurées dans la zone de contact. En outre, nous n'avons pas les moyens de vérifier ce qu'il se passe réellement dans le contact. Un premier pas vers la confirmation ou le rejet des hypothèses formulées dans cette thèse serait de pouvoir s'assurer, par une observation directe, de l'organisation des phases dans le contact grâce, par exemple, au couplage d'un microscope optique polarisant au tribomètre. Cet enjeu présente cependant un défi difficile à relever en termes d'instrumentation scientifique en raison des faibles épaisseurs de film, de l'accessibilité réduite, de la nature des surfaces en contact et des temps de passage dans le contact. De récents développements expérimentaux réalisés au laboratoire Rhodia-LOF, à Pessac, sur la rhéologie capillaire à haute pression sont également une alternative intéressante pour l'étude des systèmes aux forts taux de cisaillement.

Bibliographie

Antunes F., Coppola L., Gaudio D., Nicotera I., Oliviero C. “Shear rheology and phase behavior of sodium oleate/water mixtures”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **297**, 95-104 (2007) **– Chapitre 3 (9)**

Auernhammer G.K., Brand H.R., Pleiner H. “The undulation instability in layered systems under shear flow – a simple model”, *Rheol. Acta* **39**, 215-222 (1999) **– Chapitre 1 (32)**

Avitzur B. “Metal Forming: Processes and analysis”, *McGraw-Hill Series*, Krieger (1968, revised 1979) **– Chapitre 1 (1)**

Banc A., Bauduin P., Desbat B., Ly I., Diat O. “Ion extraction mechanism studied in a lyotropic lamellar phase”, *J. Phys. Chem. B* **115**, 1376-1384 (2011) **– Chapitre 2 (13)**

Barus C. “Isothermals, isopiestics and isometrics relative to viscosity”, *Am. J. of Science* **45**, 87-96 (1893) **– Chapitres 1 (8), 4 (16)**

Bergenholtz J., Wagner N.J. “Formation of AOT/brine multilamellar vesicles”, *Langmuir* **12**, 3122-3126 (1996) **– Chapitre 1 (44)**

Berghausen J., Zipfel J., Lindner P., Richtering W. “Shear-induced orientations in lyotropic defective lamellar phase”, *Europhys. Lett.* **43** (6), 683-689 (1998) **– Chapitre 1 (43)**

Berret J.F. “Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transition”, Chap. 19 in *Molecular Gels* ; R.G. Weiss and P. Terech (eds.) ; Springer: Dordrecht, 235-275 (2005) **– Chapitres 1 (13), 3 (20)**

Boschkova K., Elvesjö J., Kronberg B. “Frictional properties of lyotropic liquid crystalline mesophases at surfaces”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **166**, 67-77 (2000) **– Chapitre 1 (59)**

Bou-Chakra E., Cayer-Barrioz J., Mazuyer D., Jarnias F., Bouffet A. “A non-Newtonian model based on Ree-Eyring theory and surface effect to predict friction in elastohydrodynamic lubrication”, *Tribology International* **43**, 1674-1682 (2010) **– Chapitre 4 (15)**

Bouré P. « Lubrification et usure du contact fil/outil en tréfilage humide ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0047 (1999) **– Chapitres 1 (4), 3 (34), 4 (3)**

Bouré P., Mazuyer D., Georges J.-M., Lubrecht A.A., Lorentz G. “Formation of boundary layers with water-based lubricant in a concentrated elastohydrodynamic contact”, *Trans. of ASME* **124**, 91-102 (2002) **– Chapitres 1 (48), 4 (1)**

Caillé A. « Remarques sur la diffusion des rayons X dans les smectiques A », *C.R. Hebdo. Acad. Sc. Paris B* **274**, 891-893 (1972) **– Chapitre 2 (8)**

Cameron A. “Basic lubrication theory”, *Ellis Horwood Ltd* (1981) **– Chapitre 2 (16)**

Carrion F.-J., Martinez-Nicolas G., Iglesias P., Sanes J., Bermudez M.-D. “Liquid crystals in Tribology”, *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 4102-4115 (2009) **– Chapitre 1 (50)**

Charvolin J. “Crystals of interfaces: the cubic phases of amphiphile/water systems”, *J. Phys. (Paris) Colloq. C3* **46**, 173-190 (1995) **– Chapitre 3 (8)**

Chevalier F. « Modélisation des conditions d’alimentation dans les contacts EHD ponctuels ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N° 96ISAL0124 (1996) **– Chapitre 4 (13)**

Chevalier F., Lubrecht A.A., Cann P.M.E., Colin F., Dalmaz G. "Film thickness in starved EHL point contacts", *Trans. of ASME* **120**, 126-133 (1998) **– Chapitre 4 (12)**

Christodoulou A.P., Rosano H.L. "Effect of pH and nature of monovalent cations on surface isotherms of saturated C16 to C22 soap monolayers", *Advances in Chemistry* **84**, 210-234 (1968) **– Chapitre 3 (6)**

Cistola D.P., Atkinson D., Hamilton J.A., Small D.M. "Phase behavior and bilayer properties of fatty acids: hydrated 1/1 acid-soaps", *Biochemistry* **25**, 2804-2812 (1986) **– Chapitre 3 (12)**

Cistola D., Hamilton J., Jackson D., Small D. "Ionisation and phase behavior of fatty acids in water: application of the Gibbs phase rule", *Biochemistry* **27**, 1881-1888 (1988) **– Chapitre 3 (14)**

Cognard J. "Lubrication with liquid crystals", in *Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **44** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society: Washington DC, USA, 1-47 (1990) **– Chapitre 1 (49)**

Constantin D., Oswald P. "Diffusion coefficients in a lamellar lyotropic phase: evidence for defects conneting the surfactant structure", *Phys. Rev. Lett.* **85** (20), 4297-4300 (2000) **– Chapitre 1 (28)**

De Vicente J., Stokes J.R., Spikes H.A. "The Frictional Properties of Newtonian Fluids in Rolling–Sliding soft-EHL Contact", *Tribology Letters* **20**, 273-286 (2005) **– Chapitre 2 (19)**

Diat O. « Effet du cisaillement sur les phases lyotropes : phases lamellaires et phases éponges ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° 833 (1992) **– Chapitres 1 (35), 4 (23)**

Diat O., Roux D., Nallet F. ""Layering" effect in a sheared lyotropic lamellar phase", *Phys. Rev. E* **51** (4), 3296-3299 (1995) **– Chapitres 1 (38), 3 (31)**

