



HAL
open science

Comportement tribologique et analyses in-situ de polyphosphates de zinc : apport de la spectroscopie Raman

Sophia Berkani

► **To cite this version:**

Sophia Berkani. Comportement tribologique et analyses in-situ de polyphosphates de zinc : apport de la spectroscopie Raman. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ECDL0044 . tel-00963748

HAL Id: tel-00963748

<https://theses.hal.science/tel-00963748>

Submitted on 21 Mar 2014

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

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

THESE

présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir

le grade de DOCTEUR

Spécialité : Génie des Matériaux

Soutenue publiquement le 27 novembre 2013

par

Sophia BERKANI

Comportement tribologique et
analyses *in-situ* de polyphosphates de
zinc

Apport de la spectroscopie Raman

Directeur de thèse : Fabrice Dassenoy

Codirecteur de thèse : Bruno Reynard

Jury :

Pr.	Antonella	ROSSI	<i>Rapporteur</i>
D.R. C.N.R.S.	Christophe	GEANTET	<i>Rapporteur</i>
Pr.	Anne	NEVILLE	<i>Examineur</i>
Pr.	Alfonso	SAN MIGUEL	<i>Président du jury</i>
Pr.	Fabrice	DASSENOY	<i>Directeur de thèse</i>
D.R. C.N.R.S.	Bruno	REYNARD	<i>Codirecteur de thèse</i>
Pr.	Jean-Michel	MARTIN	<i>Codirecteur de thèse</i>
Dr.	Clotilde	MINFRAY	<i>Encadrante de thèse</i>

Sophia Berkani :
"Comportement tribologique et analyses in-situ de polyphosphates de
zinc : apport de la spectroscopie Raman",
novembre 2013.

La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre.

— Albert Einstein

C'est pas le tout d'avoir des bagages, encore faut-il savoir où les poser.

— Coluche

Ce n'est qu'en essayant continuellement que l'on finit par réussir.

En d'autres termes, plus ça rate et plus on a de chances que ça marche.

La plus grave maladie du cerveau c'est de réfléchir.

— Devises Shadok

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse décrit dans ce manuscrit a été effectué au sein du LTDS de l'ECL et du Laboratoire de Géologie de Lyon de L'ENS de Lyon, durant la période 2010-2013. Je souhaite remercier Denis Mazuyer, directeur du LTDS, et Francis Albarede, directeur du LGL, de m'avoir accueillie ces trois années. Ce travail a été supporté par l'Arc Énergie de la Région Rhône-Alpes.

Je tiens à remercier mes directeurs et encadrants de thèse, Fabrice Dassenoy, Bruno Reyanard, Clotilde Minfray et Jean-Michel Martin pour m'avoir accueillie dans leurs équipes pendant ces trois années et pour m'avoir permis de travailler librement avec des outils très performants. Je souhaiterais aussi remercier les rapporteurs de ma thèse, le Docteur Christophe Geantet et le Professeur Antonella Rossi pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter ce travail de thèse. Je n'oublie pas non plus le Professeur Anne Neville et le professeur Alfonso San Miguel, qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse pour leurs remarques constructives qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit.

Ce travail de recherche est avant tout le résultat d'un travail d'équipe, dont les différents membres m'ont apporté soutien, savoir et plaisir tout au long de ces trois années d'apprentissage.

Ma reconnaissance va tout particulièrement aux membres de mes équipes. Je remercie donc Fabrice Dassenoy, Clotilde Minfray et Bruno Reynard pour avoir dirigé ma thèse, pour m'avoir accordé du temps, ainsi que pour toutes les discussions scientifiques et philosophiques que j'ai pu avoir avec vous. Votre bonne humeur, votre humour, vos vastes connaissances dans de nombreux domaines ont contribué à créer un environnement stimulant au cours de ma thèse.

Je tiens à exprimer mon entière gratitude à Gilles Montagnac et Hervé Cardon, qui ont suivi et facilité mon travail tout au long de ma thèse. Leurs grandes qualités pédagogiques, leur savoir tant théorique qu'expérimental, leur sensibilité et leur écoute ont largement contribué à ma formation et à mon plaisir lors de cette période de fin d'étude.

Un merci particulier aux différents collaborateurs avec qui j'ai travaillé pour les diverses études effectuées pendant ma thèse, sans qui ce travail n'aurait pas été le même (car il n'aurait pas pu être effectué ^^): Thierry Le Mogne, Michel Belin, Gaëtan Bouvard, Didier Roux, Béatrice Vacher, Jean-Philippe Perrillat, Alfonso San Miguel, Bernard Beaugiraud, Ruben Vera et Erwan Jeanneau. Leur aide sur le plan expérimental et scientifique s'est toujours avéré très utile et m'a permis de pouvoir toujours poussé plus loin mon étude.

Je tiens à remercier chaudement mes compagnons de tous les jours (enfin plus ou moins ^^): Paule (paulette la chouette ^^), Samuel (i'm watch-

ing u!), Kény (tata rachel), Flo (triple pull), Gaylord (Lord G), Mohamadou, Hassan, Roberto, Simon (Mata aimashou ;)), Juliette, Selma, Mickaël, Méhdi, Maria-isabelle, Clotilde et Fabrice (:)), Béa, Thierry, Manu (dsl de t'avoir embêté ;)), Emmanuel, Joël, Christine (1minute!), Anton, Didier, Sophie (responsable secteur japon), Sophie (ceci n'est pas une faute de frappe), Fida, Catia (shalut), Paula, Mod, Julien, Franck, Juliette, Sandrine, Jean-Luc, Julian, Serge, Thomas (Mac In Tuche!!), Médard (Genepi!), Julien (tcho père merci pour les "Pommes de terre en salade"), Eloi (Oh monshieu éloi, les shmoushis vont me manquer), Flavien, Sheima, Thibault et Fabou (les petites cailles), Laura, Cyrielle, André, Cécile (cancoillotte!!), Simon (vive one piece), Sabrina (Shammout!!), Pavel, Réda, Fathia, Aboud, Jérémy, Monia, Julie, Olivier, Vanessa, Irénée, Gaëtan (=^.^=), Jérôme, Thibault, Mathieu, Vincent, Jean-Christophe, Thomas, Gérard, Philippe, Denis, Michel, Sylvie, Hélène, Dominique, Suzanne, Ousseini, Marine, Maha, Jiao, Changwei, Diane (j'espère avoir oublié personne ^^) et, Gilles, Hervé et Bruno (-> le petit bureau va me manquer...la salle de spectro Raman aussi ^^), Bertrand, Vincent, Philippes, Razvan, Manu et Elodie ((^.^)y), Francis (-> Merci de m'avoir fait découvrir l'association oeuf de lompes/brandade froide) et tout les thésards et tout le personnel permanent (pour avoir fait en sorte que je sente bien au labo même si j'étais l'électron libre de l'ENS ^^), pour toutes ces pauses café/méridiennes remplies de joie de vivre, pour ces moments de "complicité", de rires et d'amitié.

Viens le tour de remercier mes amis, supporters et sponsors, pour faire court je ne vais pas re-citer ceux déjà cités ci-dessus. A M. Cazal, M. Féron, Mme Guillemet et M. Lepennec pour m'avoir donné des bases solides. Aux picards : Habi, Teuteu et moussa. Aux Marseillais : M. Siv, Assadi, Mohamed, Médhi, Cha et Diane. Aux Orcéens : Chantal, Henri, Zu et Françoise, Cimarron, Zazoo, David, Ashata, Edele, Yahaie et Sam. Et enfin aux bugistes qui ont très largement sponsorisé et supporté ma thèse: Seb, Denis, Adri, Pierrot, Alec et Anne-Laure (oui je sais tu es de croix-rousse mais bon...). Je tiens à remercier ma famille Lecoanet, pour leur soutien et leurs encouragements quotidiens, et surtout Vincent pour toujours avoir été là pour moi (=^.^=).

Ma reconnaissance va bien évidemment à ma famille dans son ensemble. J'adresse un merci particulier à mes parents et ma soeur, qui m'ont toujours énormément apporté et qui sont pour moi une source d'inspiration et de réflexion inépuisable.

Et enfin,..... à moi.... parce qu'il faut pas déconner..... :)

Et vive les phosphates!!!

SOMMAIRE

Introduction	1
1 INTRODUCTION	2
Partie bibliographique	4
2 PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	5
2.1 La lubrification	5
2.1.1 Généralités	5
2.1.2 Les lubrifiants et additifs	6
2.1.3 La molécule de ZDDP	7
2.1.4 Formation des films de ZDDP	8
2.2 Les polyphosphates de zinc : matériaux modèles du tribofilm de ZDDP	13
2.2.1 Composition et structure	14
2.2.2 Mise en évidence du degré de polymérisation	15
2.2.3 Simulation d'un tribofilm de ZDDP : étude du com- portement des polyphosphates de zinc	17
2.3 Synthèse et objectif	20
Dispositif expérimental	22
3 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	23
3.1 Les techniques de hautes pressions	23
3.1.1 Les cellules à enclumes de diamant : présentation	24
3.1.2 Le chargement des cellules	27
3.1.3 Mesure de la pression	29
3.2 Les techniques d'analyse sous hautes pressions	30
3.2.1 La diffraction des rayons X (XRD)	30
3.2.2 Spectroscopie Raman	31
3.3 Les essais tribologiques	32
3.3.1 Tribomètre alternatif linéaire	33
3.3.2 Tribomètre nano-visu	33
3.4 Techniques d'analyse Post-Mortem	35
Lubrification limite de polyphosphates de zinc : influence de la pres- sion et de la température	37
4 LUBRIFICATION LIMITE DE POLYPHOSPHATES DE ZINC : IN- FLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE	38
4.1 Les polyphosphates de zinc	38
4.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (XRD)	38
4.1.2 Caractérisation par Spectroscopie Raman	39
4.2 Effet de la pression sur la structure des polyphosphates de zinc	42
4.2.1 Effet de la pression à température ambiante	43
4.2.2 Effet de la pression à haute température (120°C)	47
4.3 Étude de l'effet de la pression et du cisaillement sur la struc- ture des polyphosphates de zinc	49
4.3.1 Comportement de la PAO	49
4.3.2 Comportement des polyphosphates	50

4.4	Caractérisation du tribofilm obtenu à l'issu du test de frottement réalisé à partir de la dispersion PAO6 + métaphosphate de zinc et effectué à 120°C	54
4.4.1	Cartographie par Spectroscopie Raman	54
4.4.2	Caractérisation par Microscopie Électronique à Transmission (MET)	56
4.5	Discussion	58
4.6	Synthèse	60
	Lubrification limite de polyphosphates de zinc : influence de la présence de particules d'oxyde de fer	62
5	LUBRIFICATION LIMITE DE POLYPHOSPHATES DE ZINC : INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE PARTICULES D'OXYDE DE FER	63
5.1	Caractérisation des oxydes de fer par spectroscopie Raman.	64
5.1.1	Oxyde de fer III : l'hématite	64
5.1.2	Oxyde de fer II/III : la magnétite	64
5.1.3	Oxyde de fer II	65
5.1.4	Oxyde de fer hydroxylé : la goethite	66
5.2	Effet de la pression sur le métaphosphate de zinc en présence de particules d'oxyde de fer.	67
5.2.1	Oxyde de fer III et mixte fer II/III	67
5.2.2	Oxyde de fer II	69
5.2.3	Oxyde de fer hydroxylé	71
5.3	Effet de la pression et du cisaillement sur le métaphosphate de zinc en présence de nanoparticules d'oxyde de fer.	73
5.3.1	Tests tribologiques réalisés à température ambiante	73
5.3.2	Tests tribologiques réalisés à haute température	78
5.4	Discussion	83
5.5	Synthèse	85
	Evolution sous l'effet de la pression et du cisaillement de la structure du métaphosphate de zinc en environnement contrôlé : Etude in-situ	86
6	EVOLUTION SOUS L'EFFET DE LA PRESSION ET DU CISAILLEMENT DE LA STRUCTURE DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN ENVIRONNEMENT CONTRÔLÉ : ETUDE IN-SITU	87
6.1	Comportement du métaphosphate de zinc	87
6.2	Comportement du métaphosphate de zinc en présence d'hématite	91
6.3	Comportement du métaphosphate de zinc en présence de magnétite	93
6.4	Comportement du métaphosphate de zinc en présence d'oxyde de fer II	95
6.5	Comportement du métaphosphate de zinc en présence de Goethite	97
6.6	Comportement du métaphosphate de zinc en présence d'eau	100
6.7	Discussion	101
6.8	Synthèse	103
	Synthèse générale	105
7	SYNTHÈSE GÉNÉRALE	106

7.1	Comportement des polyphosphates de zinc	106
7.1.1	Effet de la pression	106
7.1.2	Effet de la pression et du cisaillement	107
7.2	Comportement du métaphosphate de zinc en présence d'oxydes de fer	108
7.2.1	Effet de la pression	108
7.2.2	Effet de la pression et du cisaillement	109
	Conclusion	112
8	CONCLUSION	113
	Bibliographie	115
	BIBLIOGRAPHIE	116

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le transport routier est un secteur d'activité important puisqu'il concerne plus de la moitié de la population mondiale. Son perpétuel développement est à l'origine de conséquences certes positives pour la population mais aussi négatives. La pollution atmosphérique en est une. Elle se traduit notamment par le rejet de substances toxiques et la consommation d'énergie essentiellement non renouvelable. Elle est de plus aggravée par la forte croissance de ce secteur liée aux impératifs économiques de nos sociétés industrialisées.

Afin d'augmenter le rendement et la durée de vie des moteurs automobiles, le frottement et les phénomènes d'usure associés doivent être minimisés grâce à l'emploi de lubrifiants. Ces derniers sont composés en grande partie d'une huile de base et d'additifs. Malgré leurs remarquables propriétés tribologiques, les additifs contenus dans les lubrifiants sont responsables d'émissions de substances soufrées et phosphorées à la fois polluantes pour l'environnement et nocives pour le bon fonctionnement des pots catalytiques. Pour limiter ces émissions polluantes, la réglementation européenne a fixé des valeurs limites pour les principaux polluants.

Diminuer la pollution atmosphérique urbaine due au transport, tout en conciliant les besoins de nos sociétés industrialisées s'avère être un défi de taille pour les communautés scientifiques et industrielles. Ainsi, le développement de nouveaux additifs de lubrification, tout aussi performants mais non polluants est donc une priorité. La réalisation de cet objectif passe d'abord par la compréhension des mécanismes d'action des additifs afin d'optimiser leur composition dans les lubrifiants.

Le dithiophosphate de zinc (ZDDP) est à ce jour, l'additif le plus couramment employé dans la lubrification des moteurs thermiques en raison de ses remarquables propriétés anti-usure, anti-oxydante et extrême pression. Le mécanisme d'action de cette molécule a largement été étudié par le passé [58, 1, 45, 29, 34, 36, 57, 18, 66]. Il a été établi que dans des conditions sévères de frottement, le ZDDP, présent en tant qu'additif dans une huile de base, forme sur les surfaces métalliques un film anti-usure (appelé tribofilm), protégeant les surfaces de l'adhésion et de l'usure abrasive. Afin de comprendre de façon plus poussée la formation de ce film, le ZDDP a été étudié sous l'effet couplé et découplé de la pression et du cisaillement, mais peu d'étude ont pris en compte l'effet de la température et de l'environnement chimique du milieu réactionnel. Il a ainsi été établi qu'un film anti-usure se forme sur les surfaces frottantes, protégeant ainsi le moteur de l'adhésion et de l'abrasion. Ce film est principalement composé de polyphosphates de zinc dont la longueur des chaînes de polyphosphates varie dans l'épaisseur du film (chaînes longues en surface et courtes proches du substrat métallique).

Toutefois, les mécanismes de formation et d'action anti-usure du film complexe de phosphates restent à ce jour encore mal connus et quelques zones d'ombre demeurent .

L'objectif de cette thèse consiste à comprendre le comportement sous conditions extrêmes (de pression, de température et de cisaillement) de matériaux modèles constitutifs du tribofilm de ZDDP (des polyphosphates de zinc de différents degrés de polymérisation). L'influence du milieu réactionnel (présence ou non d'oxyde de fer) sur ces matériaux à également été étudiée afin de mieux appréhender le mécanisme d'action du tribofilm de ZDDP, comme le résume la Figure 1.1.

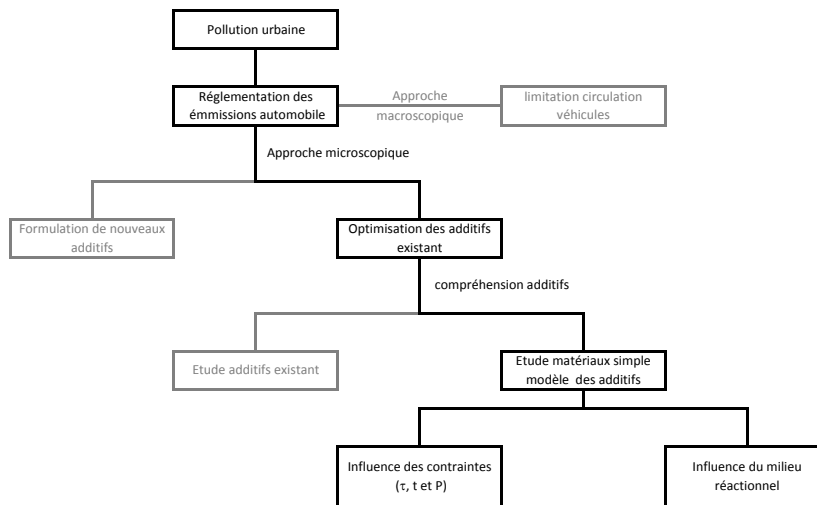


FIGURE 1.1: synthèse de la démarche de recherche.

Dans ce cadre, notre démarche sera exposée en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre une étude bibliographique présente des généralités sur les lubrifiants et additifs, ainsi que la connaissance que nous avons à ce jour des mécanismes d'action du ZDDP.
- Le deuxième chapitre présente les différents appareillages et méthodes expérimentales utilisées durant notre étude.
- Le troisième chapitre traite de l'influence des contraintes mécaniques et thermiques sur le comportement des phosphates de zinc.
- Le quatrième chapitre s'intéresse à l'influence de la présence de particules d'oxyde de fer sur le comportement en sollicitation des polyphosphates de zinc.
- Le cinquième et dernier chapitre présente le suivi in-situ des phosphates de zinc en lubrification limite.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 LA LUBRIFICATION

La lubrification est le moyen le plus efficace pour contrôler le frottement et minimiser l'usure au sein des moteurs thermiques ainsi que dans diverses applications tribologiques. Elle consiste à créer entre les surfaces en mouvement un film mince de liquide ou solide, pouvant aller jusqu'à 100 μm d'épaisseur en général et ayant une résistance au cisaillement la plus faible possible ; ce film lubrifiant permet donc l'abaissement des forces de frottement et, en séparant les surfaces, prévient de leur endommagement.

2.1.1 Généralités

Dans le cas de la lubrification en milieu liquide, suivant l'épaisseur du film d'huile généré, trois régimes de lubrification, décrits par la courbe de Stribeck, peuvent être observés.

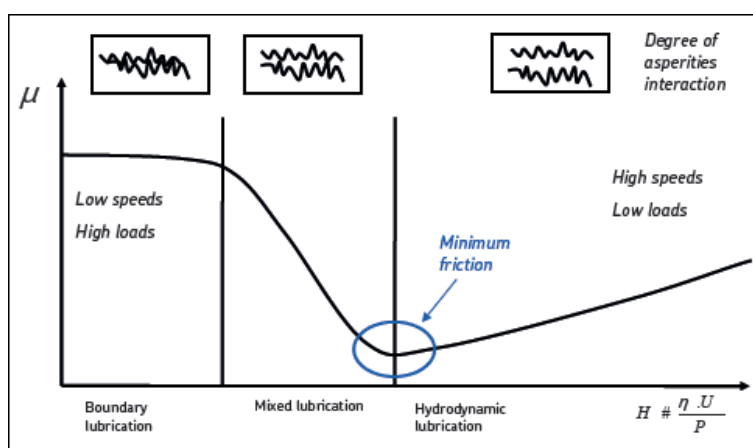


FIGURE 2.1: Stribeck curve.

La force de frottement entre les deux surfaces dépend principalement de la viscosité η du lubrifiant, de la vitesse de glissement v et de la charge normale P . Parmi les différents régimes de lubrification, on distingue le régime de lubrification hydrodynamique, observé pour des vitesses élevées et des faibles charges. Dans ce cas, un film épais de lubrifiant sépare les surfaces en glissement générant un faible coefficient de frottement (voir la Figure 2.1).

L'augmentation de la charge et/ou la diminution de la vitesse (ainsi que celle de la viscosité) a pour conséquence de réduire l'épaisseur du film lubrifiant. La distance entre les deux surfaces devient ainsi très faible au point d'induire des zones de contact entre les aspérités des surfaces. Pour ces conditions plus sévères, deux types de régimes sont définis : le régime mixte, dans lequel le film lubrifiant soutient toujours une partie de la charge, mais où les premiers contacts entre les aspérités provoquent

plus de frottement et d'usure ; et le régime de lubrification limite, où le film lubrifiant est expulsé de la zone de contact et où les contacts solide-solide sont nombreux. Dans ces deux derniers régimes les propriétés rhéologiques du lubrifiant deviennent alors peu importantes. (voir Figure 2.1) [67].

Dans le cas d'un moteur thermique, la lubrification s'avère complexe. En effet, bien qu'un seul lubrifiant soit utilisé par les moteurs thermiques, ces machines renferment de nombreux organes fonctionnant dans des conditions tribologiques extrêmement variables. Les pressions de contact peuvent atteindre 1 GPa, les vitesses de glissement varient de zéro à plusieurs dizaines de mètres par seconde et les températures d'huile se situent entre la température ambiante (pouvant descendre jusqu'à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) et des valeurs pouvant atteindre $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans les parties les plus chaudes du moteur. On rencontre donc, dans les moteurs, tous les régimes de lubrification entre des surfaces en contact.

Pour notre étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au niveau du contact came-poussoir et segment-chemise (point mort haut et point mort bas) où des conditions de lubrification mixtes ou limites règnent.

Dans le cas d'un lubrifiant pour moteur thermique, en régime limite, les propriétés anti-usure et réductrice de frottement sont assurées par le biais des additifs de lubrification

2.1.2 Les lubrifiants et additifs

Les lubrifiants actuellement utilisés sont généralement constitués d'un fluide de base appelé *base lubrifiante* qui peut être synthétique ou d'origine minérale, auquel sont ajoutés de nombreux additifs dont la nature varie avec la fonction souhaitée (antioxydant, réducteur de frottement, améliorant l'indice de viscosité...). Les additifs sont choisis pour renforcer d'une part certaines propriétés intrinsèques des huiles de base comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés anti-usure et anti-friction ou le pouvoir de protection anti-rouille, et d'autre part pour apporter aux huiles des propriétés qu'elles ne possèdent pas (ou peu) naturellement comme la détergence, le pouvoir dispersif, l'alcalinité ; Cela afin de neutraliser les composés acides, assurer la protection contre la corrosion des métaux non ferreux, ou conférer des propriétés extrême-pression (EP) au lubrifiant. Dans certains cas, ils peuvent aussi annihiler les effets secondaires indésirables de certains additifs. Ainsi les additifs anti-mousse évitent la formation de mousses engendrées par la présence dans le lubrifiant d'additifs tensioactifs comme les détergents, les dispersants, les agents émulsifiants des fluides aqueux ou même les additifs d'onctuosité et les anti-rouilles [59].

En s'intéressant de plus près aux additifs anti-usure, on constate qu'ils sont utilisés pour diminuer l'usure dans les conditions de lubrification mixte et limite. En effet, ils agissent en formant, par réaction avec les surfaces métalliques, un film protecteur, appelé *tribofilm*, qui limite l'usure abrasive des surfaces métalliques. Les plus courants sont essentiellement des esters phosphoriques et des dithiophosphates métalliques. Les mécanismes d'action de ces différents composés ont fait l'objet de nombreuses

études mais n'ont pas encore été totalement élucidés [58, 1, 29, 34, 36, 45, 57].

Le dialkyldithiophosphate de zinc (ZDDP) est l'additif de lubrification le plus couramment utilisé dans la lubrification des moteurs thermiques et les autres lubrifiants industriels en raison de ses propriétés d'inhibition de la corrosion, anti-usure, extrême pression, et de ces propriétés anti-oxydantes [58]. Comme d'autres additifs à base de phosphore, le ZDDP réagit avec les surfaces en contact dans des conditions tribologiques sévères pour former une couche de protection, le "tribofilm", permettant de diminuer l'abrasion et l'adhésion des surfaces métalliques au cours de la sollicitation tribologique.

2.1.3 La molécule de ZDDP

Dans sa structure simple présentée sur la Figure 1.2, cette molécule est composée d'un atome central de zinc entouré par des atomes de soufre, de phosphore, d'oxygène ainsi que par des groupements carbonés (alkyle ou aryle) [58]. Ces groupements permettent d'améliorer la lipophilie de l'additif dans l'huile de base.

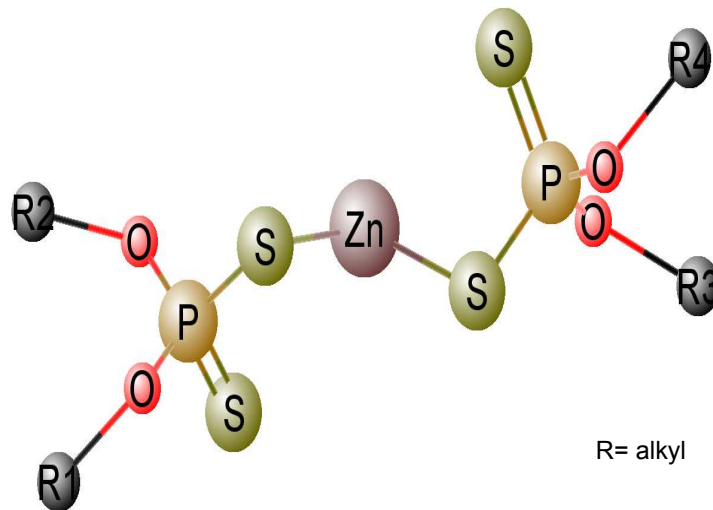


FIGURE 2.2: representation of a single molecule of ZDDP.

La synthèse de ce produit s'effectue en 2 étapes à partir d'alcool (primaire ou secondaire) et de pentasulfure de phosphore (P_2S_5).

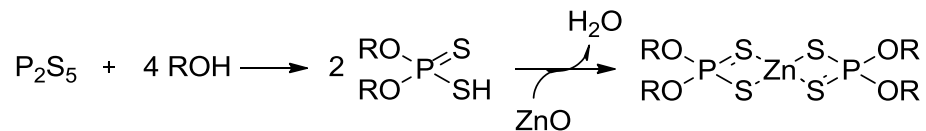


FIGURE 2.3: synthesis of a single molecule of ZDDP.

Dans un premier temps, de l'acide dialkyldithiophosphorique (DTPH) va se former. Cet acide est ensuite mis en présence d'oxyde de zinc pour donner du ZDDP [32].

Le ZDDP est un additif faisant partie des organométalliques. En solution, les formes les plus connues de cet additif sont les formes neutres (monomérique et dimérique), ainsi que la forme basique.

Le comportement du ZDDP lors de la sollicitation tribologique est un sujet largement étudié. Cela est notamment le cas de la décomposition du ZDDP dans une base d'huile, conduisant aux matériaux précurseurs du film anti-usure.

2.1.4 Formation des films de ZDDP

La décomposition de cette molécule dans une base d'huile est principalement due à deux mécanismes : l'oxydation [66] et la décomposition thermique [18, 24].

- La décomposition oxydative et l'hydrolyse

Spedding et Watkins [57] ont constaté qu'à des températures supérieures à 160°C, l'ajout d'eau permettait d'accélérer la décomposition des ZDDP. L'hydrolyse joue probablement un rôle important dans la formation du film anti-usure.

Cependant l'oxydation du ZDDP a été observée via des dérivés peroxydique, à de plus basses températures [58].

Dans les premiers temps, le ZDDP fut essentiellement utilisé pour ses propriétés anti-oxydantes dans les huiles de moteur. En effet, le ZDDP a la capacité de décomposer à la fois les hydro-peroxydes ainsi que les peroxydes radicalaires, (espèces responsables entre autres de l'oxydation des hydrocarbures) interrompant ainsi le cycle d'oxydation du peroxyde [58]. Les nombreuses réactions chimiques impliquées dans le processus ont été résumées par Willermet [66]. Il est communément admis que les produits issus de la décomposition du ZDDP formés par cette voie ne sont plus en mesure de produire des tribofilms anti-usure efficaces [58].

- La décomposition thermique

Dickert et Rowe [18] ont étudié la décomposition thermique de l'O,O-diisopropylphosphorodithioate de zinc. Il a été démontré que le ZDDP est dégradé thermiquement à haute température. Cette dégradation a été observée entre 130°C et 230°C. La température de décomposition varie en fonction des groupements alkyls présents. La décomposition thermique du ZDDP mène à des dépôts solides de polyphosphates de zinc, sulfures d'alkyle, de mercaptans (thiols), sulfure d'hydrogène et d'oléfines.

Les auteurs observent en premier lieu l'isomérisation de la molécule de ZDDP où l'on peut remarquer la substitution d'un atome de soufre par un atome d'oxygène. Plus précisément, lors de la décomposition thermique, les groupements alkyls du ZDDP se déplacent d'un atome d'oxygène vers un atome de soufre [18].

Coy et Jones [33] ont observé un comportement similaire de la molécule de ZDDP. Les auteurs ont mis en évidence que les groupes alkyls, initialement liés aux atomes d'oxygène dans le ZDDP, sont transférés aux atomes

de soufre. Ceci explique la grande quantité de produits de décomposition soufrés qui se produisent lorsque la molécule de ZDDP est chauffée.

2.1.4.1 *Les films thermiques et les tribofilms*

Les films thermiques sont le résultat de l'immersion d'un échantillon métallique dans une solution chauffée de ZDDP pendant un certain temps. Le mécanisme complet de la formation du film de ZDDP n'est pas encore clair, mais il a été démontré que le ZDDP était adsorbé à la surface du métal par un atome de soufre de la liaison $P = S$ [58, 2]. A des températures supérieures à 80°C, les molécules adsorbées se décomposent grâce à la présence d'un métal qui agit en tant que catalyseur [58, 45]. Les films thermiques sont principalement constitués de polyphosphates, avec une forte teneur en zinc puis forment les tribofilms correspondants [29]. Des espèces soufrées telles que des mercaptans, sont parfois également détectées dans les films thermiques, mais la composition du film est appauvrie en soufre par rapport à la solution d'huile [58, 45, 24]. Il est clair que les différents mécanismes de dégradation thermique et oxydative sont impliqués dans la formation des films thermiques et des tribofilms.

Les tribofilms, à distinguer des films thermiques, sont formés lorsque la molécule de ZDDP et/ou ses produits de dégradation se trouvent sollicités mécaniquement, lors d'un test tribologique. Les molécules de ZDDP peuvent se dégrader sur des surfaces métalliques à des températures beaucoup plus basses que celles nécessaires à leur dégradation en solution. Comme mentionné précédemment, à température ambiante, les molécules de ZDDP interagissent faiblement avec la surface de l'acier, mais dans des conditions de frottement, l'additif est capable de réagir et de former un tribofilm de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur [59, 58, 45, 44, 23]. Comme les films thermiques, les tribofilms sont principalement composés de polyphosphates de zinc de différentes longueurs de chaînes, mais ils sont beaucoup plus épais (de l'ordre de 200 nm pour les tribofilms et de ≤ 100 nm pour les films thermiques).

2.1.4.2 *Caractérisation structurale et morphologique du tribofilm*

De nombreuses techniques d'analyse de surface et de caractérisation ont été utilisées afin de pouvoir caractériser chimiquement les tribofilms de ZDDP : l'AES (Auger Electron Spectroscopy), l'EDX (Energy Dispersive X-Ray), l'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), le ToFSIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy), le XANES (X-Ray absorption Near Edge Structure), la spectroscopie Raman et infra-rouge... La combinaison de toutes ces techniques a permis une bonne caractérisation des tribofilms de ZDDP [58, 1, 34, 36, 45, 24, 4, 5?, 26, 28, 31, 40, 41, 43, 46, 65, 14, 13, 22, 55].

Comme énoncé dans la section précédente, les tribofilms formés à température ambiante sont principalement composés de polyphosphates. Plus précisément, au-dessus du tribofilm, se trouve une couche visqueuse d'alkyl-phosphate qui peut facilement être éliminée par lavage au solvant [5]. Le tribofilm est constitué de polyphosphates de zinc et/ou de fer amorphes, ainsi que d'inclusions de FeS et de ZnS [58, 45, 46]. Le tribofilm présente une structure complexe composée d'îlots, une rugosité de ~ 20 nm et une morphologie hétérogène (voir figure 2.4) [1].

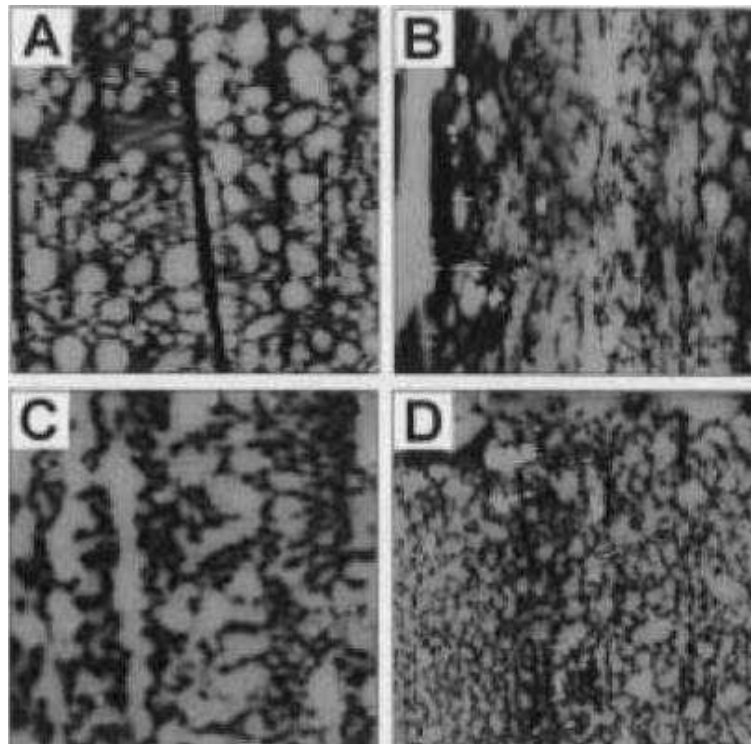


FIGURE 2.4: A topographical image of a tribofilm formed from a solution of 1.5 wt% of ZDDP. Test carried out with a Cameron-Plint tribometer using a pin on flat configuration, and for different friction times. A : 10 min ; B : 40 min ; C : 60 min ; D : 120 min [1].

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 2.5 le tribofilm est structuré sous forme d'îlots et de vallées. Les îlots se composent principalement de polyphosphates de zinc et de fer dont la longueur des chaînes de phosphate se réduit à proximité de la surface métallique alors que la teneur en fer augmente.

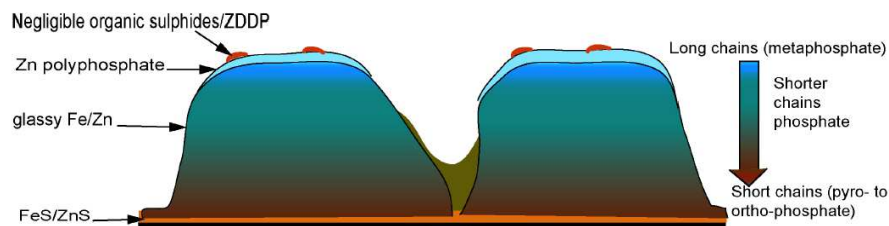


FIGURE 2.5: Schematic representation of a tribofilm [58].

Le tribofilm de ZDDP présente donc un agencement en couches :

- proche du substrat une couche de polyphosphates constituée de chaînes courtes de fer.
- Au sommet du tribofilm, une couche plus mince constituée de polyphosphates à longues chaînes.

La constitution de ce tribofilm a été confirmée par de nombreuses études expérimentales [69, 37, 27]. Les tribofilms de ZDDP sont souvent décrits comme contenant un gradient de chaînes de phosphates. Le mécanisme de formation de ce gradient de chaînes de phosphate n'a, à ce jour, pas été précisément déterminé.

Il est à noter que des variations de l'épaisseur du tribofilm en fonction de la température et de la charge appliquée ont été mises en évidence (voir Figure 2.6). A des températures élevées et sous contrainte tribologique, la formation d'un tribofilm plus épais est observée. L'application de charges plus élevées conduit à des longueurs de chaînes plus courtes de polyphosphates et à une augmentation de l'épaisseur du tribofilm [29, 31, 30].

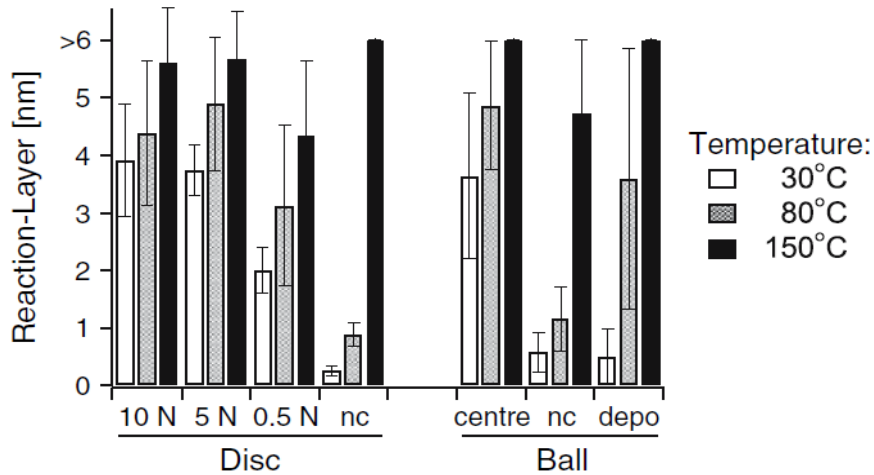


FIGURE 2.6: Thicknesses of some ZDDP tribofilms generated during a pin on flat tribological test as a function of the applied load and temperature (NC : non-contact area). Tests on a UMT-2 tribometer CETR during 1000 rpm [30].

L'épaisseur finale du tribofilm est une conséquence d'un équilibre entre le taux d'usure produit lors de la sollicitation tribologique et la cinétique de la réaction de formation du film. Par conséquent, elle est influencée par les conditions expérimentales [60]. La capacité du ZDDP à s'adapter aux conditions expérimentales a certainement contribué à sa réussite comme additif anti-usure, mais elle peut aussi expliquer le désaccord apparent dans la littérature sur l'épaisseur, la structure et la composition chimique des films [60].

2.1.4.3 Propriétés mécaniques du tribofilm

Une caractérisation mécanique appropriée de ces films est techniquement très difficile vu les faibles épaisseurs de film (50 – 200 nm). Dans la pratique la nanoindentation est le seul outil disponible pour accéder aux propriétés mécaniques du tribofilm. Les deux principales propriétés mesurées par cette technique sont le module d'Young (ou module élastique) (E^*) et la dureté (H).

Une dureté de 1,5 GPa a été mesurée par Aktary [1] sur les films thermiques, alors que le tribofilm fait apparaître des valeurs comprises entre 3 et 5 GPa. Une gamme de valeurs similaires a également été mesurée par Bec [5] et met en évidence une augmentation des propriétés mécaniques du tribofilm avec la profondeur d'indentation. Bec associe cette augmentation de module à l'augmentation de pression due au confinement du film sous l'indenteur au fur et à mesure de l'enfoncement et pas à un possible gradient de propriétés dans le tribofilm. On qualifie alors ce phénomène d'effet enclume [5]. Cette capacité du tribofilm de ZDDP à s'adapter aux

conditions de sollicitation a conduit les chercheurs à utiliser le terme de matériaux *intelligents* pour ces films.

En utilisant des méthodes de caractérisation mécaniques et chimiques à l'échelle nanométrique, Nicholls a tenté une première corrélation entre la longueur des chaînes et les propriétés mécaniques des polyphosphates, proposant que les polyphosphates à longues chaînes pouvaient améliorer le comportement anti-usure du tribofilm [43]. Cette interprétation se fonde sur le constat que la réduction du module E^* mesurée sur les pads les plus grands, contenant plus de polyphosphates à chaînes longues, était beaucoup plus faible que le module mesuré dans les vallées, dans lesquels les phosphates à chaînes courtes ont été trouvés (voir Figure 2.7 et 2.8).

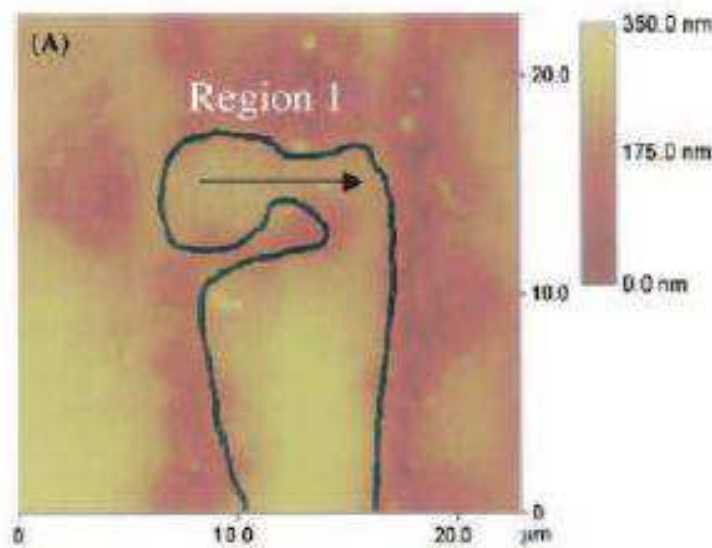


FIGURE 2.7: ZDDP tribofilm topography obtained by AFM [46].

