



HAL
open science

Études de surfaces texturées pour chemise moteur : Physico-chimie des tribofilms et lois de frottement associées

Amal Hriouech

► **To cite this version:**

Amal Hriouech. Études de surfaces texturées pour chemise moteur : Physico-chimie des tribofilms et lois de frottement associées. Autre. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEC040 . tel-03646248

HAL Id: tel-03646248

<https://theses.hal.science/tel-03646248>

Submitted on 19 Apr 2022

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

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



N° d'ordre NNT : 2021LYSEC40

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'École Centrale de Lyon

École Doctorale ED162
Mécanique, Énergétique, Génie civil, Acoustique

Spécialité de doctorat : Mécanique

Soutenue publiquement le 15 novembre 2021, par :
Amal Hriouech

Étude de surfaces texturées pour chemise moteur : physico-chimie des tribofilms et lois de frottement associées

Devant le jury composé de :

Brunetière Noël	DR	CNRS, Univ. de Poitiers	Rapporteur
Peyret Nicolas	MCF HDR	Lab. QUARTZ, ISAE-Supméca	Rapporteur
Bueno Marie-Ange	PU	LMPT, Univ. de Haute-Alsace	Examinatrice
Ville Fabrice	PU	LaMCoS, INSA Lyon	Examineur
Perret-Liaudet Joël	MCF HDR	LTDS, École centrale de Lyon	Directeur de thèse
De Barros Bouchet	MCF HDR	LTDS, École centrale de Lyon	Co-directrice de thèse
Maria-Isabel			thèse
Charles Pierre	Dr-Ing	Groupe PSA, Vélizy	Tuteur industriel

Amal HRIOUECH
"Étude de surfaces texturées pour chemise moteur : physico-chimie des
tribofilms et lois de frottement associées"
Novembre 2021

A mes parents

Et à mon fils

Résumé

Le contact segment-piston-chemise (SPC) est l'une des premières origines des pertes d'énergie mécanique par frottement dans les moteurs à combustion interne. Les performances tribologiques de ce composant dépendent des conditions du fonctionnement, de l'état des surfaces en contact et des propriétés des lubrifiants utilisés. Dans ce contexte, ce travail de thèse a pour objectif d'étudier l'effet conjoint de la texturation des chemises moteur utilisées dans le domaine automobile et des additifs de lubrification en régime limite/mixte sur le comportement tribologique du contact SPC (loi de frottement, formation de tribofilms, usure).

Ce travail s'appuie sur la mise en œuvre de techniques expérimentales en tribométrie permettant d'évaluer le frottement et l'usure des échantillons provenant de chemises moteur réelles en présence de deux lubrifiants : une huile de base et une huile formulée, sous différentes conditions de température, pression et durées de fonctionnement. Les additifs dans les huiles formulées permettent de former un tribofilm réducteur de frottement et d'usure. La composition chimique de ce tribofilm est caractérisée par des techniques de spectroscopie (XPS, ToF-SIMS) et sa structure analysée par FIB, MET et EDX, permettant de comprendre les interactions physico-chimiques des additifs avec les surfaces. Les résultats montrent que la texturation des surfaces favorise la formation du tribofilm.

Par ailleurs, on propose une approche nouvelle en tribométrie, mettant en œuvre un dispositif préexistant du laboratoire (tribomètre oscillant) et basée sur l'analyse de la réponse libre d'un oscillateur frottant. Cette technique non invasive permet d'appréhender les lois de frottement de manière originale en distinguant notamment les contributions dépendantes et indépendantes de la vitesse de glissement. La nouveauté de l'approche introduite consiste au suivi des réponses libres tout au long de la formation du tribofilm ainsi qu'au suivi des énergies dissipées en fonction des contributions susdites au frottement. Les résultats montrent que la diminution du coefficient de frottement induite par le tribofilm résulte de la diminution drastique de la seule contribution au frottement indépendante de la vitesse de glissement.

Mots-clés : contact segment-piston-chemise, surfaces texturées, additifs, frottement, usure, tribofilm, analyse de surface, tribomètre oscillant, réponses dynamiques libres

Abstract

Cylinder liner-piston-rings contact is the major responsible of mechanical energy loss by friction in internal combustion engines. Tribological performance of this system depends on operating conditions, surface characteristics and properties of lubricants. In this context, the objective of this work is to study the mutual effect of textured surface of cylinder liner used in the automotive field and of lubricating additives on the tribological behaviour of cylinder liner-piston-rings contact (friction law, tribofilm formation, wear) in boundary/mixed regime.