Ebeltoft, H., Sjöblom, J., Saeten, J.O., Olofsson, G. "Fatty acid/base interactions in model systems. A Langmuir film, surface tension, and calorimetric study", *Langmuir* **10**, 2262-2266 (1994) **– Chapitre 3 (18)**

Eyring H. "Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates", *J. Chem. Phys.* **4,** 283–291 (1936) **– Chapitre 4 (20)**

Fisher T.E., Bhattacharia S., Sahler R., Lauer J., Ahn Y.-J. "Lubrication by a smectic liquid crystal", *Tribol. Trans.* **31**, 442-448 (1988) **– Chapitre 1 (52)**

Foord C.A., Hammam W.C., Cameron A. "Evaluation of lubricants using optical elastohydrodynamics", *ASLE Trans.* **11**, 31-43 (1968) **– Chapitre 2 (15)**

Fredrickson G.H. "Steady shear alignement of block copolymers near the isotropic-lamellar transition", J. Rheol. **38** (4), 1045-1067 (1994) **– Chapitre 1 (42)**

Freyssingeas E., Nallet F., Roux D. "Measurement of the membrane flexibility in lamellar and "sponge" phases of the $C_{12}E_5$/hexanol/water system", *Langmuir* **12** (25), 6028-6035 (1996) **– Chapitre 2 (6)**

Friberg S.E., Ward A.J., Lockwood F.E. "Lyotropic liquid-crystals in lubrication", in *Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society : Washington DC, USA, 101-111 (1990) **– Chapitres 1 (54), 4 (8)**

Funari S.S., Holmes M.C., Tiddy G.J.T. "Microscopy, X-ray diffraction, and NMR studies of lyotropic liquid crystal phases in the $C_{22}EO_6$/water system. A new intermediate phase", *J. Phys. Chem.* **96**, 11029-11038 (1992) **– Chapitre 1 (26)**

Golubovic L., Lubensky T.C. "Smectic elastic-constants of lamellar fluid membrane phases – crumpling effects", *Phys. Rev. B* **39** (16), 12110-12133 (1989) **– Chapitre 2 (4)**

Hamrock B.J., Dowson D. "Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts, part I: theoretical formulation", *ASME J. of Lub. Tech.* **98**, 223-229 (1976) **– Chapitres 1 (10), 2 (17), 4 (5)**

Hargreaves W.R., Deamer D.W. "Liposomes from ionic, single chain amphiphiles", *Biochemistry* **17** (18), 3759-3768 (1978) **– Chapitre 3 (15)**

Harwood H.J. "Fifty years of fatty acid application", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **36** (9), 432-434 (1959) **– Chapitre 1 (60)**

Helfrich W. "Steric interaction of fluid membranes in multilayer systems", *Z. Naturforsch.* **33a**, 305 (1978) **– Chapitre 1 (18)**

Helfrich W. "Amphiphilic mesophases made of defects", in *Physics of defects*, R. Balian, M. Kléman, J.-P. Poirier (eds.), North-Holland, Amsterdam (1980) **– Chapitre 1 (29)**

Helfrich W., Servuss R.M. in *Nuevo Cimento D* **3**, 137 (1984) **– Chapitre 2 (2)**

Hertz H. "Über die Berührung fester elastischer Körper", *J. Reine Angew. Math.* **92,** 156-171 (1881) (English transl. "On the contact of elastic solids") **– Chapitre 1 (5)**

Höglund E. "Influence of lubricant properties on elastohydrodynamic lubrication", *Wear* **232**, 176-184 (1999) **– Chapitre 4 (19)**

Hollinger S. « Comportement d'un lubrifiant aqueux dans un contact à très hautes pressions. Application au tréfilage de fils d'acier laitonnés ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 0054 (1999) **– Chapitres 1 (45), 3 (35), 4 (2)**

Holmes M.C., Sotta P., Hendrikx Y., Beloche B. "Water self diffusion in caesium pentadecafluorooctanoate (CsPFO)/H_2O and its relationship to structure", *J. Phys. II France* **3**, 1735-1745 (1993) **– Chapitre 1 (27)**

Holmes M.C., Smith A.M., Leaver M.S. "A small angle neutron scattering study of the lamellar phase of caesium pentadecafluorooctanoate (CsPFO)/1H-1H-perfluoroheptan-1-ol/^2H_2O", *J. Phys. II France* **3**, 1357-1370 (1993) **– Chapitres 1 (24), 3 (25)**

Hunter R.J. *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press: London (1981) **– Chapitre 3 (23)**

Israelachvili J., Mitchell D.J., Ninham B.W. "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers", *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* **72**, 1525-1568 (1976) **– Chapitre 1 (12)**

Israelachvili J.N. in *Intermolecular and surface forces*. Second edition, Academic Press, London (1992) **– Chapitres 1 (16), 3 (21)**

Johnson K.L., Tevaarwerk J.L. "Shear behaviour of elastohydrodynamic oil films", *Proc. R. Soc. Lond. A.* **356**, 215-236 (1977) **– Chapitre 4 (21)**

Johnson K.L., Greenwood J.A. "Thermal analysis of an Eyring fluid in elastohydrodynamic traction", *Wear* **61**, 353-374 (1980) **– Chapitre 4 (22)**

Johnson K.L. "Contact mechanics", *Cambridge University Press*, Cambridge (1985) **– Chapitre 1 (7)**

Kallay N., Torbic Z., Golic M., Matijevic E. "Determination of the isoelectric points of several metals by an adhesion method", *J. Chem. Phys.* **95**, 7028-7032 (1991) **– Chapitre 4 (4)**

Kanicky R., Poniatowski A.F., Mehta N.R., Shah D.O. “Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: effect of chain length on the pKa of fatty acid salt solutions”, *Langmuir* **16** (1), 172-177 (2000) **– Chapitre 3 (28)**

Kanicky R., Shah D.O. “Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long chain fatty acids”, *Journal of Colloid and Interface Science* **256**, 201-207 (2002) **– Chapitre 3 (4)**

Kanicky R., Shah D.O. “Effect of premicellar aggregation on the pKa of fatty acid soap solutions”, *Langmuir* **19** (6), 2034-2038 (2003) **– Chapitre 3 (5)**

Kekicheff P., Cabane B. “Structural defects of a lamellar lyotropic mesophase: a neutron scattering study”, *J. Physique Lett.* **45**, 813-821 (1984) **– Chapitres 1 (23), 3 (24)**

Khuwijitjaru P., Adachi S., Matsuno R. “Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures”, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **66** (8), 1723-1726 (2002) **– Chapitre 3 (1)**