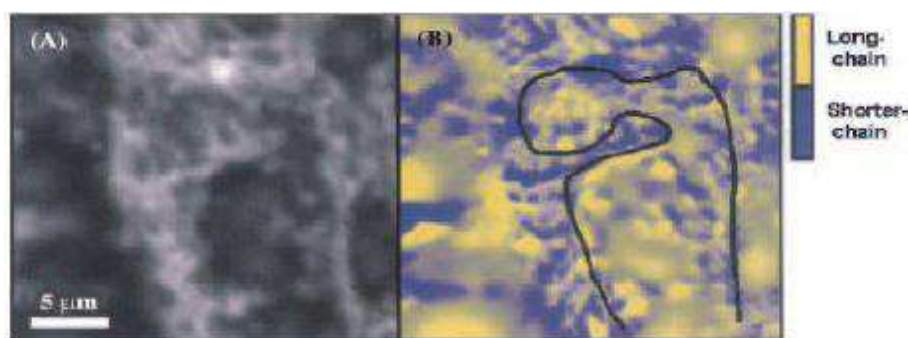
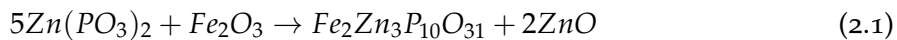


FIGURE 2.8: Distribution of the phosphate chains in the ZDDP tribofilm. (A) X-PEEM image and (B) mapping of the distribution of the long and short polyphosphate chains [46].

Ainsi, Nicholls [45] suggère que la longueur des chaînes de phosphate peut aussi varier en fonction de la pression exercée sur le tribofilm. L'importance de l'effet de la pression seule sur le tribofilm a été soulignée par Mosey [42] lors d'une étude en simulation numérique (Car-Parrinello *ab initio* molecular dynamics (AIMD)). L'auteur a simulé des phases de compression/décompression sur des phosphates de zinc, utilisés ici en tant

que matériaux modèles et précurseurs du tribofilm, dans des conditions hydrostatiques, afin de suivre l'évolution structurale des phosphates de zinc. Il a été constaté que l'augmentation de la pression s'accompagnait également d'une augmentation de la coordination de l'atome de zinc impliquant des effets sur l'enchevêtrement des phosphates. Ainsi l'auteur suggère non pas une réticulation des chaînes de phosphate, mais une augmentation de la coordination du zinc due à l'effet de la pression ce qui conduirait à la création d'un réseau de phosphates de zinc fortement interconnectés. Toutefois, il n'a jamais été établi que la longueur des chaînes de phosphate avait une influence sur les propriétés mécaniques du tribofilm.

Martin [36], quand à lui, fut le premier à proposer que le gradient de longueur de chaînes de phosphate présent dans le tribofilm puisse être dû à une réaction tribochimique entre les métaphosphates de zinc (polyphosphates à longues chaînes) et l'oxyde de fer natif, présent à la surface du substrat, et que cette réaction pourrait également jouer un rôle dans le mécanisme anti-usure du ZDDP. Cette réaction serait énergétiquement favorable et se base sur le modèle HSAB (hard and-soft acide-base) [51], dont le principe est qu'une base forte réagit préférentiellement avec un acide fort et une base faible avec un acide faible. Selon cette hypothèse, les métaphosphates réagissent avec l'oxyde de fer natif de l'acier ou des particules d'usure, formant ainsi de l'oxyde de zinc et des phosphates mixtes de fer et de zinc à chaînes courtes [40, 41, 39], selon la réaction :



La présence d'un phosphate mixte de fer et de zinc proche du substrat pourrait favoriser l'adhésion du tribofilm sur le substrat en acier [39].

Bien qu'il n'y ait toujours pas de preuve expérimentale de ce mécanisme, le modèle le plus communément accepté pour expliquer les propriétés anti-usure de la molécule ZDDP est que le film de polyphosphates agit comme une barrière mécanique. L'usure aurait lieu dans la couche de phosphate, laquelle pourrait être réapprovisionnée en permanence par la réaction de décomposition du ZDDP présent dans le lubrifiant, reformant ainsi en permanence le tribofilm protecteur. Lorsque les conditions d'usure deviennent plus sévères et que le film de phosphate n'est plus réapprovisionné, la capacité du ZDDP à produire des dérivés sulfurés confère à l'additif son caractère extrême pression (EP) [58, 41].

2.2 LES POLYPHOSPHATES DE ZINC : MATÉRIAUX MODÈLES DU TRIBOFILM DE ZDDP

Comme vu dans la partie précédente, le tribofilm est composé d'un gradient de phosphates de zinc. Afin de faciliter la compréhension du comportement du tribofilm de ZDDP durant la sollicitation tribologique et donc de mieux appréhender son mode d'action (caractère anti-usure, extrême pression...), de nombreux auteurs ont choisi d'utiliser des matériaux modèles représentatifs des tribofilms en question. Nous allons dans ce paragraphe décrire ce que sont ces matériaux modèles tant d'un point de vue de leur composition que de leur structure, et voir en quoi l'étude de leur

comportement au cours d'une sollicitation mécanique peut permettre une meilleure compréhension du comportement du tribofilm de ZDDP durant la sollicitation tribologique.

2.2.1 Composition et structure

Pentavalent, le phosphore adopte une conformation tétraédrique du à son hybridation sp^3 . La haute charge du phosphore (V^+) lui permet d'accueillir au maximum 4 atomes d'oxygène, le doublet non liant de l'orbitale π participant à la double liaison $P = O$. Ainsi la limite de réticulation de ce tétraèdre est de trois points de branchement [3].

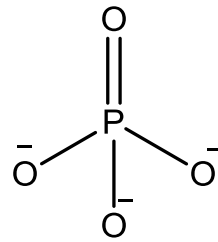


FIGURE 2.9: Schematic representation of a phosphate group.

Van Wazer décrit 4 entités structurales comme configuration possible des phosphates [63] (voir Figure 2.10) :

	Q^0 Orthophosphate
	Q^1 Pyrophosphate
	Q^2 Metaphosphate
	Q^3 P_2O_5

FIGURE 2.10: Possible configurations of phosphates[14].

Par convention, pour la description de la réticulation des tétraèdres de phosphate, on utilise le terme Q_n , où n est le nombre d'oxygène pon-

tant du phosphate. Averbuch-Puchot et Durif ont classé les phosphates en quatre grandes familles, les monophosphates, les phosphates condensés, les adduits et les hétéro-phosphates. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au monophosphate et aux phosphates condensés [3].

- Les monophosphates

Les monophosphates, aussi appelé orthophosphates, sont constitués de groupements PO_4^{3-} isolés (site Q^0) et ne disposent donc d'aucun oxygène pontant.

- Les polyphosphates

Les polyphosphates sont définis par des anions phosphatés condensés où chaque anion phosphate contient un ou plusieurs types de liaisons $P-O-P$ (site Q^n ou $n > 0$). Ils se composent d'enchaînements linéaires formés de tétraèdres PO_4 . Ils ont la formule générale suivante : $[P_xO_{3x+1}]^{(x+2)-}$.

La nomenclature dépend de la valeur de x . Pour x compris entre 2 et 5, on parle d'oligophosphates.

$x = 2$: $[P_2O_7]^{4-}$ définit le pyrophosphate ou diphosphate

$x = 3$: $[P_3O_{10}]^{5-}$ définit le tripolyphosphate ou triphosphate

$x = 4$: $[P_4O_{13}]^{6-}$ définit le tétrapolyphosphate ou tétraphosphate

Si x tend vers l'infini avec une formulation $[P_xO_{3x}]^{x-}$, on définit le polyphosphate à longues chaînes ou métaphosphate qui peut être décrit par la formulation $(PO_3)^{x-}$.

2.2.2 Mise en évidence du degré de polymérisation

De nombreuses études ont été menées pour déterminer la structure des tétraèdres de phosphates. Ces unités structurales sont le plus souvent caractérisées par les techniques de spectroscopie d'absorption (Infra-Rouge et Raman) et plus récemment par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P . L'objectif de ces études est d'identifier les liaisons pontantes (BO) et non-pontantes (NBO) et de déterminer l'environnement modificateur de ces liaisons.

L'ajout d'un oxyde peut modifier la réticulation des phosphates, entraînant la création d'oxygènes non pontants et donc la création de site Q^{n-1} . Ces sites peuvent être quantifiés. Pour les systèmes ZnO/P_2O_5 , la fraction des tétraèdres Q^n peut être déterminée en fonction de la composition [63, 10].

Dans le cas des ultraphosphates ($0 \leq x \leq 0,5$, ou $x = [ZnO]$), la fraction des tétraèdres Q^3 et Q^2 est donnée par les relations :

$$\int(Q^2) = \frac{x}{1-x}; \int(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad (2.2)$$

Les polyphosphates ($0,5 < x < 0,67$) sont constitués de chaînes de tétraèdres Q^2 terminées de part et d'autre par des tétraèdres Q^1 . Leurs fractions sont données par les relations :

$$\int(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x}; \int(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} \quad (2.3)$$

Lorsque la valeur de x est comprise entre 0,67 (pyrophosphate ou diphosphate) et 0,75 (orthophosphate), les fractions des tétraèdres Q^1 et Q^0 sont données par les relations :

$$\int(Q^0) = \frac{3x-2}{1-x}; \int(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} \quad (2.4)$$

Les études par RMN du ^{31}P permettent de déterminer expérimentalement ces différentes fractions. Les résultats ainsi obtenus diffèrent parfois des valeurs calculées en raison du déplacement plus ou moins important des équilibres $2Q^n + M_2O \rightarrow 2Q^{n-1}$ (ou M = métal). Cela est dû aux liaisons covalentes $P-O-M$ conduisant à des distributions plus étalées des entités Q_n [9, 10], mais aussi par l'existence de réactions de dismutation : $2Q^n \rightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ [21, 10].

À titre d'exemple, la Figure 2.11 présente la distribution des sites Q_n , déterminée par RMN du ^{31}P , dans les verres des systèmes $x\text{ZnO} (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ lorsque $0,50 < x < 0,75$.

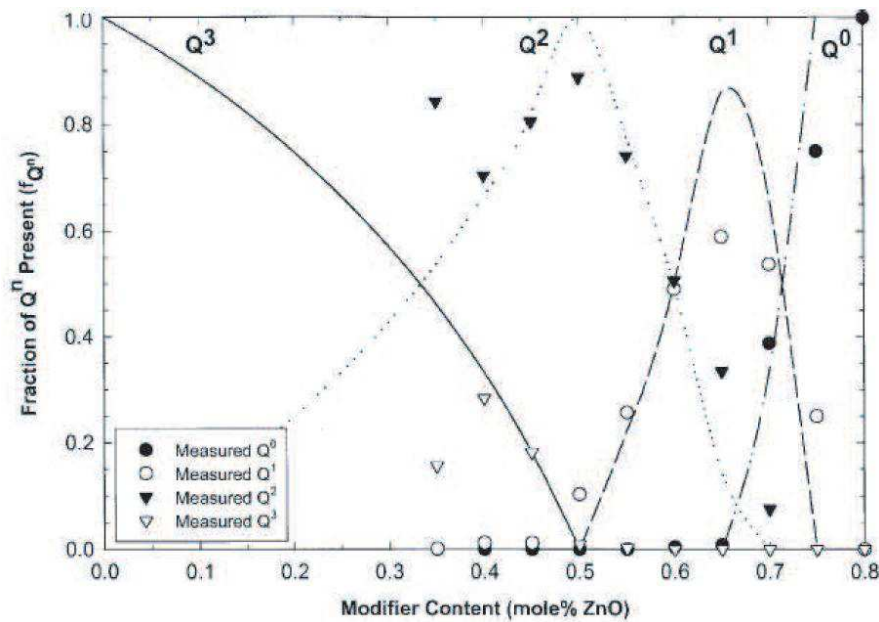


FIGURE 2.11: Distribution of Q_n site determined by MAS-NMR ^{31}P in phosphates glasses of composition $x\text{ZnO} (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0,50 < x < 0,75$) [63, 10].

Le taux de site Q^3 diminue de manière continue lorsque $x([\text{ZnO}])$ augmente. Le taux de Q^1 atteint un maximum pour une composition approchant la composition du pyrophosphate $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0,66$) ce qui est en accord avec l'observation de groupements de pyrophosphate observés dans la structure de ce cristal. Pour cette composition, la présence d'entités Q^2 et Q^0 témoigne d'une réaction de dismutation : $2Q^1 \rightarrow Q^0 + Q^2$.

Comme énoncé précédemment, nous allons principalement nous intéresser aux mono et aux polyphosphates et plus particulièrement à deux

types de phosphates qui, de par leur degré de polymérisation (et donc de par leur longueur de chaînes) rendent parfaitement compte des différentes longueurs de chaînes observées dans les tribofilms de ZDDP. Il s'agit de l'orthophosphate et du métaphosphate.

2.2.2.1 *Spectroscopie Raman et propriétés vibrationnelles des polyphosphates de zinc*

Les phénomènes qui résultent d'une interaction lumière-matière mettent en jeu différents niveaux vibrationnels d'énergie d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ. Le photon est alors soit émis à la fréquence du photon exciteur, soit sur un autre niveau vibrationnel, d'énergie plus grande ou plus faible. Le photon ainsi réémis aura une fréquence différente, plus ou moins grande selon les niveaux concernés. C'est ce changement de fréquence qui constitue l'effet Raman. Il est de très faible intensité, de l'ordre de la millionième partie de la lumière diffusée. Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, cm^{-1} , sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu, des constantes de force et donc des distances interatomiques, des structures cristallines... Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé qui permet son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin.

L'identification de la longueur des chaînes de phosphate dans les phosphates de zinc par spectroscopie Raman, a largement été décrit dans la littérature [26, 22, 55, 9, 61, 38].

La région caractéristique des bandes de vibration des liaisons phosphates se situe généralement entre $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, et peut se décomposer en trois sous régions. La région des basses fréquences ($< 600 \text{ cm}^{-1}$), où l'on observe les modes de déformation des liaisons $P - O$, puis la région des hautes fréquences ($\geq 800 \text{ cm}^{-1}$), où l'on observe les bandes de vibration de l'élongation des liaisons $P - O$. Une région intermédiaire se trouve entre les régions précédemment énoncées, où l'on trouve entre $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ les modes de vibration d'élongation des liaisons $P - O - P$.

2.2.3 *Simulation d'un tribofilm de ZDDP : étude du comportement des polyphosphates de zinc*

2.2.3.1 *Effet de la pression*

Expérimentalement, l'influence de la pression seule sur des matériaux modèles du ZDDP a été étudiée. Gauvin et *al.* ont choisi d'étudier deux types de matériaux modèles à savoir les orthophosphates de zinc et les pyrophosphates de zinc correspondant respectivement à un degré de polymérisation nul (site Q^0) et intermédiaire (site Q^1). Les essais réalisés en cellule à enclumes de diamant couplés à différentes méthodes d'analyse (spectroscopie Raman, EXAFS, XRD) ont été effectués en présence d'un milieu transmetteur de pression (paraffine) et dans des conditions quasi-

hydrostatiques, dans le but de pouvoir effectuer un suivi structural des polyphosphates, de manière *in situ*. Gauvin et al. [26] ont été les pionniers dans le développement de ces études. Les auteurs ont observé qu'à très haute pression ($> 20 \text{ GPa}$), des modifications structurales dans les différents phosphates sont visibles (distorsion structurale, modification du réseau cristallin...), mais que la pression n'a aucun effet sur le degré de polymérisation de ces derniers, que ce soit pour l'orthophosphate ou le pyrophosphate. Des expériences sur l'orthophosphate de zinc cristallin, réalisées à température ambiante par Shakhvorostov et al. [53, 54], confirment les observations de Gauvin. Concernant l'orthophosphate de zinc, les auteurs précisent même qu'une pression de $6,6 \text{ GPa}$ est suffisante pour générer un désordre structural de façon irréversible.

2.2.3.2 Effet de la pression et du cisaillement

L'effet de la sollicitation tribologique sur ce même type de matériaux modèles a également été étudié dans le but de comprendre l'effet combiné de la pression et du cisaillement sur le comportement des polyphosphates de zinc [13, 26]. Gauvin, à partir de phosphates de zinc cristallins, a démontré que certains polyphosphates de zinc, en particulier l'orthophosphate, avait, à température ambiante, la capacité de former des tribofilms dont les propriétés morphologiques, structurales et mécaniques étaient en tout point identiques à celles des tribofilms de ZDDP. Cependant aucune chaîne polymérisée de phosphate n'a été formée pendant la sollicitation tribologique dans le tribofilm. Crobu [14, 13] ont réalisé des tests tribologiques sur trois types de verres de phosphates de zinc : l'orthophosphate de zinc, le pyrophosphate de zinc et le métaphosphate de zinc correspondant respectivement à un degré de polymérisation nul (site Q^0), intermédiaire (site Q^1) et infini (site Q^2). L'auteur a observé, à l'issue d'un test tribologique à température ambiante, en contact bille/plan (où le plan est un verre de phosphate de zinc amorphe et la bille en acier), que ces phosphates avaient la capacité de former des tribofilms. De plus, une réaction de dépolymérisation tribochimique a lieu dans les traces d'usure des phosphates à longues chaînes, tandis que la composition des phosphates à chaînes courtes reste essentiellement inchangée à l'issue du test. Pour les verres de métaphosphate de zinc, cette dépolymérisation des chaînes de phosphate est observée en présence d'oxyde de fer.

2.2.3.3 Effet des oxydes de fer

Basées sur le modèle de Martin [36], des études de simulations numériques en dynamique moléculaire (MD), réalisées par Onodera et al. [48, 49], ont confirmé la possibilité de réaction entre des particules d'oxyde de fer et le métaphosphate de zinc, permettant la digestion des particules d'oxyde de fer par les polyphosphates comme suggéré par Martin. Cette digestion conduirait à la dépolymérisation du métaphosphate de zinc. De plus, l'auteur précise que cette réaction peut être activée par les effets combinés de contraintes de pression, de température et de cisaillement. Ainsi, la dépolymérisation du métaphosphate de zinc peut être causée non seulement par une réaction chimique avec l'oxyde de fer, mais peut être également activée par de fortes pressions et un fort taux de cisaillement.

2.2.3.4 Effet du cation et des groupements hydroxyles

Comme nous l'avons vu dans une section précédente, Mosey [42] a mis en évidence une augmentation de la coordination du cation zinc dans les polyphosphates (ortho) au fur et à mesure que la pression exercée sur les matériaux augmentait, impliquant ainsi des effets sur l'enchevêtrement des chaînes de phosphate qui devient de plus en plus important, le zinc jouant le rôle d'agent pontant. Cette augmentation de la coordination de l'atome de zinc sous pression a également été mise en évidence expérimentalement (par EXAFS sous pression) par Gauvin au cours de son travail de thèse. Ainsi, un intérêt particulier a été porté au cation ainsi qu'à son environnement. Expérimentalement, des études sur une variété de phosphates métalliques ont révélé que ces derniers ont tendance à être "ductile" à pression ambiante si la coordination sur le cation métallique est faible et si le degré d'hydratation ou d'hydrogénation est élevé. En outre, les phosphates métalliques se rigidifient considérablement et rapidement avec la pression [55, 53, 54].

Des expériences réalisées en DAC par Shakhvorostov et al. [55, 53, 54], viennent renforcer l'idée que la contrainte de compression peut augmenter la rigidification. En effet, il a été observé qu'en augmentant la pression sur les phosphates métalliques, on augmentait également la densité de réticulation dans un réseau. En présence de groupements hydroxyles, cette réticulation est favorisée via l'élimination de l'eau comme un modificateur de réseau appauvrissant et/ou modifiant les terminaisons hydroxyles (voir Figure 2.12).

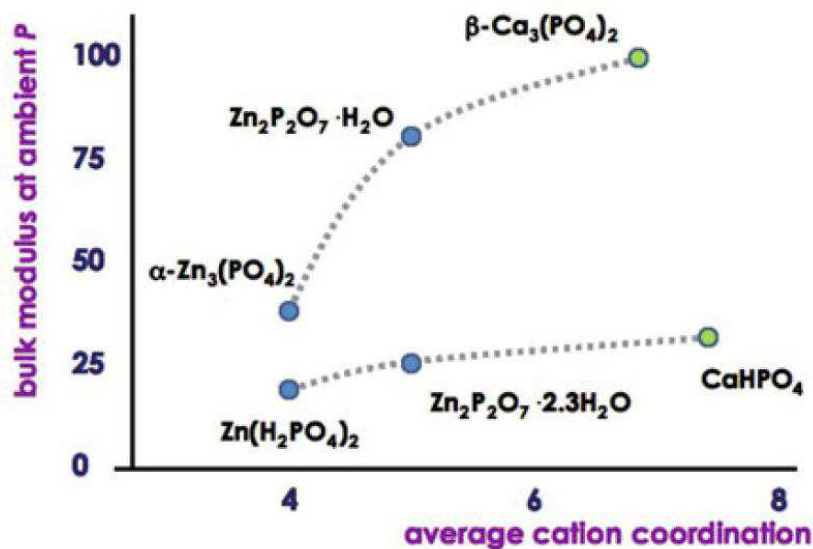


FIGURE 2.12: Stiffness based on the coordination average in various cation of metal phosphates [55, 53, 54].

Sur la base de ces résultats, l'auteur suggère "que la rigidité des films sur le dessus des îlots peut dépasser celle mesurée dans les vallées : les hautes pressions et températures dans le contact conduiraient à l'élimination de l'eau, de l'hydrogène et/ou des groupes hydroxyles et de ce fait amélioreraient les propriétés anti-usure du tribofilm de ZDDP [57, 11].

Cependant, il a été démontré qu'en présence d'eau les polyphosphates ont tendance à se couper conduisant ainsi à des phosphates à chaîne courte (hydrolyse des phosphates) [58, 45, 57].

2.3 SYNTHÈSE ET OBJECTIF

De nombreuses voies de décomposition de la molécule de ZDDP ont été identifiées [66, 18, 23]. Différents mécanismes de formation du tribofilm ont été proposés, la plupart de ces mécanismes étant en accord avec le fait que les deux premières étapes du processus de formation d'un tribofilm sont la physisorption et la dégradation thermo-oxydative [44]. La plus grande zone d'ombre reste sur la formation du gradient de chaînes de phosphate au sein du tribofilm.

Différentes théories ont été formulées concernant la formation du gradient de polyphosphates au sein du tribofilm de ZDDP :

- Les produits issus de la dégradation thermo-oxydative sont des orthophosphates (ou monophosphate) qui forment ensuite des polyphosphates à longues chaînes par condensation [66].
- Les produits issus de la dégradation thermo-oxydative sont des polyphosphates à longues chaînes, qui dépolymérisent en présence de cations de fer [24, 69].

Les résultats expérimentaux montrent que les chaînes de polyphosphates sont plus présentes dans les traces de frottement plutôt que dans les zones de "non-contact", et que l'application de charges plus élevées donne lieu à des longueurs de chaînes plus courtes au sein du tribofilm [55, 39]. Cependant, l'origine de ce gradient de longueur de chaînes dans le tribofilm ainsi que son rôle dans le mécanisme anti-usure du tribofilm font encore débat.

Malgré l'existence de théories basées soit sur des réactions chimiques entre les polyphosphates de zinc et la couche d'oxyde de fer, soit sur l'effet de la pression, jamais ces dernières n'ont à ce jour été confirmées expérimentalement de manière certaine. Le contact tribologique est un système complexe où la pression, le cisaillement, la température, la nature des matériaux mis en jeu, jouent un rôle crucial dans la réponse tribologique du système. Chacun de ces paramètres mérite qu'on leur accorde une attention particulière. Leur influence sur le comportement du tribofilm de ZDDP doit être étudiée et comprise. C'est ce à quoi nous nous sommes attachés dans le cadre de ce travail de thèse. L'objectif a été de comprendre le plus précisément possible l'influence de la pression, du cisaillement, de la température, et enfin de la présence d'oxydes de fer sur le comportement de matériaux modèles représentatifs du tribofilm de ZDDP (les polyphosphates de zinc) soumis à diverses sollicitations tribologiques.

Un intérêt tout particulier a notamment été porté au cours de ce travail à l'évolution de la longueur des chaînes de phosphates au cours de la sollicitation tribologique. Les deux matériaux sur lesquels nous nous sommes focalisés sont l'orthophosphate de zinc (chaînes courtes) et le métaphosphate de zinc (chaînes longues), tous deux étudiés à partir de leur forme cristalline. Pour cette étude, nous nous sommes appuyés sur une technique puissante ayant déjà fait ses preuves par le passé sur ce sujet

puisque qu'elle permet le suivi de l'évolution des bandes de vibration des polyphosphates en cours de la sollicitation tribologique. Cette technique est la spectroscopie Raman. Les résultats de ces études nous ont permis, par analogie, d'en apprendre encore un peu plus sur le comportement supposé du tribofilm de ZDDP lors de la sollicitation tribologique. C'est également au regard de ces nouveaux résultats que les modèles proposés dans la littérature ont pu être rediscuté.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Afin de comprendre au mieux l'origine du gradient de longueurs de chaînes de phosphates observé au sein du tribofilm de ZDDP, de nombreuses expériences ont été mises en place ; notamment dans le but d'explorer le comportement des polyphosphates de zinc (utilisés comme matériaux modèles du tribofilm de ZDDP) sous différentes contraintes mécaniques et sous différentes températures. Dans cette partie nous nous intéresserons aux différentes techniques utilisées pour contraindre et caractériser les différents matériaux utilisés au cours de notre étude.

3.1 LES TECHNIQUES DE HAUTES PRESSIONS

La cellule à enclumes de diamant est un dispositif permettant d'étudier de manière in-situ le comportement d'un matériau sous contraintes de pression et de température. Ce dispositif est basé sur un principe simple : pour atteindre des pressions élevées il faut appliquer une force importante sur une surface la plus petite possible. Basé sur ce principe, Bridgman [8] développe un système d'enclumes opposés, permettant la compression de gros volumes (1 mm^3) jusqu'à des pressions pouvant aller jusqu'à 20 GPa . En alliant le principe des enclumes opposées et en utilisant le matériau le plus dur qui existe, Weir et al. [64] mettent au point la première cellule à enclumes de diamant (CED). Contrairement à la cellule de type Bridgman, les CED compriment des échantillons de volumes beaucoup plus faibles mais à des pressions considérablement plus élevées Weir [64]. Le principe d'une CED est représenté sur la Figure 3.1. Une CED est composée de deux diamants en opposition dont les culasses sont taillées et polies en surface plane. Cette surface est appelée tablette. Le rapport de la taille des tablettes est en rapport direct avec les gammes de pressions maximales qu'il est possible d'exploiter sur une CED. Les diamants sont montés en opposition, l'un des diamants reste fixe sur le corps du siège, le second est monté sur une partie mobile et est utilisé comme piston. Le piston est poussé vers le diamant fixe afin de pouvoir exercer un effort contrôlé.

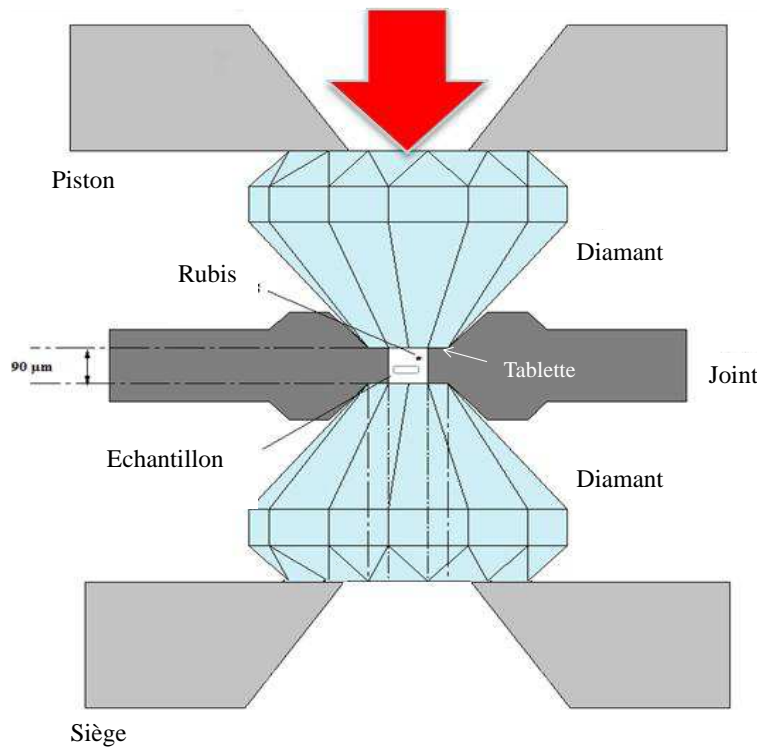


FIGURE 3.1: Schematic diagram of a diamond anvil cell.

Un joint métallique, pré-indenté et percé, est utilisé pour confiner l'échantillon et générer ainsi un environnement hydrostatique via l'utilisation d'un milieu transmetteur de pression (méthanol-éthanol, argon, paraffine...). L'échantillon à étudier sous pression est placé entre les deux diamants, au sein d'une cavité présente dans le joint. Cette cavité est appelée chambre de compression. La pression est mesurée par un calibrant qui peut être la fluorescence d'un rubis ou le paramètre de réseau d'un cristal étalon [6, 20, 56]. Le domaine de pression et de température accessible par cette technique peut aller jusqu'à plus de 500 GPa et jusqu'à 5000°C . La transparence du diamant et la flexibilité d'adaptation des CED sur de nombreux appareils d'analyse offrent la possibilité de voir l'évolution in-situ des propriétés des matériaux sous hautes pressions et hautes températures. Afin de pouvoir balayer une large gamme de pressions et de températures, de nombreuses CED ont été mises au point mais le principe reste le même. Pour notre étude, trois types de CED ont été exploités : les cellules de type Adams, de type Zebda et de type Boehler. Pour ces CED, les tablettes des diamants utilisés ont un diamètre de $500 \mu\text{m}$ ce qui permet de pouvoir exercer une pression de plusieurs dizaines de GPa .

3.1.1 Les cellules à enclumes de diamant : présentation

3.1.1.1 Cellule type Adams

Les cellules Adams se basent sur le même principe que la plupart des cellules à enclumes de diamant. Pour être poussés en opposition, les deux diamants sont placés respectivement sur un cylindre et un piston couissant l'un dans l'autre (Figure 3.2). Le piston est poussé à l'aide d'un système mécanique qui consiste en un système constitué de "pinces" et

de vis qui peut être manœuvré à la main pour les faibles pressions (de l'ordre de quelques GPa) ou à l'aide d'une clef pour de plus hautes pressions (voir Figure 3.2). Cette cellule a été utilisée pour suivre le comportement des phosphates de zinc sous pression par spectroscopie Raman. Il existe des systèmes pneumatiques plus sophistiqués permettant des mouvements contrôlés et fins du coulissage du piston dans le cylindre.

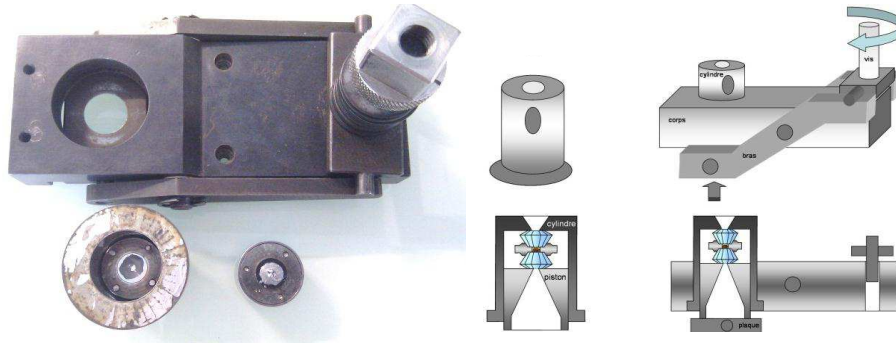


FIGURE 3.2: Diamond anvil cell : Adams type.

3.1.1.2 Cellule type Zebda

Cette cellule utilise un système de vérins pneumatiques permettant de faire varier la poussée du piston de façon beaucoup plus fine que les systèmes mécaniques. Le capot, sur lequel est fixée une membrane, est vissé sur le siège, de façon à pouvoir mettre les diamants en opposition et maintenir le piston en position. La membrane est gonflée par un fluide hydraulique (souvent de l'hélium), entraînant la poussée du piston ce qui induit une pression entre les enclumes de diamant (voir Figure 3.3).

Cette cellule a été utilisée pour suivre le comportement des phosphates de zinc sous pression par spectroscopie Raman et à haute température. Pour cela, la cellule a été équipée d'un manchon chauffant permettant d'atteindre des températures supérieures à $400^{\circ}C$.



FIGURE 3.3: Diamond anvil cell Zebda types.

3.1.1.3 Cellule de type Boehler

La cellule de type Boehler a été utilisée pour suivre le comportement des phosphates de zinc sous pression par diffraction des rayons X. La Figure 3.4 montre une vue en coupe schématique de la cellule de type Boehler. Elle se compose de deux plaques d'acier montées cinématiquement (A). Le parallélisme et la distance entre ces plaques sont réglables par trois vis d'alignement (B) qui peuvent être bridées par les trois vis (C). Les deux plaques sont déviées élastiquement par le centre via trois vis de filetage fin (E) pour appliquer une pression entre les enclumes de diamant. Une unité de siège-enclumes de diamant (D) est réglable latéralement avec trois vis de fixation (F) pour centrer les diamants [7].

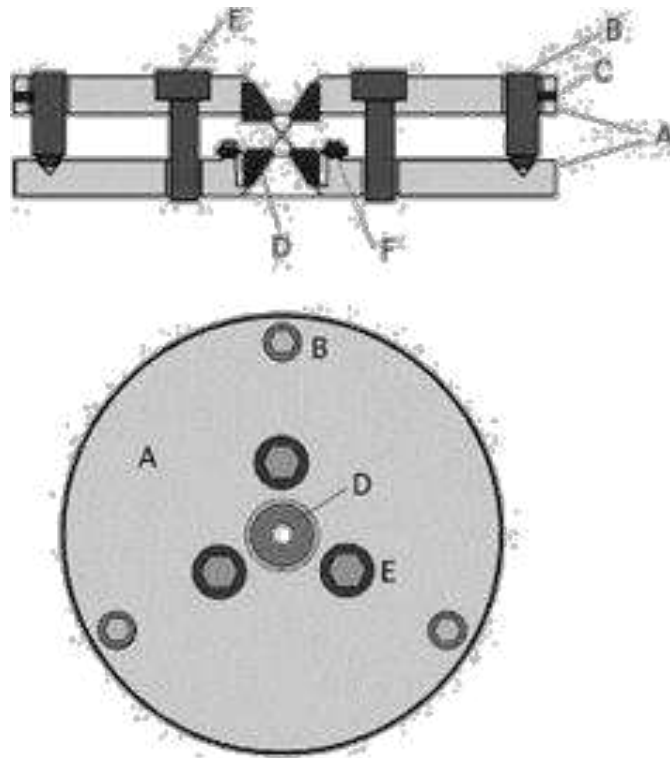


FIGURE 3.4: Schematic diagrams of a diamond anvil cell : Boehler type[7].

3.1.2 Le chargement des cellules

Les figures ci-dessous décrivent les étapes de préparation des différents chargements en cellule à enclumes de diamant. La première étape est la préparation du joint qui servira à confiner l'échantillon entre les deux diamants (voir Figure 3.5). On part d'un disque métallique d'environ $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de quelques millimètres de diamètre. Ce disque est comprimé entre les deux diamants pour former l'empreinte des tablettes. Un trou est ensuite percé au centre de cette empreinte. Le perçage se fait par électroérosion. Le diamètre de la taille du trou est choisi en fonction de la pression maximale que l'on souhaite atteindre pendant l'expérience. Pour notre étude nous avons choisi de percer le joint à la taille des tablettes (soit à $500\ \mu\text{m}$), ce qui nous a permis d'avoir un plus grand champ d'analyses (notamment pour les expériences réalisées en diffraction des rayons X sous haute pression).

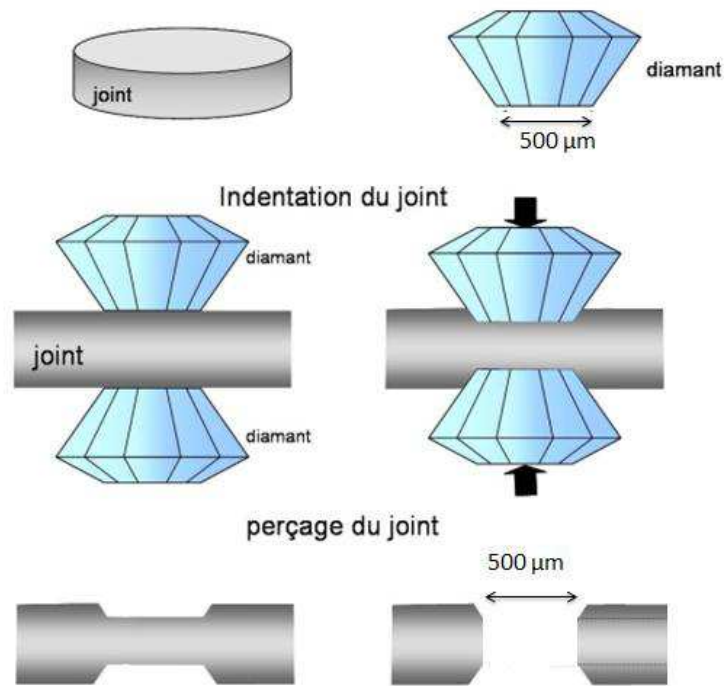


FIGURE 3.5: Preparation of a metal gasket for a compression test done in diamond anvil cell (DAC).

Cette première étape réalisée, la mise en place de l'échantillon peut alors se faire (Figure 3.6). Le joint troué est positionné sur l'un des diamants et l'échantillon à étudier placé dans le trou. On ajoute ensuite quelques rubis (A) et l'ensemble est ensuite comprimé entre les deux diamants (C). Les conditions hydrostatiques dans la chambre de compression peuvent être assurées par l'introduction d'un milieu transmetteur. Le milieu transmetteur doit être inerte vis-à-vis de notre échantillon, ce qui n'est pas le cas de la plupart des solvants polaires. L'argon est inerte chimiquement, mais est difficile à mettre en œuvre dans un chargement à pression atmosphérique et température ambiante. La paraffine, couramment utilisée comme milieu transmetteur pour l'étude des phosphates de zinc, n'a pas été utilisée dans cette étude. En effet, malgré le caractère inerte de la paraffine vis-à-vis de notre échantillon, les bandes de vibration des liaisons de cette dernière se trouvent dans la région caractéristique des bandes de vibration des liaisons phosphates. Aucun milieu transmetteur n'a donc été utilisé pour notre étude.

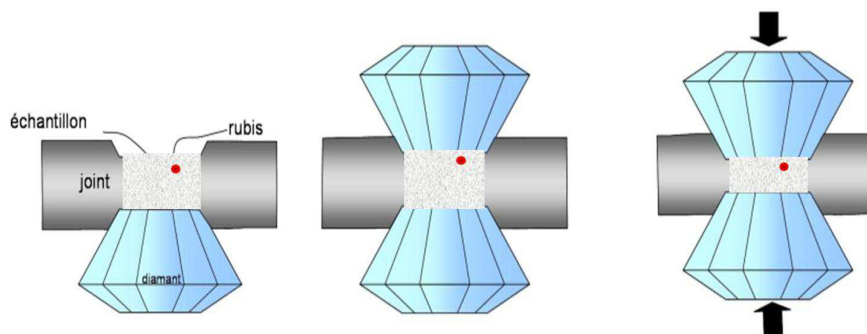


FIGURE 3.6: Principles of loading for a diamond anvil cell (DAC).

3.1.3 Mesure de la pression

La pression est mesurée par la fluorescence d'un rubis d'alumine dopé au chrome ($Cr^{3+} : Al_2O_3$) [35, 68, 17]. Une source lumineuse laser est focalisée sur le rubis produisant un phénomène d'excitation des atomes de chrome dans la structure cristalline du rubis. Le processus de désexcitation se fait par l'émission de deux raies de fluorescence très intenses R1 et R2. La raie R1 du rubis étant sensible aux variations de pression, le suivi du déplacement de la R1 en fonction de la pression permet donc la calibration des expériences avec le rubis suivant la relation :

$$P = 380.8 \left(\left(\frac{\lambda_m}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right) \quad (3.1)$$

où λ_0 est la longueur d'onde de R1 mesurée à la pression atmosphérique et à température ambiante et λ_m , la pression mesurée aux conditions de l'expérience comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.7.

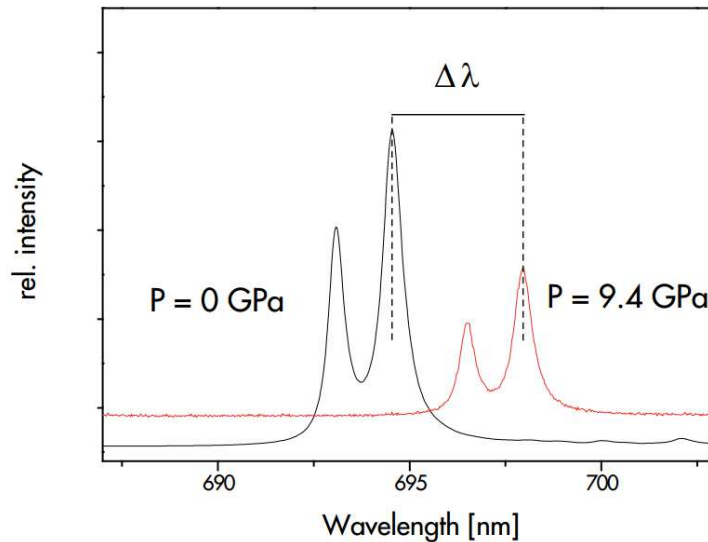


FIGURE 3.7: Fluorescence spectra of the ruby used for the determination of the pressure in a DAC.