Khuwijitjaru P., Kimura Y., Matsuno R., Adachi S. “Solubility of oleic and linoleic acids in subcritical water”, *Food Sci. Technol. Res.* **10** (3), 261-263 (2004) **– Chapitre 3 (2)**

Lee H.S., Winoto S.H., Winer W.O., Chiu M., Friberg S.E. “Film thickness and frictional behavior of some liquid crystals in concentrated point contacts”, i*n Tribology and the liquid-crystalline state. ACS Symposium Series* **441** ; Biresaw G. (ed.) ; American Chemical Society : Washington DC, USA, 113-125 (1990) **– Chapitres 1 (55), 4 (9)**

Lieckfeldt R., Villalain J., Gomez-Fernandez J.-C., Lee G. “Influence of oleic acid on the structure of a mixture of hydrated model stratum corneum fatty acids and their soaps”, *Colloids and Surfaces A* **90**, 225-234 (1994) **– Chapitre 3 (16)**

Lockwood F.E., Benchaita M.T., Friberg S.E. “Study of lyotropic liquid crystals in viscometric flow and Elastohydrodynamic contact”, *ASLE Transactions* **30** (4), 539-548 (1987) **– Chapitres 1 (53), 4 (7)**

Lubensky T.C., Prost J., Ramaswamy S. “Crumpling and second sound in lyotropic lamellar phases”, *J. Phys. France* **51**, 933-943 (1990) **– Chapitre 1 (20)**

Luo J., Wen S., Huang P. “Thin film lubrication. Part I: Study on the transition between EHL and thin film lubrication using a relative optical interference intensity technique”, *Wear* **194**, 107-115 (1996) **– Chapitre 1 (58)**

Luzzati V., Mustacchi H., Skoulios A., Husson F. « La structure des colloïdes d’association. I. Les phases liquide-cristallines des systèmes amphiphiles-eau », *Acta Cryst.* **13**, 660 (1960) **– Chapitre 1 (14)**

Manning G.S. "Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties" *J. Chem. Phys*. **51**, 924-934 (1969) **– Chapitre 3 (29)**

Manning G.S. “Counterion Condensation on Charged Spheres, Cylinders, and Planes”, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8554-8559 (2007) **– Chapitre 3 (22)**

Maring D., Wiesner U. “Threshold strain value perpendicular orientation in dynamically sheared diblock copolymers”, *Macromolecules* **30**, 660-662 (1997) **– Chapitre 1 (41)**

Mettout B., Tolédano P., Vasseur H., Oliveira E.A., Figueiredo Neto A.M., “Theory of the lamellar-hexagonal transformation: Tilted mesophases in lyotropic systems”, *Phys. Rev. E* **56** (6), 6829-6833 (1997) **– Chapitre 3 (30)**

Meyer C., Asnacios S., Bourgaux C., Kléman M. "Rheology of lyotropic and thermotropic lamellar phases", *Rheol. Acta* **39**, 223-233 (2000) **– Chapitre 1 (34)**

Moes H. "Optimum similarity analysis with applications to elastohydrodynamic lubrication", *Wear* **159**, 57-66 (1992) **– Chapitres 1 (11), 2 (18), 4 (6)**

Morigaki K., Walde P. "Fatty acids vesicles", *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **12**, 75-80 (2007) **– Chapitre 3 (13)**

Nakahara T., Shiokawa S., Kyogoku K., "Phase inversion region in oil-in-water emulsion lubrication", *Japanese Journal of tribology* **35** (12), 1435-1445 (1990) **– Chapitre 1 (47)**

Nakano K. "Scaling law on molecular orientation and effective viscosity of liquid–crystalline boundary films", *Tribol. Lett.* **14**, 17-24 (2003) **– Chapitre 1 (51)**

Nallet F., Roux D., Prost J. "Hydrodynamics of lyotropic smectics: a dynamic light scattering study of dilute lamellar phases", *J. de Physique* **50** (20), 3147-3165 (1989) **– Chapitre 1 (19)**

Nallet F., Roux D., Milner S.T. "Small-angle scattering features of lyotropic smectics A", *J. Phys. France* **51**, 2333-2346 (1990) **– Chapitre 2 (7)**

Nallet F., Laversanne R., Roux D. "Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors" *J. Phys. II France* **3**, 487-502 (1993) **– Chapitre 2 (10), 4 (25)**

Nallet F. « De l'intensité à la structure en physico-chimie des milieux dispersés », *J. Phys. IV France* **9**, 95-107 (1999) **– Chapitre 2 (1)**

Novales B., Navailles L., Axelos M., Nallet F., Douliez J.-P. "Self-assembly of fatty acids and hydroxyl derivated salts", *Langmuir* **24** (1), 62-68 (2008) **– Chapitre 3 (11)**

Oswald P., Kléman M. "Lubrication theory of smectic A phases", *J. Phys. Lett.* **43** (12), 411-415 (1982) **– Chapitre 1 (36)**

Oswald P., Pieranski P. *Les Cristaux Liquides : Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences. Tome 2,* Gordon and Breach, Science Publisher, Paris (2002) **– Chapitre 4 (14)**

Ouimet J, Croft S, Pare C, Katsaras J., Lafleur M. "Modulation of the polymorphism of the palmitic acid/cholesterol system by the pH", *Langmuir* **19**, 1089-1097 (2003) **– Chapitre 3 (17)**

Panizza S., Archambault P., Roux D. "Effect of shear on the smectic A phase of thermotropic liquid crystals", *J. Phys. II France* **5**, 303-311 (1995) **– Chapitre 1 (30)**

Ponsinet V., Talmon Y. "Direct Imaging of Lamellar Phases by Cryo-Transmission Electron Microscopy", *Langmuir* **13**, 7287-7292 (1997) **– Chapitre 1 (21)**

Portecop N., Meeker S., Guillot P., travaux non publiés (2011). **– Chapitre 3 (32)**

Prost J., Clark N.A., in *Liquid Crystals*, S. Chandrasekhar (ed.), Heyden & Son, London (1979) **– Chapitre 1 (15)**

Renondeau H. « Évolution des propriétés tribologiques et physico-chimiques d'une graisse polyurée dabs un roulement à billes de roues ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, N° 36 (2004) **– Chapitre 3 (33)**

Roelands C.J.A. "Correlational aspects of the viscosity-temperature-pressure relationship of lubricating oils". PhD Thesis, Technical University Delft, Delft, The Netherlands (1966) **– Chapitres 1 (9), 4 (17)**