Les valeurs de λ_0 et λ_m obtenues ont systématiquement été corrigées par rapport à un standard de silicium qui réajuste la déviation du spectromètre (voir section 3.2.2).

Pour les expériences sous hautes pressions et hautes températures, les deux raies du rubis se décalent, deviennent de plus en plus larges, et finissent par se confondre pour former une unique large bande (Figure 3.8).

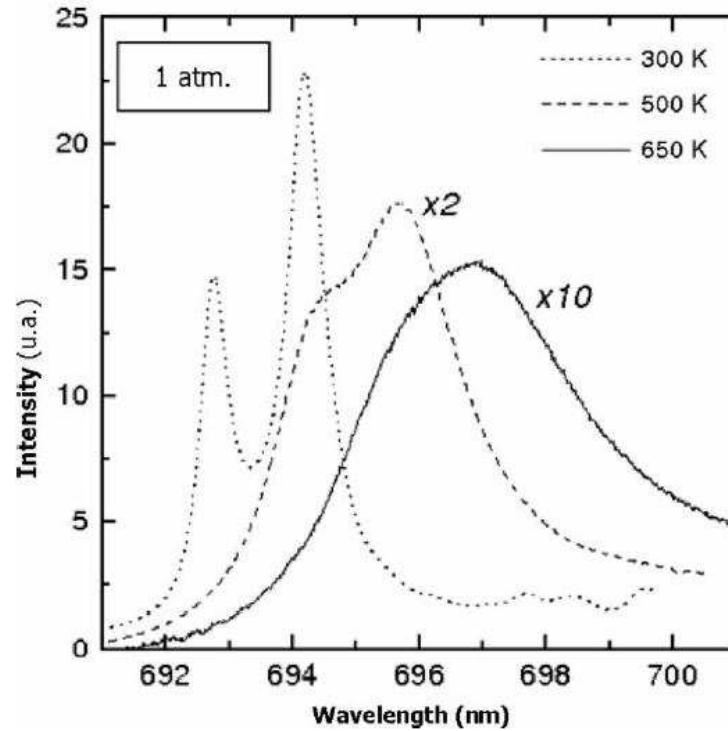


FIGURE 3.8: Fluorescence spectra of ruby at 1 atm and 300, 500 and 650K, at 500 K and 650 K, the intensities were multiplied by the factors indicated [17].

Toutefois, il existe des corrections qui prennent en compte les changements de forme du spectre de fluorescence du rubis à haute température ainsi que la dépendance de la raie R1 en fonction de la température [17]. Pour pouvoir calculer la pression, la formule a été modifiée pour les hautes températures :

$$P = 380.8 \left(\left(\frac{\lambda_{m,T}}{\lambda_{0,T}} \right)^5 - 1 \right) \quad (3.2)$$

Le terme $\lambda_{0,T}$ est pris cette fois à pression ambiante et à la même température que le λ_m .

3.2 LES TECHNIQUES D'ANALYSE SOUS HAUTES PRESSIONS

3.2.1 La diffraction des rayons X (XRD)

Le diffractomètre utilisé est le diffractomètre Bruker D8 Advance, visible sur la Figure 3.9, du centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon 1. Une poudre, comme nos phosphates de zinc, est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Le diffractogramme d'une poudre formée d'une phase cristalline est constitué de cercles (ou anneaux de Debye) caractéristiques de la phase cristalline. Un diffractogramme peut donc être considéré comme une "empreinte digitale" d'une phase cristalline. Dans ce cas, l'échantillon reste fixe et le balayage en angle θ est effectué grâce

aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon (λ ne varie pas au cours d'une mesure). C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diffractogramme obtenu, les positions et les intensités des pics observés sont comparées à celles de la base de données JCPDF. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes cristallines d'un même composé. Cependant, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes. La diffraction des rayons X a été utilisée pour voir tout changement de phase des phosphates au cours d'un test de compression.



FIGURE 3.9: BRUKER® D8 Diffractometer used for the acquisition of X-ray diffractograms at high pressure

3.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive permettant de sonder la matière. Son principe est basé sur les modes vibrationnels des molécules. Elle permet une identification rapide des échantillons étudiés, chacun possédant une signature Raman très caractéristique. Elle constitue une technique de choix pour l'étude des polyphosphates.

La spectroscopie Raman nécessite une source lumineuse monochromatique suffisamment intense pour traverser l'échantillon. Au cours du processus d'interaction rayonnement/matière, une fraction des photons est absorbée ou réfléchi et une fraction beaucoup plus faible est diffusée. Si les photons diffusés possèdent la même fréquence que le rayonnement incident, on parle alors de phénomène de diffusion élastique : c'est la diffusion Rayleigh. La faible partie du rayonnement diffusé peut subir une variation de fréquence caractéristique du milieu : c'est la diffusion Raman. Le décalage en énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée inélastiquement correspond à l'énergie de transition vibrationnelle : avec des

raies d'énergies supérieures à la lumière incidente, ce sont les raies stokes, et d'autres d'énergies inférieures, ce sont les raies anti-stokes (Figure 3.10).

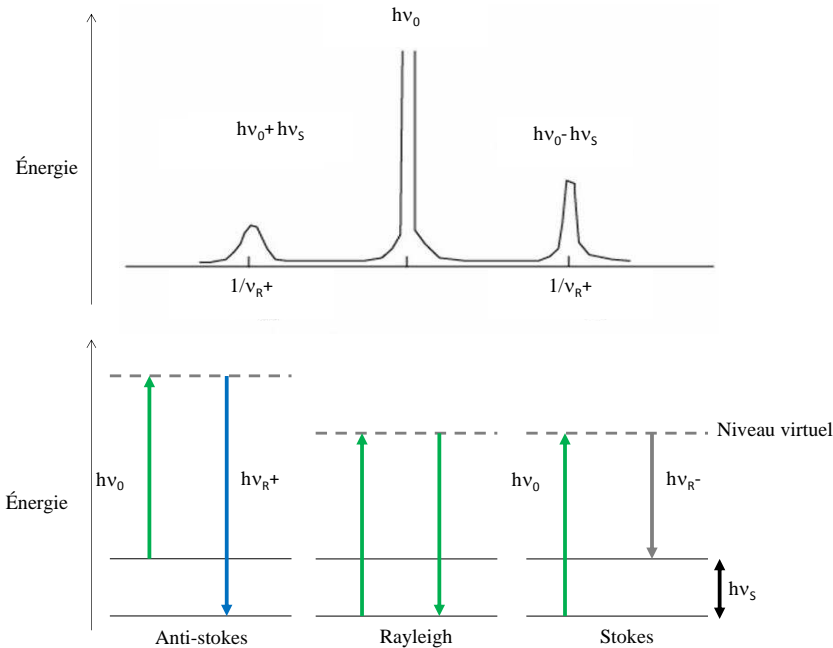


FIGURE 3.10: Raman effect and production of stokes and anti-stokes rays.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide de deux spectromètres : le LabRAM HR800 visible disposant d'une source laser gaz mixés argon/-krypton accordable ($457,9 \rightarrow 647,1 \text{ nm}$) et le LabRAM HR800 confocal disposant d'une source laser gaz Argon ionisé et équipé d'un filtre spatial appelé système confocal. Le système confocal est particulièrement utile pour atténuer toutes les radiations parasites ne provenant pas de l'effet Raman comme la fluorescence des diamants. Ce système permet donc d'obtenir des spectres de haute qualité en réduisant le rapport signal sur bruit.

De plus ces deux spectromètres Raman sont équipés d'un monochromateur 1800 tr.mm^{-1} , ce qui permet d'obtenir une résolution de 1 cm^{-1} . Le temps d'acquisition pour toutes nos expériences a été de 300 secondes. La longueur d'onde d'excitation choisie a été de $514,5 \text{ nm}$. Pour cette étude, 280 mW ont été délivrés par le laser produisant quelques milliwatts sur l'échantillon. Ces faibles puissances permettent d'acquérir des données spectrales sans que les échantillons ne soient détruits.

3.3 LES ESSAIS TRIBOLOGIQUES

L'étude du comportement tribologique des lubrifiants contenant des additifs anti-usure a été menée à l'aide d'un tribomètre alternatif linéaire. Par ailleurs, un tribomètre dynamique a été utilisé pour étudier plus spécifiquement le comportement en frottement des films formés (film thermique et tribofilm) avec l'additif anti-usure ZDDP. Ces deux tribomètres ont été développés au sein du Laboratoire de Tribologie Dynamique des Systèmes (LTDS).

3.3.1 Tribomètre alternatif linéaire

L'image de la Figure 3.11 montre une vue d'ensemble du tribomètre alternatif linéaire qui a été utilisé pour générer les tribofilms. Ce tribomètre est proche du tribomètre de type Cameron-Plint (*TE77*) mais le mouvement alternatif du bras est généré par un moteur linéaire. Il permet de travailler dans la plupart des configurations de contact : bille/plan, cylindre/plan, plan/plan etc. Seule la configuration bille/plan a été utilisée dans cette étude. Le bras du tribomètre alternatif linéaire est animé par un mouvement alternatif induisant le frottement sur le plan fixe. Le test tribologique a été effectué en déposant une goutte de lubrifiant sur le plan avant de commencer l'essai. Des résistances électriques positionnées sous le plan permettent la réalisation de tests en température. Un thermocouple placé au plus près de la zone de contact bille/plan permet le contrôle de la température au cours de l'essai. La charge normale est appliquée à l'aide d'un moteur linéaire et est mesurée par un capteur à pont de jauges.

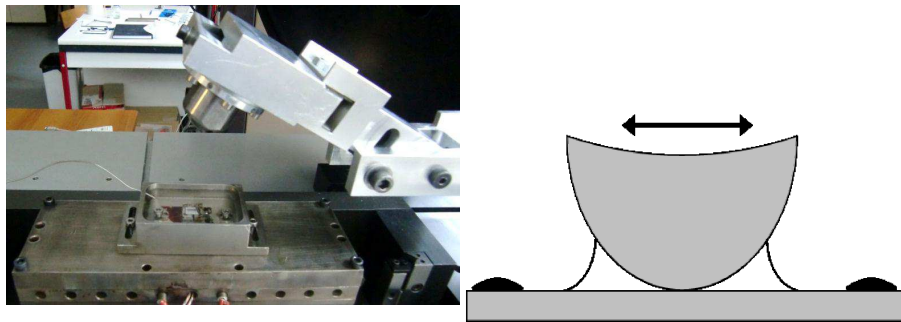


FIGURE 3.11: Homemade reciprocating sphere-on-flat tribometer (on the left) and contact condition (on the right).

Les conditions opératoires accessibles avec ce tribomètre sont listées dans le Tableau 3.1.

Charge	1 → 1000 N
Température	-100 → 500 °C
Vitesse	0,1 → 1 mm/s
Amplitude de débattement	0,1 → 200 mm

TABLE 3.1: Possible operating conditions with the linear reciprocating tribometer.

3.3.2 Tribomètre nano-visu

Le tribomètre nano-visu, représenté sur la Figure 3.12, permet de réaliser des expériences de frottement tout en suivant de manière in-situ la capacité d'un matériau à pénétrer dans la zone de contact et à générer un tribofilm. Basé sur le même principe de fonctionnement que le tribomètre alternatif linéaire, mais beaucoup plus mobile, car adaptable sur de nombreux appareillages analytiques tel que le spectromètre Raman, ce tribomètre permet de travailler dans une configuration de contact bille/plan,

où le plan est un saphir transparent. Un pot vibrant, sur lequel repose le plan est animé d'un mouvement alternatif du bras. La charge normale est appliquée à l'aide d'un poids fixé directement sur le bras permettant ainsi d'assurer le contact bille/plan.

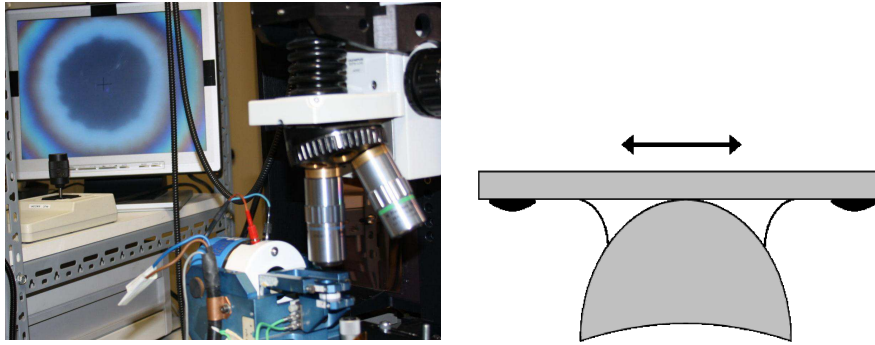


FIGURE 3.12: Homemade reciprocating nano-visu tribometer (on the left) and contact conditions (on the right).

Une goutte de lubrifiant à tester est déposée sur la bille avant de commencer l'essai. Les conditions opératoires accessibles avec ce tribomètre sont listées dans le Tableau 3.2

Charge	1 → 1000 N
Température	20 → 100°C
Vitesse	0,05 → 13,6 mm/s
Amplitude de débattement	0,1 → 3,4 mm

TABLE 3.2: Available operating conditions with the linear reciprocating nano-visu tribometer

3.3.2.1 Préparation des dispersions

Présentation des matériaux modèles

Comme énoncé dans le chapitre précédent, les lubrifiants sont principalement constitués d'une base lubrifiante qui peut être synthétique ou d'origine minérale. Pour notre étude nous avons choisi de préparer nos dispersions de polyphosphates de zinc dans une base synthétique : les Poly Alpha Oléfines (PAO).

Les Poly Alpha Oléfines (PAO) sont fabriquées selon un procédé complexe à partir de l'éthylène transformé en décène, lui-même oligomérisé et hydrogéné. Ces produits sont caractérisés par une absence totale de composés aromatiques et d'impuretés, par des indices de viscosité très élevés (de l'ordre de 120 pour les plus fluides, jusqu'à 160 – 170 pour les plus visqueux, la moyenne s'établissant vers 135 pour une PAO6) et par une gamme de viscosités très large, pratiquement entre 1,7 et 100 mm²/s à 100°C. Elles sont très résistantes à la thermo-oxydation et par conséquent forment peu de dépôts en service. À viscosité égale, leur volatilité est très inférieure à celle des huiles minérales classiques. De caractère très apolaire, elles possèdent un très faible pouvoir solvant, ce qui souvent constitue un handicap pour la solubilité des additifs.

Pour la réalisation de nos dispersions, les poudres de polyphosphates de zinc ont été au préalable chauffées à 550°C pendant 24 heures, puis ont été, après refroidissement, broyées et analysées. Une quantité définie de poudre de polyphosphates de zinc (5% massique /PAO) a été dispersée dans de la PAO6. Avant chaque utilisation les dispersions ont été homogénéisées aux ultrasons pendant 10 *min*.

Ainsi, les lubrifiants utilisés pour cette étude sont des dispersions de polyphosphates de zinc dans de la PAO6.

Conditions d'essais

Les conditions de contact des différents tribomètres ont été optimisées de façon à pouvoir réaliser les tests dans les mêmes conditions de pression et de cisaillement. Les paramètres expérimentaux utilisés pour les deux tribomètres sont présentés sur la table 1.1. Nous avons adopté un contact bille/-plan. Les pièces frottantes sont nettoyées par la méthode dite des 4 solvants (dichlorométhane, acétone, isopropanol et heptane) dans un bain à ultrasons pendant une dizaine de minutes par solvant avant d'être placées sur le tribomètre. Une goutte de lubrifiant (dispersion de phosphate de zinc dans de la PAO6) est déposée entre les surfaces de contact (bille/plan). Le contact ainsi formé est soumis à une pression de contact de $1,1\text{ GPa}$. La longueur d'une trace de frottement est de 2 mm, le mouvement alternatif est opéré à une vitesse constante de $2,5\text{ mm}$.

A l'issus du test, le plan et la bille sont nettoyés à l'heptane dans un bain à ultrasons afin d'éliminer le lubrifiant en excès.

Les essais ont été répétés trois fois, afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

3.4 TECHNIQUES D'ANALYSE POST-MORTEM

Outre la spectroscopie Raman présentée précédemment, une autre technique de caractérisation a été utilisée afin de caractériser les surfaces tribostressées. Il s'agit de l'analyse par microscopie électronique en transmission (TEM).

Le TEM

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est " transmis " à travers un échantillon très mince. Les interactions entre les électrons et l'échantillon donne naissance à une image, dont la résolution peut atteindre $0,8\text{ \AA}$. L'intérêt principal de la microscopie est de pouvoir combiner cette grande résolution spatiale avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour visualiser les tribofilms formés à l'issue du test tribologique à 120°C , avec le lubrifiant contenant du métaphosphate cristallin. À partir des images obtenues et des analyses dispersives en énergie (EDX en anglais : energy dispersive X-ray spectrometry), des informations sur la composition et la structure cristalline des films formés peuvent être fournies.

La visualisation de nos films a nécessité la réalisation d'une lame mince en coupe transverse de notre tribofilm à l'aide d'un microscope électro-

nique à balayage couplé à une colonne ionique (FIB en anglais : Focus Ion Beam). Une portion du tribofilm sur son substrat d'acier est usinée par un faisceau d'ions (Ga^+), et extraite de l'ensemble de l'échantillon pour permettre son observation. Les dimensions de la lame sont de $40\ \mu m$ de long sur $10\ \mu m$ de large.

Dans un premier temps cette lame a été observée par MET puis analysée en EDX.

LUBRIFICATION LIMITE DE POLYPHOSPHATES
DE ZINC : INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA
TEMPÉRATURE

LUBRIFICATION LIMITE DE POLYPHOSPHATES DE ZINC : INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE

L'influence de la pression, du cisaillement et de la température sur le comportement de l'orthophosphate et du métaphosphate de zinc cristallins a été étudiée. L'effet combiné de la pression et du cisaillement a été suivi par le biais de tests tribologiques réalisés à deux températures : température ambiante et 120°C. Ces tests de frottement ont été réalisés dans le régime de lubrification limite à partir de dispersions de polyphosphates de zinc dans l'huile de base (lubrifiant). L'effet de la pression seule a été étudié à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant (CED) afin de découpler l'effet du cisaillement de celui de la pression. La caractérisation des zones tribostressées ainsi que le suivi in-situ des changements structuraux au sein des poudres de polyphosphates de zinc ont été réalisés par le biais des techniques d'analyse présentées dans le chapitre précédent

4.1 LES POLYPHOSPHATES DE ZINC

Les phosphates de zinc choisis pour cette étude sont des poudres cristallines d'orthophosphate et de métaphosphate de zinc. L'orthophosphate de zinc [$Zn_3(PO_4)_2$, 99.99%] a été acheté chez Alfa Aesar tandis que le métaphosphate de zinc, non disponible commercialement, nous a été fourni par le Pr. Richard K. Brow de l'Université de Missouri-Rolla. Ces phosphates ont été utilisés sans aucune purification préalable. En raison de leurs propriétés hygroscopiques élevées, les phosphates se décomposent en présence d'humidité. Les poudres ont donc été chauffées à 550°C pendant 24 heures avant l'analyse et stockées dans une atmosphère sèche. Les polyphosphates ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse ainsi que dans différents états (cristallin et amorphe), le but étant de pouvoir identifier tout changement d'état significatif au sein des phosphates de zinc à l'issue des différents tests.

4.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (XRD)

Les diffractogrammes des poudres d'orthophosphate et de métaphosphate de zinc sont présentés à la Figure 4.1. Par comparaison aux données JCPDF, nous avons pu identifier les phases cristallines des différents phosphates analysés. Après le refroidissement des poudres de phosphate de zinc portées à 550°C, des poudres cristallines blanches pures de phosphates de zinc sont obtenues. Les pics intenses de diffraction de ces phases cristallines sont respectivement $\alpha - Zn_3(PO_4)_2$ et le $\beta - Zn(PO_3)_2$, phases présentes de façon majoritaire dans les diffractogrammes. Certains pics de faible intensité ne peuvent être assignés aux phases énoncées ; il est possible qu'un polymorphe des différents phosphates soit présent dans nos échantillons.

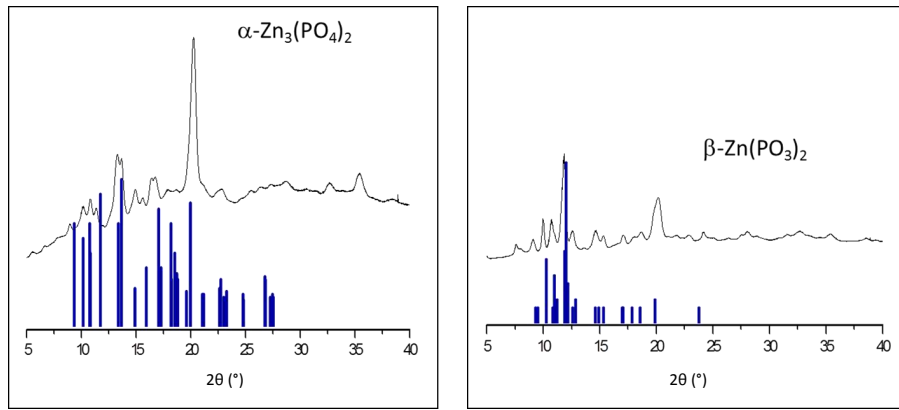


FIGURE 4.1: Diffractograms recorded from zinc orthophosphate (right) and zinc metaphosphate (left) after annealing at 550°C

4.1.2 Caractérisation par Spectroscopie Raman

Les poudres des différents phosphates de zinc ont été caractérisées par spectroscopie Raman à l'état cristallin et à l'état fondu à haute température. Pour l'orthophosphate de zinc cristallin (Figure 4.2 a), l'identification des bandes de vibration est en accord avec les études rapportées dans la littérature. Dans la région des basses fréquences ($< 600\text{ cm}^{-1}$), nous observons une bande d'intensité forte à $426,3\text{ cm}^{-1}$ et quatre autres bandes d'intensité moyenne à faible à $448,4$, $514,4$, $552,7$ et $593,9\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont attribuées au mode de vibration de déformation des tétraèdres de phosphate (δ_{P-O}). Les bandes présentes en dessous de 400 cm^{-1} , sont caractéristiques des déformations à longue distance du réseau cristallin (δ_{P-O}). Au-delà de 600 cm^{-1} , on remarque qu'il possède trois bandes à $965,5$, $1007,8$ et $1047,7\text{ cm}^{-1}$ d'intensité forte, ainsi qu'un doublet d'intensité moyenne à $1157,2\text{ cm}^{-1}$ et $1176,1\text{ cm}^{-1}$, correspondant respectivement aux modes de vibration d'étirement symétrique et asymétrique des phosphates isolés (ν_{P-O}). L'absence de bande dans la région $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ confirme que notre échantillon contient exclusivement des monophosphates de zinc. Les données spectrales obtenues correspondent à ce qui est décrit dans la littérature.

Concernant le métaphosphate de zinc (Figure 4.2, b), nous retrouvons comme pour l'orthophosphate de zinc dans la région des basses fréquences ($< 600\text{ cm}^{-1}$), les modes de vibration de déformation des tétraèdres. Pour les bandes présentes dans les hautes fréquences, on observe à $707,5\text{ cm}^{-1}$ une bande d'intensité forte attribuée au mode de vibration d'étirement symétrique des liaisons $P - O - P$ (ν_{P-O-P}), ainsi qu'une bande d'intensité forte à $1211,9\text{ cm}^{-1}$, correspondant au mode de vibration d'étirement asymétrique des liaison $P - O - P$ (ν_{P-O-P}).

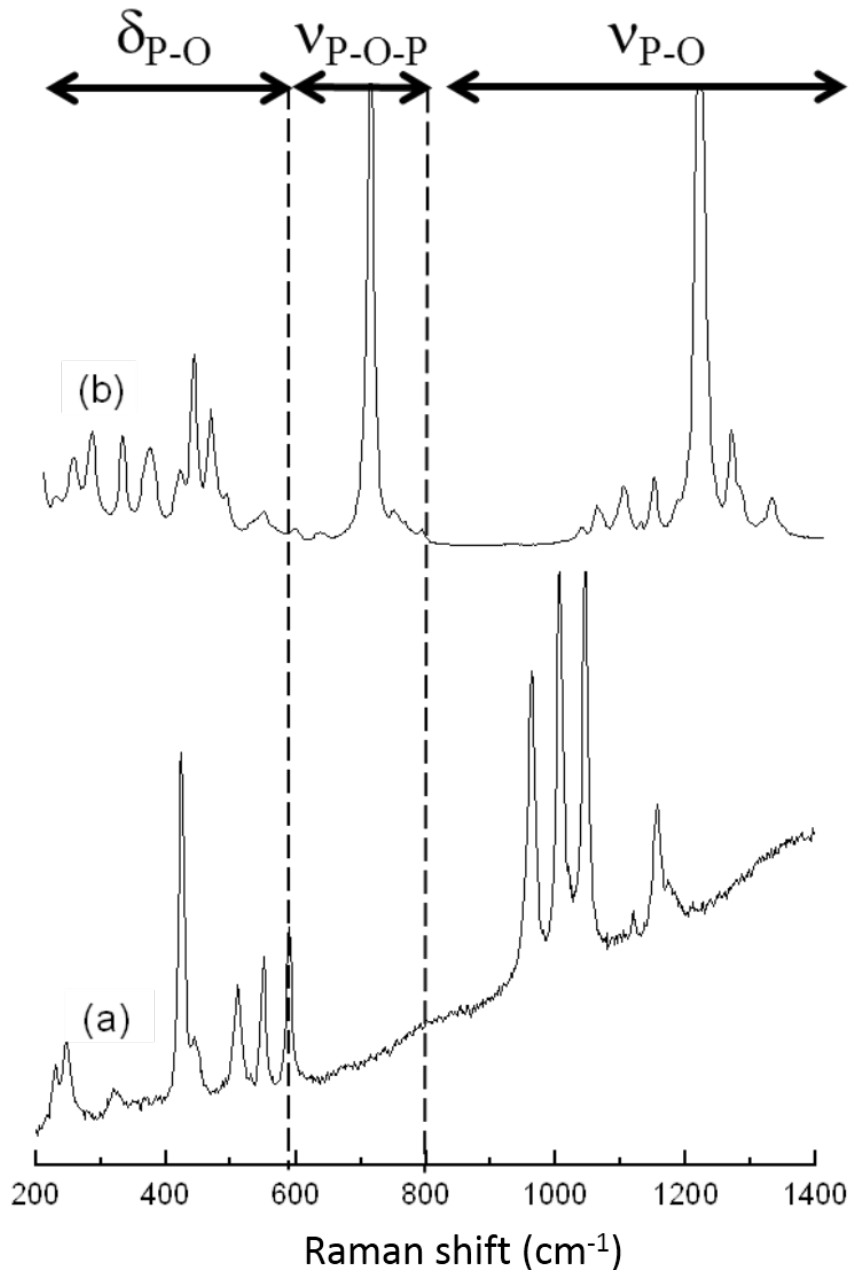


FIGURE 4.2: Raman spectra of zinc phosphates recorded at ambient pressure and ambient temperature in the $200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ range : (a) pure crystalline orthophosphate ($\alpha - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), (b) pure crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$)

Ces phosphates de zinc ont été chauffés à l'aide d'une platine chauffante jusqu'à leur état liquide (1000°C), puis analysés par spectroscopie Raman, dans le but d'obtenir un spectre de phosphates de zinc amorphe (voir Figure 4.3). Pour les deux types de phosphates de zinc, on remarque que l'on perd les bandes qui les caractérisaient à l'état cristallin au profit de bandes beaucoup plus larges traduisant ainsi un désordre structural au sein des phosphates et donc caractéristique d'un état amorphe au sein des phosphates.

Pour l'orthophosphate de zinc (Figure 4.3 a), les bandes que nous observons dans les basses fréquences à l'état cristallin s'élargissent fortement.

Nous retrouvons néanmoins les bandes de vibration de déformation des tétraèdres de phosphate (δ_{P-O}), d'intensité moyenne à $417,7 \text{ cm}^{-1}$ et trois autres bandes d'intensité moyenne à faible à $488,4$, $545,9$ et $579,3 \text{ cm}^{-1}$. Au-delà de 600 cm^{-1} , nous remarquons la perte des trois bandes correspondant aux vibrations d'étirement symétrique et asymétrique des phosphates isolés (ν_{P-O}) visibles à l'état cristallin, au profit d'une bande large, d'intensité forte, à $965,6 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, l'absence de bande dans la région $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ nous confirme que, bien que soumis à de très hautes températures, l'échantillon contient exclusivement de l'orthophosphate de zinc.

Concernant le métaphosphate de zinc (Figure 4.3 b), nous retrouvons les deux bandes les plus caractéristiques du métaphosphate dans les hautes fréquences ($> 600 \text{ cm}^{-1}$). Cependant ces dernières sont beaucoup plus larges qu'à l'état cristallin. On observe la bande de vibration d'étirement symétrique des liaisons $P - O - P$ (ν_{P-O-P}) à $684,4 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que la bande correspondant au mode de vibration d'étirement asymétrique des liaisons $P - O$ (ν_{P-O-P}) à $1181,6 \text{ cm}^{-1}$. De plus, on remarque que l'intensité est plus forte qu'à l'état cristallin pour les bandes de vibration de déformation du réseau cristallin ($< 600 \text{ cm}^{-1}$). En outre, il est important de noter que le déplacement des bandes caractéristiques vers les basses fréquences est dû à l'impact de la température sur les matériaux.

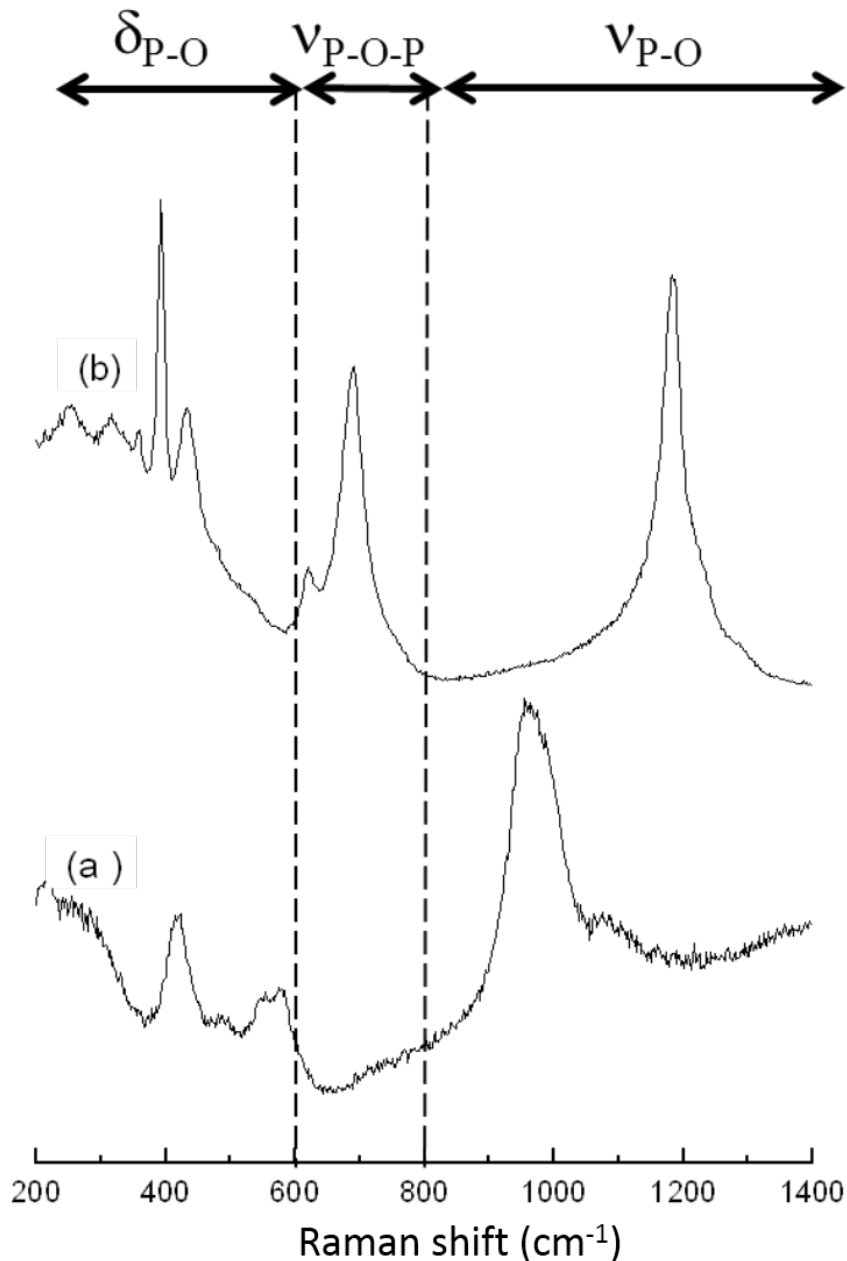


FIGURE 4.3: Raman spectra of zinc phosphates recorded at 1000°C (liquid state) in the 200 – 1400 cm^{-1} range : (a) melted zinc orthophosphate ($Zn_3(PO_4)_2$), (b) melted zinc metaphosphate ($Zn(PO_3)_2$)

4.2 EFFET DE LA PRESSION SUR LA STRUCTURE DES POLYPHOSPHATES DE ZINC

Les expériences en cellule à enclumes de diamant ont été réalisées dans le but d'observer l'évolution sous pression des liaisons phosphates.

Dans le cadre de la procédure de compression/décompression, la CED a été mise sous pression par étapes successives. Une pause de quelques minutes a été effectuée après chaque montée en pression, avant l'acquisition des données spectrales, dans le but de stabiliser la pression dans l'enceinte (chambre de compression) après chaque changement de pression. La pression maximale dans ces expériences a été fixée à un peu plus

d'une dizaine de *GPa*. Les essais ont été réalisés à température ambiante et à haute température (120°C) et répétés plusieurs fois, afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les changements structuraux au sein des matériaux ont été suivis par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

4.2.1 Effet de la pression à température ambiante

4.2.1.1 Diffraction des Rayons X (XRD) sous hautes pressions.

L'orthophosphate de zinc

La Figure 4.4 montre une série de spectres de diffraction obtenues à différents stades de compression de la poudre d'orthophosphate de zinc cristalline sous hautes pressions (jusqu'à ~ 8 *GPa*), et après décompression à la température ambiante.

Dès le premier saut de pression, nous pouvons remarquer un élargissement des pics ainsi qu'une diminution de leurs intensités aux faibles angles générant ainsi un "fond" amorphe. Cet élargissement est continu et s'accroît tout au long de la phase de compression. Nous interprétons cette observation comme un changement de phase ou comme une augmentation du désordre au sein de l'échantillon. A 6,02 *GPa*, on remarque que le pic se trouvant à 20,3° se dédouble, générant ainsi un pic d'intensité faible à 21,5°. Lorsque la pression est ramenée à l'ambiante, ces transformations restent visibles. De plus, nous observons pour les faibles angles la disparition de deux pics à 9° et 11,4°, ainsi qu'un dédoublement du pic se trouvant à 13,3°. Cependant, pour les grands angles, le pic à 21,5° qui était apparu pendant la phase de compression n'est plus visible après décompression. La différence entre les diffractogrammes enregistrés à pression atmosphérique et après la phase de décompression, à savoir les très faibles intensités des pics aux faibles angles et l'élargissement des pics après décompression, confirment un changement structural irréversible de l'orthophosphate de zinc pour les pressions atteintes.

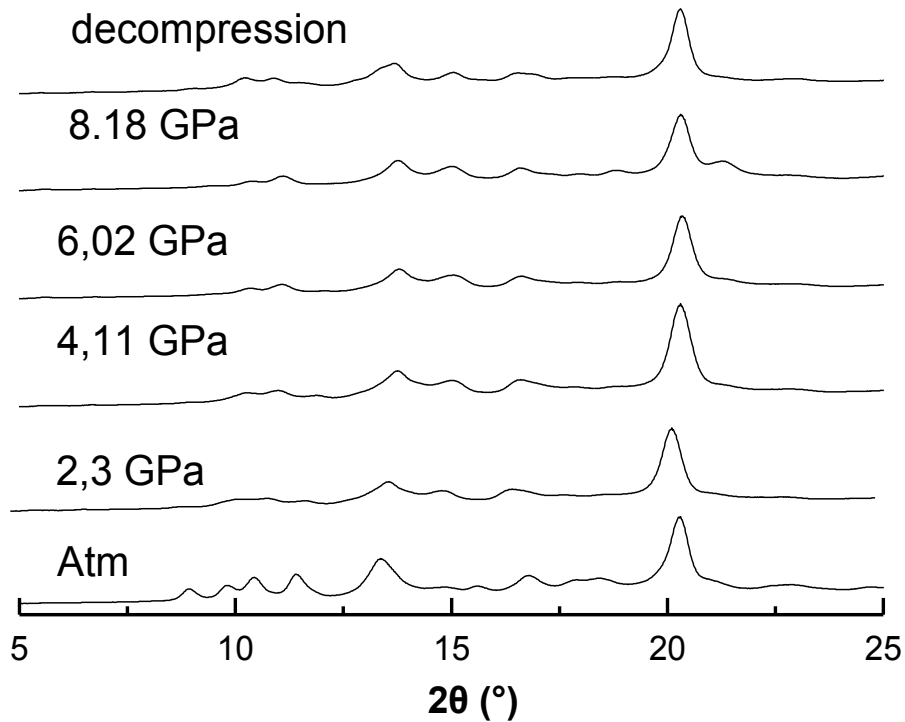


FIGURE 4.4: XRD spectra of zinc orthophosphate recorded during a compression test done in DAC at room temperature, up to 12 GPa and after pressure release.

Le métaphosphate de zinc

Les diffractogrammes du métaphosphate de zinc cristallin ont été enregistrés jusqu'à des pressions de ~ 8 GPa ainsi qu'après décompression (Figure 4.5). Comme pour l'échantillon d'orthophosphate de zinc, un élargissement ainsi qu'une baisse de l'intensité des pics sont observés lorsque la pression augmente. Lorsque la pression est ramenée à la pression atmosphérique, ces transformations sont largement réversibles. Les pics de l'échantillon décompressé se trouvent à des positions similaires à celles du matériau de départ. Les pics de l'échantillon sont tout de même un peu plus larges à l'issue de la décompression traduisant ainsi un désordre partiel ou une réduction de taille de grains du métaphosphate de zinc.

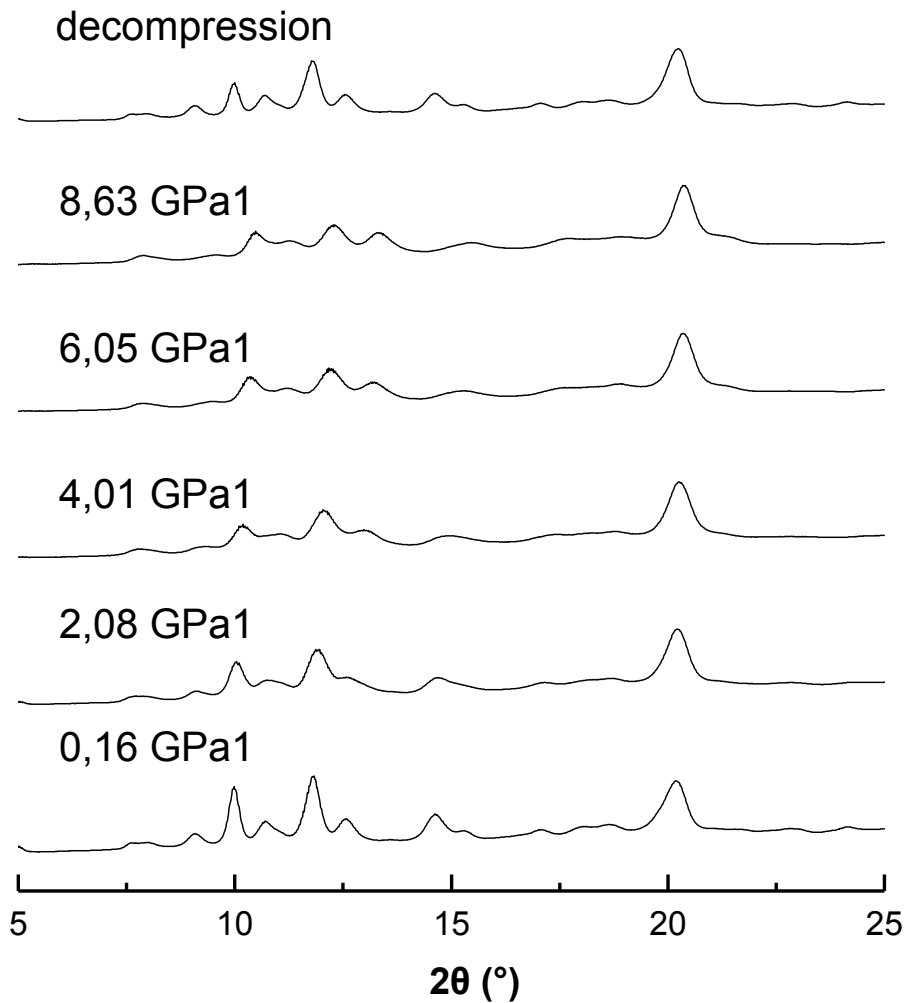


FIGURE 4.5: XRD spectra of zinc metaphosphate recorded during a compression test done in DAC at room temperature, up to 12 GPa pressure and after pressure release.

4.2.1.2 Spectroscopie Raman sous hautes pressions.

L'orthophosphate de zinc

Une série de spectres Raman enregistrés à différents stades de compression de la poudre cristalline d'orthophosphate de zinc en fonction de la pression (jusqu'à 12 GPa et après décompression) a été reportée sur la Figure 4.6.

Dès le premier saut de pression, un décalage vers les hautes fréquences des bandes caractéristiques de l'orthophosphate de zinc peut être observé. Ce décalage est caractéristique de l'effet de la pression sur nos matériaux. A partir de 1,3 GPa, les intensités relatives des bandes autour de 1000 cm^{-1} tendent à s'inverser. L'intensité observée pour la bande située initialement à $965,5\text{ cm}^{-1}$ croît tandis que celles des bandes à plus hautes fréquences diminuent. De plus, nous remarquons que plus la pression augmente, plus la bande initialement présente à $965,5\text{ cm}^{-1}$ s'élargit. Cela indique un désordre de plus en plus important dans la structure de notre composé,

qui tend de plus en plus vers un amorphe. Le spectre obtenu est d'ailleurs proche de celui correspondant à l'orthophosphate fondu (Figure 4.3). A partir de $4,5 \text{ GPa}$, le spectre garde la même allure et continue sa dérive vers les hautes fréquences, et ceci jusqu'à 12 GPa . A l'issue de la décompression, nous pouvons remarquer la perte des bandes caractéristiques de l'orthophosphate de zinc cristallin. De plus, la présence à l'issue de la phase de décompression d'un pic supplémentaire près de 770 cm^{-1} indique qu'une fraction d'orthophosphate a réagi pour former des dimères de P_2O_7 . Cependant la polymérisation ne concerne qu'un faible pourcentage de groupements phosphate car l'intensité de la bande d'étirement P-O-P est faible.

Pour résumer, concernant l'orthophosphate de zinc, la pression induit certes un désordre structural irréversible dans l'échantillon, mais a peu d'effet sur la longueur des chaînes de phosphates puisque seule une petite dimérisation a été observée. Cette dimérisation induite par la pression a par ailleurs déjà été observée par le passé dans des tétraèdres isolés d'ortho-silicates et - germanates [52, 19]. Par contre aucun pic intense caractéristique de la liaison $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ n'a été observé dans la région correspondante.

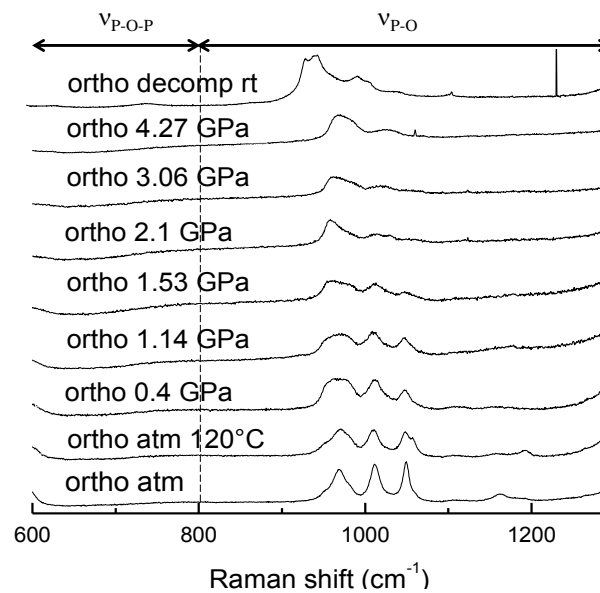


FIGURE 4.6: In situ Raman spectra of zinc orthophosphate in the $600 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ range recorded during a DAC experiment at room temperature up to 12 GPa and after pressure release

Le métaphosphate de zinc

Les spectres Raman du métaphosphate de zinc cristallin ont été enregistrés jusqu'à 13 GPa ainsi qu'après décompression (Figure 4.7). Comme pour l'échantillon d'orthophosphate de zinc, un décalage des positions des bandes vers des nombres d'ondes plus élevés est observé lorsque la pression augmente. Tout au long de la phase de compression, les deux bandes caractéristiques se divisent en plusieurs bandes et les caractéristiques spectrales sont de moins en moins résolues. Nous interprétons ces transformations dans les spectres Raman comme une distorsion des chaînes, et une

augmentation de la contrainte dans l'échantillon à haute pression. Lorsque la pression est ramenée à l'ambiante, les pics de l'échantillon décompressé retrouvent leurs positions initiales. L'échantillon est partiellement désordonné comme le confirme (comme vu précédemment 4.2.1.1) l'élargissement des bandes dans le spectre Raman de l'échantillon décompressé (environ 13 cm^{-1} *FWHM* (largeur à mi-hauteur des bandes) en comparaison avec le matériau de départ (environ 9 cm^{-1} *FWHM*). Il n'y a par contre aucune indication de dépolymérisation des chaînes de phosphate car l'intensité relative du pic caractéristique de la liaison $P-O-P$ aux alentours de 700 cm^{-1} est inchangée.

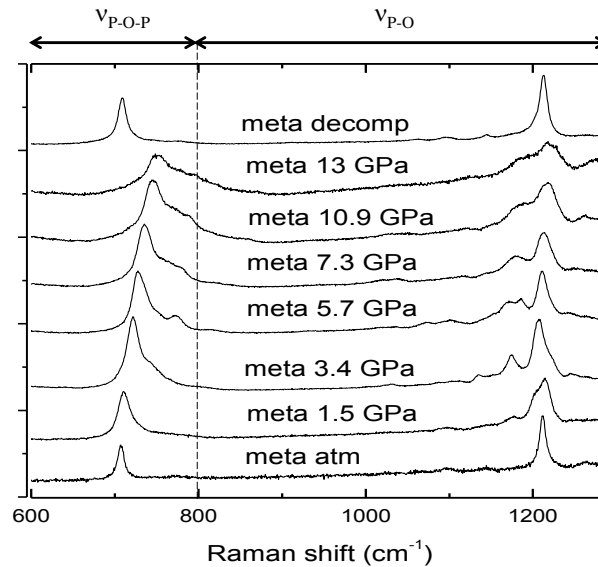


FIGURE 4.7: In situ Raman spectra of zinc metaphosphate recorded in the $600 - 1250\text{ cm}^{-1}$ range during a DAC experiment carried out at room temperature 13 GPa and after pressure release

4.2.2 Effet de la pression à haute température (120°C)

L'orthophosphate de zinc

La Figure 4.8 montre une série de spectres Raman enregistrés à différents stades de compression de l'orthophosphate de zinc cristallin sous pression (jusqu'à 4 GPa) et après décompression, à 120°C . Les mêmes changements que ceux observés à température ambiante sont mis en évidence à haute température : élargissement des pics, modification structurale irréversible et polymérisation mineure. Ces phénomènes sont cependant observés à plus basse pression. La pression minimale pour laquelle ces changements irréversibles ont été constatés se situe aux alentours de $1,6\text{ GPa}$ à 120°C alors qu'elle se situe aux alentours de $6,6\text{ GPa}$ à température ambiante.

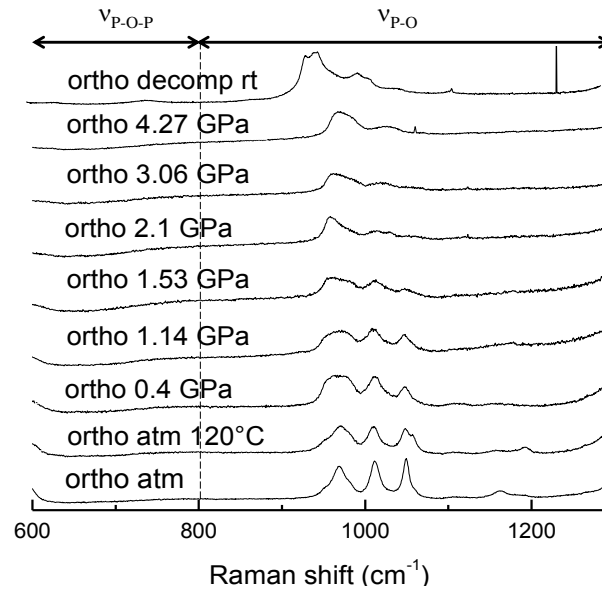


FIGURE 4.8: In situ Raman spectra of zinc orthophosphate recorded in the 600 – 1250 cm^{-1} range during a DAC experiment carried out at 120°C, up to 4 GPa of pressure and after pressure release.

Le métaphosphate de zinc

Les mêmes expériences ont été réalisées sur le métaphosphate de zinc cristallin à 120°C. Une série de spectres Raman a été enregistrée jusqu'à 10 GPa ainsi qu'après décompression (Figure 4.9). Des résultats similaires à ceux obtenus à température ambiante ont été observés à haute température, à savoir un élargissement et un dédoublement des principaux pics accompagnés d'une amorphisation réversible.

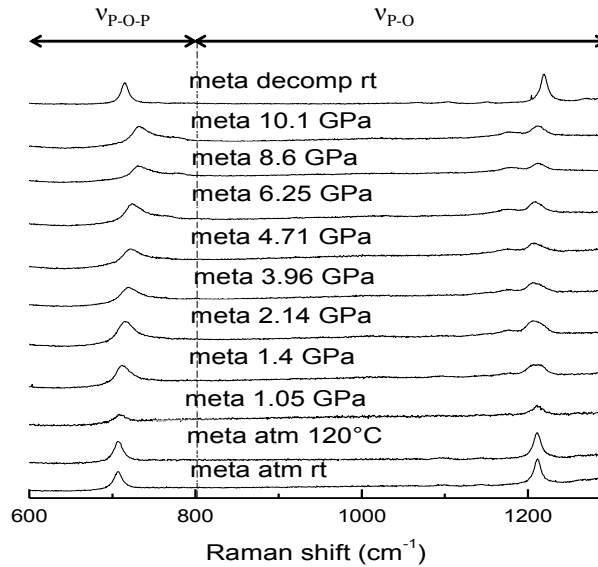


FIGURE 4.9: In situ Raman spectra of zinc metaphosphate recorded in the 600 – 1250 cm^{-1} range during a DAC experiment carried out at 120°C up to 13 GPa of pressure and after pressure release.

4.3 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA PRESSION ET DU CISAILLEMENT SUR LA STRUCTURE DES POLYPHOSPHATES DE ZINC

Nous nous intéressons ici au comportement de nos matériaux modèles au cours d'une sollicitation tribologique (incluant donc pression et cisaillement) et ce, aux deux mêmes températures que précédemment à savoir température ambiante et à 120°C. Pour cela, nous avons tout d'abord testé la capacité de nos matériaux à former des tribofilms sur les surfaces frottantes puis une caractérisation par spectroscopie Raman a été menée sur les films obtenus. Nous avons également étudié la PAO6 (huile de base) dans les mêmes conditions tribologiques. La trace d'usure obtenue a été caractérisée par spectroscopie Raman afin d'obtenir un spectre de référence. Cette référence nous permettra ainsi de mieux interpréter les spectres enregistrés dans les traces d'usure avec les dispersions de polyphosphates.

4.3.1 Comportement de la PAO

La Figure 4.10 montre les spectres Raman enregistrés dans la trace d'usure du plan à l'issue des tests tribologiques réalisés, à température ambiante (a) et à 120°C (b) à partir de la PAO6. Les spectres (a) et (b) se caractérisent par une bande principale d'intensité forte vers 664 cm^{-1} , ainsi que par deux larges bandes, d'intensité faible autour de 310 et 542 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations de la magnétite [16]. Nous pouvons déduire de ces spectres, qu'à l'issue de la sollicitation tribologique en milieu lubrifié avec de la PAO6, la trace d'usure est essentiellement constituée de magnétite, issu de l'oxydation partielle de la bille et du plan en acier durant la sollicitation tribologique.

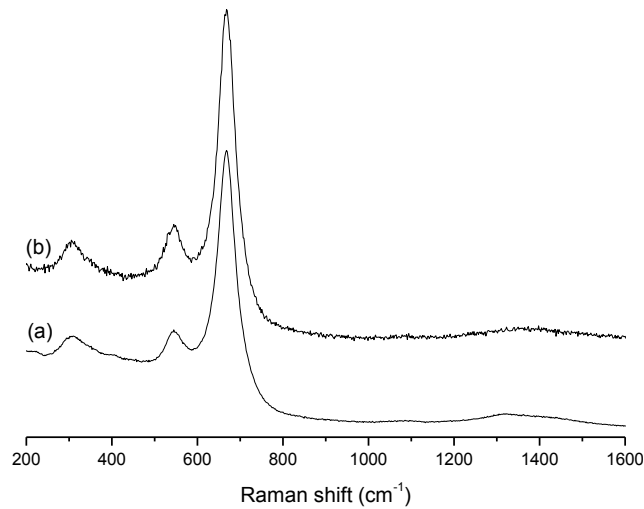


FIGURE 4.10: Raman spectra recorded in the $200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ range - (a) tribofilms obtained after a sliding test performed with a steel/steel contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) lubricated with *PAO6*, at room temperature and (b) at 120°C . Spectra show typical spectrum of magnetite [16].

4.3.2 Comportement des polyphosphates

4.3.2.1 A température ambiante

L'orthophosphate de zinc

La Figure 4.11 montre les spectres Raman enregistrés à partir de l'orthophosphate de zinc cristallin ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) (Figure 4.11 a) et de la dispersion d'orthophosphate de zinc cristallin dans la *PAO6* ($\text{PAO6} + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) après frottement (Figure 4.11b). L'analyse de la trace d'usure à l'issue du test de frottement montre clairement la présence d'un tribofilm de phosphate. Le spectre Raman du tribofilm a perdu les bandes caractéristiques de l'état cristallin de l'orthophosphate de zinc au profit d'une large bande d'intensité forte à 967 cm^{-1} (Figure 4.11 b). Ceci traduit une amorphisation irréversible de l'orthophosphate de zinc. Il est important de noter qu'aucune bande n'est présente dans la région des modes de vibration des liaisons $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ ($600 - 800 \text{ cm}^{-1}$). Cela indique très clairement que l'orthophosphate de zinc ne se polymérise pas significativement durant le test tribologique. En outre, deux larges bandes de faibles intensités à environ 550 et 664 cm^{-1} sont également visibles sur le spectre. Elles sont attribuées aux vibrations de la magnétite qui se trouve mélangée au tribofilm. Les tétraèdres sont peu distordus dans le tribofilm amorphe, encore moins que dans l'orthophosphate de zinc liquide (Figure 4.3), comme l'indique les bandes de très faibles intensités présentes dans les basses fréquences et correspondant au mode de déformation du réseau cristallin.

Avec une pression statique moyenne d'environ 1 GPa dans le contact, on ne doit pas s'attendre à une amorphisation importante au vu des expériences de compression statique. L'amorphisation importante est donc le résultat des pressions transitoires importantes lors du frottement ou plus vraisemblablement du cisaillement important combiné à une pression.

Aucune polymérisation significative du phosphate n'a été observée dans le tribofilm, bien qu'une dimérisation partielle de l'orthophosphate de zinc cristallin à température ambiante ait été observée au bout du cycle de compression-décompression à 12 GPa (Figure 4.6).

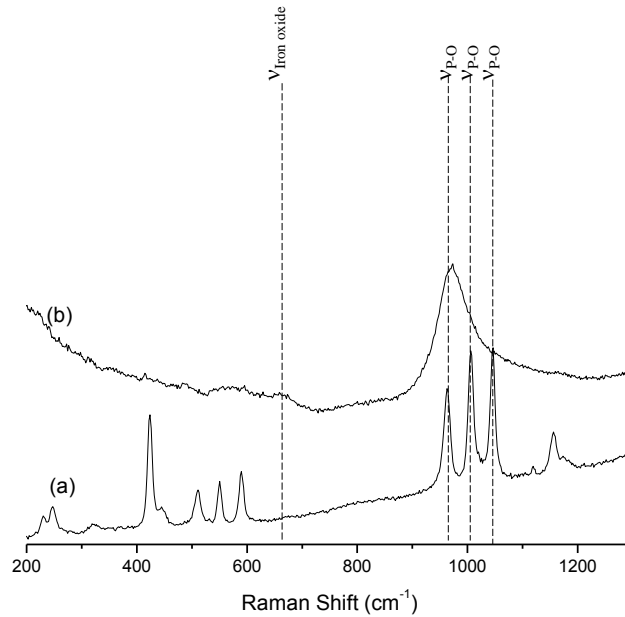


FIGURE 4.11: Raman spectra recorded in the $200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ range from : (a) crystalline zinc orthophosphate ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), (b) tribofilms obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of $1,16\text{ GPa}$, sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$) at room temperature, lubricated with a dispersion of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ in PAO6

Le métaphosphate de zinc

La Figure 4.12 montre les spectres Raman enregistrés à partir a) du métaphosphate de zinc cristallin ($\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$) et b) de la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin ($\text{PAO6} + \beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$) après frottement (b). Le spectre obtenu à l'issue du test tribologique est complexe. Il présente de larges bandes convolues à $940 - 1050 - 1150\text{ cm}^{-1}$, ainsi qu'une bande dans la région des vibrations des liaisons $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ près de 760 cm^{-1} . Toutes ces bandes sont présentes à des fréquences similaires à celles d'un dimère de phosphate : le pyrophosphate de zinc ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) [25]. Ceci indique une dépolymérisation partielle du métaphosphate de zinc dans le tribofilm. L'absence de signal caractéristique de l'oxyde de fer peut être interprétée par l'incorporation de Fe dans le tribofilm de phosphate, pouvant ainsi s'apparenter à un phosphate mixte de fer et de zinc.

L'incorporation de Fe oxydé au phosphate peut contribuer à la dépolymérisation. La présence ou non de particules d'oxyde de fer au sein du tribofilm sera étudiée un peu plus loin dans ce chapitre.

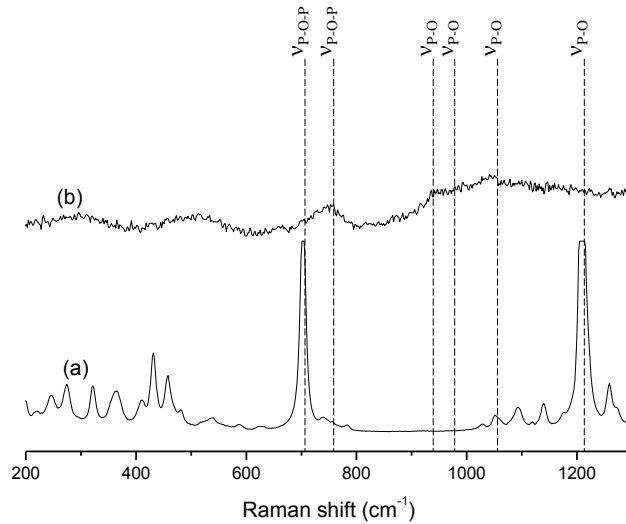


FIGURE 4.12: Raman spectra recorded in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range from : (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilms obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) at room temperature, lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ in PAO6

4.3.2.2 A 120°C

L'orthophosphate de zinc

La Figure 4.13 montre les spectres Raman enregistrés à partir a) de l'orthophosphate de zinc cristallin ($\alpha - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) et b) de la dispersion d'orthophosphate de zinc cristallin ($\text{PAO6} + \alpha - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) après frottement. L'analyse de la trace d'usure montre la présence d'un tribofilm de phosphate. Tout comme le spectre enregistré sur la trace d'usure en milieu lubrifié à température ambiante, le spectre obtenu à 120°C a perdu les bandes caractéristiques de l'état cristallin de l'orthophosphate de zinc au profit d'une large bande d'intensité forte à 967 cm^{-1} (Figure 4.13 b). Encore une fois, une amorphisation irréversible de l'orthophosphate de zinc est observée. De plus, aucune bande dans la région des modes de vibration des liaisons $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ ($600 - 800 \text{ cm}^{-1}$) n'est visible. Cela signifie qu'aucune polymérisation de l'orthophosphate de zinc ne s'est produite durant le test tribologique. Notons toutefois la présence de deux larges bandes à environ 550 et 664 cm^{-1} , mais plus intenses que celles observées à température ambiante. Ces bandes sont attribuées à la présence d'oxyde de fer de type magnétite. En résumé, une amorphisation avancée du composé ainsi qu'une absence de polymérisation du phosphate ont été observées dans le tribofilm.

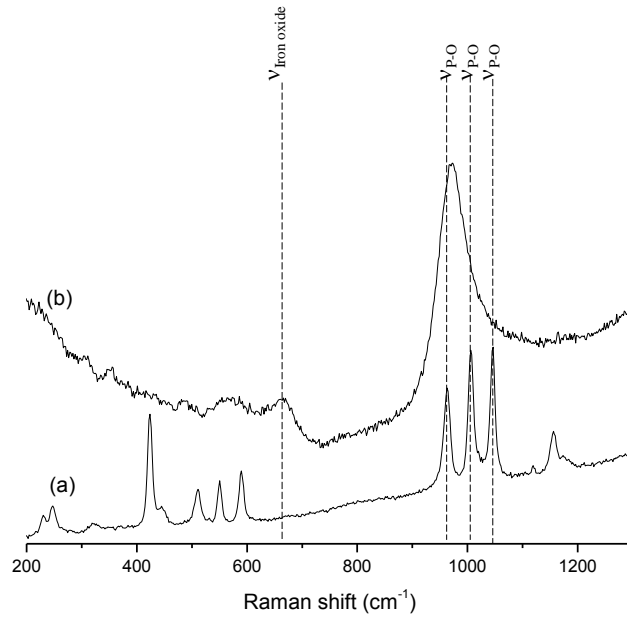


FIGURE 4.13: Raman spectra recorded in the 200 – 1300 cm^{-1} range from : (a) crystalline zinc orthophosphate ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), (b) tribofilms obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s) at 120°C, lubricated with a dispersion of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ in PAO6

Le métaphosphate de zinc

La figure 4.14 montre les différents spectres Raman du métaphosphate de zinc cristallin (a) et de la dispersion de $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ dans de la PAO6 après frottement (b). Le spectre enregistré dans la trace d'usure fait apparaître, tout comme à température ambiante, une perte des bandes caractéristiques du métaphosphate cristallin, laissant place à une large bande d'intensité forte vers 967,9 cm^{-1} . De plus, la bande caractéristique des liaisons P-O-P du métaphosphate de zinc (600 – 800 cm^{-1}) n'est plus présente. Cela nous indique clairement qu'à l'issue de l'essai tribologique, le métaphosphate de zinc est en quasi-totalité dépolymérisé dès 120°C. Ce spectre est similaire à celui obtenu après l'essai de frottement réalisé avec la dispersion "PAO6 + orthophosphate de zinc". De plus, un épaulement à 1070 cm^{-1} est observé. Il peut être attribué aux modes de vibration d'étirement asymétriques et indique que les tétraèdres sont fortement distordus en raison d'une possible présence d'un mixte Fe/Zn dans la composition du tribofilm. Le pic large près de 600 cm^{-1} pourrait correspondre aux vibrations de déformation asymétrique des tétraèdres, à nouveau conforme avec une grande distorsion des tétraèdres due à la présence de Zn et de Fe dans le film.

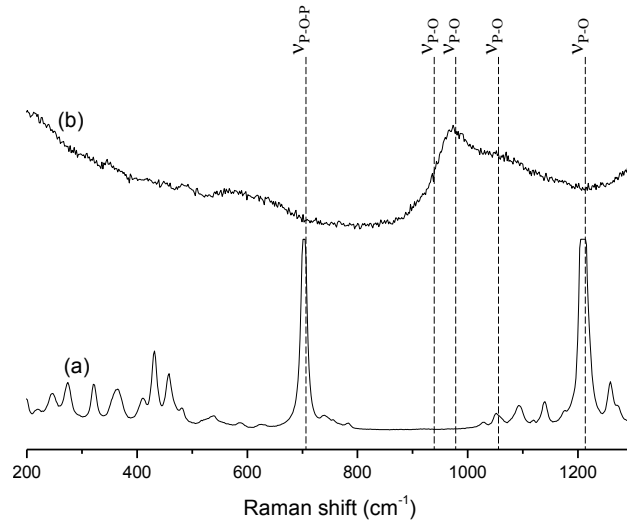


FIGURE 4.14: Raman spectra recorded in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range from : (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilms obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) at 120°C , lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ in PAO6.

4.4 CARACTÉRISATION DU TRIBOFILM OBTENU À L'ISSU DU TEST DE FROTTEMENT RÉALISÉ À PARTIR DE LA DISPERSION PAO6 + MÉTAPHOSPHATE DE ZINC ET EFFECTUÉ À 120°C

Les résultats obtenus à l'issu du test de frottement réalisé à partir de la dispersion PAO6 + métaphosphate de zinc et à 120°C , nous montrent une dépolymérisation quasi-totale du métaphosphate de zinc. Cependant, nous avons vu que les tribofilms de ZDDP sont de morphologie hétérogène (voir section 2.1.4.2), et présente un gradient de phosphate de fer et de zinc dont la longueur des chaînes se réduit à proximité du substrat. Afin de pouvoir visualiser toute hétérogénéité de composition sur le tribofilm obtenu, nous avons réalisé une cartographie Raman nous permettant de sonder de façon surfacique la composition chimique du tribofilm, ainsi que des analyses EDX nous informant sur la composition élémentaire du tribofilm.

4.4.1 Cartographie par Spectroscopie Raman

La cartographie Raman permet l'acquisition de spectres obtenus en balayant une surface qui peut aller jusqu'à quelques mm^2 , avec une résolution spatiale micrométrique. Une zone d'intérêt est sélectionnée à la surface de l'échantillon et visualisée grâce à une caméra vidéo. La zone à analyser est ensuite divisée en petits domaines de taille définie. Le laser est alors focalisé sur le premier domaine et le spectre Raman correspondant est enregistré. L'échantillon étant monté sur une platine motorisée en XY, il est déplacé de façon à ce que le laser soit focalisé sur le deuxième do-

maine où un autre spectre Raman est collecté, et ainsi de suite. Il y a donc à la fin de l'analyse autant de spectres que de domaines individuels. La durée de l'expérience dépend notamment du nombre de domaines défini au départ. Le traitement statistique des quelques dizaines de milliers de spectres enregistrés est ensuite effectué afin de pouvoir visualiser les différentes liaisons chimiques dans la zone de l'échantillon cartographiée. ▷

Nous avons décidé d'effectuer une cartographie Raman sur le tribofilm présent dans la trace d'usure à l'issue d'un test tribologique effectué en milieu lubrifié avec du métaphosphate de zinc et à 120°C . Le spectre Raman de ce tribofilm (vu en Figure 4.14) nous montre qu'il est principalement composé d'orthophosphate avec la présence possible d'un phosphate mixte de Fe/Zn . La cartographie Raman effectuée à partir de ce tribofilm nous permet une visualisation détaillée de l'homogénéité du tribofilm pour les liaisons $P - O$ (en rouge), $P - O - P$ (en vert) et Fe_3O_4/Fe_2O_3 (en bleu). Bien qu'une telle analyse ne soit pas quantitative, une échelle d'intensité nous permet néanmoins de déterminer la présence plus ou moins prononcée de chacune de ces espèces.

La Figure 4.15 montre une cartographie de la zone de $50\ \mu\text{m}^2$ sélectionnée (a) ainsi que la cartographie effectuée (b). Cette zone a été choisie pour les nombreux contrastes qu'elle présente (présence du film, épaisseur du film...). Nous pouvons constater que les liaisons $P - O - P$ (codées en vert) ne sont pas présentes sur la cartographie, démontrant ainsi une dépolymérisation avancée du métaphosphate de zinc cristallin au cours du test tribologique. Le signal associé aux liaisons $P - O$ (codées en rouge) est intense dans cette zone malgré un contraste indiquant des fluctuations locales (Figure 4.15 a). Les orthophosphates sont donc présents sur toute la zone analysée. Quelques zones sombres, à tendance violette, sont également observées. Elles ont été identifiées comme relevant de la présence simultanée de liaisons $P - O$ (en rouge) et $Fe - O$ (Fe_3O_4/Fe_2O_3) codées en bleu. Cette interprétation semble en accord avec la présence d'un phosphate mixte de Fe/Zn rapportée en Figure 4.14.

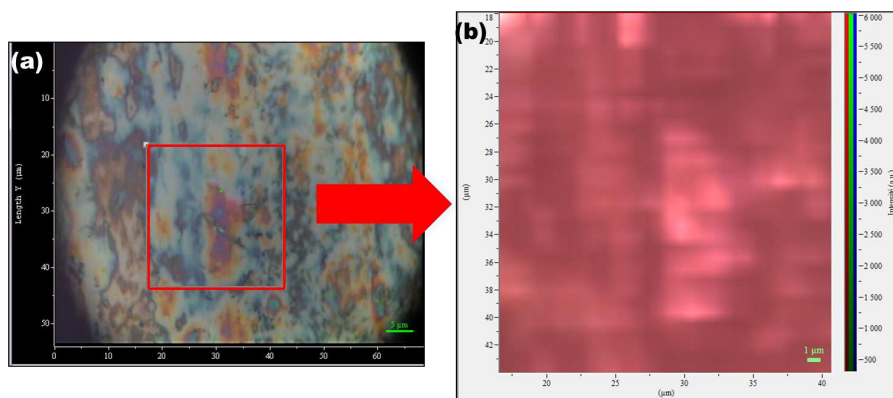


FIGURE 4.15: (a) Optical image of the area analyzed by Raman mapping and (b) Raman mapping in the $200 - 1300\ \text{cm}^{-1}$ range of : (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - Zn(PO_3)_2$), (b) tribofilms obtained after a sliding test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of $1,16\ \text{GPa}$, sliding speed of $2,5\ \text{mm/s}$) at 120°C , lubricated with a dispersion of $\beta - Zn(PO_3)_2$ in PAO6.

4.4.2 Caractérisation par Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La Figure 4.16 présente l'image MET de la coupe transversale du tribofilm. Cette lame FIB permet de distinguer le substrat en acier recouvert d'un revêtement composé d'une couche de platine (Pt) et d'une couche de tungstène protégeant le tribofilm. Le tribofilm semble homogène en épaisseur. Son épaisseur moyenne est de l'ordre de 160 nm. Le spectre EDX nous informe sur la composition générale du tribofilm. La détection d'atomes de cuivre et de silicium s'explique par le support sur lequel repose la lame. Le carbone peut quant à lui provenir d'une contamination due au faisceau d'électrons. Mis à part la présence de ces contaminants, nous pouvons remarquer que le tribofilm est principalement composé de phosphore et d'oxygène, avec une présence plus ou moins équivalente de zinc et de fer. Cette composition générale du tribofilm est en accord avec les résultats obtenus en spectroscopie Raman.

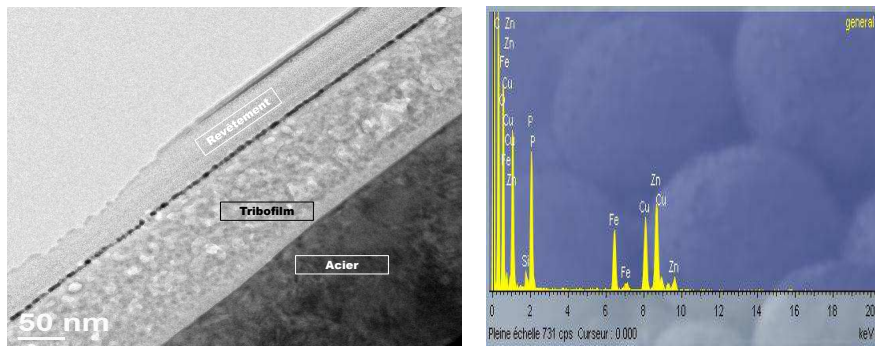


FIGURE 4.16: TEM observation and EDX analysis carried out from the cross section of the tribofilm obtained with the dispersion of crystalline zinc metaphosphate in PAO6 at 120°C, with a sliding speed of 2,5 mm/s under a maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa.

Une cartographie élémentaire présentée sur la Figure 4.17 a été réalisée en prenant en compte les éléments Fer, Zinc, Phosphore, Oxygène et Carbone. Cette cartographie nous permet de visualiser la répartition spatiale des différents éléments, à partir du substrat (partie basse de l'image) jusqu'au sommet du tribofilm (partie haute de l'image). Cette distribution est très marquée pour le fer, le zinc et le phosphore, permettant ainsi de délimiter la zone nuancée entre le substrat en acier et le tribofilm. Cette cartographie confirme ainsi l'incorporation progressive de fer dans le tribofilm en se rapprochant du substrat. Ces résultats sont conformes aux observations effectuées par spectroscopie Raman, à savoir la présence de phosphate (phosphore et oxygène) et la présence d'oxyde de fer de type magnétite (Fe et O).

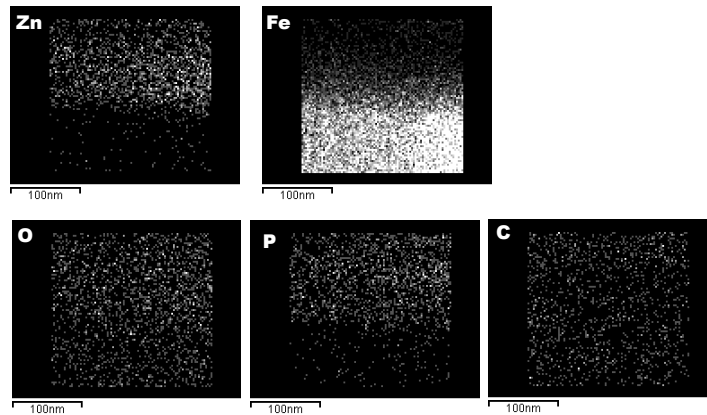


FIGURE 4.17: EDX elemental mapping performed on the cross section of the tribofilm obtained with the dispersion of crystalline zinc metaphosphate in *PAO6* at 120°C , with a sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$ under a maximum Hertzian pressure of $1,16\text{ GPa}$.

D'une manière générale, les tribofilms sont constitués de plusieurs zones. Nous en avons défini quatre à partir de la figure 4.18 : la zone 1 est une zone grise très proche du substrat en acier, la zone 2 est une zone plus claire se trouvant juste au-dessus de la zone 1 tandis que les zones 3 et 4 correspondent à des endroits du tribofilm où l'on trouve des particules de couleur sombre (la zone 3 se trouvant entre les particules, la zone 4 se trouvant sur ces particules).

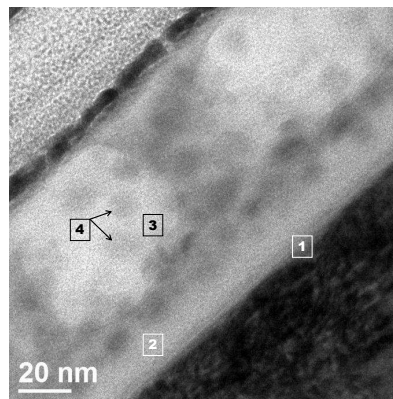


FIGURE 4.18: TEM observation of the tribofilm obtained with a dispersion of crystalline zinc metaphosphate in *PAO6* at 120°C , with a sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$ under a maximum Hertzian pressure of $1,16\text{ GPa}$.

Ces quatre zones ont été analysées par EDX et les spectres obtenus sont montrés sur la Figure 4.19. La zone 1 est constituée majoritairement de fer, de phosphore et d'oxygène, suggérant la présence d'un phosphate de fer dans le tribofilm, au niveau du substrat. L'analyse de la zone claire (zone 2) montre qu'elle est constituée des mêmes éléments que la zone 1, à savoir de phosphore, d'oxygène et de fer.

La zone 3, correspondant à la zone entre les particules, est constituée principalement de phosphore, d'oxygène, de zinc et de fer. La zone 4, cor-

respondant aux particules sombres présentes dans le tribofilm, est également majoritairement constituée de phosphore, d'oxygène, de zinc et de fer.

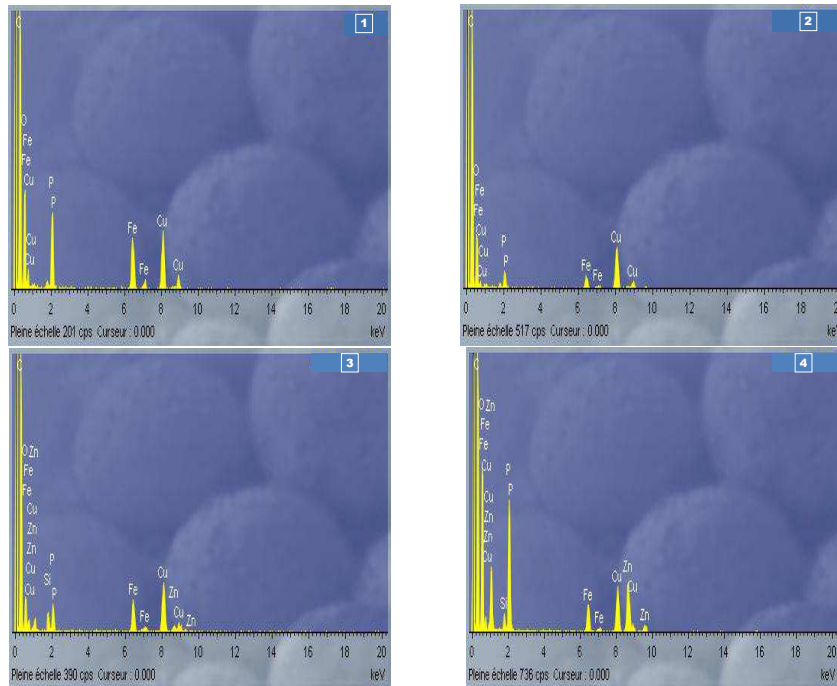


FIGURE 4.19: EDX spectra of different selected areas of the tribofilm obtained with a dispersion of crystalline zinc metaphosphate in PAO6 at 120°C, with a sliding speed of 2,5 mm/s and under a maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa.

Des images en Microscopie Electronique à Haute Résolution (HRTEM) réalisées sur les particules présentes dans le tribofilm nous ont permis d'effectuer une étude cristallographique de ces dernières.

La superposition des grains cristallins dans l'épaisseur de la lame est une source d'incertitude considérable dans l'analyse des transformées de Fourier de ces images. De plus, les réseaux cristallins exploitables sont souvent perturbés par de nombreux défauts structuraux à l'intérieur des nanoparticules. Malgré la difficulté à analyser les diffractogrammes, nous avons pu déterminer la structure de quelques particules cristallines exploitables. Une structure hexagonale a pu être mise en évidence avec des distances inter-réticulaires de 0,242 et 0,276 nm pouvant s'apparenter à la structure du ZnO.

4.5 DISCUSSION

Les poudres de polyphosphates de zinc cristallin (de composition orthophosphate et métaphosphate) ont été sollicitées mécaniquement sous différentes conditions de pression, de cisaillement et de température.

Il a été montré dans cette étude que l'effet de la pression seule, jusqu'à 13 GPa, n'induisait qu'une amorphisation partielle des deux composés. Une transformation (amorphisation, modification de la taille de grain...) irréversible a été observée dans l'échantillon d'orthophosphate après décompression, tandis que les transformations à hautes pressions observées pour l'échantillon de métaphosphate sont essentiellement réversibles. Les

résultats obtenus sur les orthophosphates de zinc sont conformes à ceux déjà obtenus par Gauvin et *al.* [26] et Shakhvorostav et *al.* [53]. En outre, une polymérisation mineure des orthophosphates de zinc, marquée par l'apparition d'une bande identifiée comme étant un dimère de phosphate (P_2O_7) dans le spectre Raman, a pu être observé dans l'échantillon décomprimé à partir de 12 GPa.

Nos expériences montrent ainsi que la pression seule provoque essentiellement des distorsions structurales des polyphosphates de zinc. Ces résultats sont en contradiction avec l'hypothèse de Nicholls [46] qui suggère que la pression pourrait jouer un rôle important dans la formation du gradient de polymérisation des phosphates dans le tribofilm.

Les essais tribologiques sur les polyphosphates de zinc ont clairement montré la capacité de ces composés à former des tribofilms et que la température et le cisaillement ont une forte influence sur la dépolymérisation du métaphosphate. Les analyses effectuées sur les traces d'usure après des tests tribologiques effectués à température ambiante avec des polyphosphates de zinc (ortho et méta) attestent d'une amorphisation de ces composés, marquée par les très larges bandes Raman. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Gauvin et *al.* [25] dans une précédente étude portant sur les propriétés tribologiques de dispersion d'orthophosphates. Concernant le métaphosphate, une dépolymérisation du composé a été observée lors de la formation du tribofilm anti-usure. Cette dépolymérisation est partielle à température ambiante, conduisant à la formation d'un film de pyrophosphate (P_2O_7), et beaucoup plus avancée à 120°C, avec formation d'un film d'orthophosphate quasiment pur.