Roux D., Safinya C.R. "A synchrotron X-ray study of competing undulation and electrostatic interlayer interactions in fluid multimembrane lyotropic phases", *J. Phys. France* **49**, 307-318 (1988) **– Chapitres 1 (17), 2 (9), 4 (26)**

Roux D., Nallet F., Freyssingeas E., Porte G., Bassereau P., Skouri M., Marignan J. "Excess area in fluctuating-membrane systems", *Europhys. Lett.* **17** (7), 575-581 (1992) **– Chapitres 2 (5), 3 (27)**

Roux D., Nallet F., Diat O. "Rheology of lyotropic lamellar phases", *Europhys. Lett.* **24** (1), 53-58 (1993) **– Chapitres 1 (33), 4 (24)**

Safinya C.R., Sirota E.B., Bruinsma R.F., Jeppesen C., Plano R.J., Wenzel L.J. "Structure of membrane surfactant and liquid crystalline smectic lamellar phases under flow", *Science, New Series* **261** (5121), 588-591 (1993) **– Chapitre 1 (31)**

Seddon J.M. "Structure of the inverted hexagonal (H_{II}) phase, and non-lamellar transitions of lipids", *Biochim. Biophys. Acta* **1031**, 1–69 (1990) **– Chapitre 3 (9)**

Seddon J.M., Templer R.H. "Polymorphism of lipid-water systems", Chap III in *Structure and Dynamics of Membranes. (Handbook of Biological Physics, Vol. 1A)*, R. Lipowsky and E. Sackmann E. (eds), Elsevier Science, 97-160 (1995) **– Chapitre 3 (7)**

Sengupta K, Raghunathan V.A., Katsaras J. "Structure of the ripple phase of phospholipid multibilayers", *Phys. Rev. E* **68**, 031710 1-12 (2003) **– Chapitre 3 (26)**

Shen M.W., Luo J.B., Wen S.Z., Yao J.B. "Nano-tribological properties and mechanisms of the liquid crystal as an additive", *Chin. Sci. Bull.* **46**, 1227-1232 (2001) **– Chapitres 1 (57), 4 (11)**

Shen M.W., Luo J.B., Wen S.Z., Yao J.B. "Investigation of the liquid crystal additive influence on the film formation in nano scale", *Lubr. Eng.* **58**, 18-23 (2002) **– Chapitres 1 (56), 4 (10)**

Small D., in *Handbook of Lipid Research*, Vol 4, Plenum, New York, 324-331 (1986) **– Chapitre 3 (3)**

Snabe T., Neves-Peterson M.T., Petersen S.B. "Enzymatic lipid removal from surfaces-lipid desorption by a pH-induced "electrostatic explosion"", *Chemistry and Physics of Lipids* **133**, 37-49 (2005) **– Chapitre 3 (19)**

Stachowiak G.W., Batchelor A.W. "Engineering Tribology", *Tribology Series* **24**, Elsevier (1993) **– Chapitres 1 (6), 4 (18)**

Strey R., Schomäcker R., Roux D., Nallet F., Olsson U. "Dilute lamellar and L3 phases in the binary water-$C_{12}E_5$ system", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 2253-2261 (1990) **– Chapitre 2 (3)**

Varenne E. « Usure de la Distribution d'un Moteur Diesel ». Thèse de Doctorat, École Centrale de Lyon, N° 9634 (1996) **– Chapitre 2 (14)**

Vogelpohl G. "Hydrodynamische Theorie und halbflüssige Reibung", *Oel und Kohle* **12**, 943-947 (1936) **– Chapitre 1 (3)**

Warkentin M., Stanislavskaia V., Hammes K., Thorne R.E. "Cryocrystallography in capillaries: critical glycerol concentrations and cooling rates", *J. Appl. Cryst.* **41**, 791-797 (2008) **– Chapitre 2 (12)**

Weigel R., Läuger J., Richtering W., Lindner P. "Anisotropic small angles light and neutron scattering from a lyotropic lamellar phase under shear", *J. Phys. II France* **6** (4), 529-542 (1996) **– Chapitre 1 (37)**

Wilson W.R.D. "Friction and lubrication in bulk metalforming processes", *J. Applied Metalworking* **1** (1), 7-19 (1979) **– Chapitre 1 (2)**

Zasadzinski J.A.N. "Direct Observations of Dislocations in thermotropic liquid crystals using freeze-fracture replication", *J. Phys. France* **51** (8), 747-756 (1990) **– Chapitre 1 (22)**

Zasadzinski J.A.N., Bailey S.M. "Applications of freeze-fracture replication to problems in materials and colloid science", *J. of electron microscopy technique* **13** (4), 309-334 (1989) **– Chapitre 2 (11)**

Zhu D., Biresaw G., Clark S.J., Kasun T.J. "Elastrohydrodynamic lubrication with oil-in-water emulsions", *Trans. of ASME* **116**, 310-320 (1994) **– Chapitre 1 (46)**

Zipfel J., Berghausen J., Lindner P., Richtering W. "Influence of shear on lyotropic lamellar phases with different membrane defects", *J. Phys. Chem. B* **103**, 2841-2849 (1999) **– Chapitre 1 (25)**

Zipfel J., Berghausen J., Schmidt G., Lindner P., Alexandridis P., Richtering W. "Influence of shear on solvated amphiphilic block copolymers with lamellar morphology", *Macromolecules* **35**, 4064-4074 (2002) **– Chapitre 1 (40)**

Zipfel J., Lindner P., Tsianou M., Alexandridis P., Richtering W. "Shear-induced formation of multilamellar vesicles ("onions") in block copolymers", *Langmuir* **15**, 2599-2602 (1999) **– Chapitre 1 (39)**

Annexe A : Principe de la cryofracture

La cryofracture est un procédé qui permet l'observation d'échantillons originellement fluides à une échelle nanométrique en microscopie électronique à transmission (MET) c'est-à-dire sous vide. Cette technique implique un grand nombre d'étapes délicates et cruciales pour l'obtention d'un cliché dépourvu d'artéfacts.

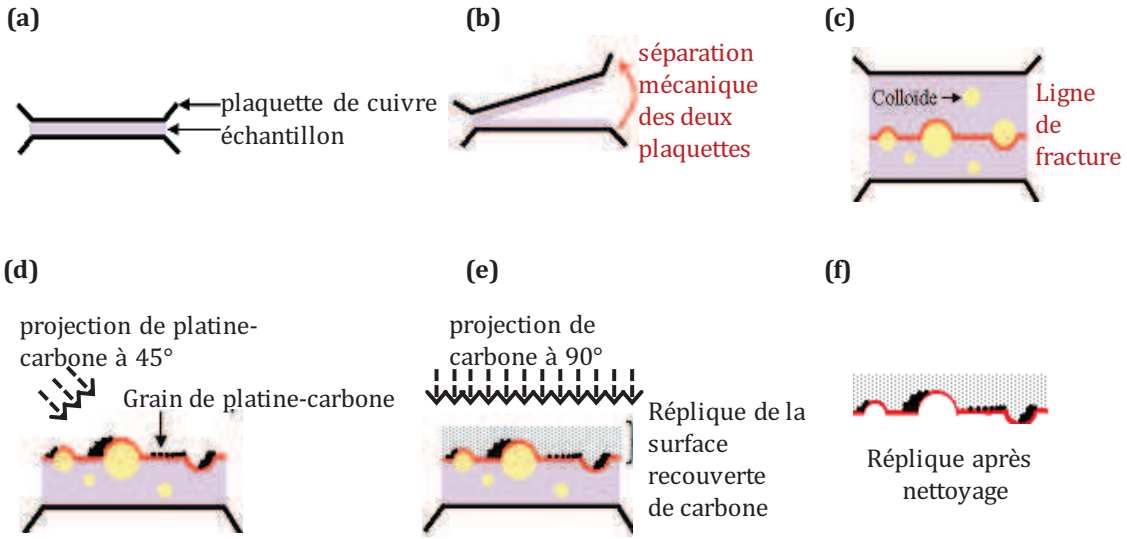


Figure A. 1: Schématisation des différentes étapes de cryofracture. **(a)** 1- Trempe ultrarapide à -200°C de l'échantillon contenu entre deux plaquettes de cuivre dans du propane liquide. **(b)** et **(c)** 2- Fracture réalisée à -200°C et sous vide dans l'enceinte de cryofracture. 3- Projections **(d)** du mélange platine-carbone à 45° et **(e)** du carbone à 90° dans l'enceinte de cryofracture. **(f)** Réplique obtenue après lavage avec un bon solvant de l'échantillon (étape 4 réalisée hors de l'enceinte de cryofracture).

1) Trempe thermique de l'échantillon

Pour commencer, un très faible volume d'échantillon (environ 1 µL) est déposé sur une plaquette porte-objet en cuivre (d'une surface d'environ 1 mm^2). Une plaquette identique est ensuite disposée sur la goutte de façon à créer un « sandwich » d'échantillon d'une épaisseur de l'ordre de 20 µm (cf. **Figure A. 1. a**). Afin d'assurer une bonne adhésion de l'échantillon sur la surface des plaquettes, celles-ci sont préalablement striées et immergées pendant une à deux minutes dans une solution d'acide nitrique. Les plaquettes contenant l'échantillon sont ensuite plongées dans une solution de propane liquide (à une température d'environ -200°C). Cette congélation doit être la plus rapide possible afin de vitrifier l'échantillon et de préserver ainsi son organisation interne en évitant la cristallisation du solvant. Dans le cas d'échantillons riches en eau tels que les nôtres, nous avons veillé à confirmer nos résultats par des expériences pour lesquelles 30% de la masse d'eau ont été substitués par du glycérol. Ce dernier joue le rôle de cryoprotecteur, son incorporation permet d'éviter la formation de cristaux de glace et ainsi

d'artéfacts de congélation[1]. Il est important de noter que l'échantillon congelé ne doit plus revenir à température ambiante et devra donc toujours être maintenu soit dans l'azote liquide, soit sur une table de congélation thermostatée.

2) Fracture

L'ensemble plaquette/échantillon est ensuite introduit dans la table porte échantillon, puis dans l'enceinte de l'appareil de cryofracture (Balzers BAF 060) maintenue à une pression très faible (environ 10^{-6} mbar) et toujours à -200°C. L'échantillon est fracturé par l'ouverture de la table porte échantillon de manière mécanique : la plaquette supérieure étant imbriquée dans la partie mobile du porte-objet, elle se sépare de la plaquette inférieure maintenue dans la partie fixe (cf. **Figure A. 1. b**). La ligne de fracture se propage préférentiellement dans les zones de plus faible cohésion de l'échantillon (cf. **Figure A. 1. c**).

3) Réplique de la surface fracturée

L'étape suivante consiste à réaliser la « réplique » de la fracture. On commence par projeter un mélange de platine et de carbone atomisé sur la surface de la fracture suivant un angle de 45° comme le montre la **Figure A. 1. d**. Le métal se dépose ainsi avec une épaisseur qui varie en fonction du relief de la surface. Afin d'augmenter la résistance mécanique de la réplique de la surface fracturée, un deuxième canon dépose une couche uniforme de carbone, avec un angle de 90° (cf. **Figure A. 1. e**). On réalise ainsi un ombrage de l'échantillon. C'est cette réplique qui est ensuite observée en microscopie électronique après nettoyage de l'échantillon. Cette dernière étape est essentielle car si une quantité trop importante de d'échantillon subsiste à sa surface, la réplique est inexploitable.

4) Lavage de la réplique

Après avoir ramené à température et pression ambiantes l'échantillon recouvert de sa réplique et déposé sur la plaquette de cuivre, on plonge l'ensemble dans un bain d'acide sulfochromique durant 3h pour dissoudre les plaquettes de cuivre. Ensuite, pour nettoyer les restes d'échantillon, on transfère les répliques dans 3 bains successifs de potasse (de concentration 1M) d'une demi-heure chacun pour terminer par un ou plusieurs bains d'eau avant de les récupérer sur les grilles de microscopie électronique.

Nous avons également réalisé des expériences en remplaçant les plaquettes de cuivre par des puits en or contenant une goutte d'échantillon. Le protocole reste le même mais on s'affranchit du risque que la table porte-échantillon s'ouvre à l'extérieur de l'enceinte réfrigérée pendant sa manipulation. On évite aussi les problèmes de fracture non cohésive (malheureusement très

---

[1] Warkentin M., Stanislavskaia V., Hammes K., Thorne R.E. "Cryocrystallography in capillaries: critical glycerol concentrations and cooling rates", *J. Appl. Cryst.* **41**, 791-797 (2008)

fréquents dans le protocole de type « sandwich ») où la fracture se propage à l'interface entre l'échantillon et la plaque de cuivre. Dans un tel cas, la réplique ne fait que révéler le relief de la surface des plaquettes de cuivre. C'est ensuite avec un couteau que l'on effectue la coupe de la goutte à l'intérieur de la chambre avant les deux étapes de projection. La réplique est décollée directement et délicatement du puits en utilisant un mélange eau/éthanol à 50% v/v qui dissout la plus grande partie de l'échantillon. Le protocole de nettoyage par la potasse est conservé avant de récupérer la réplique sur les grilles de microscopie électronique. Comme le rapport surface/volume de l'échantillon est plus faible avec un puits, on l'utilise avec les échantillons les moins riches en eau qui présentent moins de risques de problème de congélation. On peut également l'appliquer avec succès pour des échantillons plus dilués à condition de remplacer 30% de la phase aqueuse par du glycérol.