La présence d'oxyde de fer dans le tribofilm est clairement observée à l'issue des tests réalisés avec l'orthophosphate. Ces particules d'oxyde de fer n'ont pas été observées dans les tribofilms obtenus à partir du métaphosphate, laissant ainsi penser à une réaction probable entre le métaphosphate et les oxyde de fer de la couche native, et suggérant la formation d'un amorphe de phosphate mixte Fe/Zn au cours de la dépolymérisation du métaphosphate. Les caractérisations du tribofilm obtenu à l'issue du test tribologique avec le métaphosphate nous donnent plus d'informations sur la composition chimique et élémentaire de ce tribofilm. La cartographie Raman nous a ainsi permis de voir que sur la zone analysée le tribofilm est principalement constitué d'orthophosphate de zinc amorphe avec des zones plus riches en oxyde de fer incorporés au phosphate mixte Zn/Fe ou sous forme de grains nanométriques d'oxyde de fer. Ces observations ont été confirmées par les analyses EDX, où l'on voit clairement l'incorporation du fer dans le tribofilm. Ces résultats complètent les observations de Crobu et *al.* [13], qui ont effectué des tests tribologiques en faisant frotter des billes en acier contre un verre de métaphosphate de zinc dans un bain de polyoléfine à la température ambiante avant de caractériser les zones frottées (bille et verre). Par XPS, les auteurs ont ainsi montré la présence de chaînes de phosphate plus courtes à l'intérieur des traces d'usure des disques en verre. En outre, du fer a été transféré au verre pendant les essais tribologiques. Cela confirme l'existence d'une réaction tribochimique entre le métaphosphate zinc et le fer conduisant à la dépolymérisation et à la formation d'un phosphate mixte de zinc-fer dans le tribofilm. Ces tests ont cependant été menés à température ambiante. Les résultats obtenus au cours de nos essais effectués à 120°C, , même

s'ils ont été menés à partir d'un phosphate cristallin, vont dans le même sens que ceux obtenus par Crobu. Toutefois, nous pouvons légitimement nous poser la question du rôle exact joué à la fois par le cisaillement et les oxydes de fer dans les différents comportements observés. En effet, à ce stade de notre étude, et compte tenu des expériences réalisées, il est difficile de découpler l'influence de la pression de celui du cisaillement. Une étude précise de l'influence de chacun de ces paramètres passe donc par des essais complémentaires.

De nouvelles expériences en cellule à enclumes de diamant doivent être menées afin 1) d'étudier l'effet de la pression seule sur un mélange constitué de polyphosphates et d'oxyde de fer de différentes natures, et 2) de mettre en évidence de possibles réactions à l'état solide entre ces deux composés. Enfin, des tests de frottement doivent être réalisés en présence de particules d'oxyde de fer de différentes natures, afin de compléter cette étude. Ces différentes expériences seront présentées dans le chapitre suivant (Chap. 5).

4.6 SYNTHÈSE

L'influence de la pression, du cisaillement et de la température sur l'orthophosphate et le métaphosphate de zinc cristallins ont été étudiés. Des tests tribologiques ont été réalisés pour étudier l'effet conjugué de la pression et la contrainte de cisaillement à deux températures.

À partir des résultats obtenus durant cette étude, les conclusions suivantes peuvent être déduites :

- L'effet de la pression seule sur les phosphates de zinc peut induire, de façon réversible ou irréversible des désordres structuraux mais n'a qu'un effet négligeable sur la longueur des chaînes (polymérisation ou dépolymérisation) de phosphates.
- L'effet combiné du cisaillement sur les phosphates de zinc a pour conséquence la formation d'un tribofilm de phosphate de zinc amorphe sur les surfaces frottantes. Une dépolymérisation partielle du métaphosphate de zinc a été observée dans ces conditions à température ambiante.
- L'effet combiné du cisaillement et de la température, sur les phosphates de zinc, produit non seulement un tribofilm de phosphate de zinc amorphe sur les surfaces frottantes, mais aussi une dépolymérisation quasi-totale du métaphosphate de zinc. Cette dépolymérisation peut s'expliquer de différentes façons : par une réaction tribochimique entre le métaphosphate de zinc et l'oxyde de fer natif ou par l'effet combiné du cisaillement et de la pression.

Il est probable que le cisaillement soit essentiel à l'incorporation du fer au tribofilm et à la formation du gradient de composition dans le tribofilm. Toutefois, dans la mesure où aucune expérience à haute pression n'a été

réalisée en présence de particules d'oxyde de fer, il est difficile de conclure à ce stade sur le rôle exact de la contrainte de cisaillement.

Dans le chapitre suivant, des expériences supplémentaires ont été réalisées, afin de comprendre l'influence des particules d'oxyde de fer sur le processus de dépolymérisation.

LUBRIFICATION LIMITE DE POLYPHOSPHATES
DE ZINC : INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE
PARTICULES D'OXYDE DE FER

LUBRIFICATION LIMITE DE POLYPHOSPHATES DE ZINC : INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE PARTICULES D'OXYDE DE FER

Nous avons évoqué lors du chapitre précédent le fait que l'oxyde de fer natif présent à la surface du substrat métallique pouvait avoir un rôle sur la dépolymérisation du métaphosphate de zinc observé à l'issue des tests tribologiques. Toutefois, à l'issue de ce chapitre, nous n'avons pas été en mesure de trancher sur ce qui du cisaillement ou de la simple présence de l'oxyde de fer jouait un rôle majeur dans ce processus de dépolymérisation. La compréhension des interactions possibles entre l'oxyde de fer et le métaphosphate de zinc est donc primordiale, la réduction de la longueur de chaîne des phosphates dans le tribofilm en présence de nanoparticules d'oxyde de fer restant encore une question ouverte.

Dans ce contexte, l'influence de la pression, du cisaillement et de la température sur le comportement du métaphosphate de zinc cristallin ont été étudiées en présence de nanoparticules d'oxyde de fer de différentes natures et de différentes duretés. Pour ce faire, des tests tribologiques ont été réalisés aux deux mêmes températures que précédemment (température ambiante et 120°C). Ces tests de frottement ont été réalisés dans le régime de lubrification limite à partir de dispersions de polyphosphates de zinc dans l'huile de base (lubrifiant). Les effets de la pression seule ont été étudiés à l'aide de la cellule à enclume de diamant (CED). La spectroscopie Raman a été utilisée pour suivre de manière in-situ et ex-situ les éventuels changements structuraux au sein des matériaux.

Pour mener ces expériences, trois grands groupes d'oxydes de fer de différents degrés d'oxydation ont été choisis :

- les oxydes de fer III et mixte fer II/III, représentés par l'hématite (Fe_2O_3) [12] et la magnétite (Fe_3O_4) [12], ayant respectivement une dureté de 6,5 GPa et de 6 GPa.
- l'oxyde de fer II, représenté par le FeO , ayant une dureté de 4,5 GPa [15].
- l'oxyde de fer hydroxylé (goethite), représenté par la goethite (Fenton), ayant une dureté de 4 GPa [12].

Ces matériaux ont été choisis de façon à avoir un large panel d'oxyde de fer représentatif de la couche d'oxyde de fer natif du substrat [47].

Les oxydes de fer utilisés ont tous été achetés chez Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans aucune purification préalable. Afin de pouvoir garantir l'état d'oxydation du FeO et du Fe_3O_4 , ces espèces ont été manipulées sous atmosphère inerte (N_2 gaz). Tous ces oxydes de fer ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés dans la partie ci-dessous.

5.1 CARACTÉRISATION DES OXYDES DE FER PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.

5.1.1 Oxyde de fer III : l'hématite

La Figure 5.1 présente le spectre Raman de la poudre d'hématite utilisée pour l'étude. L'échantillon se caractérise par sept bandes de vibration symétrique dans les basses fréquences d'intensité faible à moyenne, à 226, 246, 295, 411, 499 et 613 cm^{-1} . Une large bande à 1319 cm^{-1} d'intensité forte est observée, correspondant aux magnons de l'hématite antiferromagnétique. Ces bandes correspondent aux vibrations de l'hématite de type $\alpha - Fe_2O_3$ [16].

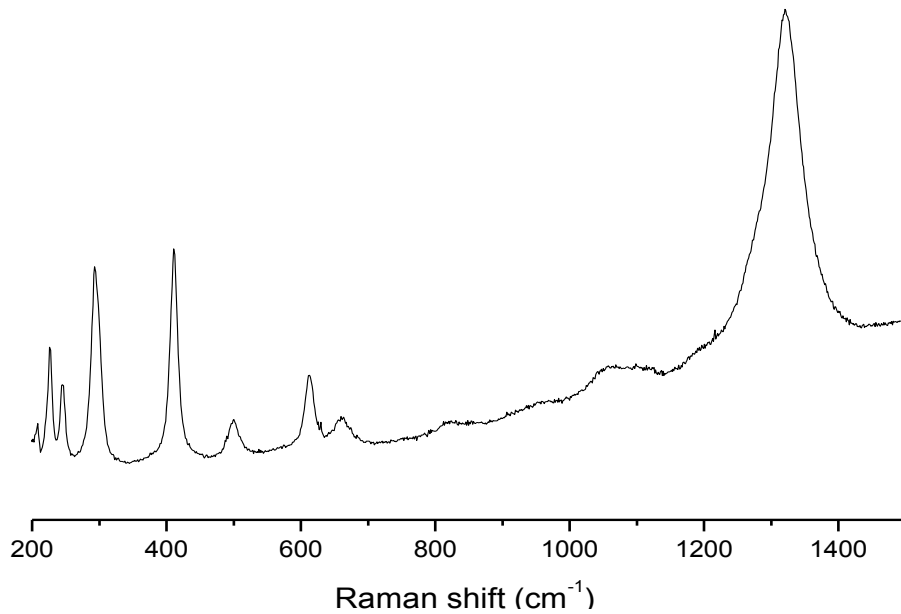


FIGURE 5.1: Raman spectra of hematite powder in the 200 – 1250 cm^{-1} range.

5.1.2 Oxyde de fer II/III : la magnétite

Le spectre Raman effectué sur la poudre de la magnétite est présenté en Figure 5.2. Ce spectre se caractérise par une bande principale d'intensité forte vers 661 cm^{-1} , ainsi que par deux larges bandes, d'intensité faible autour de 309 et 548 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations de la magnétite [16].

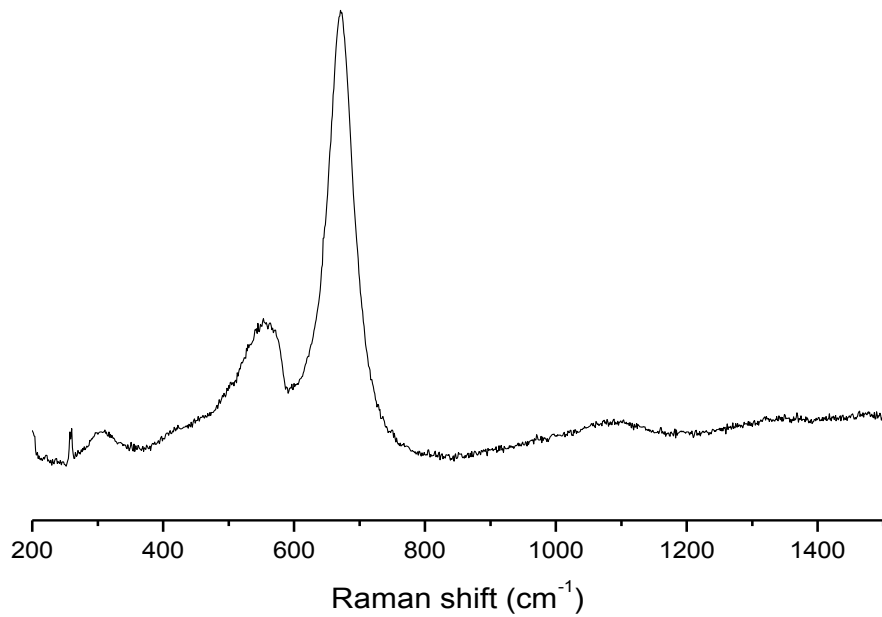


FIGURE 5.2: Raman spectra of magnetite powder, in the 200 – 1250 cm^{-1} range.

5.1.3 Oxyde de fer II

La Figure 5.3 présente le spectre Raman de la poudre de FeO . L'échantillon se caractérise par quatre bandes de vibration symétrique dans les basses fréquences d'intensité moyenne à forte à 295, 400, 507 et 663 cm^{-1} , ainsi que par une large bande à 1299 cm^{-1} d'intensité forte. Compte tenu de la forte capacité d'oxydation de l'espèce FeO et des conditions d'analyse durant la caractérisation (atmosphère ambiante et non inerte), ces bandes sont attribuées aux vibrations de deux espèce d'oxyde de fer plus fortement oxydées, à savoir l'hématite et la magnétite, en surface de l'échantillon. FeO pur ne présente pas de spectre Raman de premier ordre, et une bande similaire à celle de la magnétite est observée car les échantillons synthétisés à pression ambiante contiennent une fraction de Fe^{3+} [16].

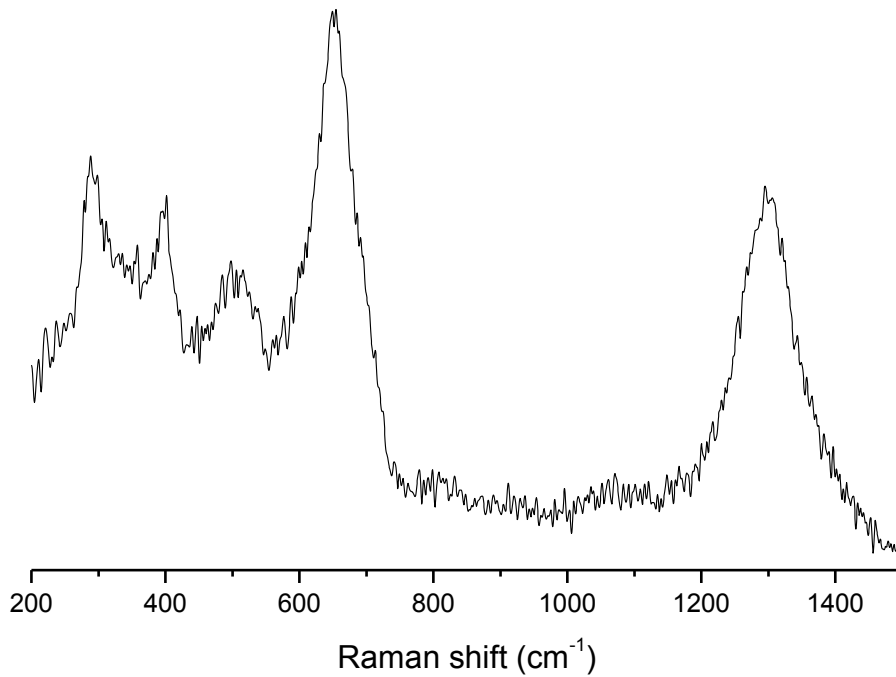


FIGURE 5.3: Raman spectra of FeO powder, in the $200 - 1250\text{ cm}^{-1}$ range.

5.1.4 Oxyde de fer hydroxylé : la goethite

Le spectre Raman enregistré à partir de la poudre de goethite est présenté sur la Figure 5.4. Ce spectre se caractérise par des bandes d'intensités faibles à $218, 281, 347, 481$ et 784 cm^{-1} , ainsi que par deux bandes larges, d'intensité forte autour de 565 et 1100 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations de la goethite [16].

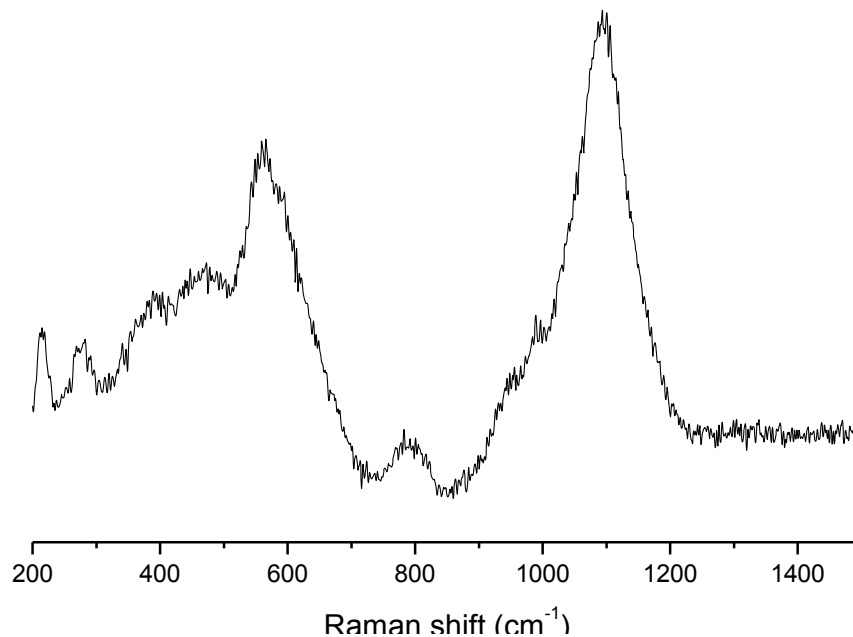


FIGURE 5.4: Raman spectra of goethite powder, in the $200 - 1250\text{ cm}^{-1}$ range.

5.2 EFFET DE LA PRESSION SUR LE MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE DE PARTICULES D'OXYDE DE FER.

Le chargement de la cellule à enclumes de diamant a été effectué avec du métaphosphate de zinc en présence de quelques microgrammes de poudre d'oxyde de fer. La procédure de compression/décompression en CED a été effectuée dans les mêmes conditions que celles énoncées dans le chapitre précédent (4.2).

5.2.1 *Oxyde de fer III et mixte fer II/III*

La Figure 5.5 présente les spectres Raman du métaphosphate de zinc cristallin en présence d'hématite (à gauche) et de magnétite (à droite). Ces spectres ont été enregistrés jusqu'à 13 GPa ainsi qu'après décompression. Pour ces deux séries d'expériences, comme pour celles réalisées en présence de métaphosphate de zinc seul (section 4.2.1.2), nous observons tout au long de la phase de compression que les deux bandes caractéristiques se divisent en plusieurs bandes et que les caractéristiques spectrales sont de moins en moins résolues. Tout cela atteste d'une distorsion des chaînes et d'une augmentation de contrainte dans l'échantillon à haute pression. Lorsque la pression est relâchée, ces transformations sont largement inversées. Les positions des pics caractéristiques sont équivalentes à celles du matériau de départ. L'échantillon est partiellement désordonné comme le confirme l'élargissement des bandes dans le spectre Raman de l'échantillon décompressé. De plus aucune indication de dépolymérisation des chaînes de phosphate n'est visible. Les mêmes observations ont été mises en évidence lors des expérimentations menées à haute température (120°C) et présentées sur la Figure 5.6.

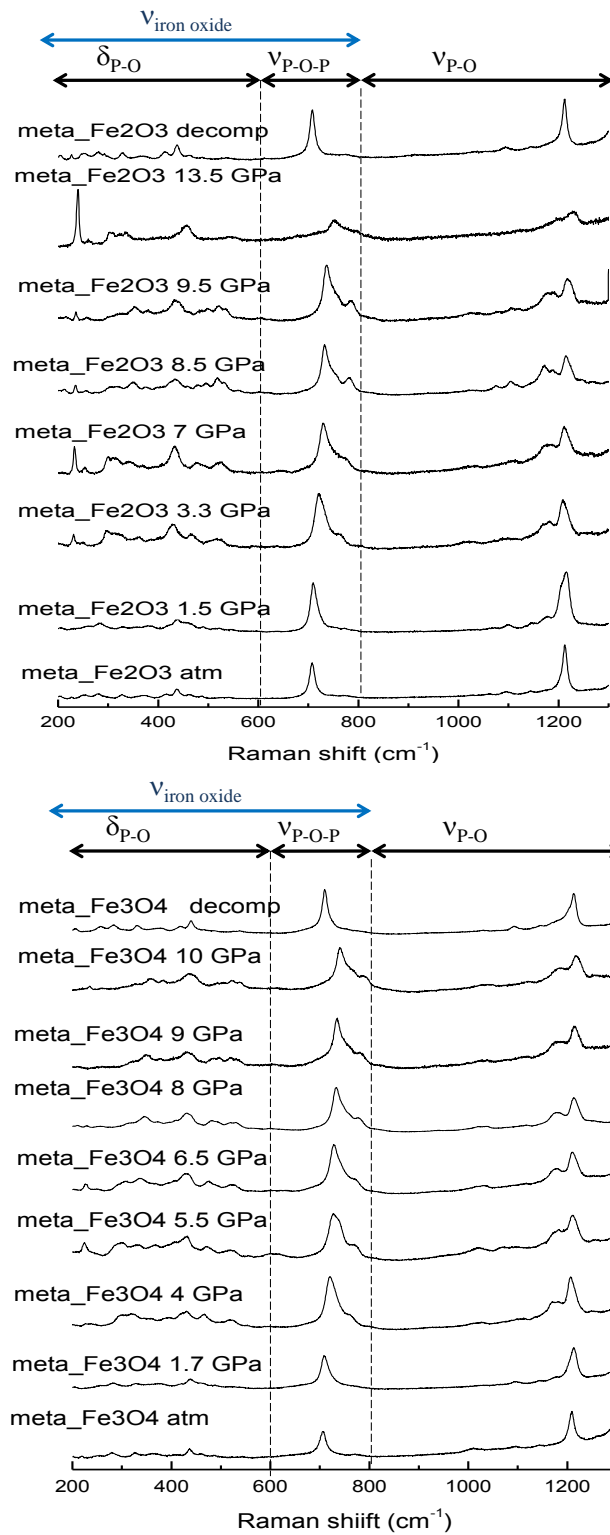


FIGURE 5.5: In-situ Raman spectra recorded from a mixture of zinc metaphosphate with hematite (on the top side) and magnetite (on the bottom side), in the $200 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ range during a DAC experiment carried out at room temperature, up to 12 GPa of pressure and after pressure release.

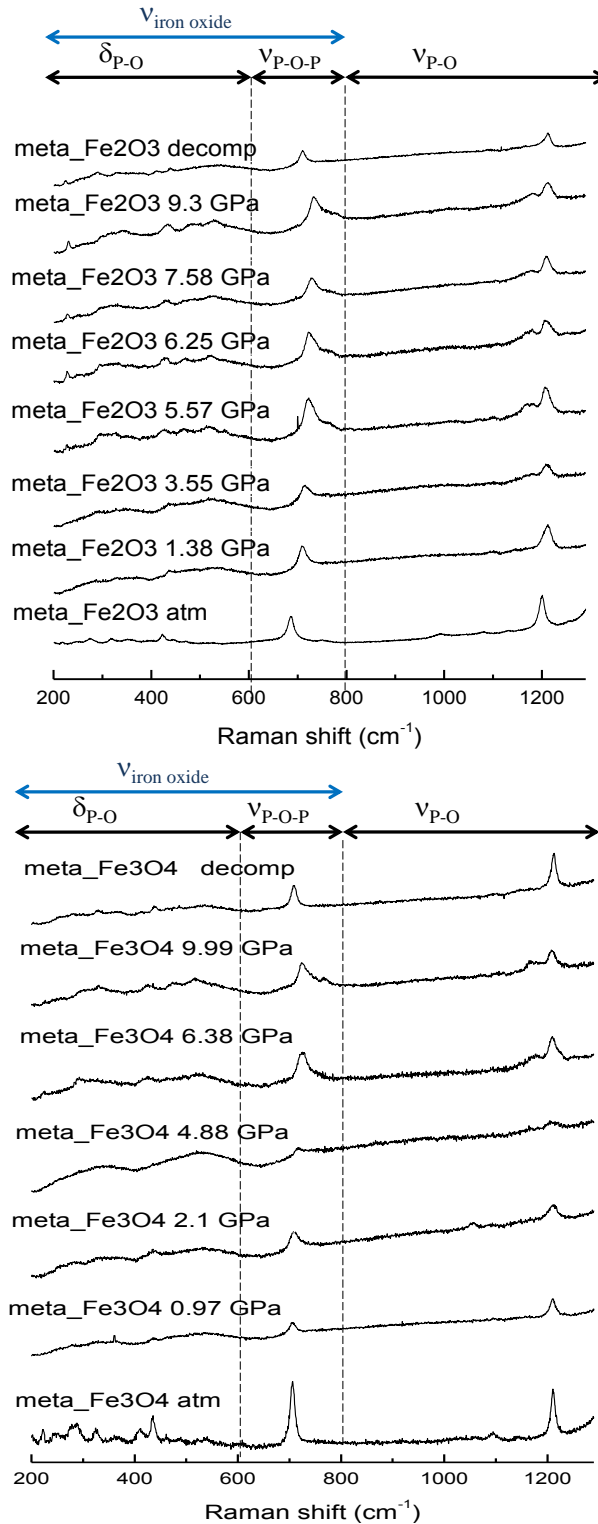


FIGURE 5.6: In-situ Raman spectra recorded from a mixture of zinc metaphosphate with hematite (on the top side) and magnetite (on the bottom side), in the 200 – 1250 cm^{-1} range during a DAC experiment carried out at 120°C, up to 12 GPa of pressure and after pressure release.

5.2.2 Oxyde de fer II

Les spectres Raman du métaphosphate de zinc cristallin en présence de FeO , ont été enregistrés jusqu'à 13 GPa et après décompression, à tem-

pérature ambiante et à 120°C (Figure 5.7). Les mêmes observations que celles constatées précédemment (en section 5.2.1) peuvent être faites, à savoir que les bandes caractéristiques se divisent en plusieurs bandes, sont de moins en moins résolues et que ces transformations sont réversibles après décompression.

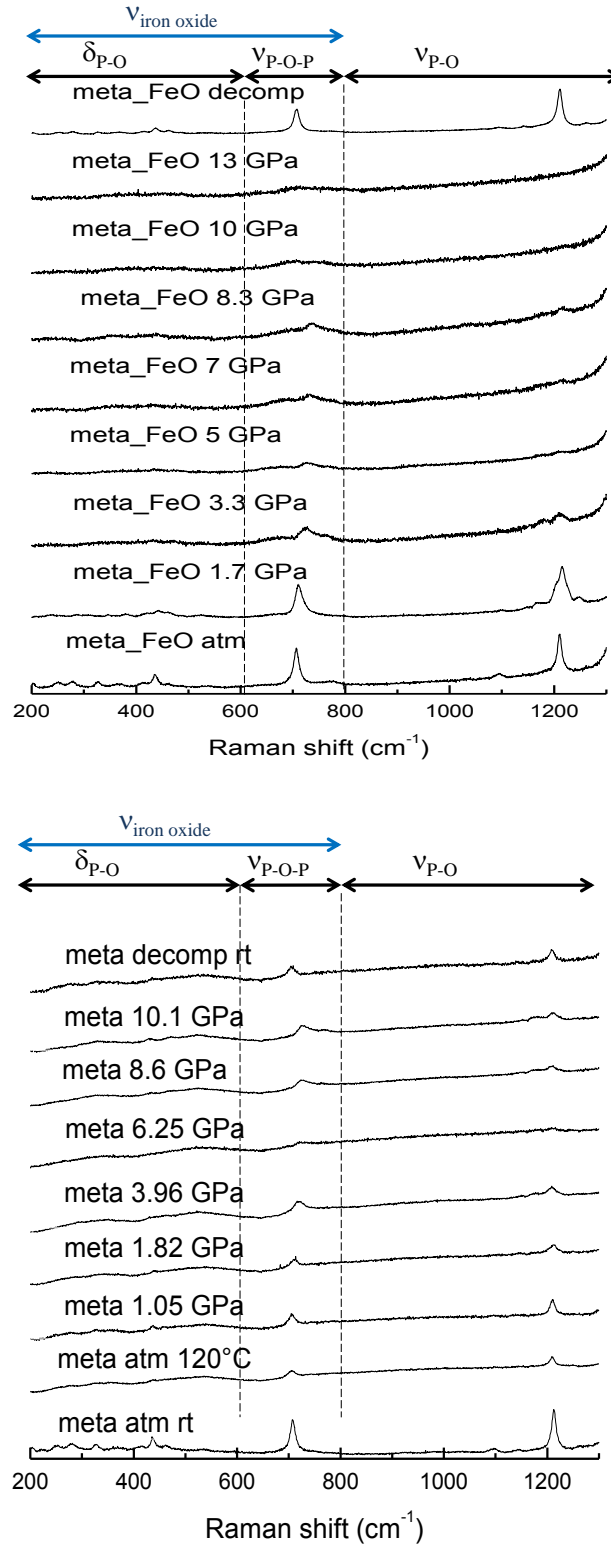


FIGURE 5.7: In-situ Raman spectra recorded from a mixture of zinc metaphosphate + FeO , in the $200 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ range during a DAC experiment carried out at room temperature (on the top side) and 120°C (on the bottom side), up to 12 GPa of pressure and after pressure release.

5.2.3 *Oxyde de fer hydroxylé*

Les mêmes expériences ont été réalisées sur le métaphosphate de zinc cristallin en présence de goethite et une série de spectres Raman a été enregistrée jusqu'à 10 *GPa* ainsi qu'après décompression, à température ambiante et à 120°C (Figure 5.8). Des résultats similaires à ceux obtenus à la section précédente ont été observés (section 5.2.1 et 5.2.2). Encore une fois, les bandes caractéristiques se divisent en plusieurs bandes, deviennent moins résolues et ces transformations sont réversibles après décompression.

Ainsi, aucun changement significatif (dépolymérisation, amorphisation...) n'a pu être observé sur le métaphosphate de zinc lors d'un test de compression réalisé en présence de différents types d'oxyde de fer, et ceci à température ambiante comme à 120°C.

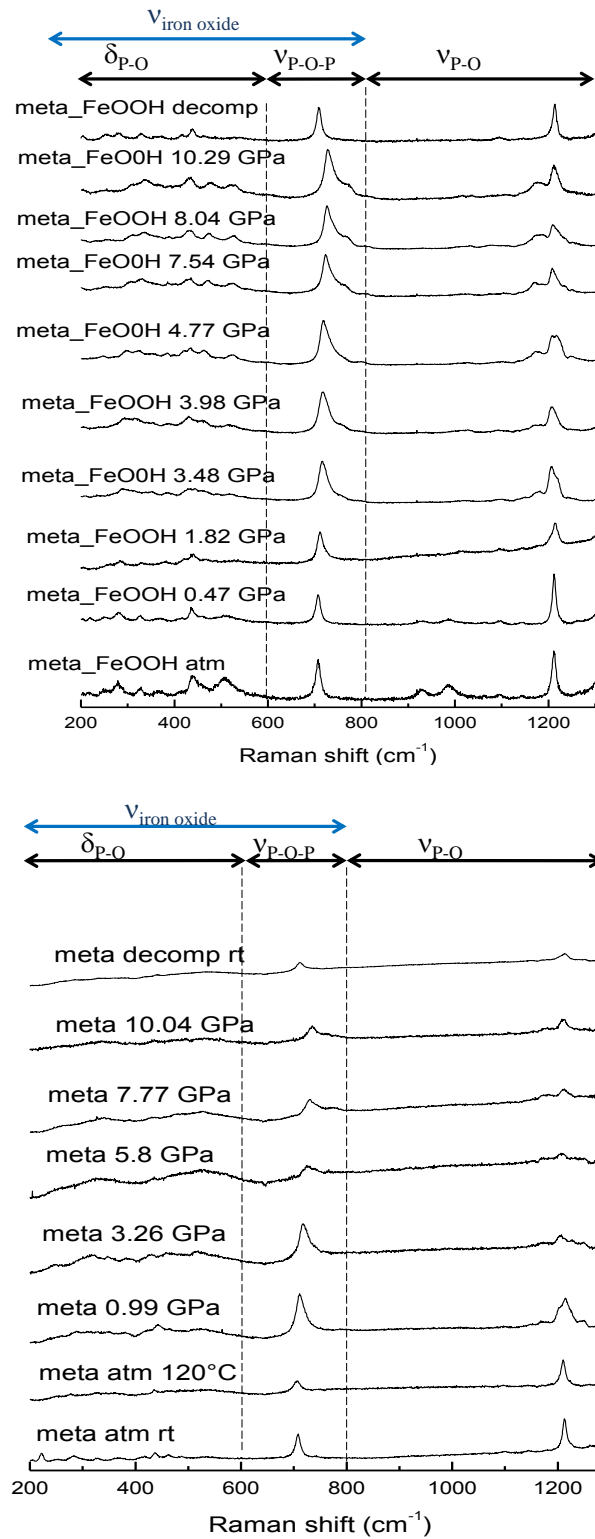


FIGURE 5.8: In-situ Raman spectra recorded from a mixture of zinc metaphosphate + goethite, in the 200 – 1250 cm^{-1} range during a DAC experiment carried out at room temperature (on the top side) and 120°C (on the bottom side), up to 12 GPa of pressure and after pressure release.

5.3 EFFET DE LA PRESSION ET DU CISAILLEMENT SUR LE MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER.

Pour réaliser les tests de frottement en présence des particules d'oxyde de fer, nous avons ajouté ces particules au lubrifiant contenant le métaphosphate de zinc en quantité équimolaire par rapport au phosphate de zinc.

5.3.1 Tests tribologiques réalisés à température ambiante

5.3.1.1 Oxyde de fer III et mixte fer II/III

La Figure 5.9 11 montre les spectres Raman enregistrés à partir du métaphosphate de zinc cristallin (a) et de la trace d'usure obtenue après un test de frottement en contact acier/acier lubrifié par de la PAO6 + β - $Zn(PO_3)_2$ en présence d'hématite (b). Le spectre (b) se caractérise par la présence de trois bandes à 224, 294 et 409 cm^{-1} , pouvant être attribuées aux vibrations de l'hématite [16]. De plus, nous observons sur ce spectre (b) la présence de magnétite, définie par une bande d'intensité forte vers 667 cm^{-1} , ainsi qu'une bande large d'intensité faible autour et 542 cm^{-1} . La présence de magnétite peut s'expliquer par le frottement en contact acier/acier en milieu lubrifié (comme vu dans le chapitre précédent 4.3.1). De plus, par comparaison avec le spectre (a), le spectre (b) ne fait pas apparaître la présence de phosphate de zinc.

En conséquence, le test de frottement effectué avec une dispersion de β - $Zn(PO_3)_2$ et en présence d'hématite dans de la PAO6 ne permet pas d'obtenir un tribofilm de phosphate sur la surface du substrat.

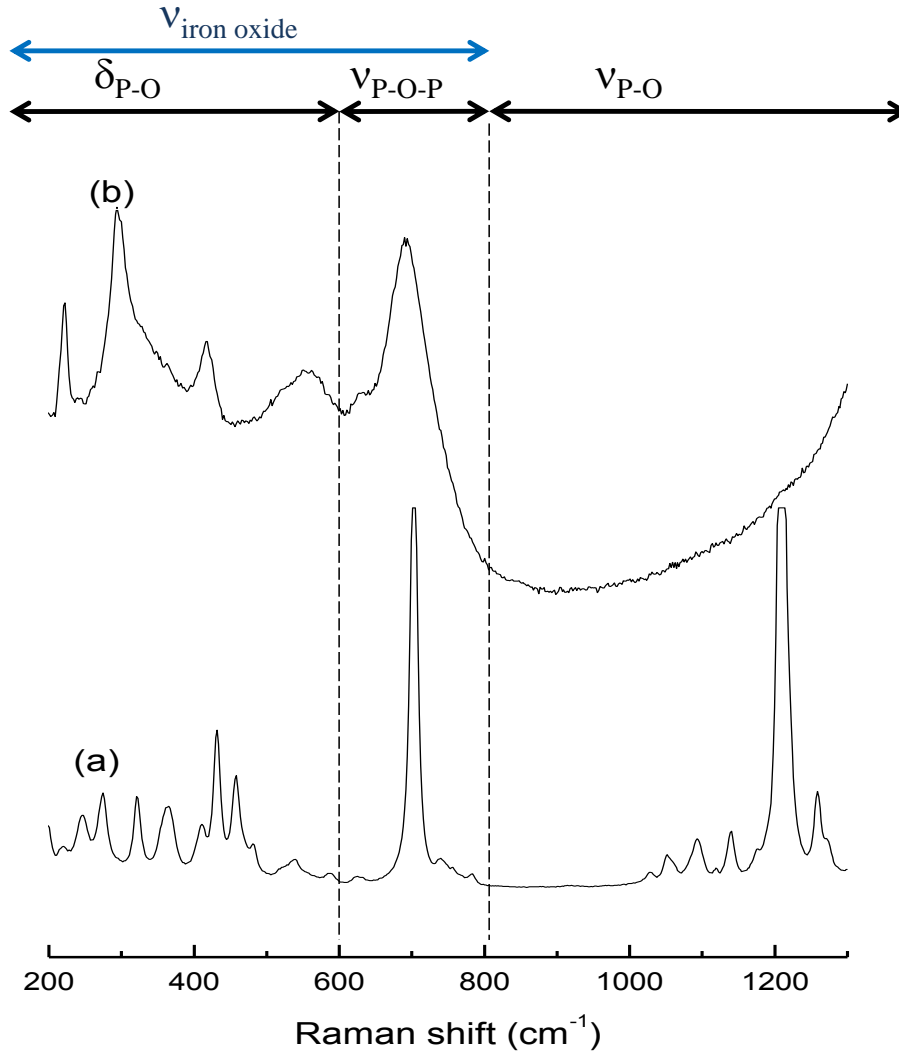


FIGURE 5.9: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) at room temperature, lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ + hematite in PAO6

Les spectres Raman enregistrés sur le métaphosphate de zinc cristallin (a) et sur la trace d'usure du plan lubrifié par la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin (PAO6 + $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) en présence de magnétite après frottement (b) ont été reportés sur la Figure 5.10. Le spectre (b) se caractérise par une bande principale d'intensité forte vers 664 cm^{-1} , ainsi qu'une bande large d'intensité faible autour de 542 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de la magnétite [16]. Nous pouvons aussi remarquer la présence de deux bandes d'intensité très faible à 223 et 287 cm^{-1} , indiquant une faible présence d'hématite. La présence d'hématite dans ce spectre s'explique par l'oxydation des particules de magnétite ajoutées dans le lubrifiant. Nous pouvons déduire de la Figure 5.10 spectre (b) qu'à l'issue de la sollicitation tribologique, la trace d'usure comporte essentiellement de la magnétite et ne présente aucune trace de phosphate de zinc.

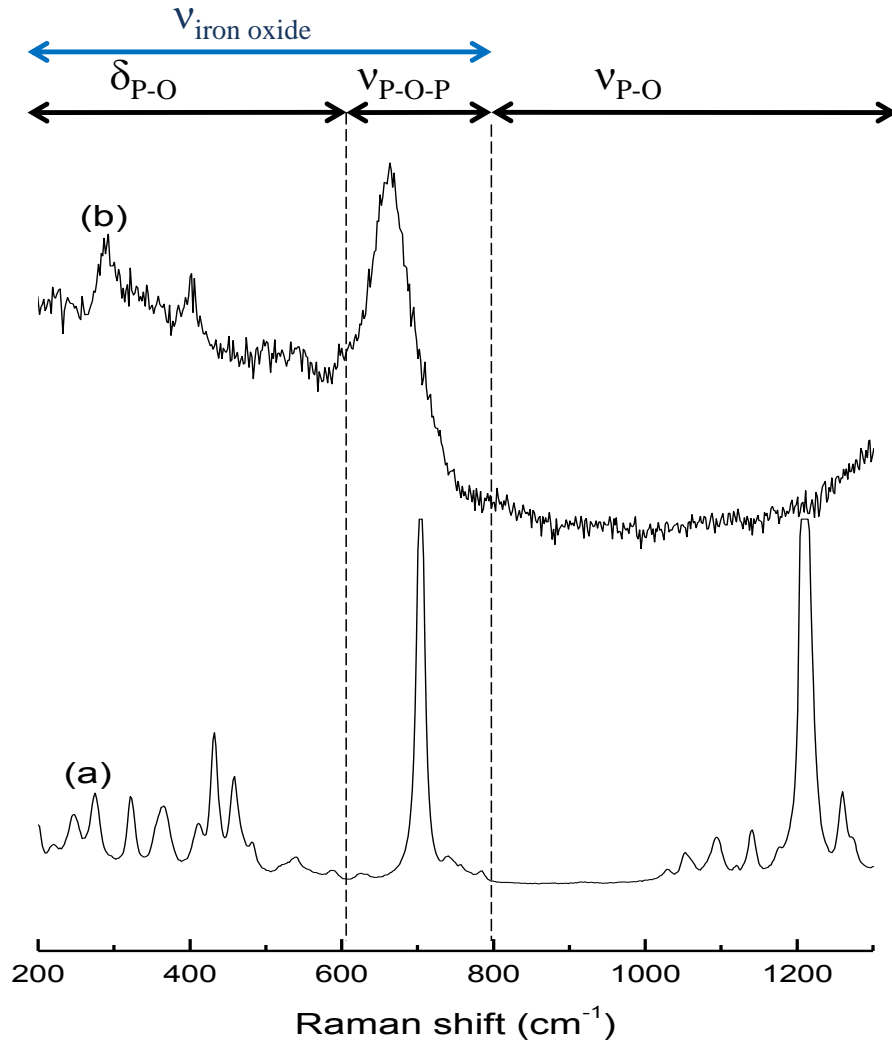


FIGURE 5.10: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) at room temperature, lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 +$ magnetite in PAO6

Ainsi à température ambiante, l'ajout de particules d'oxyde de fer III et mixte fer II/III au lubrifiant empêche la formation de tout tribofilm sur le substrat. Rappelons que sans l'ajout de particules d'oxyde de fer, un tribofilm constitué de métaphosphate partiellement dépolymérisé avait été obtenu.