5) Observation au MET

Les répliques sont ensuite observées en microscopie électronique à transmission. Le carbone est traversé par les électrons projetés verticalement sur la réplique alors que le platine les arrête de façon plus ou moins totale en fonction de l'épaisseur traversée. Un film photographique situé sous l'échantillon permet de retranscrire les informations sur le relief en contraste de gris. Les zones de la réplique où le platine s'est accumulé apparaissent en noir, les zones sans platine sont blanches et les zones sans relief sont grises car le platine s'y est déposé de manière uniforme (cf. **Figure A. 2**).

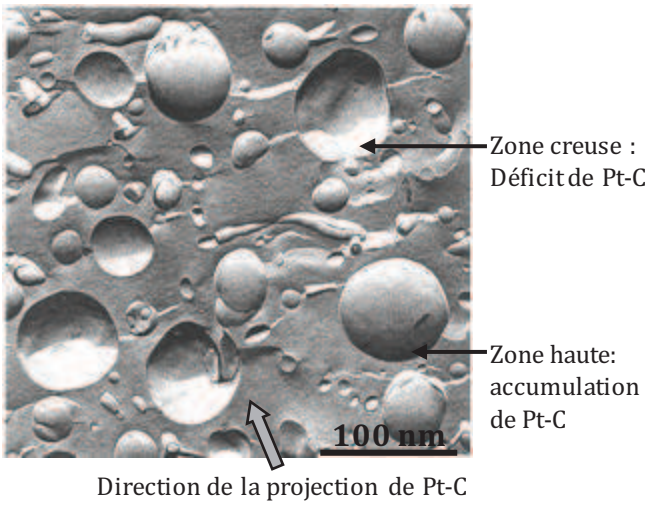


Figure A. 2 : Cliché MET réalisé sur une réplique de cryofracture d'une phase de vésicules.

Annexe B : Principe de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie appliquée à des systèmes possédant des atomes ayant un spin nucléaire S non nul (le nombre de protons et neutrons du noyau est impair). On peut alors leur associer un moment magnétique de spin qui se comporte comme un moment magnétique. L'interaction entre le champ magnétique appliqué $\boldsymbol{B_0}$ et les moments magnétiques nucléaires induit une rotation de ces derniers autour de la direction du champ. Chaque atome présente une fréquence de résonance ν qui lui est propre mais qui dépend de B_0 et du rapport gyromagnétique γ caractéristique du noyau considéré :

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \tag{B.1}$$

Le signal de RMN du deutérium (S = 1, γ = 6,54 MHz/T) est composé de doublets séparés d'un écart en fréquence appelé éclatement quadrupolaire ou quadratique $\Delta\nu$ qui dépend de l'orientation entre les liaisons C-D et le champ magnétique $\boldsymbol{B_0}$. Dans un milieu anisotrope mais non orienté, toutes les orientations sont permises et tous les doublets se superposent de façon à former un spectre, appelé « spectre de poudre », ayant deux pics intenses correspondant aux orientations à 90° (l'écartement quadrupolaire est noté $\Delta\nu_{90}$). Les bords du spectre correspondent aux orientations à 0° (séparées par $\Delta\nu_0$ avec $\Delta\nu_0 = 2\Delta\nu_{90}$). D'un point de vue expérimental, on s'intéresse à l'écart entre les raies les plus intenses $\Delta\nu_{90}$. Dans le cas des systèmes perdeutérés, le spectre est composé de la superposition des signaux de chaque position marquée.

Les liaisons C-D d'une chaîne aliphatique de lipides sont soumises à des mouvements susceptibles de modifier l'orientation de ces liaisons au cours du temps. Ces mouvements sont des changements conformationnels de la chaîne induits par exemple par la rotation du lipide autour de son axe long, la diffusion latérale des lipides ou les ondulations des bicouches dans le cas d'une phase lamellaire. La présence de mouvements moléculaires et intramoléculaires va changer la largeur des spectres de RMN ce qui est illustré par la **Figure B. 1**.

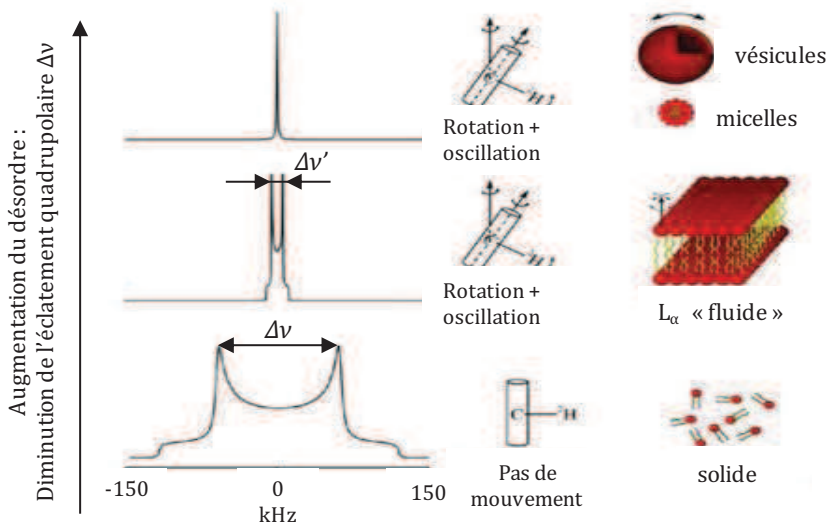


Figure B. 1 : Influence des mouvements moléculaires sur la forme des spectres RMN ^{2}H[1].