5.3.1.2 Oxyde de fer II

Les spectres Raman du métaphosphate de zinc en présence de FeO avant frottement (a) et après frottement (b) sont présentés sur la Figure 5.11. L'analyse de la trace d'usure obtenue à l'issue de la sollicitation tribologique (spectre (b)), montre cette fois-ci la présence de phosphate dans la trace d'usure. La comparaison du spectre (b) avec le spectre (a) met en évidence la perte des bandes caractéristiques du métaphosphate cristal-

lin au profit d'une large bande d'intensité forte vers 969 cm^{-1} . De plus, la bande des liaisons $P - O - P$ du métaphosphate de zinc n'est plus observée. Les bandes à 667 et 558 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la magnétite. Ces bandes nous informe qu'à l'issu de l'essai de frottement réalisé à température ambiante, le métaphosphate de zinc a dépolymérisé et qu'au cours de cette dépolymérisation de la magnétite a été générée. Ce spectre est très similaire à celui obtenu après l'essai de frottement réalisé avec la dispersion "PAO6 + métaphosphate de zinc" à 120°C (vu en Figure 4.14). Un épaulement à 1058 cm^{-1} est également observé et est attribué aux modes de vibration d'étirement asymétrique, indiquant que les tétraèdres sont fortement distordus, très certainement en raison de la possible présence d'un mixte Fe/Zn dans la composition du tribofilm.

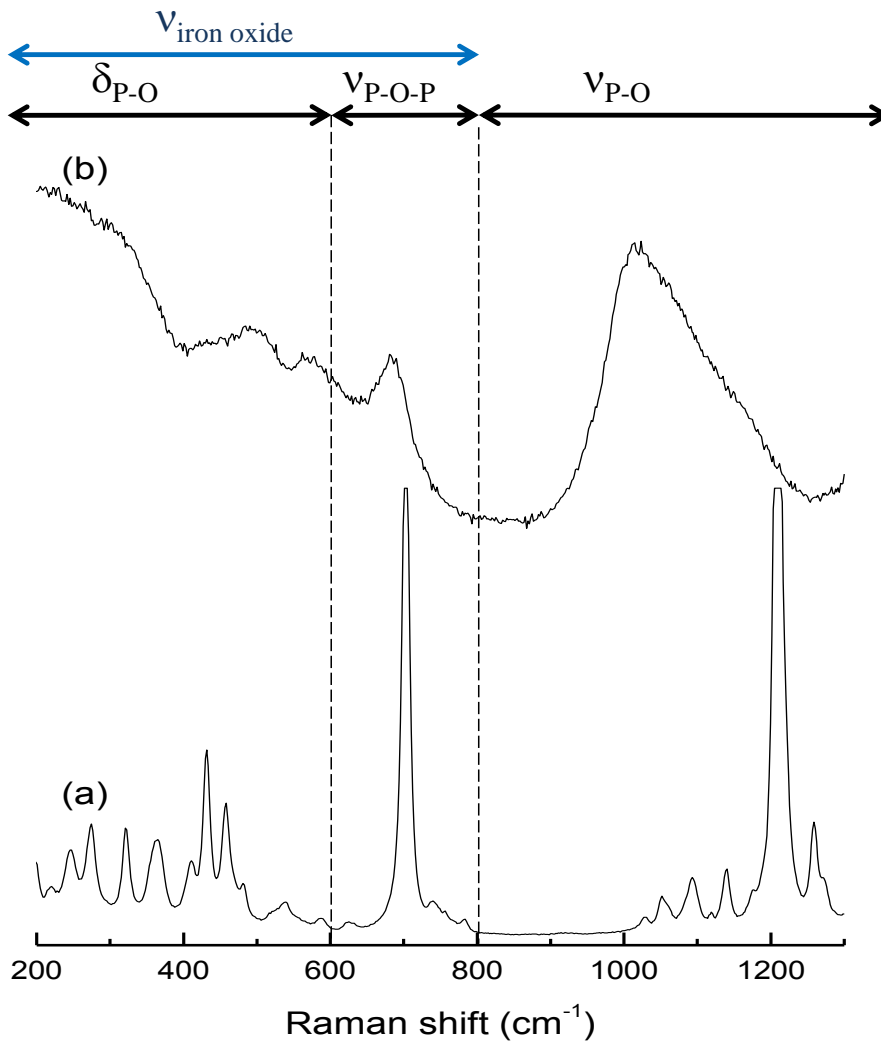


FIGURE 5.11: Raman spectra in the $200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ range of (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Hertzian maximum pressure of $1,16\text{ GPa}$, sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$) at room temperature, lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{FeO}$ in PAO6.

5.3.1.3 Oxyde de fer hydroxylé : goethite

La figure 5.12 montre les différents spectres Raman du métaphosphate de zinc cristallin (a) ainsi que celui obtenu à partir de la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin ($PAO6 + \beta - Zn(PO_3)_2$) en présence de goethite après frottement (b). Tout comme relaté précédemment (section 5.3.1.2), on observe sur le spectre (b) non seulement la présence de phosphate, mais aussi une large bande d'intensité forte vers 969 cm^{-1} indiquant la perte des bandes caractéristiques du métaphosphate cristallin. Aucune bande n'est visible dans la région des vibrations des liaisons $P - O - P$ ($600 - 800\text{ cm}^{-1}$), mais une bande large d'intensité forte à 660 cm^{-1} attribuée à la présence de magnétite peut être observée. Ce spectre est très similaire à celui obtenu à l'issue du test de frottement réalisé avec la dispersion $PAO6 +$ métaphosphate de zinc en présence de FeO (vu en Figure 5.11). Comme ce dernier, il possède non pas un épaulement mais une bande à 1063 cm^{-1} , pouvant être attribué aux modes de vibration d'étirement asymétrique des tétraèdres distordus de phosphate (cette distorsion pouvant être induite par la présence de Fe). La présence prononcée de cette bande peut être due à une meilleure affinité entre le tribofilm et la goethite entraînant ainsi une plus forte distorsion des tétraèdres.

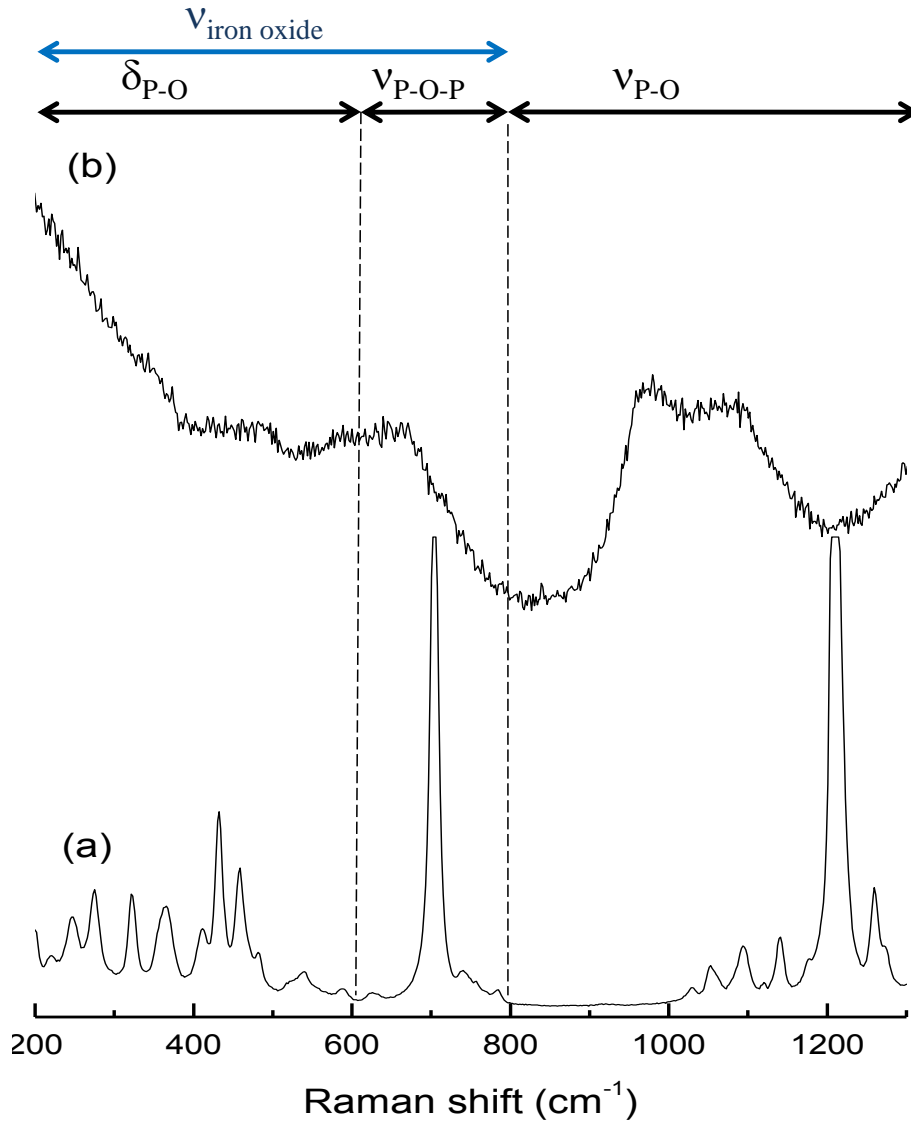


FIGURE 5.12: Raman spectra in the 200 – 1300 cm^{-1} range of (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - Zn(PO_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s) at room temperature, lubricated with a dispersion of $\beta - Zn(PO_3)_2$ + geothite in PAO6

5.3.2 Tests tribologiques réalisés à haute température

5.3.2.1 Oxyde de fer III et mixte fer II/III

Les spectres Raman enregistrés sur la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin ($PAO6 + \beta - Zn(PO_3)_2$) en présence d'hématite avant frottement (a) et après frottement (b) à 120°C, sont présentés sur la Figure 5.13. Le spectre (b) est similaire à celui obtenu à température ambiante dans le sens où aucune trace de phosphate dans la trace d'usure n'est visible. Cependant, contrairement au spectre de la trace d'usure correspondant à l'essai réalisé à température ambiante (Figure 5.9), le spectre enregistré à 120°C montre quant à lui uniquement deux bandes d'intensités fortes à 219 et 283 cm^{-1} ainsi que trois petites bandes à 382, 482 et 596 cm^{-1} attribuées aux vibrations de l'hématite. Ces bandes indiquent une présence

exclusive d'hématite dans la trace d'usure. Rappelons que de la magnétite avait été détecté à l'issu de l'essai réalisé à température ambiante. Ceci indique donc une oxydation complète de l'oxyde de Fer à 120°C.

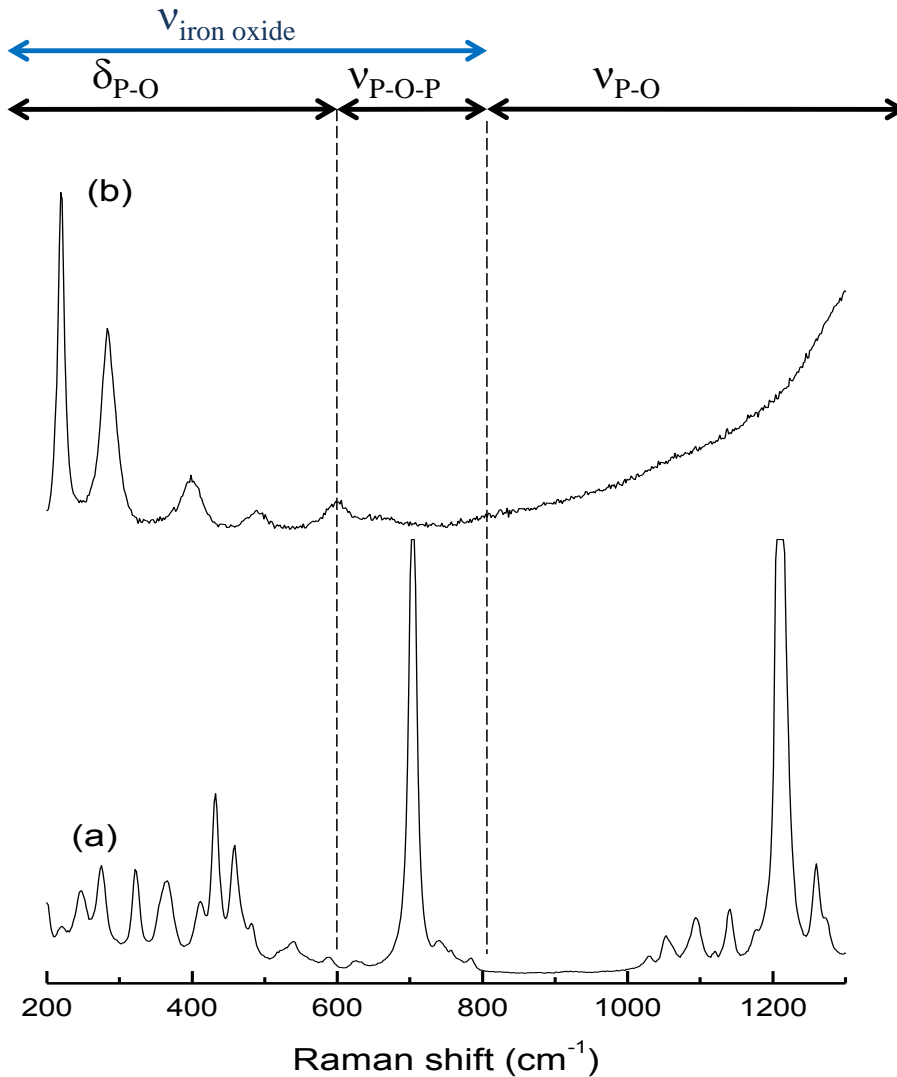


FIGURE 5.13: Raman spectra in the 200 – 1300 cm^{-1} range of (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - Zn(PO_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (maximum Hertzian maximum of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s) at 120°C, lubricated with a dispersion of $\beta - Zn(PO_3)_2 +$ hematite in PAO6

Sur la Figure 5.14 sont présentés les spectres Raman enregistrés sur la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin (PAO6 + $\beta - Zn(PO_3)_2$) en présence d'hématite avant frottement (a) et après frottement (b) à 120°C. Ce spectre est très similaire à celui obtenu à température ambiante : aucune présence de phosphate dans la trace d'usure ainsi que la présence exclusive de magnétite, comme l'indique la bande d'intensité forte à 673 cm^{-1} et les bandes d'intensité plus faible à 314 et 534 cm^{-1} .

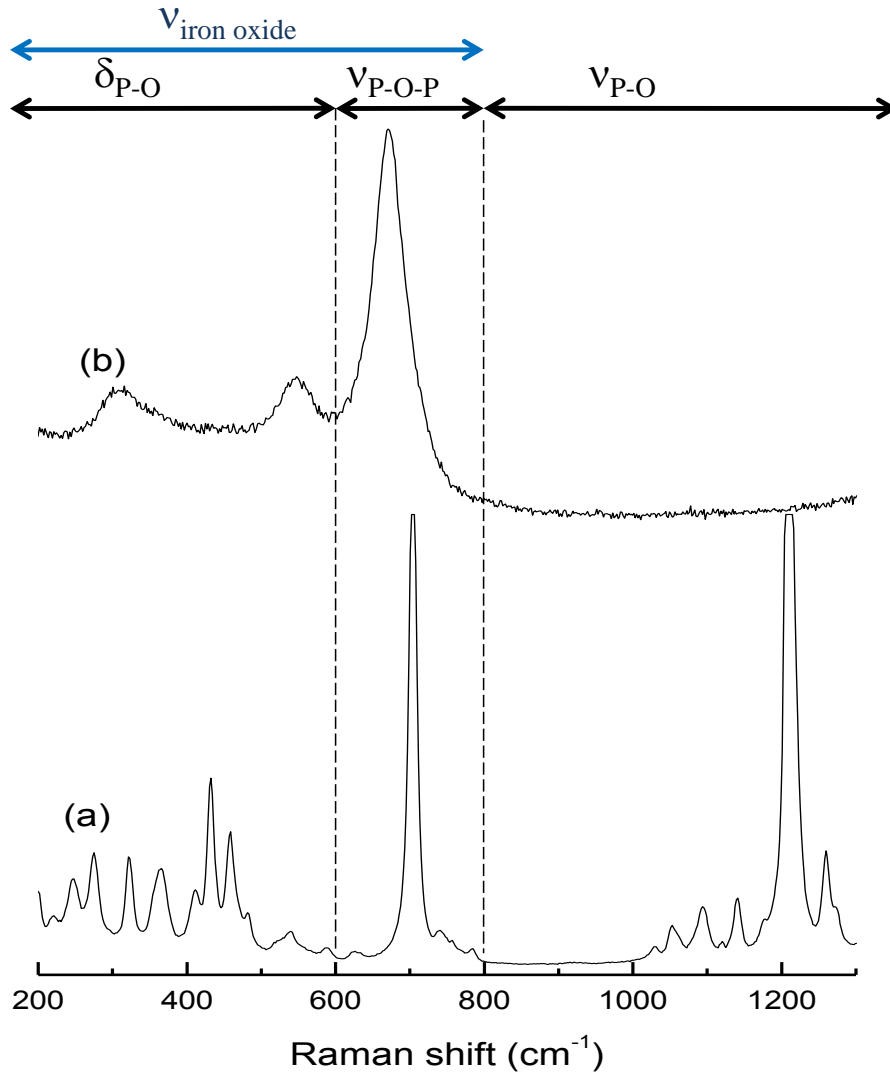


FIGURE 5.14: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) at 120°C , lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{magnetite}$ in PAO6

Ainsi, à 120°C la présence d'oxyde de fer III et mixte fer II/III à notre lubrifiant empêche la formation d'un tribofilm sur le substrat durant une sollicitation tribologique.

5.3.2.2 Oxyde de fer II

Les différents spectres Raman du métaphosphate de zinc en présence de FeO avant frottement (a) et après frottement (b) sont présentés sur la Figure 5.15. L'analyse de la trace d'usure à l'issue de la sollicitation tribologique (spectre (b)), montre la présence de phosphate dans la trace d'usure. La comparaison du spectre (b) avec le spectre (a) met largement en évidence la perte des bandes caractéristiques du métaphosphate cristallin au profit d'une large bande d'intensité forte vers 968 cm^{-1} . De plus, la bande des liaisons $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ du métaphosphate de zinc n'est plus observée. Nous pouvons également remarquer la présence de deux bandes à

667 et 554 cm^{-1} , qu'il est possible d'attribuer aux vibrations de la magnétite. Ces bandes nous informent ainsi qu'à l'issue du test de frottement le métaphosphate de zinc a été dépolymérisé et que de la magnétite a été générée. Ce spectre est très similaire à celui obtenu après l'essai de frottement réalisé avec la dispersion de PAO6 + métaphosphate de zinc à 120°C (vu en Figure 5.12). Une bande à 1080 cm^{-1} est observée et est attribuée aux modes de vibrations d'étirements asymétriques, indiquant ainsi que les tétraèdres sont fortement distordus, probablement à cause d'une possible présence d'un mixte Fe/Zn dans la composition du tribofilms. Une bande d'intensité faible est également observée à 809 cm^{-1} . Cette bande est due à la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 514.5\text{ nm}$) qui produit une transition électronique du fer contenu dans le tribofilms.

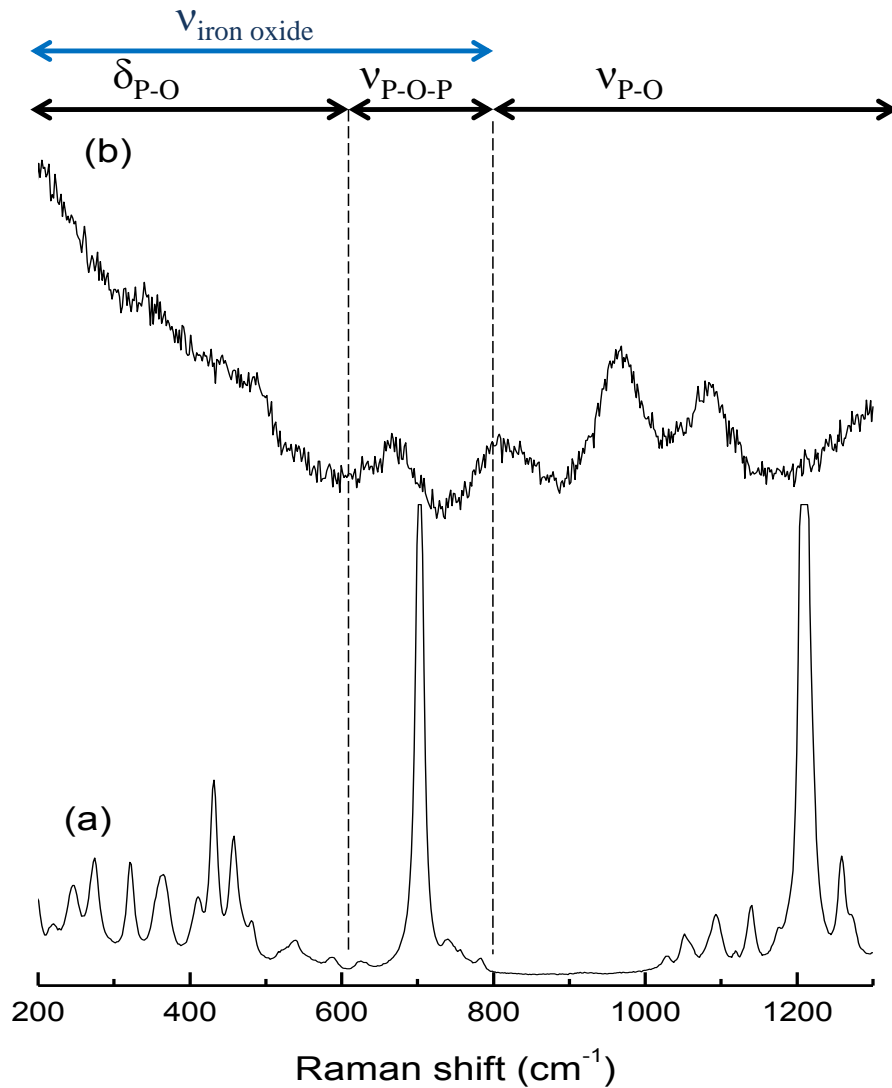


FIGURE 5.15: Raman spectra in the $200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ range of : (a) cristallin zinc métaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilms obtenus après un test de frottement réalisé avec un contact acier/acier (Maximum Hertzian pressure of $1,16\text{ GPa}$, sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$) à 120°C , lubrifié avec une dispersion de $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{FeO}$ dans PAO6

La Figure 5.16 présente ce même tribofilms analysé à une longueur d'onde différente ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$). Bien que les bandes de vibration des liaisons $P - O$ soient moins intenses, le spectre présente les mêmes bandes caractéristiques que celui enregistré à $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, à l'exception de la bande à 809 cm^{-1} , confirmant ainsi que cette bande est bien une résultante de l'excitation électronique du fer par la longueur d'onde utilisée.

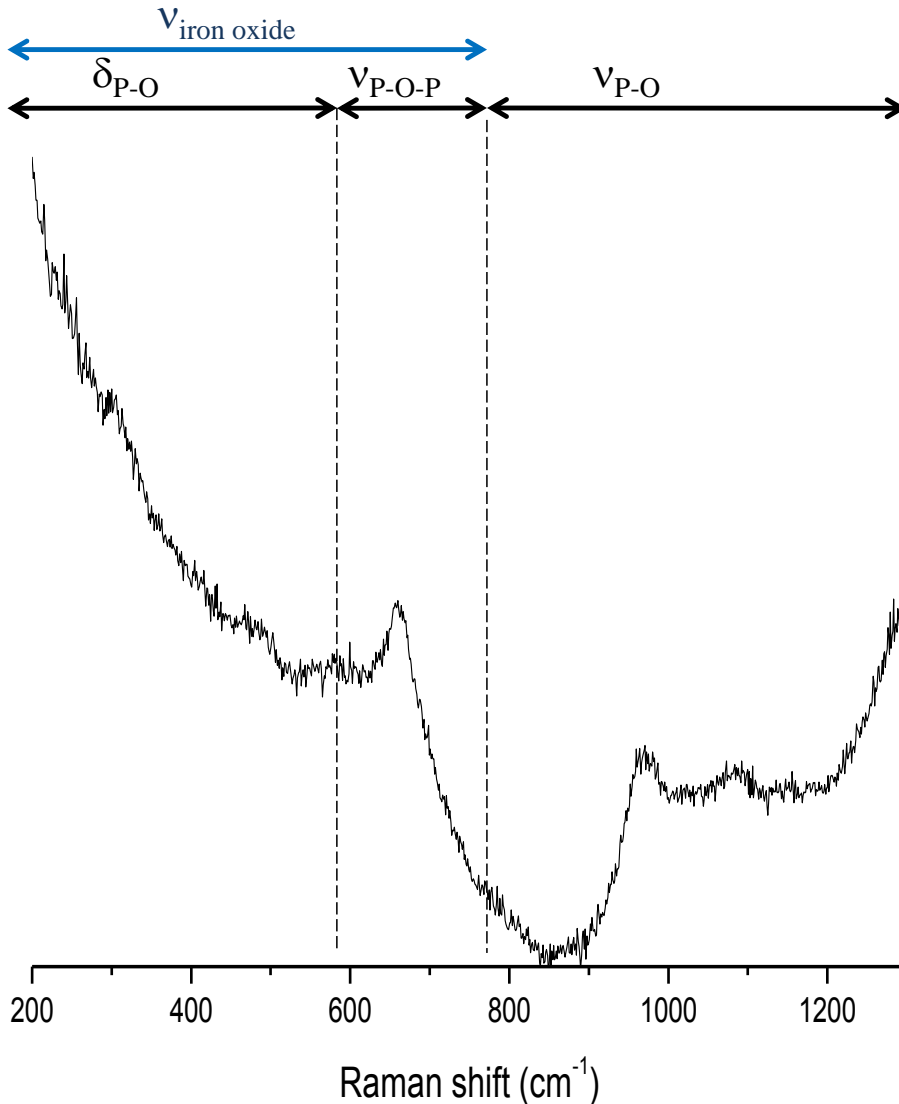


FIGURE 5.16: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of : (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$) at 120°C , lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{FeO}$ in PAO6 at $\lambda = 647,1 \text{ nm}$.

5.3.2.3 Oxyde de fer hydroxylé : goethite

Les spectres Raman enregistrés à partir de métaphosphate de zinc cristallin (a) et de la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin ($\text{PAO6} + \beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) en présence de goethite après frottement (b) à 120°C , sont présentés sur la Figure 5.17. Le spectre enregistré à l'issue du test de frottement est très similaire à celui obtenu à température ambiante. Du phosphate de zinc est détecté dans la trace d'usure, ainsi que de l'oxyde de fer.

Contrairement au spectre enregistré à température ambiante (Figure 5.12), nous remarquons dans les basses fréquences du spectre (b) de nombreuses bandes d'intensité moyenne à $211, 297, 406$ et 609 cm^{-1} attribuées aux vibrations de la goethite. De plus, une bande d'intensité forte à 659 cm^{-1} attribuée aux vibrations de la magnétite est présente, indiquant ainsi la formation de cette espèce durant le test tribologique.

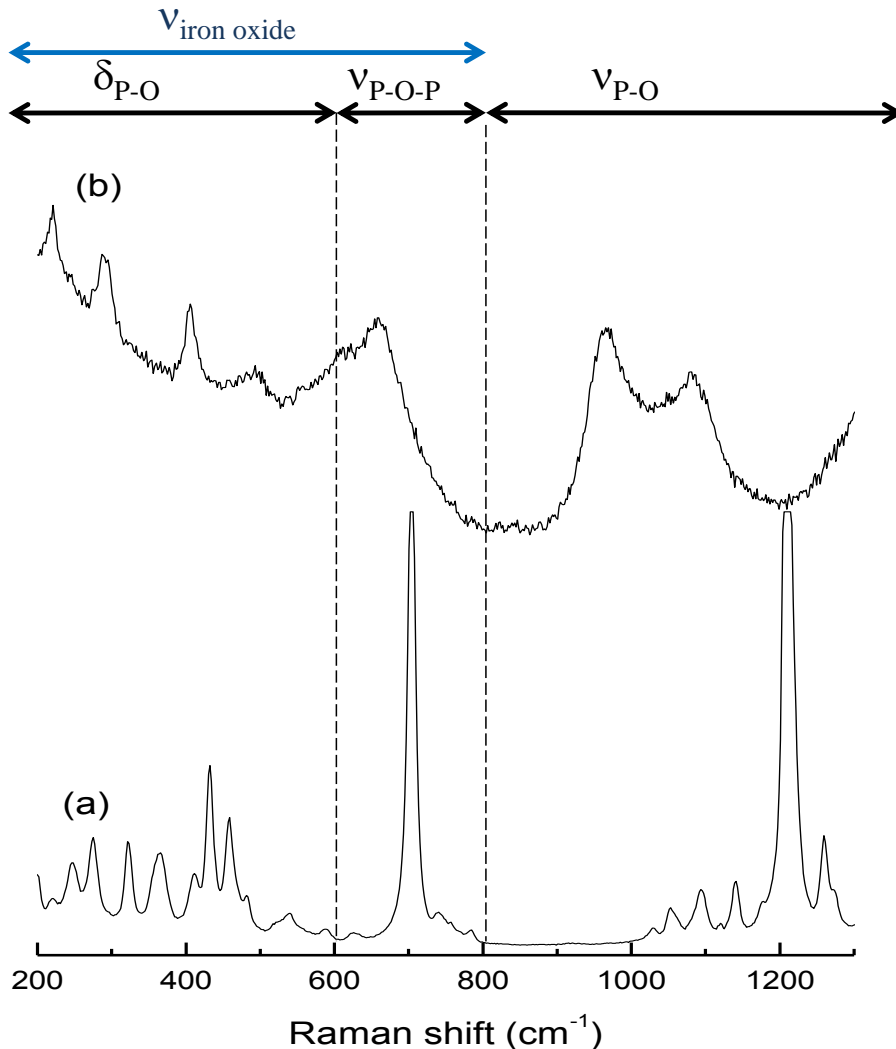


FIGURE 5.17: Raman spectra in the $200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ range of : (a) crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), (b) tribofilm obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16\text{ GPa}$, sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$) at 120°C , lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 +$ goethite in PAO6

5.4 DISCUSSION

Le métaphosphate de zinc en présence de différents oxydes de fer a été sollicité mécaniquement sous différentes conditions de pression, de cisaillement et de température.

Dans cette étude, il a été montré que l'effet de la pression seule, jusqu'à 13 GPa , n'introduisait dans le métaphosphate de zinc que des transforma-

tions partielles, essentiellement réversibles, et ceci à température ambiante comme à 120°C. Les résultats obtenus sont les mêmes que ceux observés avec l'échantillon de métaphosphate de zinc seul, sans l'ajout de particules d'oxyde de fer. Nos expériences montrent ainsi que la pression seule provoque seulement des distorsions structurales des polyphosphates de zinc.

Les essais tribologiques réalisés à partir de métaphosphate de zinc et en présence d'oxyde de fer III et mixte fer II/III ont montré que dans ces conditions la formation de tribofilm était inhibée dans les tests effectués. Les analyses effectuées sur les traces d'usure après les tests tribologiques conduits à température ambiante comme à 120°C, montrent une forte présence d'oxyde de fer (hématite et magnétite). Au premier abord, ces résultats ne sont pas concordant avec le principe de la réaction tribochimique énoncé par Martin [36] où une digestion des oxydes de fer III par le métaphosphate de zinc est proposée ; les récents résultats obtenus en simulation numérique par dynamique moléculaire (MD) par Onodera et al. [49] confirmant la possibilité de réaction entre des particules d'oxyde de fer III (de type hématite) et le métaphosphate de zinc. Toutefois, il est à noter que les conditions d'essais ne sont pas tout à fait identiques. En effet Martin propose que les phosphates à longues chaînes digèrent le Fe_2O_3 natif des pièces métalliques. Or dans le cadre de nos expériences nous avons ajouté des particules d'oxyde de fer III en plus de celles naturellement présentes sur le plan et la bille. L'hématite étant une espèce assez dure (dureté 6,5 GPa), il n'est pas exclu que sa dureté lui confère un coté abrasif élevé, provoquant ainsi la disparition (par abrasion et durant l'essai) du tribofilm de phosphate formé sur les surfaces en contact. De plus, il est à noter que d'après la réaction de Martin (section 2.1.4.3), les phosphates peuvent digérer une faible quantité de particules d'oxyde de fer III. Il est donc probable que la présence en excès d'hématite puisse inhiber la réaction de digestion.

Les essais tribologiques réalisés en milieu lubrifié par la dispersion de métaphosphate de zinc dans de la PAO6 en présence d'oxyde de fer II et de fer hydroxylé ont clairement montré que dans ces conditions, la formation d'un tribofilm constitué de métaphosphate dépolymérisé était possible et ce, même à température ambiante. De plus, nous avons pu observer dans ces tribofilms, non seulement la présence de magnétite, mais qui plus est, dans les hautes fréquences, la formation d'un amorphe de phosphate mixte Fe/Zn formé au cours de la dépolymérisation du métaphosphate, tout comme celui observé lors de la sollicitation tribologique du métaphosphate à 120°C. La réaction semble cependant nettement plus distincte avec l'oxyde divalent et l'hydroxyde de fer. La réaction tribochimique entre le métaphosphate de zinc et les particules d'oxyde fer II et de fer hydroxylé semble donc favorisée, conduisant à la dépolymérisation et à la formation d'un phosphate de Fe/Zn mixte dans le tribofilm.

Ces expériences semblent ainsi montrés que les oxydes de fer les plus "mous" (oxyde de fer II et de fer hydroxylé) favorisent la formation d'un tribofilm adhérent et peuvent activer la réaction de dépolymérisation du métaphosphate de zinc, conduisant ainsi à un tribofilm composé principalement d'orthophosphate amorphe, d'un amorphe de phosphate mixte Fe/Zn .

5.5 SYNTHÈSE

L'influence de la pression, du cisaillement et de la température sur le métaphosphate de zinc cristallin ont été étudiés en présence d'oxyde de fer. Des tests tribologiques ont été réalisés pour étudier l'effet conjugué de la pression et de la contrainte de cisaillement à deux températures (T_{amb} et 120°C).

À partir des résultats obtenus au cours de cette étude, les conclusions suivantes peuvent être faites :

- L'effet de la pression seule sur le métaphosphate de zinc en présence d'oxyde de fer peut induire de façon réversible des désordres structuraux, mais n'a aucun effet sur la longueur des chaînes (dépolymérisation) des phosphates ; cela que ce soit à température ambiante comme à haute température, ainsi que pour tous les oxydes de fer.
- L'effet combiné de la pression et du cisaillement sur les phosphates de zinc en présence d'oxyde de fer III et mixte fer II/III, a pour conséquence d'inhiber la formation du tribofilm de phosphate de zinc sur les surfaces frottantes à température ambiante comme à 120°C .
- L'effet combiné de la pression, du cisaillement sur les phosphates de zinc en présence d'oxyde de fer II et d'oxyde de fer hydroxylé, produit non seulement un tribofilm de phosphate de zinc amorphe, sur les surfaces frottantes, mais aussi une dépolymérisation quasi-totale du métaphosphate de zinc. Cette dépolymérisation est visible même à température ambiante. De plus, les expériences de frottement ont montré la présence distincte de magnétite ainsi qu'une possible présence d'un phosphate mixte Fe/Zn dans le tribofilm généré pendant le test de frottement.

Ces expériences montrent ainsi que la réaction de dépolymérisation peut être activée en présence de certains oxydes de fer, mais il nous est impossible de déterminer si l'oxyde de fer entrant en jeu dans la réaction est celui ajouté à notre lubrifiant ou celui généré par le frottement des substrats en acier. Pour répondre de manière claire à la question, il aurait fallu pouvoir générer ces différents types d'oxyde directement sur la surface frottante et s'affranchir de la présence de tout autre type d'oxyde.

A la vue des résultats obtenus en cellule à enclumes de diamant, nous pouvons tout de même affirmer que le cisaillement est une condition nécessaire à la dépolymérisation du phosphate de zinc et donc à la formation du gradient de phosphate dans le tribofilm.

Toutefois, dans la mesure où aucune expérience sous contrainte de pression et de cisaillement n'a été faite en s'affranchissant du substrat en acier, il est encore difficile de comprendre précisément le rôle de l'oxyde de fer dans l'activation de la dépolymérisation du métaphosphate de zinc. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats de nouveaux tests tribologiques effectués avec de nouvelles surfaces autres que l'acier permettant ainsi de s'affranchir de la présence de l'oxyde de fer.

EVOLUTION SOUS L'EFFET DE LA PRESSION ET
DU CISAILLEMENT DE LA STRUCTURE DU
MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN
ENVIRONNEMENT CONTRÔLÉ : ETUDE IN-SITU

EVOLUTION SOUS L'EFFET DE LA PRESSION ET DU CISAILLEMENT DE LA STRUCTURE DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN ENVIRONNEMENT CONTRÔLÉ : ETUDE IN-SITU

Dans les chapitres précédents nous avons mis en lumière le rôle important que pouvaient jouer les oxydes de fer dans la formation du tribofilm de phosphate ainsi que sur ses caractéristiques structurales. Nous avons notamment montré qu'au cours de la sollicitation tribologique, la présence de certains oxydes de fer (Fer II notamment) dans une dispersion de métaphosphate de zinc cristallin permettait non seulement la formation d'un tribofilm de phosphate amorphe, mais aussi la dépolymérisation du métaphosphate de zinc d'origine. Toutefois, dans la mesure où les essais tribologiques ont été réalisés en contact acier/acier, il est bien difficile d'aller plus loin dans nos interprétations et de savoir exactement qui, de l'oxyde ajouté ou de celui naturellement présent à la surface du substrat en acier, joue un rôle prépondérant dans le processus de formation du tribofilm et de dépolymérisation.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des résultats obtenus suite à de nouveaux tests tribologiques réalisés en milieu lubrifié par une dispersion de métaphosphate de zinc cristallin, en présence d'oxyde de fer, dans de la PAO6. La nouveauté par rapport aux essais présentés dans le chapitre précédent réside dans le fait que ces tests ont été réalisés en contact saphir/saphir, de façon à s'affranchir du substrat en acier, et donc de l'oxyde de fer présent sur la surface. Dans la mesure où la formation d'un tribofilm est plus difficile en présence de saphir, le suivi du comportement des matériaux en cours de sollicitation tribologique a été réalisé par spectroscopie Raman et de manière in-situ. Dans un premier temps, le lubrifiant contenant uniquement du métaphosphate de zinc et de la PAO6 a été testé. Puis, l'influence de l'ajout des oxydes de fer a été étudiée. Les lubrifiants et oxydes de fer utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre précédent.

6.1 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC

La Figure 6.1 montre les spectres Raman obtenus au cours d'un test de frottement réalisé en présence de métaphosphate de zinc dispersé dans de la PAO6. Les spectres ont été enregistrés tout au long de l'essai tribologique à différents cycles (de 0 à 4000 cycles). Précisons que le test de frottement a été stoppé quelques instants pour permettre l'acquisition du spectre Raman.

Dans tous les spectres, nous pouvons remarquer la présence d'une bande vers 750 cm^{-1} . Cette bande appartient au spectre Raman du saphir. Les analyses se déroulant de manière in-situ, le faisceau laser doit traverser le plan en saphir afin de pouvoir analyser l'interface bille/plan du contact, générant ainsi l'effet Raman dans la fenêtre.

Concernant le métaphosphate de zinc cristallin, une perte d'intensité des bandes caractéristiques du métaphosphate (vers 707 et 1211 cm^{-1}) est observée entre 0 et 2000 cycles. À partir de 2500 cycles, l'apparition de six bandes d'intensité faible à 847, 872, 890, 1024, 1064 et 1095 cm^{-1} est identifiée comme étant due aux vibrations de déformation des alkyles (δ_{C-H}), issus de la PAO6. De plus, bien qu'aucun paramètre d'analyse n'ait changé, nous pouvons remarquer que l'intensité des bandes caractéristiques du métaphosphate de zinc augmente, ce que l'on explique par l'insertion de nouvelles particules de métaphosphate de zinc cristallin au sein du contact pendant le test. Enfin, à partir de 3000 cycles et jusqu'à 4000 cycles, aucun changement significatif n'est observé. Bien que la dispersion de métaphosphate de zinc cristallin dans la PAO6 ait été soumise à une pression de 1,1 GPa pendant 4000 cycles, la cristallinité du phosphate présent dans la zone de contact n'a pas évolué. Il convient cependant d'être prudent quant aux conclusions à tirer d'une telle observation. En effet, l'acquisition des spectres Raman s'effectuant à différents instants du test de frottement (après avoir stoppé l'essai le temps de l'enregistrement du spectre), il n'est pas certain que la poudre analysée soit la même tout au long de l'essai. Certains grains seront passés dans la zone de contact, d'autres non, et les grains analysés ne seront pas les mêmes au cours du temps. Quoi qu'il en soit, aucun tribofilm de phosphate amorphe n'a pas pu être observé à l'issue du test tribologique, ce qu'explique probablement la nature du substrat, bien moins réactif que l'acier.

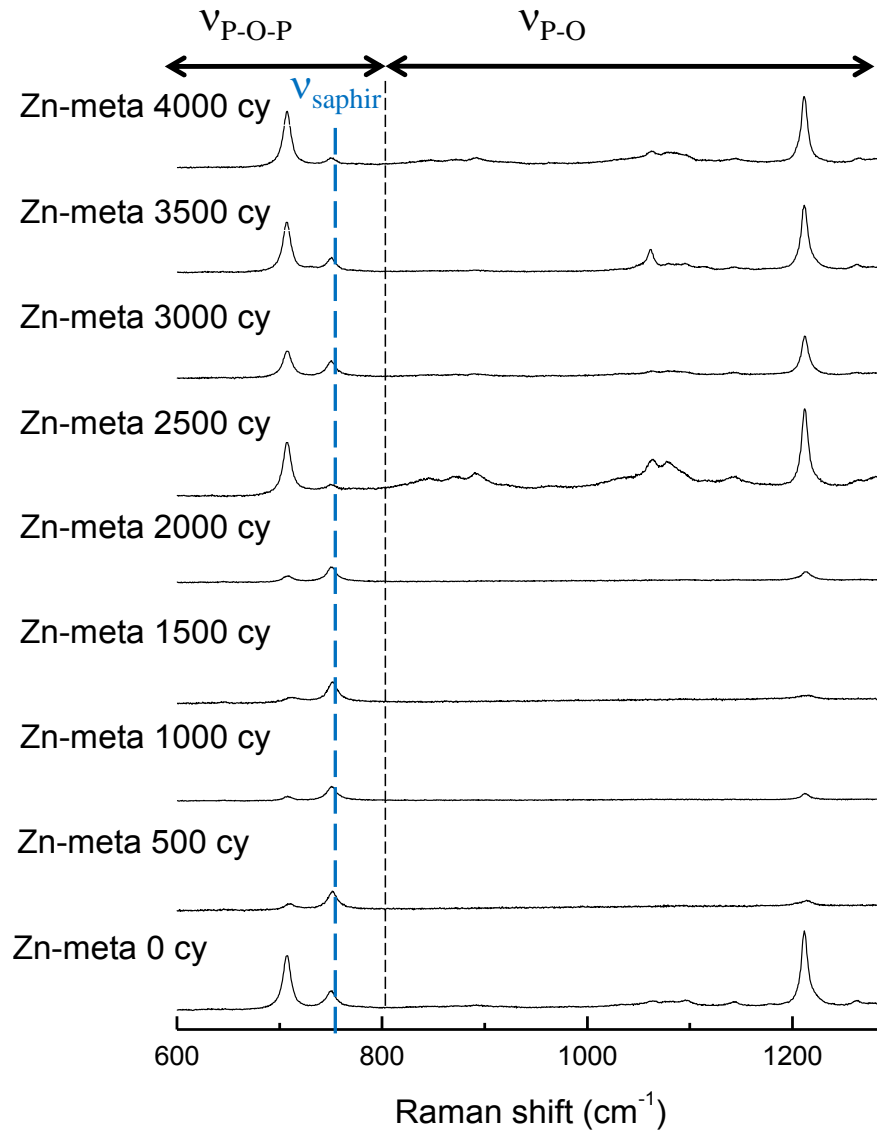


FIGURE 6.1: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of the evolution of crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), as a function of the cycle number. Spectra obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ in PAO6.

La Figure 6.2 montre une image optique de la surface de contact à l'issue du test tribologique. Celle-ci a été prise à l'issue du test à travers la fenêtre en saphir. Il est possible de distinguer un amas de matière au centre de la zone de contact ($x=70 \mu\text{m}$ et $y=60 \mu\text{m}$), correspondant à un mixte de poudre de métaphosphate cristallin et de PAO6.

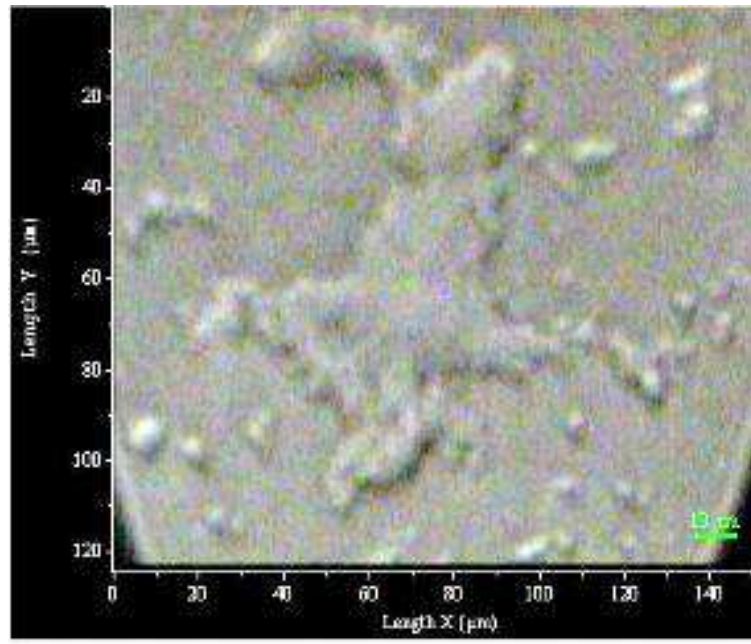


FIGURE 6.2: Optical image of the contact surface obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ in PAO6.

A l'issue du test, le plan et la bille sont nettoyés à l'heptane. L'analyse de la surface nettoyée est présentée sur la Figure 6.3. Seule la présence des bandes dues à la présence du saphir ont été observées à l'issue du nettoyage.

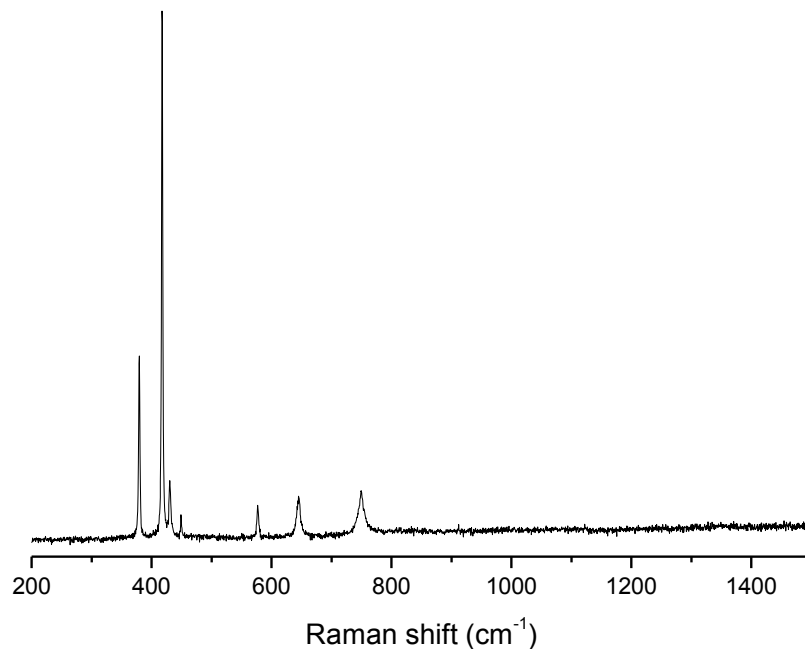


FIGURE 6.3: Raman spectrum in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range recorded after a friction test carried out with a dispersion of crystalline zinc metaphosphate in PAO6 (sapphire/sapphire contact, Hertzian maximum pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$). Spectrum recorded after cleaning of the interface.

6.2 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE D'HÉMATITE

La Figure 6.4 montre les spectres Raman enregistrés au cours d'un essai tribologique effectué en présence de métaphosphate de zinc et d'hématite dispersés dans la PAO6. Les spectres Raman ont été enregistrés à intervalle régulier tout au long du test de frottement (de 0 à 4000 cycles).

Dans cette série de spectres, le métaphosphate de zinc est observé seulement au début du test tribologique. Dès 500 cycles, plus aucune bande de phosphate n'est observée et ce, jusqu'à la fin du test (4000 cycles). Ces observations poussent à dire que dès les premiers cycles, le métaphosphate est expulsé de la zone de contact. Comme énoncé dans le chapitre précédent (Chap. 5), le caractère dur de l'hématite, peut générer une abrasion au niveau de la zone de contact expulsant ainsi toutes les particules (oxyde et phosphate) se trouvant sur les surfaces frottantes.

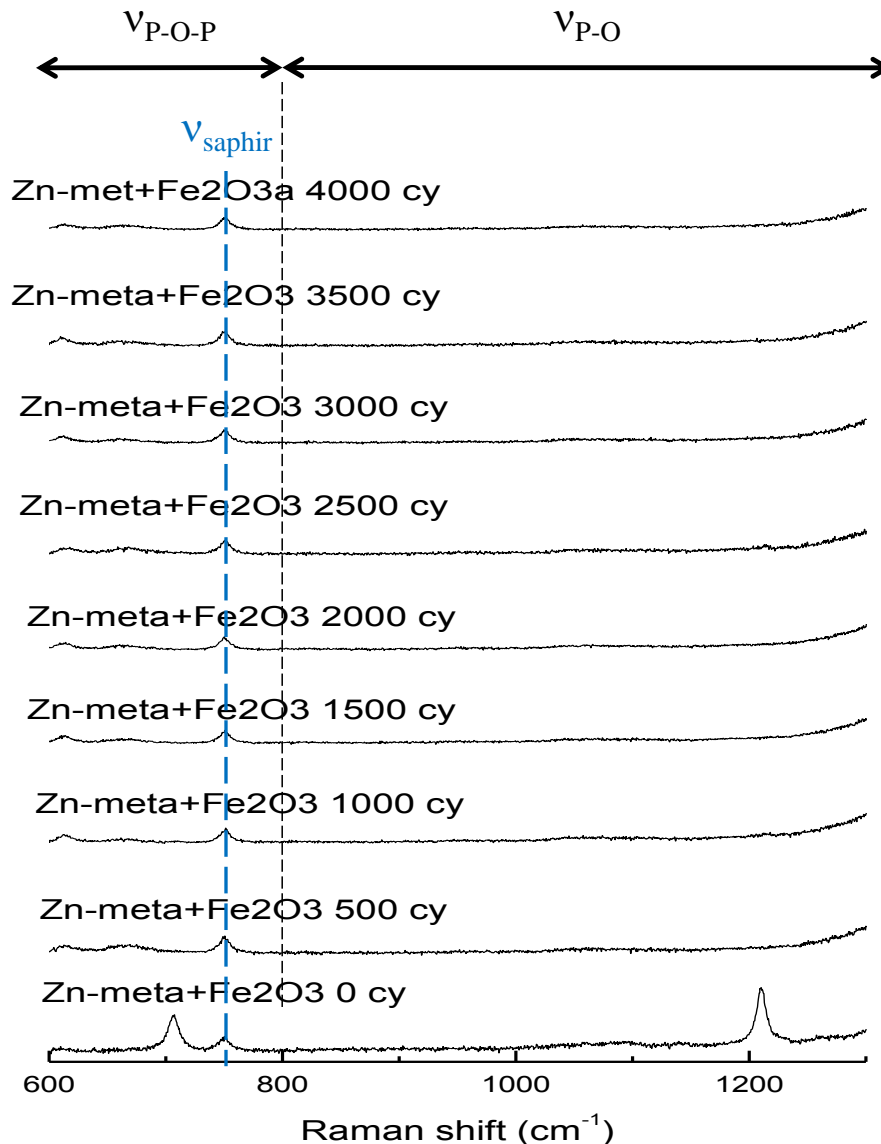


FIGURE 6.4: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of the evolution of crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) as a function of the cycle number. Spectra recorded after a friction test carried out with a saphir/saphir contact (Hertzian maximum pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{hematite}$ in PAO6 .

L'image optique enregistrée à l'issue du test de frottement (après 4000 cycles, Figure 6.5) montre que la surface de contact présente principalement de l'hématite. Sur la partie inférieure de l'image on peut voir des sillons générés par les mouvements alternatifs du tribomètre. L'hématite s'est agglomérée au centre la zone de contact ($x = 70 \mu\text{m}$ et $y = 60 \mu\text{m}$) empêchant ainsi l'alimentation de cette zone en particules de métaphosphate de zinc. L'hématite génère ainsi un barrage qui laisse la zone de contact exempte de métaphosphate de zinc.

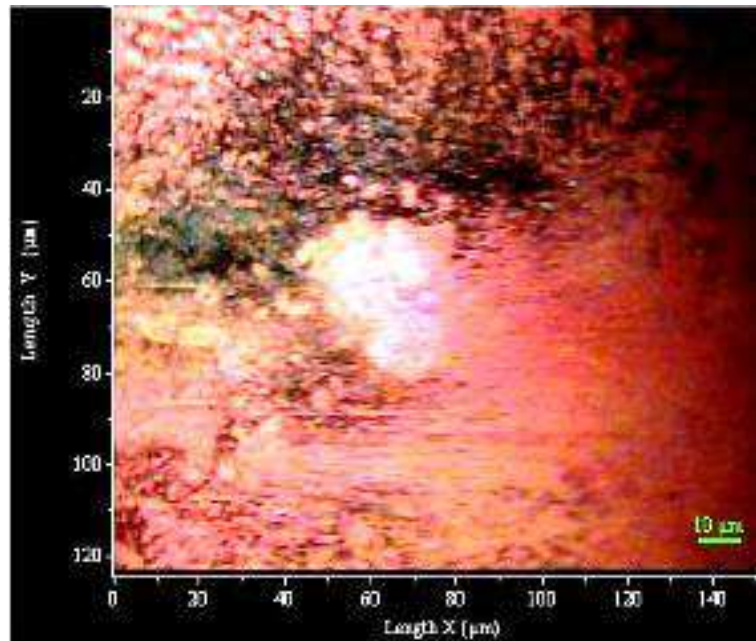


FIGURE 6.5: Optical image of the contact surface obtained after a friction test carried out with a saphir/saphir contact (Maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s), lubricated with a dispersion of $\beta - Zn(PO_3)_2$ + hematite in PAO6.

6.3 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE DE MAGNÉTITE

Les spectres Raman enregistrés au cours de l'essai tribologique lubrifié par du métaphosphate de zinc, en présence de magnétite, et dispersés dans de la PAO6 à différents cycles (de 0 à 4000 Cy), sont présentés sur la Figure 6.6.

Tout comme avec l'hématite, le test tribologique réalisé en présence de magnétite ne permet pas l'observation des bandes de vibration des phosphates tout au long des différents cycles.

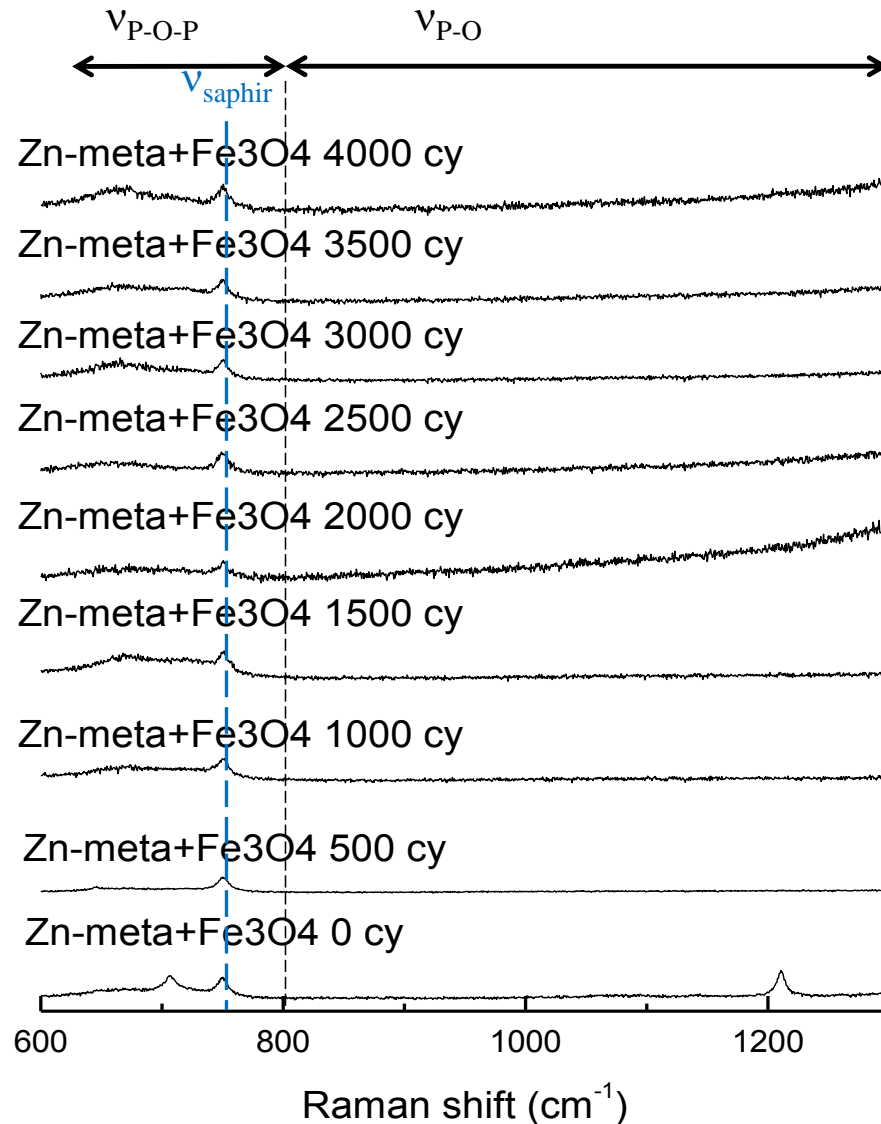


FIGURE 6.6: Raman spectra in the $200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ range of the evolution of crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) as a function of the cycle number. Spectra obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact, a maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, a sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$. Test carried out with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{magnetite}$ in PAO6.

L'image optique enregistrée à l'issue des 4000 cycles (Figure 6.7), nous montre que la surface de contact présente principalement des zones orangées. La magnétite possède une teinte anthracite, cette teinte orangée rappelant la couleur des oxydes de fer plus oxydés (type hématite). Nous pouvons observer les pistes générées par les mouvements alternatifs du tribomètre sur toute la zone de contact. On remarque aussi que l'oxyde de fer s'est agglomérée en périphérie de la zone de contact ($x = 70 \mu\text{m}$ et $y = 60 \mu\text{m}$) quasiment exempt de toutes particules. Cela montre que la magnétite s'est agglomérée tout autour de la zone de contact bloquant l'alimentation de cette dernière en particules de métaphosphate de zinc. Nous remarquons aussi que la magnétite, originalement de couleur noire, devient brun orangé à l'issue du test. Ce changement de couleur indique une oxydation de la magnétite en hématite. Cette oxydation pourrait ex-

pliquer pourquoi le comportement ici est similaire à celui observé avec du métaphosphate de zinc en présence de magnétite et d'hématite.

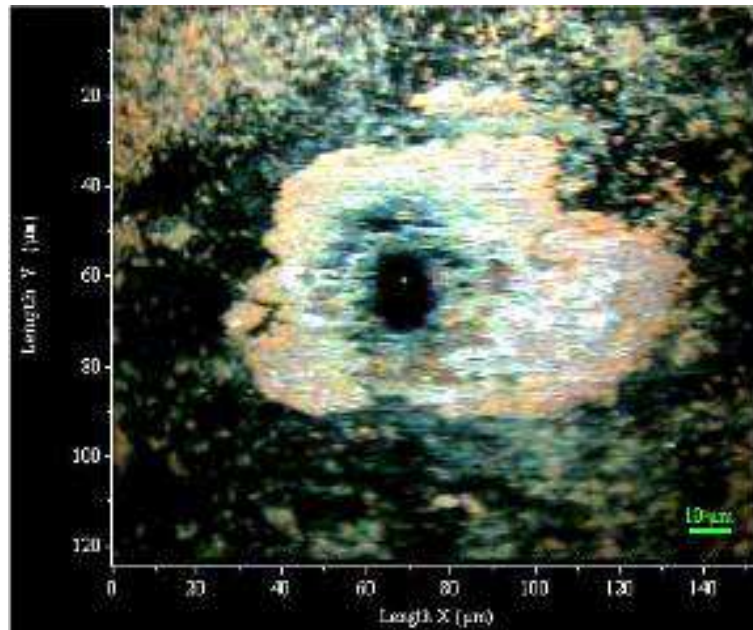


FIGURE 6.7: Optical image of the contact surface obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ + magnetite in PAO6.

6.4 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE D'OXYDE DE FER II

La Figure 6.8 montre les spectres Raman enregistrés au cours d'un essai tribologique lubrifié par du métaphosphate de zinc en présence d'oxyde de fer II et dispersé dans la PAO6.

Entre 0 et 1500 cycles, une perte d'intensité des bandes caractéristiques du métaphosphate de zinc cristallin est observée. A 2000 cycles, les bandes caractéristiques du métaphosphate de zinc sont plus intenses indiquant l'insertion de nouvelles particules de métaphosphate de zinc cristallin au niveau de la zone de contact. A partir de 2500 cycles et jusqu'à 4000 cycles, seules les bandes dues à la base lubrifiante (PAO6) sont observées.

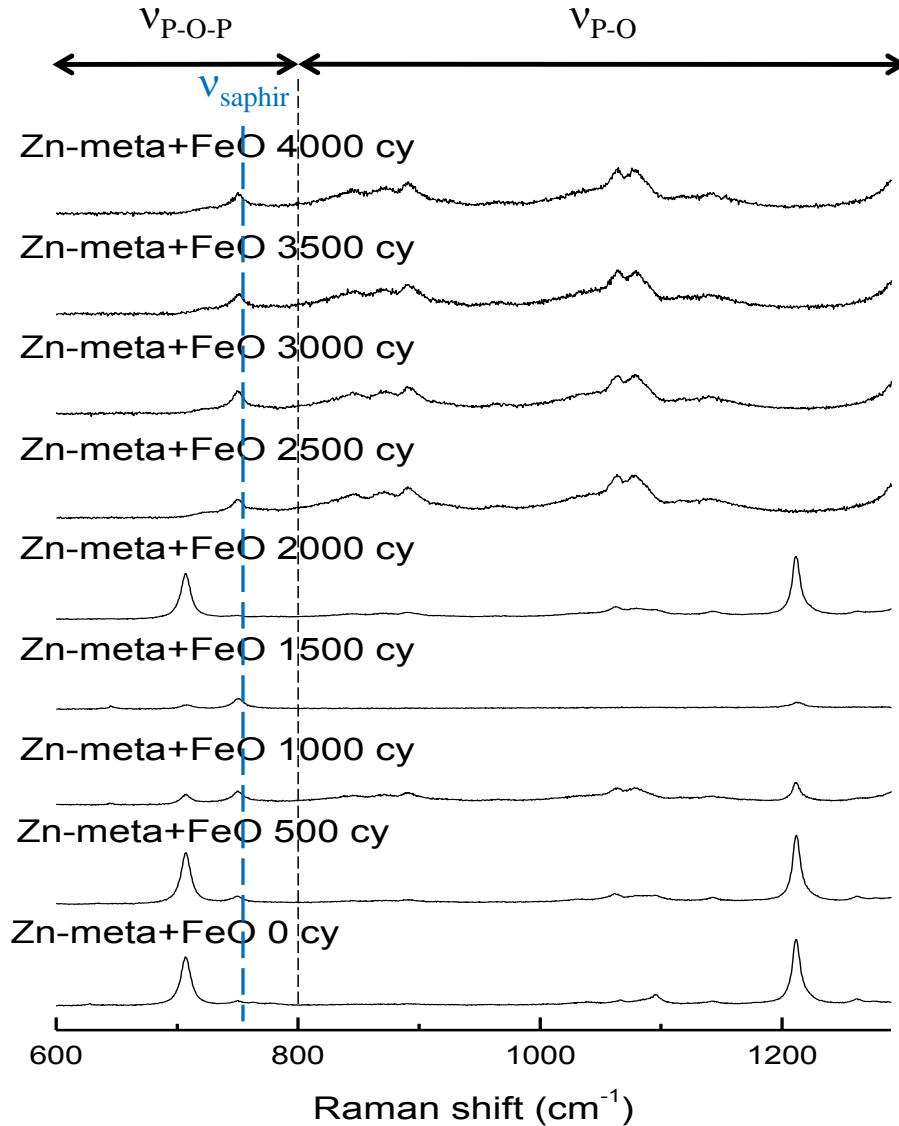


FIGURE 6.8: Raman spectra in the 200 – 1300 cm^{-1} range of the evolution of crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) as a function of the cycle number. Friction test carried out with a sapphire/sapphire contact, a maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, a sliding speed of 2,5 mm/s. Friction test done with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{FeO}$ in PAO6.

L'image optique enregistrée à l'issue du test de frottement (après 4000 cycles) montre cependant la présence d'un solide dans le contact (Figure 6.9). On peut observer les traces générés par les mouvements alternatifs du tribomètre au niveau du centre de la zone contact ($x = 70 \mu\text{m}$ et $y = 60 \mu\text{m}$). Sur l'image nous ne remarquons pas la présence du métaphosphate de zinc ou de l'oxyde de fer. Seule un résidu opaque est observé, qui est identifié grâce à la spectroscopie Raman comme étant de la base utilisé (PAO6). Cette observation pourrait traduire l'absence de signal Raman correspondant à des pics du phosphate à partir de 2500 cycles. Cela peut s'expliquer par le fait que la matière circulant de manière continue dans le contact, la zone analysée ne contenait pas de particules de phosphates.

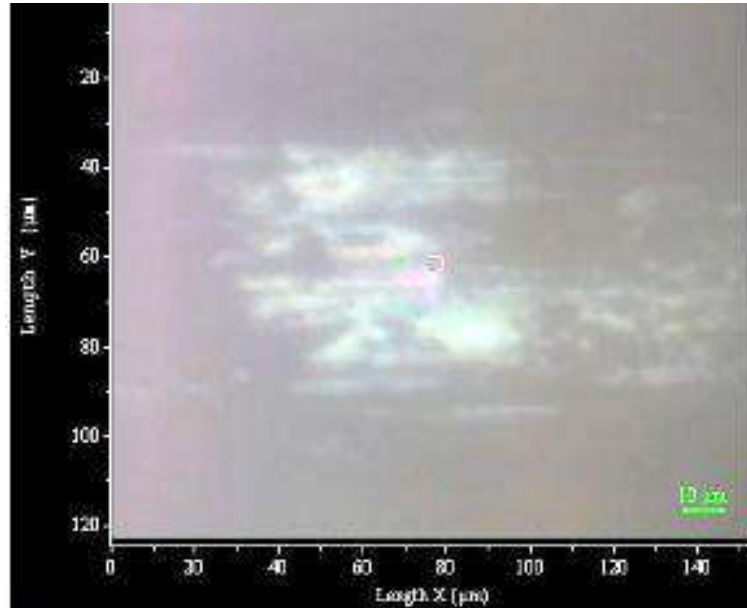


FIGURE 6.9: Optical image of the contact surface obtained after a friction test carried out with a saphir/saphir contact (Maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s), lubricated with a dispersion of $\beta - Zn(PO_3)_2 + FeO$ in PAO6.

6.5 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE DE GOETHITE

Les spectres Raman enregistrés au cours de l'essai de frottement mené avec du métaphosphate de zinc, en présence de goethite, et dispersé dans la PAO6 sont présentés sur la Figure 6.10.

Entre 0 et 1500 cycles, nous observons principalement les bandes de vibration de la PAO6 et de façon plus ou moins distincte les bandes de vibration du métaphosphate de zinc. Entre 2000 et 3000 cycles, les bandes restent observables, mais avec des intensités très faibles. Ces bandes sont masquées par un fort signal de luminescence.

À partir de 3000 cycles, nous pouvons observer la présence de 2 bandes autour de 995 et 1072 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations des liaisons $P - O$ symétrique et asymétrique. De plus, plus aucune bande n'est visible dans la région des vibrations des liaisons $P - O - P$, indiquant ainsi clairement une dépolymérisation totale du métaphosphate de zinc. Cependant, les bandes de vibration des phosphates anhydres sont habituellement visible à 970 cm^{-1} . La présence de la bande intense à 995 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement des tétraèdres de phosphate en présence d'eau ou de groupement hydroxyle. Des bandes à fréquences similaires sont observées dans la spencerite ($Zn_2PO_4(OH)$) [22] ou bien dans un phosphate mixte de fer et de zinc de type phosphophyllite ($Zn_2Fe(PO_4)_2$) [50]. La présence de liaisons hydroxyles dans l'oxyde de fer de départ pourrait donc favoriser l'initiation de la formation d'un tribofilme de phosphate mixte Zn/Fe.

A 4000 cycles, les mêmes bandes que celles observées à 3500 cycles sont présentes, mais leur intensité a nettement augmenté, traduisant ainsi une croissance du film de phosphate mixte.

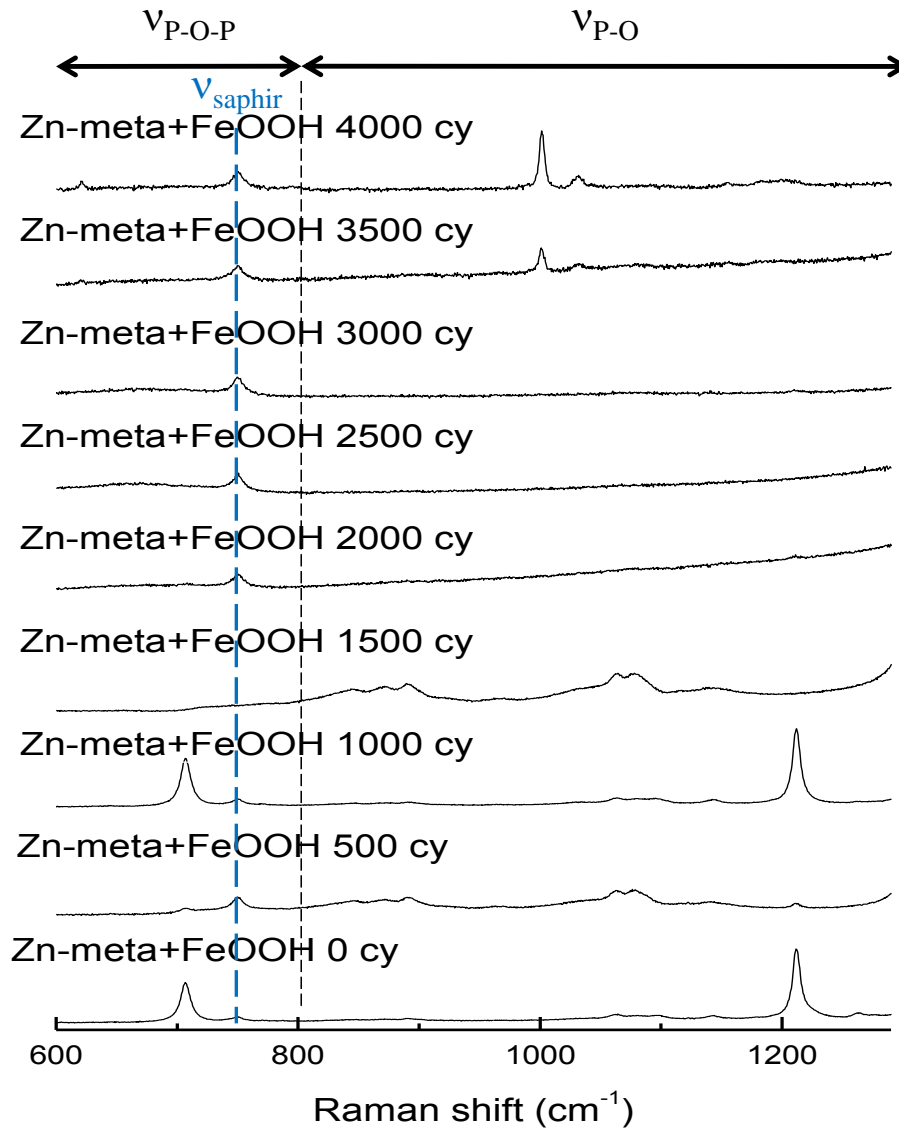


FIGURE 6.10: Raman spectra in the $200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ range of the evolution of crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$), as a function of the cycle number. Spectra recorded after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16\text{ GPa}$, sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 +$ goethite in PAO6 .

La visibilité de la bande de vibration asymétrique indique que les tétraèdres de phosphate sont fortement distordus. Cela peut s'expliquer par l'insertion de fer dans le tribofilm. A plus hautes fréquences, trois bandes d'intensité faibles (Figure 6.11) sont attribuées à la présence de groupement $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ issus de la base lubrifiante utilisée. La présence d'un fond luminescent, du à la présence de PAO6 , empêche l'observation potentielle des bandes des groupements $-\text{OH}$ dans la région $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$. Aussi il n'est pas possible de déterminer si des groupements $-\text{OH}$ et/ou des molécules d'eau sont présents dans le tribofilm.

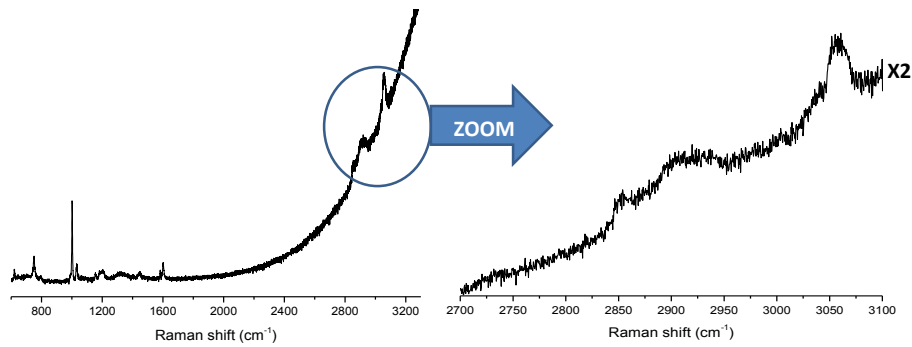


FIGURE 6.11: Raman spectra in the $200 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ range obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{goethite}$ in PAO6 .

La Figure 6.12 montre le tribofilm obtenu à l'issue des 4000 cycles. Contrairement à ce que l'on a pu observer sur les surfaces de contact précédentes, cette surface de contact présente un film vitreux de phosphate (partie blanche). Dans la partie inférieure droite de la Figure 6.12, une étendue brune orangée est visible qui peut être attribué à un changement d'état de la goethite (hématite, limonite...). L'analyse par spectroscopie Raman de cette zone a révélé la présence d'un mixte d'oxyde de fer ainsi que du métaphosphate de zinc encore sous forme cristalline. Cependant, compte tenu du fait que la zone analysée puisse être plus large que la zone de contact, il est possible que la présence de certaines espèces soit due à des espèces se trouvant hors zone de contact.

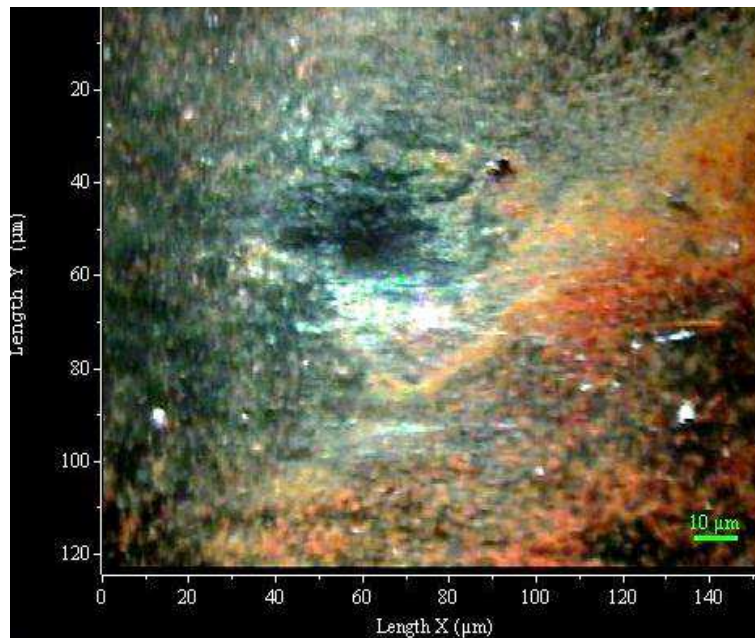


FIGURE 6.12: Optical image of the contact surface obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of $1,16 \text{ GPa}$, sliding speed of $2,5 \text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2 + \text{goethite}$ in PAO6 .

A l'instar de ce qui a été observé pour les oxydes précédents, nous pouvons remarquer que l'hématite formée au cours du test tribologique ne

s'agglomère pas autour de la zone de contact. Au contraire elle semble se diffuser progressivement en son sein.

6.6 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE D'EAU

Au vu des résultats obtenus avec les oxydes, nous avons réalisé une dispersion de métaphosphate de zinc cristallin dans de l'eau (5% massique de métaphosphate dans H_2O ultra pure (millipore)). Nous avons testé cette dispersion sous sollicitation tribologique et enregistré une série de spectres Raman à différents nombres de cycles (Figure 6.13).

Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus avec la dispersion de métaphosphate dans la PAO6. Une variation des intensités des bandes des liaisons $P - O$ et $P - O - P$ et une absence d'amorphisation sont observées au cours du test. Cela indique une présence plus ou moins prononcée du métaphosphate cristallin et l'absence de dépolymérisation ainsi que de toute amorphisation au cours des différents cycles.

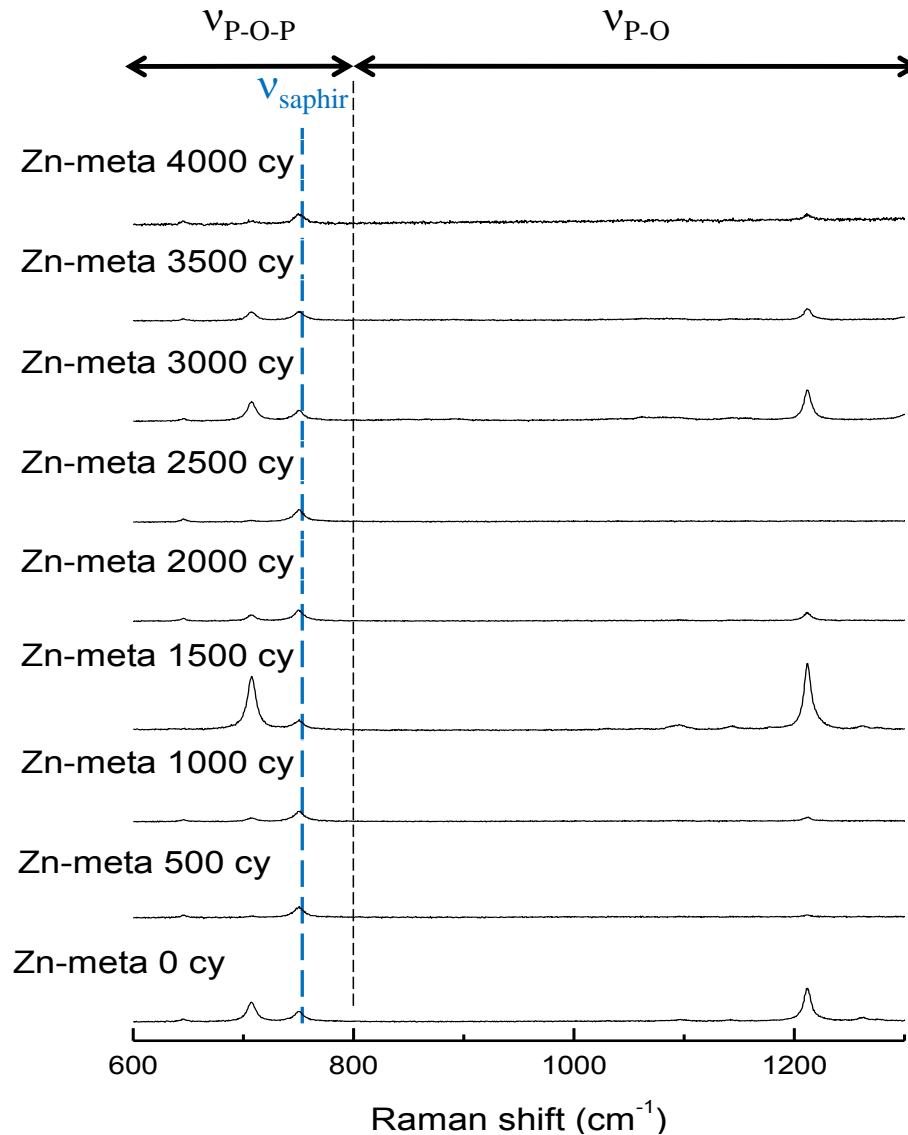


FIGURE 6.13: Raman spectra in the $200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ range of the evolution of crystalline zinc metaphosphate ($\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) as a function of the cycle number. Spectra recorded after a friction test carried out with a saphir/saphir contact (Hertzian maximum pressure of $1,16\text{ GPa}$, sliding speed of $2,5\text{ mm/s}$), lubricated with a dispersion of $\beta - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ in pure water.

6.7 DISCUSSION

Le métaphosphate de zinc en présence de différents oxydes de fer a été sollicité tribologiquement en contact saphir/saphir, de façon à pouvoir garantir que les seuls oxydes de fer présents dans le milieu sont ceux ajoutés pour les besoins de l'essai.

Dans cette étude, il a été montré que l'effet combiné de la pression et du cisaillement sur l'échantillon de métaphosphate de zinc, sans aucune particule d'oxyde de fer, ne conduit pas à la formation d'un tribofilm et ceci quelle que soit la base lubrifiante (*PAO6* ou eau millipore). Il est probable qu'en raison de l'utilisation de substrats en saphir, nettement moins réactifs que l'acier, le métaphosphate de zinc ne puisse interagir avec les surfaces et donc donner lieu à un tribofilm adhérent.

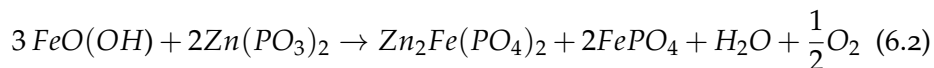
Les essais tribologiques sur le métaphosphate de zinc en présence d'oxyde de fer III et mixte fer II/III, ont clairement montré qu'il était difficile dans ces conditions d'obtenir un tribofilm. De plus, le métaphosphate ne semble pas réagir avec les particules solides d'oxyde de fer III. Bien qu'une digestion des oxydes de fer III par le métaphosphate de zinc durant la sollicitation mécanique ait été proposée, nos expériences semblent montrer qu'à température ambiante aucune réaction entre les particules d'oxyde de fer III (de type hématite) et le métaphosphate de zinc ne puisse être possible pour les pressions atteintes. Cependant, rappelons que la magnétite et l'hématite sont des oxydes de fer possédant une dureté très élevée, leur conférant ainsi un caractère abrasif pouvant masquer une éventuelle réaction (type réaction Martin [36]). De plus, il est à noter que bien que FeO possède une dureté plus faible que la magnétite et l'hématite, aucune dépolymérisation et amorphisation des polyphosphate de zinc n'a pu être observé. Il est probable que la dureté des oxydes de fer ne soit pas le seul paramètre expliquant l'absence de réaction entre les polyphosphates et les oxydes.