[1] Davis J. "The description of membrane lipid conformation, order and dynamics by ^{2}H-NMR", *Biochim. Biophys. Acta* **737**, 117-171 (1983)

Annexe C : Principe de l'interférométrie optique

L'interférométrie classique

L'interférométrie classique mesure l'épaisseur du film de lubrifiant entre une surface métallique (une bille en acier ou en laiton dans notre cas) et une surface semi-réfléchissante (un disque en silice recouvert d'un dépôt semi-réfléchissant de chrome). Le contact est éclairé et le rayon incident subit une division d'amplitude en passant la couche semi-réfléchissante comme le montre la **Figure C. 1**. Une partie du rayon est transmise par le dépôt et réfléchie par la bille tandis que l'autre partie est réfléchie par le dépôt. Il en résulte un déphasage entre les rayons réfléchis et des franges d'interférence observables. Par souci de clarté, l'incidence du rayon est exagérée sur la figure présentée. En réalité, le rayon incident est perpendiculaire au disque. L'incidence normale ainsi que l'indice de réfraction quasiment identique entre la silice et le lubrifiant assurent le parallélisme entre les rayons, c'est-à-dire que l'angle d'incidence i et de réfraction r sont très proches. La couche de chrome, dont l'épaisseur est de 20 nm environ, donne aux deux parties du rayon une égale intensité.

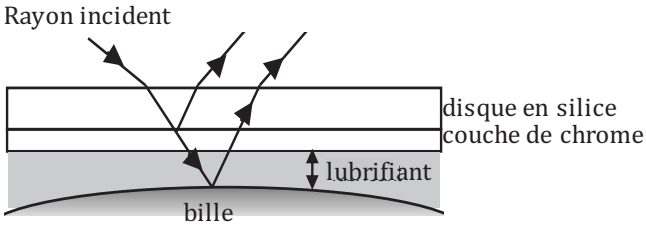


Figure C. 1 : Principe de l'interférométrie optique (deux rayons).

La nature de leur interférence dépend de la différence de phase entre ces deux rayons, de la différence de chemin optique Δ entre les deux rayons formés et de l'indice de réfraction du lubrifiant n. On peut obtenir une interférence constructive si les deux rayons sont en phase. L'intensité du rayon résultant de cette superposition est alors maximale car les intensités des deux rayons s'ajoutent. Cette interférence donne une frange claire et a lieu lorsque la différence de chemin optique est un nombre entier de longueur d'onde, $\Delta = N\lambda$:

$$\Delta = N\lambda = 2nh\cos(i) + \varphi \qquad \text{(C. 1)}$$

où N est l'ordre d'interférence ou de frange (N = 0, 1, 2…), λ la longueur d'onde de la lumière, n l'indice de réfraction du film fluide d'épaisseur h, i l'angle d'incidence et φ un facteur de correction tenant compte du déphasage engendré par les réflexions multiples.

A l'opposé, on peut obtenir une interférence destructive si les deux rayons sont en opposition de phase. Cette interférence donne une frange sombre et a lieu lorsque la différence de chemin optique est la moitié de la longueur d'onde, $\Delta = (N + ½)\lambda$:

$$\Delta = \left(N + \frac{1}{2}\right)\lambda = 2nh\cos(r) + \varphi \qquad \text{(C. 2)}$$

Ces extinctions successives forment les figures d'interférence observables qui, dans le cas du contact entre une bille et plan, consistent en une série d'anneaux concentriques ou anneaux de Newton. Si l'on considère λ constante, deux catégories de franges peuvent être discernées, des franges d'égale épaisseur pour i constant et h variable et des franges d'égale inclinaison pour h constant et i variable. Dans notre cas, l'incidence est fixe (normale à la surface du disque), nous nous intéresserons par conséquent aux franges d'égales épaisseurs.

Pour rappel, dans le cas qui nous intéresse, le contact est éclairé sous incidence normale avec une lumière blanche. Une source de lumière blanche (chromatique) peut en fait être considérée comme un assemblage de plusieurs sources monochromatiques, chacune étant sujet à un processus d'interférence décrit précédemment.

Des franges de couleur sont alors observées pour toute séparation entre les surfaces et résultent de la superposition des intensités de chaque source monochromatique (constituant la source blanche) ou des longueurs d'onde individuelles. Les longueurs d'onde donnant des interférences destructives seront perdues et celles donnant des interférences constructives seront visibles. Pour cette raison, une série d'interférences de couleurs distinctes est observée et se répète pour N = 2, 3, … en même temps que h croît. Il n'y a pas de frange sombre puisque certaines composantes du spectre continu interférent toujours de façon constructive. Pour un angle d'incidence normale, l'épaisseur se déduit de la relation suivante :

$$h = \lambda \frac{N - \varphi}{2n} \qquad \text{(C. 3)}$$

où n est l'indice de réfraction du lubrifiant, N est l'ordre d'interférence et φ est un facteur de correction afin de tenir compte du déphasage engendré par les multiples réflexions. Les longueurs d'onde de chaque composante présente dans la lumière blanche interfèrent pour donner une somme de nombreuses couleurs insaturées qui peuvent être vues par l'œil de l'observateur. Expérimentalement, il reste à calibrer ces couleurs en fonction de l'épaisseur.

Une série de couleurs distinctes du spectre apparaît à chaque ordre et cette séquence de couleurs est reconnaissable par l'œil de l'observateur et montre la direction dans laquelle la séparation entre les surfaces augmente (jaune du 1er ordre, rouge du 1er ordre, bleu du 1er ordre,… , jaune du 2ème ordre, rouge du 2ème ordre… et ainsi de suite). De plus, l'intensité relative des couleurs change avec l'ordre N, ce qui signifie que N peut être déterminé par l'œil de l'observateur.

L'inconvénient de cette méthode de mesure vient du fait que l'espacement entre les couleurs change avec l'ordre ce qui nécessite une calibration précise. Un autre inconvénient provient du fait que les couleurs se confondent les unes aux autres au fur et à mesure que h augmente. En

pratique, l'intervalle entre chaque point d'épaisseur diminue avec le nombre d'ordre et il devient difficile d'obtenir des mesures correctes à partir du quatrième ordre, soit un micron environ, si l'on prend l'exemple d'une huile (n=1,5). Néanmoins, les épaisseurs mesurées sont rarement plus élevées que le micron.

Cependant, la longueur d'onde de la lumière visible impose une limite d'approximativement 130 nm pour la mesure de l'épaisseur minimum. En effet, en dessous de cette valeur en suivant les épaisseurs décroissantes, on trouve l'équivalent « d'un ordre 0 » avec des couleurs qui ne suivent pas l'ordre du spectre continu jusqu'à une soixantaine de nanomètres environ. L'utilisation d'une bille en laiton, de part sa couleur dorée, entraîne un décalage des longueurs d'onde ce qui permet de mesurer des épaisseurs minimales de 30 nm.