Par ailleurs, les essais tribologiques menés en milieu lubrifié par la dispersion de métaphosphate de zinc dans la $PAO6$ en présence d'oxyde de fer hydroxylé ont montré non seulement qu'il était possible dans ces conditions de former un tribofilm, contrairement à ce qui a pu être observé avec tous les autres oxydes de fer testés, mais qu'une dépolymérisation du métaphosphate avait lieu pour former un verre de phosphate mixte de fer et de zinc.

Ces expériences ont ainsi démontré que sous contrainte de pression et de cisaillement, le métaphosphate de zinc ne peut conduire à la formation d'un tribofilm adhérent et peut se dépolymériser qu'en présence de goethite, conduisant ainsi à un tribofilm composé principalement de verres de phosphate mixte Fe/Zn .

Ces expériences montrent ainsi que sans la présence de particule ferreuse, l'effet de la pression et du cisaillement ne peuvent conduire à la formation d'un tribofilm.

A partir de la goethite et du métaphosphate de zinc, nous pouvons suggérer deux réactions possibles conduisant respectivement à la formation de spencérite et de phosphophyllite :



De plus, nous suggérons la possible existence d'une réaction de déshydratation qui pourrait avoir lieu avant la réaction de digestion des particules de fer par le métaphosphate de zinc selon :



L'eau issue de cette réaction viendrait chélater le zinc, facilitant ainsi la réaction de digestion de l'oxyde de fer par les phosphates, pouvant conduire à la formation de phosphates de fer et de zinc et de phosphates mixtes *Fe/Zn* [62, 36].

De plus, la présence d'eau dans le milieu rend possible la réaction d'hydrolyse des phosphates. Cependant les analyses spectrales effectuées ne mettent pas en évidence de façon significative la présence des adduits issues de cette réaction (acide phosphorique) .

Cependant, l'expérience effectuée en présence d'eau millipore ne montre ni de dépolymérisation ni d'amorphisation des polyphosphate de zinc au cours des différents cycles. Les résultats obtenus sont donc en contradiction avec ceux décrit dans la littérature [57, 11], où il est décrit que les polyphosphates ont tendance à se dépolymériser en présence d'eau. Toutefois, la solution lubrifiante a été déposée sur la bille. Compte tenu de la viscosité de l'eau et de la configuration du contact du tribomètre nano-visu (Figure 3.12), il est possible d'imaginer que l'eau ait pu s'écouler le long de la bille, ne lui permettant pas de rentrer dans le contact et limitant les possibilités de réaction.

6.8 SYNTHÈSE

Des tests tribologiques ont été réalisés pour étudier l'effet conjugué de la pression et de la contrainte de cisaillement en contact saphir/saphir. L'influence de la pression et du cisaillement sur le métaphosphate de zinc cristallin ont été étudiés en présence d'oxyde de fer et d'eau.

À partir des résultats obtenus durant cette étude, les conclusions suivantes peuvent être faites :

- L'effet combiné de la pression et du cisaillement sur les phosphates de zinc sans aucune présence d'oxyde de fer, a pour conséquence de conduire à l'absence de tribofilm et ceci, quelle que soit la base lubrifiante (*PAO6* ou eau ultra pure).
- L'effet combiné de la pression et du cisaillement sur les phosphates de zinc en présence d'oxyde de fer, ne permet pas l'observation d'un tribofilm au niveau des surfaces frottantes, ceci quel que soit le degré d'oxydation des particules d'oxyde de fer.
- Seul l'oxyde de fer hydroxylé (goethite) produit un tribofilm sur les surfaces frottantes, mais aussi une dépolymérisation totale du métaphosphate de zinc. De plus, les analyses ont montré une présence de groupements hydroxyles possible liés ou chélatés à un verre de phosphates mixte *Fe/Zn*.

Ces expériences montrent que la réaction de dépolymérisation ne peut s'activer qu'en présence d'oxyde de fer hydroxylé et sous contrainte de pression et de cisaillement. Un mécanisme réactionnel a été proposé relatant la réaction de déshydratation des oxydes et la dépolymérisation des phosphates de zinc.

Les résultats obtenus en contact saphir/saphir, sont concordant avec ceux obtenus en contact acier/acier (5), à savoir que seul l'oxyde possédant une faible dureté ainsi qu'un groupement hydroxyle, donne lieu à la

6 Evolution sous l'effet de la pression et du cisaillement de façons in situ

formation d'un verre de phosphate métallique (fer et/ou zinc) à longueur de chaînes de phosphate courte.

SYNTHÈSE GÉNÉRALE

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de différentes contraintes (mécaniques, thermiques) ainsi que l'effet de l'environnement chimique sur le comportement des polyphosphates de zinc. Le suivi de la réponse de ces systèmes a principalement été réalisé par spectroscopie Raman. Nous présentons ici une synthèse des principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

7.1 COMPORTEMENT DES POLYPHOSPHATES DE ZINC

7.1.1 *Effet de la pression*

Une synthèse des résultats obtenus sous hautes pressions est présentée dans le tableau 7.1. L'effet de la pression seule, jusqu'à 13 *GPa*, n'induit qu'une amorphisation partielle des deux composés. Une transformation (amorphisation, modification de la taille de grain...) irréversible a été observée dans le cas de l'orthophosphate de zinc après décompression. Elle est réversible dans le cas du métaphosphate de zinc.

De plus, une polymérisation mineure des orthophosphates de zinc, identifiée comme étant un dimère de phosphate (P_2O_7), a pu être observé dans l'échantillon d'orthophosphate de zinc décompressé à partir de 12 *GPa*.

L'effet combiné de la pression et de la température (120°C) permet une amorphisation à plus basse pression dans le cas de l'orthophosphate de zinc. Aucun changement significatif n'a pu être observé dans le cas du métaphosphate de zinc.

Ainsi, nous pouvons dire que la pression seule provoque essentiellement des distorsions structurales au sein des polyphosphates de zinc.

Temperature	Zn-orthophosphate	Zn-metaphosphate
rt	Amorphisation ~6-7GPa	No significant changes
	No polymerisation	No depolymerisation
120°C	Amorphisation ~1-2GPa	No significant changes
	No de polymerisation	No depolymerisation

TABLE 7.1: Summary of the results obtained in DAC with zinc phosphate powders (Chap. 4)

7.1.2 Effet de la pression et du cisaillement

Les résultats des essais tribologiques réalisés sur les polyphosphates de zinc (résumé en Table 7.2), montrent que ces composés ont la capacité de former des tribofilms adhérents. De plus, nous avons observé que la température influence la dépolymérisation du métaphosphate sous contrainte de pression et de cisaillement. La présence d'oxyde de fer dans le tribofilm a été mise en évidence. Cette présence d'oxyde de fer est plus prononcée pour le tribofilm obtenu avec la dispersion contenant de l'orthophosphate de zinc que pour celui obtenu avec la dispersion contenant du métaphosphate de zinc.

Ces informations nous laissent penser à une réaction probable entre le métaphosphate et les oxydes de fer de la couche native, suggérant la formation d'un amorphe de phosphate mixte Fe/Zn au cours de la dépolymérisation du métaphosphate.

Ainsi, l'effet de la pression et du cisaillement sur les phosphates de zinc se traduit donc par la formation d'un tribofilm de phosphate de zinc, ainsi que par une dépolymérisation du métaphosphate de zinc d'autant plus importante que la température est élevée.

Temperature	Zn-orthophosphate	Zn-metaphosphate
rt	Tribofilm presence	Tribofilm presence
	No polymerisation	Partial depolymerisation
120°C	Tribofilm + magnetite Presence	Tribofilm + magnetite Presence
	No polymerisation	Quasi-total depolymerisation

TABLE 7.2: Summary of the results obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s) lubricated with a mixture of PAO6 + zinc polyphosphate at room temperature and at 120°C (Chap. 4).

7.2 COMPORTEMENT DU MÉTAPHOSPHATE DE ZINC EN PRÉSENCE D'OXYDES DE FER

7.2.1 Effet de la pression

Le métaphosphate de zinc a été sollicité sous contraintes de pression (jusqu'à 13 GPa) en présence de différents oxydes de fer. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7.3. Dans cette étude, il a été montré que l'effet de la pression seule, ne peut induire que des transformations partielles, essentiellement réversibles au sein du métaphosphate de zinc, et ceci à température ambiante comme à 120°C. Les résultats obtenus sont les mêmes que ceux observés avec le métaphosphate de zinc seul, sans ajout de particules d'oxyde de fer.

Ainsi, l'effet de la pression seule sur le métaphosphate de zinc en présence d'oxydes de fer peut conduire, de façon réversible, à des désordres structuraux, mais n'a aucun effet sur la longueur des chaînes (dépolymérisation) de phosphates et ceci, à température ambiante comme à haute température ; cela quelle que soit la nature de l'oxyde considéré.

Temperature	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeOOH	FeO
rt	No significant changes	No significant changes	No significant changes	No significant changes
	No depolymerisation	No depolymerisation	No depolymerisation	No depolymerisation
120°C	No significant changes	No significant changes	No significant changes	No significant changes
	No depolymerisation	No depolymerisation	No depolymerisation	No depolymerisation

TABLE 7.3: Summary of the results obtained in DAC with mixtures of zinc metaphosphate + iron oxides (Chap. 5)

7.2.2 Effet de la pression et du cisaillement

7.2.2.1 Expériences en contact acier/acier

Les résultats des tests tribologiques réalisés à partir de métaphosphate de zinc et en présence d'oxyde de fer, sont résumés dans le tableau 7.4. Seules les dispersions contenant du FeO et de la goethite (FeOOH) ont permis l'observation d'un tribofilm adhérent à l'issue des essais tribologiques. De plus, nous avons pu observer dans ces tribofilms, non seulement la présence de magnétite, mais aussi la formation d'un amorphe de phosphate mixte Fe/Zn , probablement issu de la dépolymérisation du métaphosphate, dont la présence est plus prononcée à haute température.

Ainsi, nous avons pu observer que les oxydes de fer possédant une faible dureté (oxyde de fer II et de fer hydroxylé) favorisaient la formation d'un tribofilm adhérent, et pouvaient activer la réaction de dépolymérisation du métaphosphate de zinc, conduisant ainsi à un tribofilm composé principalement d'orthophosphate amorphe, d'un amorphe de phosphate mixte Fe/Zn . Cependant il n'a pas été exclu, compte tenu de leur dureté, que l'hématite et la magnétite pouvaient provoquer des rayures au niveau des surfaces frottantes, abrasant ainsi le tribofilm au cours (ou tout au long) de sa formation.

Temperature	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeO	FeOOH
rt	No tribofilm observed	No tribofilm observed	Tribofilm presence	Tribofilm presence
			Quasi-total depolymerisation	Quasi-total depolymerisation
120°C	No tribofilm observed	No tribofilm observed	Tribofilm presence	Tribofilm presence
			Quasi-total depolymerisation	Quasi-total depolymerisation

TABLE 7.4: Summary of the results obtained after a friction test carried out with a steel/steel contact (Maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s) with a dispersion of PAO6 + zinc polyphosphate + iron oxides at room temperature and at 120°C (Chap. 5).

7.2.2.2 Expériences en contact saphir/saphir

Les essais tribologiques sur le métaphosphate de zinc en présence d'oxyde de fer III et mixte fer II/III, ont clairement montré qu'il était difficile dans ces conditions d'obtenir un tribofilm. De plus, le métaphosphate ne semble pas réagir avec les particules solides d'oxyde de fer III. Bien qu'une digestion des oxydes de fer III par le métaphosphate de zinc durant la sollicitation mécanique ait été proposée, nos expériences semblent montrer qu'à température ambiante aucune réaction entre les particules d'oxyde de fer III (de type hématite) et le métaphosphate de zinc ne semble possible. Cependant, rappelons que la magnétite et l'hématite sont des oxydes de fer possédant une dureté très élevée, ce qui leur confère un caractère abrasif pouvant masquer une éventuelle réaction (type réaction Martin [36]). De plus, il est à noter que bien que le FeO possède une dureté plus faible que la magnétite et l'hématite, aucune dépolymérisation et amorphisation des polyphosphates de zinc n'a pu être observée.

Enfin, les essais tribologiques menés en milieu lubrifié par la dispersion de métaphosphate de zinc dans la PAO6 en présence d'oxyde de fer hydroxylé ont montré non seulement qu'il était possible dans ces conditions de former un tribofilm, contrairement à ce qui a pu être observé avec tous les autres oxydes de fer testés, mais qu'une dépolymérisation du métaphosphate était possible formant un verre de phosphate mixte de fer et de zinc.

Ces expériences ont ainsi démontré que sous contrainte de pression et de cisaillement, le métaphosphate de zinc ne peut donner lieu à la formation d'un tribofilm adhérent et ne peut se dépolymériser qu'en présence de goethite, conduisant ainsi à un tribofilm composé principalement de verres de phosphate mixte Fe/Zn .

Des tests tribologiques supplémentaires ont été réalisés en contact saphir/saphir et en présence d'oxyde de fer et d'eau. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7.5.

Nous avons pu observer que l'effet combiné de la pression et du cisaillement sur les phosphates de zinc (sans aucune présence d'oxyde de fer), a pour conséquence l'absence de tribofilm ; ceci, quelle que soit la base lubrifiante (PAO6 ou eau ultra pure). Il est probable qu'en raison de l'utilisation de substrats en saphir, nettement moins réactifs que l'acier, le métaphosphate de zinc ne puisse interagir avec les surfaces pour donner lieu à la formation d'un tribofilm.

L'effet combiné de la pression et du cisaillement sur les phosphates de zinc en présence d'oxyde de fer, ne permet pas l'observation d'un tribofilm au niveau des surfaces frottantes et ceci quel que soit le degré d'oxydation des particules d'oxyde de fer. Seul l'oxyde de fer hydroxylé (goethite) produit un tribofilm au niveau des surfaces frottantes mais aussi à une dépolymérisation totale du métaphosphate de zinc. De plus, les analyses ont montré la présence de groupements hydroxyles possiblement liés ou chélatés à un verre de phosphates mixte Fe/Zn .

Ces expériences montrent que la réaction de dépolymérisation est favorisée en présence d'oxydes de fer hydroxylés et sous contrainte de pression et de cisaillement.

Temperature	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeO	$FeOOH$	H_2O
rt	No significant changes	No significant changes	No significant changes	Tribofilm presence	No significant changes
				Quasi-total depolymerisation	

TABLE 7.5: Summary of the results obtained after a friction test carried out with a sapphire/sapphire contact (Maximum Hertzian pressure of 1,16 GPa, sliding speed of 2,5 mm/s) with a dispersion of PAO6 + zinc metaphosphate + iron oxides and with zinc metaphosphate + water, at room temperature (Chap. 6).

CONCLUSION

CONCLUSION

Le ZDDP est l'additif de lubrification le plus utilisé à ce jour pour limiter les frottements et l'usure au sein des moteurs thermiques. Malgré ses remarquables propriétés tribologiques (anti-usure, antioxydant et extrême pression), le ZDDP génère des émissions soufrées et phosphorées responsables de l'empoisonnement des pots catalytiques et nocives pour l'environnement. Afin de pouvoir développer des lubrifiants plus respectueux de l'environnement et tout aussi performant, notre étude a consisté en une meilleure compréhension du mécanisme d'action de cet additif. L'approche choisie a consisté à évaluer le rôle de la pression, du cisaillement, de la température et de l'environnement chimique sur la formation d'un tribofilm anti-usure. Afin de simplifier le système étudié, le tribofilm de ZDDP a été simulé via l'utilisation de polyphosphates de zinc utilisés en tant que matériaux modèles et constitutifs du tribofilm.

Dans un premier temps, nous avons centré notre étude sur deux polyphosphates de zinc cristallins : l'orthophosphate de zinc et le métaphosphate de zinc correspondant respectivement aux polyphosphates à chaînes courtes (près des surfaces métalliques) et longues (sommets du tribofilm) présents dans un tribofilm de ZDDP. L'influence de la pression, du cisaillement et de la température ont été étudiées sur ces composés. Il est apparu que l'effet de la pression seule sur ces phosphates induit essentiellement des désordres structuraux (réversible). Malgré une polymérisation mineure observée sur l'orthophosphate de zinc, la pression n'a que très peu d'effet sur la longueur des chaînes (polymérisation ou dépolymérisation) de phosphates. Des résultats similaires ont pu être observés en couplant les effets de la pression et de la température (120°C). Les tests tribologiques nous ont permis d'étudier l'effet conjugué de la pression et de la contrainte de cisaillement à température ambiante et à 120°C. Les résultats obtenus ont mis en évidence que les phosphates de zinc cristallins conduisent à la formation d'un tribofilm de phosphate de zinc amorphe sur les surfaces frottantes, ainsi qu'une dépolymérisation des longues chaînes de phosphates, laquelle se trouve favorisée par les hautes températures. La présence d'oxyde de fer a été observée dans tous les tribofilms. Il est donc fortement probable que le cisaillement soit nécessaire pour former le tribofilm et soit à l'origine du gradient de phosphate dans le tribofilm. De plus, la dépolymérisation des phosphates et la formation du tribofilm pourrait s'expliquer par le modèle de Martin, reposant sur la digestion des oxydes de fer par le métaphosphate de zinc.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur l'influence de l'environnement chimique sur le métaphosphate de zinc. Le métaphosphate de zinc cristallin a été étudié sous l'effet de contraintes (pression, cisaillement et température) en présence d'oxydes de fer de différentes duretés et de différents degrés d'oxydation. Il a été mis en évidence que la pression seule induisait certes des désordres structuraux réversibles, mais

n'avait aucun effet sur la longueur des chaînes du métaphosphate de zinc cristallin malgré la présence d'oxyde de fer. Ces observations ont été faites pour les deux températures d'essais. Les tests tribologiques ont permis d'observer que seuls les oxydes de fer les plus "mous" (oxyde de fer II et d'oxyde de fer hydroxylé), permettait la formation d'un tribofilm de phosphate de zinc amorphe, mais aussi une dépolymérisation totale du métaphosphate de zinc, ceci même à température ambiante. Ces expériences ont également montré la présence dans la zone de contact, à l'issue de l'essai tribologique, de magnétite (oxyde de fer mixte II/III), due au contact acier/acier, ainsi que la présence probable d'un phosphate mixte Fe/Zn dans la composition du tribofilm et généré pendant la sollicitation tribologique. Ces expériences montrent ainsi que la réaction de dépolymérisation peut être activée en présence de certains oxydes de fer. Les expériences réalisées en contact saphir/saphir nous ont permis d'avoir le contrôle sur les oxydes de fer présent durant la sollicitation tribologique. Il est apparu que seul l'oxyde de fer hydroxylé (goethite) favorise la formation d'un tribofilm de phosphate, mais aussi une dépolymérisation totale du métaphosphate de zinc. De plus, les analyses semblent montrer une présence de groupements hydroxyles liés ou chélatés à un verre de phosphates mixte Fe/Zn .

Il apparaît donc que la température, le cisaillement mais aussi la présence d'oxyde de fer influent non seulement sur la formation du tribofilm mais aussi sur sa composition (longueur des chaînes de phosphate).

Des expériences supplémentaires pourraient être consacrées dans le futur à une compréhension des propriétés mécaniques des films obtenus. De plus, afin d'approfondir l'influence qu'ont les oxydes de fer sur la formation du tribofilm, des expériences supplémentaires menées en présence d'hydroxydes ferreux ($Fe(OH)_2$) permettraient de voir l'influence du degré d'oxydation. Des expériences avec de la limonite ($Fe_2O_3 + 3H_2O$) permettraient de rendre compte de l'influence de l'hydratation d'un oxyde de fer dans la réaction de dépolymérisation des polyphosphates de zinc. La réalisation d'expériences en cellule à enclumes de diamant rotationnelle pourrait enfin être envisagées, afin de pouvoir contrôler non seulement la pression, la température, le milieu, l'hygrométrie du système, mais aussi le taux de cisaillement. Il serait aussi intéressant d'étudier de manière plus poussée le rôle de l'eau et des groupements hydroxyles dans la formation d'un tribofilm.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AKTARY, M., McDERMOTT, M., AND McALPINE, G. Morphology and nanomechanical properties of zddp antiwear films as a function of tribological contact time. *Tribology Letters* 12, 3 (2002), 155–162. (Cité aux pages 2, 7, 9, 10 et 11.)
- [2] ARMSTRONG, D., FERRARI, E., ROBERTS, K., AND ADAMS, D. An examination of the reactivity of zinc di-alkyl-di-thiophosphate in relation to its use as an anti-wear and anti-corrosion additive in lubricating oils. *Wear* 217, 2 (1998), 276 – 287. (Cité à la page 9.)
- [3] AVERBUCH-PUCHOT. Topics in phosphate glasses. *Ed. World Scientific* (1996). (Cité aux pages 14 et 15.)
- [4] BARNES, A., BARTLE, K., AND THIBON, V. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS) : characterisation and role in the lubricating oil. *Tribology International* 34, 6 (2001), 389–395. (Cité à la page 9.)
- [5] BEC, S., TONCK, A., GEORGES, J., COY, R., BELL, J., AND ROPER, G. Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate antiwear films. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 455, 1992 (1999), 4181–4203. (Cité aux pages 9 et 11.)
- [6] BESSON, J. Dispositifs a enclumes opposees. *Technologie des Hautes Pressions* (1997), 71. (Cité à la page 24.)
- [7] BOEHLER, R. New diamond cell for single-crystal x ray diffraction. *Review of Scientific Instruments* 77, 11 (2006), 115103–3. (Cité aux pages 26 et 27.)
- [8] BRIDGMAN, P. Linear compressions to 30,000 Kg/Cm², including relatively incompressible substances. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 77, 6 (1949), 189–234. (Cité à la page 23.)
- [9] BROW, R., TALLANT, D., MYERS, S., AND PHIFER, C. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. 45–55. (Cité aux pages 16 et 17.)
- [10] BROW, R. K. Review : the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 263–264 (2000), 1–28. (Cité aux pages 15 et 16.)
- [11] CEN, H., MORINA, A., NEVILLE, A., PASARIBU, R., AND NEDELICU, I. Effect of water on ZDDP anti-wear performance and related tribochemistry in lubricated steel/steel pure sliding contacts. *Tribology International* 56 (Dec. 2012), 47–57. (Cité aux pages 19 et 103.)
- [12] CHICOT, D., MENDOZA, J., ZAOUI, A., LOUIS, G., LEPINGLE, V., ROUDET, F., AND LESAGE, J. Mechanical properties of magnetite (fe₃o₄), hematite (a-fe₂o₃) and goethite (a-feooh) by instrumented indentation and

- molecular dynamics analysis. *Materials Chemistry and Physics* 129, 3 (2011), 862 – 870. (Cité à la page 63.)
- [13] CROBU, M., ROSSI, A., MANGOLINI, F., AND SPENCER, N. Tribochemistry of bulk zinc metaphosphate glasses. *Tribology Letters* 39, 2 (2010), 121–134. (Cité aux pages 9, 18 et 59.)
- [14] CROBU, M., ROSSI, A., MANGOLINI, F., AND SPENCER, N. Chain-length-identification strategy in zinc polyphosphate glasses by means of XPS and ToF-SIMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2012), 1–18. (Cité aux pages 9, 14 et 18.)
- [15] DAVID R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. National Institute of Standards and Technology, 2003. (Cité à la page 63.)
- [16] DE FARIA, D. L. A., VENANCIO SILVA, S., AND DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28, 11 (1997), 873–878. (Cité aux pages 49, 50, 64, 65, 66, 73 et 74.)
- [17] DEWAELE, A., DATCHI, F., LOUBEYRE, P., AND MEZOUAR, M. High pressure–high temperature equations of state of neon and diamond. *Phys. Rev. B* 77 (Mar 2008), 094106. (Cité aux pages 29 et 30.)
- [18] DICKERT, J., AND ROWE, C. Thermal decomposition of metal O,O-dialkyl phosphorodithioates. *The Journal of Organic Chemistry* 32, 3 (1967), 647–653. (Cité aux pages 2, 8 et 20.)
- [19] DURBEN, D. J., McMILLAN, P. F., WOLF, AND G. H. *Raman study of the high-pressure behavior of forsterite (Mg[2]SiO[4]) crystal and glass*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, ETATS-UNIS, 1993. (Cité à la page 46.)
- [20] EREMETS, M. High pressure experimental methods. *Oxford Sciences Publications* (1996). (Cité à la page 24.)
- [21] FLETCHER, J., KIRKPATRICK, R., HOWELL, D., AND RISBUD, S. ³¹P magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of calcium phosphate glasses. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89, 17 (1993), 3297–3299. (Cité à la page 16.)
- [22] FROST, R. L. An infrared and raman spectroscopic study of natural zinc phosphates. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, 7 (June 2004), 1439–1445. (Cité aux pages 9, 17 et 97.)
- [23] FULLER, M., KASRAI, M., BANCROFT, G., FYFE, K., AND TAN, K. Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by x ray absorption spectroscopy. *Tribology International* 31, 10 (1998), 627–644. (Cité aux pages 9 et 20.)
- [24] FULLER, M., YIN, Z., KASRAI, M., BANCROFT, G., YAMAGUCHI, E., RYANSON, P., WILLERMET, P., AND TAN, K. Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic

- ZDDPs using x ray absorption spectroscopy. *Tribology International* 30, 4 (1997), 305–315. (Cité aux pages 8, 9 et 20.)
- [25] GAUVIN, M., DASSENOY, F., BELIN, M., MINFRAY, C., GUERRET-PIECOURT, C., BEC, S., MARTIN, J., MONTAGNAC, G., AND REYNARD, B. Boundary lubrication by pure crystalline zinc orthophosphate powder in oil. *Tribology Letters* 31, 3 (2008), 139–148. (Cité aux pages 51 et 59.)
- [26] GAUVIN, M., DASSENOY, F., MINFRAY, C., MARTIN, J., MONTAGNAC, G., AND REYNARD, B. Zinc phosphate chain length study under high hydrostatic pressure by raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 101, 6 (2007), 063505. (Cité aux pages 9, 17, 18 et 59.)
- [27] GELLMAN, A., AND SPENCER, N. Surface chemistry in tribology. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J : Journal of Engineering Tribology* 216, 6 (2002), 443–461. (Cité à la page 10.)
- [28] GRAHAM, J., MCCAGUE, C., AND NORTON, P. Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates. *Tribology Letters* 6, 3-4 (1999), 149–157. (Cité à la page 9.)
- [29] HERSHBERGER, J., AJAYI, O., AND FENSKE, G. Zinc content of ZDDP films formed thermally and mechanically. *Tribology International* 38, 3 (2005), 299–303. (Cité aux pages 2, 7, 9 et 11.)
- [30] HEUBERGER, R., ROSSI, A., AND SPENCER, N. Pressure dependence of ZnDTP tribochemical film formation : A combinatorial approach. *Tribology Letters* 28, 2 (2007), 209–222. (Cité à la page 11.)
- [31] HEUBERGER, R., ROSSI, A., AND SPENCER, N. XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition. *Tribology Letters* 25, 3 (2007), 185–196. (Cité aux pages 9 et 11.)
- [32] ITO, T., IGARASHI, T., AND HAGIHARA, H. The crystal structure of metal diethyldithiophosphates. i. zinc diethyldithiophosphate. *Acta Crystallographica Section B* 25, 11 (1969), 2303–2309. (Cité à la page 7.)
- [33] JONES, R., AND COY, R. The chemistry of the thermal degradation of zinc dialkyldithiophosphate additives. *ASLE Transactions* 24, 1 (1979), 91–97. (Cité à la page 8.)
- [34] KASRAI, M., CUTLER, J. N., GORE, K., CANNING, G., BANCROFT, G. M., AND TAN, K. H. The chemistry of antiwear films generated by the combination of zddp and modtc examined by x ray absorption spectroscopy. *Tribology Transactions* 41, 1 (1998), 69–77. (Cité aux pages 2, 7 et 9.)
- [35] MAO, H., XU, J., AND BELL, P. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* 91, B5 (1986), 4673–4676. (Cité à la page 29.)
- [36] MARTIN, J. Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate : a chemical hardness approach. *Tribology Letters* 6, 1 (1999), 1–8. (Cité aux pages 2, 7, 9, 13, 18, 84, 102, 103 et 110.)

- [37] MARTIN, J., GROSSIORD, C., LE MOGNE, T., BEC, S., AND TONCK, A. The two-layer structure of zndtp tribofilms : Part i : AES, XPS and XANES analyses. *Tribology International* 34, 8 (2001), 523–530. (Cité à la page 10.)
- [38] MEYER, K. Characterization of the structure of binary zinc ultraphosphate glasses by infrared and raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 209, 3 (1997), 227–239. (Cité à la page 17.)
- [39] MINFRAY, C., LE MOGNE, T., MARTIN, J.-M., ONODERA, T., NARA, S., TAKAHASHI, S., TSUBOI, H., KOYAMA, M., ENDOU, A., TAKABA, H., KUBO, M., DEL CARPIO, C., AND MIYAMOTO, A. Experimental and molecular dynamics simulations of tribochemical reactions with ZDDP : zinc Phosphates Iron oxide reaction. *Tribology Transactions* 51, 5 (2008), 589–601. (Cité aux pages 13 et 20.)
- [40] MINFRAY, C., MARTIN, J., ESNOUF, C., LE MOGNE, T., KERSTING, R., AND HAGENHOFF, B. A multi-technique approach of tribofilm characterisation. *Thin Solid Films* 447–448, 0 (2004), 272–277. (Cité aux pages 9 et 13.)
- [41] MINFRAY, C., MOGNE, T., LUBRECHT, A., AND MARTIN, J. Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes. *Tribology Letters* 21, 1 (2006), 65–76. (Cité aux pages 9 et 13.)
- [42] MOSEY, N., WOO, T., KASRAI, M., NORTON, P., BANCROFT, G., AND MÄIJSER, M. Interpretation of experiments on ZDDP anti-wear films through pressure-induced cross-linking. *Tribology Letters* 24, 2 (2006), 105–114. (Cité aux pages 12 et 19.)
- [43] NICHOLLS, M., BANCROFT, G., NORTON, P., KASRAI, M., DE STASIO, G., FRAZER, B., AND WIESE, L. Chemomechanical properties of antiwear films using x ray absorption microscopy and nanoindentation techniques. *Tribology Letters* 17, 2 (2004), 245–259. (Cité aux pages 9 et 12.)
- [44] NICHOLLS, M., DO, T., NORTON, P., BANCROFT, G., KASRAI, M., CAPEHART, T., CHENG, Y.-T., AND PERRY, T. Chemical and mechanical properties of ZDDP antiwear films on steel and thermal spray coatings studied by XANES spectroscopy and nanoindentation techniques. *Tribology Letters* 15, 3 (2003), 241–248. (Cité aux pages 9 et 20.)
- [45] NICHOLLS, M., DO, T., NORTON, P., KASRAI, M., AND BANCROFT, G. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International* 38, 1 (2005), 15–39. (Cité aux pages 2, 7, 9, 12 et 20.)
- [46] NICHOLLS, M., NORTON, P., BANCROFT, G., KASRAI, M., DO, T., FRAZER, B., AND DE STASIO, G. Nanometer scale chemomechanical characterization of antiwear films. *Tribology Letters* 17, 2 (2004), 205–216. (Cité aux pages 9, 12 et 59.)
- [47] OLLA, M., NAVARRA, G., ELSENER, B., AND ROSSI, A. Nondestructive in-depth composition profile of oxy-hydroxide nanolayers on iron surfaces from arxps measurement. *Surface and Interface Analysis* 38, 5 (2006), 964–974. (Cité à la page 63.)

- [48] ONODERA, T., MARTIN, J., MINFRAY, C., DASSENOY, F., AND MIYAMOTO, A. Antiwear chemistry of ZDDP : coupling classical MD and tight-binding quantum chemical MD methods (TB-QCMD). *Tribology Letters*, 1–9. (Cité à la page 18.)
- [49] ONODERA, T., MORITA, Y., SUZUKI, A., SAHNOUN, R., KOYAMA, M., TSUBOI, H., HATAKEYAMA, N., ENDOU, A., TAKABA, H., KUBO, M., DEL CARPIO, C., MINFRAY, C., MARTIN, J.-M., AND MIYAMOTO, A. A theoretical investigation on the abrasive wear prevention mechanism of ZDDP and ZP tribofilms. *Applied Surface Science* 254, 23 (2008), 7976–7979. (Cité aux pages 18 et 84.)
- [50] PAWLIG, O., SCHELLENCHLAGER, V., LUTZ, H., AND TRETTIN, R. Vibrational analysis of iron and zinc phosphate conversion coating constituents. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57, 3 (Mar. 2001), 581–590. (Cité à la page 97.)
- [51] PEARSON, R. The HSAB principle. In *Chemical Hardness*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 1–27. (Cité à la page 13.)
- [52] REYNARD, B., PETIT, P.-E., GUYOT, F., AND GILLET, P. Pressure-induced structural modifications in Mg₂GeO₄-olivine : a raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* 20, 8 (1994), 556–562. (Cité à la page 46.)
- [53] SHAKHVOROSTOV, D., MUSER, M., MOSEY, N., MUNOZ PANIAGUA, D., PEREIRA, G., SONG, Y., KASRAI, M., AND NORTON, P. On the pressure-induced loss of crystallinity in orthophosphates of zinc and calcium. *The Journal of Chemical Physics* 128, 7 (2008), 074706–10. (Cité aux pages 18, 19 et 59.)
- [54] SHAKHVOROSTOV, D., MUSER, M., MOSEY, N., SONG, Y., AND NORTON, P. Correlating cation coordination, stiffness, phase transition pressures, and smart materials behavior in metal phosphates. *Physical Review B* 79, 9 (2009), 094107. (Cité aux pages 18 et 19.)
- [55] SHAKHVOROSTOV, D., MUSER, M., SONG, Y., AND NORTON, P. Smart materials behavior in phosphates : Role of hydroxyl groups and relevance to antiwear films. *The Journal of Chemical Physics* 131, 4 (2009), 044704–8. (Cité aux pages 9, 17, 19 et 20.)
- [56] SMITH JR, R., AND FANG, Z. Techniques, applications and future prospects of diamond anvil cells for studying supercritical water systems. *The Journal of Supercritical Fluids* 47, 3 (2009), 431–446. (Cité à la page 24.)
- [57] SPEDDING, H., AND WATKINS, R. The antiwear mechanism of zddp's. part i. *Tribology International* 15, 1 (Feb. 1982), 9–12. (Cité aux pages 2, 7, 8, 19, 20 et 103.)
- [58] SPIKES, H. The history and mechanisms of ZDDP. *Tribology Letters* 17, 3 (Oct. 2004), 469–489. (Cité aux pages 2, 7, 8, 9, 10, 13 et 20.)
- [59] STACHOWIAK, G., AND BATCHELOR, A. Engineering tribology, third edition. In *Engineering Tribology (Third Edition)*. Butterworth-Heinemann, Burlington, 2006, p. XXV. (Cité aux pages 6 et 9.)

- [60] SUOMINEN FULLER, M., RODRIGUEZ FERNANDEZ, L., MASSOUMI, G., LENNARD, W., KASRAI, M., AND BANCROFT, G. The use of x ray absorption spectroscopy for monitoring the thickness of antiwear films from zddp. *Tribology Letters* 8, 4 (2000), 187–192. (Cité   la page 11.)
- [61] TISCHENDORF, B., OTAIGBE, J., WIENCH, J., PRUSKI, M., AND SALES, B. A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 282, 2-3 (2001), 147–158. (Cité   la page 17.)
- [62] WAYCHUNAS, G., FULLER, C., AND DAVIS, J. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous zn(ii) sorption on ferrihydrite i : X ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 7 (2002), 1119 – 1137. (Cité   la page 103.)
- [63] WAZER, V. Phosphorus and its compounds. *Interscience Publishers (New York) Vol. 1* (1958). (Cité aux pages 14, 15 et 16.)
- [64] WEIR, R. Infrared studies in the 1 to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *J. RES. NATL. BUR. STAN. SECT. A. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry* 63A, 1 (1959), 55. (Cité   la page 23.)
- [65] WESTERFIELD, C., AND AGNEW, S. IR study of the chemistry of boundary lubrication with high temperature and high pressure shear. *Wear* 181-183, Part 2, 0 (1995), 805–809. (Cité   la page 9.)
- [66] WILLERMET, P., DAILEY, D., CARTER, R., SCHMITZ, P., AND ZHU, W. Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkyldithiophosphates. *Tribology International* 28, 3 (1995), 177–187. (Cité aux pages 2, 8 et 20.)
- [67] WOYDT, M., AND WASCHE, R. The history of the stribeck curve and ball bearing steels : The role of adolf martens. *Wear* 268, 11–12 (2010), 1542 – 1546. (Cité   la page 6.)
- [68] XU, J., MAO, H., AND BELL, P. High-pressure ruby and diamond fluorescence : Observations at 0.21 to 0.55 terapascal. *J. Geophys. Res.* 232, 4756 (1986), 1404–1406. (Cité   la page 29.)
- [69] YIN, Z., KASRAI, M., FULLER, M., BANCROFT, G., FYFE, K., AND TAN, K. Application of soft x ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP part i : the effects of physical parameters. *Wear* 202, 2 (1997), 172–191. (Cité aux pages 10 et 20.)

Abstract

Zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) is an anti-wear additive, commonly used in engine lubricants. Under severe conditions of friction, it forms a tribofilm on steel surfaces. ZDDP tribofilm is mainly composed of zinc polyphosphates and its structure varies gradually over the height of the film: short phosphate chains at the metal surface and longer phosphate chains at the top of the film. Several studies have been conducted to understand the mechanism by which the additive may lead to the formation of this gradient of the phosphate chain length. The influence of pressure, shear stress, nature surfaces and temperature on the structure of zinc orthophosphate and zinc metaphosphate were investigated, to improve the understanding of their action mechanism. Friction tests were carried out in boundary lubrication regime from dispersions of zinc polyphosphates in base oil. The effect of pressure alone was investigated using a Diamond Anvil Cell (DAC) in order to dissociate from the shear contribution. Raman spectroscopy was used to follow *in situ* or *ex situ* structural changes of the zinc polyphosphate powders. The experiments were carried out on these compounds to identify precisely the impact of stresses on them. Pressure alone induces only disordering in the structure of zinc polyphosphates, with only minor dimerization of the chain length in phosphates, and does not contribute significantly to the observed structural changes in tribofilms. Tribofilms obtained with both polyphosphates display a depolymerization of the zinc metaphosphate. The severe stress and strain conditions of the tribological tests are necessary to induce a tribochemical reaction between zinc metaphosphate and iron oxide, leading to a depolymerization of the phosphate in the tribofilm. The tribochemical reaction and anti-wear tribofilm formation are significantly enhanced by the modest temperature increase from ambient to 120°C, and by some kinds of iron oxides.

Keywords: *anti-wear, boundary lubrication, tribology, tribochemistry, tribofilm, ZDDP, phosphate, Raman spectroscopy, diamond anvil cell high pressure.*

Résumé

Le dialkyldithiophosphate de zinc (ZDDP) est un additif anti-usure habituellement utilisé dans les lubrifiants moteurs. Dans des conditions sévères de frottement, les molécules de ZDDP forment sur les surfaces métalliques un film, appelé tribofilm, qui protège ces surfaces de l'adhésion et de l'abrasion. Les tribofilms sont principalement composés de polyphosphates de zinc dont la longueur des chaînes varie progressivement sur la hauteur du film. On trouve les chaînes de phosphate les plus courtes à la surface du métal et les chaînes de phosphate les plus longues au sommet du film. Plusieurs études ont été menées afin de comprendre le mécanisme par lequel l'additif peut conduire à la formation de ce gradient de phosphate. Pour améliorer la compréhension de ce mécanisme, nous nous concentrons dans cette étude sur l'influence de la pression, du cisaillement, de la nature des surfaces et de la température sur des composés de type orthophosphate de zinc et métaphosphate de zinc, utilisés pour modéliser le tribofilm de ZDDP. Des tests tribologiques ont été réalisés en régime de lubrification limite à partir de dispersions de ces polyphosphates de zinc dans de l'huile de base. L'effet de la pression seule a été étudié à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant (CED) afin de découpler son effet de celui du cisaillement. La spectroscopie Raman a été utilisée pour suivre *in-situ* ou *ex-situ*, les changements de structures des poudres de polyphosphate de zinc. Ces expériences ont été réalisées sur ces composés afin d'identifier précisément la contrainte qui conduit à ce gradient de phosphate au sein d'un tribofilm. La pression seule, à induit uniquement des désordres structurels au sein des polyphosphates de zinc. Une dimérisation mineure a été observée pour l'orthophosphate de zinc mais, est peu significative pour expliquer les changements structurels observés dans un tribofilm. Lors des tests tribologiques, les phosphates ont montré une capacité à former des tribofilms. Une dépolymérisation du métaphosphate de zinc à été observée à l'issue de ces tests. Les grandes contraintes et conditions de déformation des essais tribologiques sont nécessaires pour induire une réaction tribochimique entre le métaphosphate de zinc et l'oxyde de fer conduisant à une dépolymérisation du phosphate dans le tribofilm. La réaction anti-usure et la formation de tribofilm est favorisée par les hautes températures (120 ° C), et par certaines formes d'oxydes de fer.

Mots clefs : *anti-usure, lubrification limite, tribologie, tribochimie, tribofilm, zddp, phosphate, spectroscopie Raman, cellule à enclumes diamant, haute pression.*