Principe de la cale optique

Pour pallier aux conséquences de cette limitation, le principe de cale optique ou "spacer layer" a été développé par Johnston, Wayte et Spikes[1]. Le principe de la cale optique consiste à superposer une couche de silice sur la couche de chrome semi-réfléchissante (cf. **Figure C. 2**). En lumière blanche sous incidence normale, la longueur d'onde λ_{sp} émergeant de la cavité s'écrit :

$$\lambda_{sp} = 2\left(n_{huile} h_{huile} + n_{sp} h_{sp}\right)\frac{1}{N-\varphi} \qquad \text{(C. 4)}$$

où n_{huile} est l'indice de réfraction de l'huile, h_{huile} l'épaisseur du film d'huile, n_{sp} l'indice de réfraction de la silice et h_{sp} l'épaisseur de la couche de silice pour un angle d'incidence normal à la surface.

L'indice de réfraction de la silice (1,48) étant proche de celui des huiles (± 1,5), la formule se simplifie et on obtient pour l'épaisseur du film d'huile :

$$h_{huile} = \frac{\lambda_{sp}\left(N-\varphi\right)}{2n_{huile}} - h_{sp} \qquad \text{(C. 5)}$$

Connaissant h_{sp}, il est donc possible de mesurer des épaisseurs de film très faibles, de l'ordre de 10 nm. Pour des épaisseurs plus faibles, l'erreur peut être plus importante que la mesure elle-même et la calibration, ainsi que la préparation des surfaces, nécessitent alors la plus grande attention.

[1] Johnston G. J., Wayte R., Spikes H. A. "The measurement and Study of Very Thin Lubricant Films in Concentrated Contacts", *Trib. Trans.* **2** (34), 187-194 (1991)

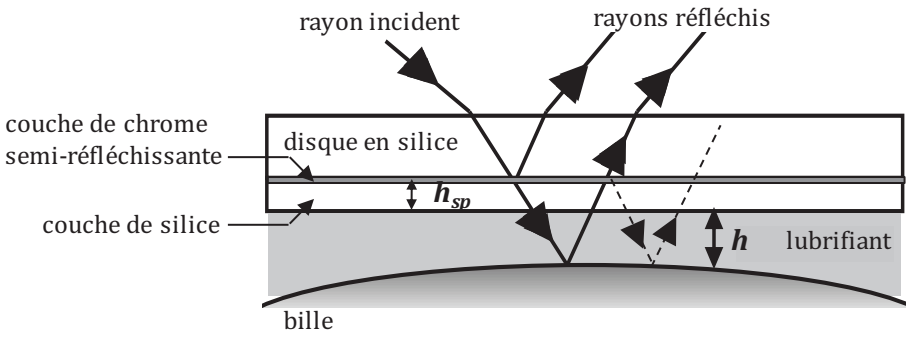


Figure C. 2 : Principe de la cale optique.

Résumé

Les lubrifiants à base aqueuse sont très largement utilisés dans les procédés de mise en forme des métaux comme le tréfilage, car ils combinent d'excellentes capacités calorifiques à de bonnes propriétés tribologiques. L'objectif de ces travaux est d'établir le lien entre l'organisation des molécules en solution dans le lubrifiant et son pouvoir lubrifiant. La démarche expérimentale consiste à déterminer les propriétés structurales et tribologiques d'un système modèle aqueux, composé d'acides gras et d'éthylène diamine, principaux ingrédients des lubrifiants. Le diagramme de phases du système modèle est établi en s'appuyant sur des techniques de microscopie optique de polarisation, diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) et cryofracture. Pour un rapport molaire entre la diamine et les acides gras supérieur à 1, une succession de phases lamellaire, hexagonale et micellaires, biréfringente sous écoulement et isotrope, est observée avec la dilution. Une attention particulière est accordée à la phase lamellaire qui présente des défauts à l'approche de la transition vers la phase hexagonale. Les analyses réalisées en DXPA, cryofracture et Résonance Magnétique Nucléaire relient leur existence à une modulation de l'épaisseur de la bicouche et une augmentation de la courbure liées au couplage entre les acides gras et les contre-ions amines. Les propriétés lubrifiantes de l'ensemble de ces phases sont également comparées à l'aide d'un tribomètre qui réalise un contact entre un disque et une bille sous une cinématique de contact contrôlée, en régime de lubrification élastohydrodynamique. En plus des mesures de frottement, l'observation simultanée du contact permet de suivre la formation du film lubrifiant entre les surfaces et son évolution. L'influence de l'organisation supramoléculaire du lubrifiant sur son comportement est mise en évidence : les échantillons présentant une organisation lamellaire fournissent les meilleurs résultats en termes de réduction du frottement. L'organisation en bicouches de la phase lamellaire au sein du contact et ses propriétés piézovisqueuses peuvent expliquer sa portance accrue et sa prédisposition naturelle à la réduction du frottement.

Mots clés : Formulation, Tensioactif, Phase lamellaire, Diffusion des Rayons X aux Petits Angles, Rhéologie, Tribologie, Lubrification Élastohydrodynamique.

Abstract

Water based lubricants are widely used in metal forming processes due to their good cooling and lubrication capabilities. The goal of this work is to correlate the structural properties of the lubricant to its lubricating behaviour. As mixtures of ethylene diamine and fatty acids in water are some of the main ingredients of such lubricants, their phase behaviour and tribological properties are investigated for different compositions. The phase diagram of the model system is established by using optical microscopy of polarisation, small angle X-rays scattering (SAXS) and freeze-fracture transmission electron microscopy (FF-TEM). For a molar ratio between diamine and fatty acids upper to 1, a succession of lamellar, hexagonal and micellar phases is observed with the dilution. A particular attention is turned to the lamellar phase which presents defects close the transition towards the hexagonal phase. According to SAXS, nuclear magnetic resonance and FF-TEM analyses, we propose that their existence is due to a modulation of the bilayer thickness and an increase of the curvature resulted from the evolution of the coupling between the fatty acids polar heads and the amine counter-ions. The lubricating ability of these phases is then investigated experimentally using an EHL tribometre that simultaneously enables contact visualisation, film thickness and friction measurements in controlled kinematic conditions. The influence of the lubricant structure on its tribological behaviour is revealing: the lowest friction coefficients are obtained with lamellar samples. The organisation in bilayers of the lamellar phase within the contact and its piezoviscous properties can explain its greater load-bearing capacity and its natural predisposition to the reduction of the friction.

Keywords: Formulation, Surfactant, Lamellar phase, Small Angle X-ray Scattering, Rheology, Tribology, Elastohydrodynamic Lubrication.