This work is based on the implementation of experimental techniques of tribometry in order to evaluate friction and wear of samples extracted from real engine cylinder liners in the presence of two lubricants: base oil and formulated oil. Experiments are realised under different contact conditions such as temperature, pressure and operating duration. The additives contained in formulated lubricants react with surfaces and produce a tribofilm that eases the relative sliding of the surfaces in contact by reducing friction and wear.

The chemical composition of these tribofilms is characterized by spectroscopy techniques (XPS, ToF-SIMS) and their structure analyzed by FIB, TEM and EDX, making it possible to understand the physicochemical interactions of additives with surfaces. The results show that textured surface favour tribofilm formation.

Furthermore, a new experimental approach is proposed in tribometry by using an oscillating tribometer (innovative device developed at LTDS laboratory). This later is based on the analysis of free dynamic responses of a rubbing oscillator. This non-invasive technique makes it possible to apprehend the friction laws in an original way. It especially allows distinguishing velocity-dependent and velocity-independent friction contributions. The originality of the introduced approach consists in following free dynamic responses as a tribofilm gradually forms, as well as quantifying dissipated energy as a function of the aforementioned friction contributions. The results show that the reduction of friction coefficient induced by tribofilm results from the drastic reduction of the velocity-independent friction contribution.

Keywords: Cylinder liner-piston-rings contact, textured surfaces, additives, friction, wear, tribofilm, surface analysis, oscillating tribometer, free dynamic responses

Remerciements

Cette page marque la fin heureuse de ce travail de doctorat mené sur plusieurs années. Cela n'aurait été possible que grâce à l'investissement et la participation de nombreuses personnes auxquelles je souhaite adresser ma profonde gratitude.

Je remercie tout d'abord l'ensemble du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir évaluer avec attention ce travail et avoir fait le trajet de différentes villes pour assister à ma soutenance. Je remercie particulièrement Messieurs Nicolas Peyret et Noël Brunetière d'avoir pris le soin de rapporter ce manuscrit. Je tiens à remercier également Monsieur Fabrice Ville et Madame Marie-Ange Bueno qui ont assuré l'examen attentif de mon travail. Merci à vous tous pour la discussion intéressante suite à la soutenance.

À présent, je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Joël Perret-Liaudet et Maria-Isabel de Barros Bouchet. Merci d'avoir dirigé cette thèse avec intérêt, de vos bons conseils scientifiques, de votre accompagnement sans faille et de votre confiance tout au long de ces années qui m'ont permis d'arriver au bout de ce travail. Je ne vous remercierai jamais assez.

Joël, tu m'as été une source vitale d'idées et d'inspiration. C'était un grand honneur d'avoir échangé avec toi tant que sur le plan scientifique que philosophique, humain et culturel.

Maria, ton dynamisme et ta rigueur m'ont été un atout précieux pour avancer dans ce travail. Merci d'avoir été toujours impliquée et présente à tous les niveaux, de la planification des expérimentations à la réalisation de présentations orales efficaces et la rédaction de documents bien élaborés.

Grace à vous deux, cette expérience était riche en apprentissage jusqu'au dernier moment !

Je souhaiterais aussi exprimer mes sincères remerciements au partenaire industriel PSA de ce projet et en particulier à mes deux tuteurs, Moussa Diaby qui a mis ce projet sur les rails et Pierre Charles qui a repris le flambeau de l'encadrement. Je vous suis reconnaissante d'avoir mis à ma disposition tout ce qu'il faut pour mener à bien ce projet.

Comme vous le lirez, la base de cette thèse est constituée de beaucoup d'expériences et d'analyses de surface. J'ai été chanceuse d'avoir été entourée par des personnes compétentes et des experts qui, grâce à leur soutien technique, ce travail a été abouti avec succès. Je voudrais remercier particulièrement Michel Belin, Matthieu Guibert et Thibault Durand pour leur aide précieuse concernant les manipulations sur les tribomètres. Ton implication, Michel, allait au-delà de l'aspect expérimental pour ajouter au travail bon nombre d'idées et de références de grand intérêt. Merci également à Thierry Le Mogne et Jules Galipaud qui m'ont permis de comprendre le fonctionnement de l'XPS et d'avoir pris le temps de répondre à mes questions. Merci à Thomas Malhomme pour sa disponibilité et ses conseils concernant l'utilisation de l'interféromètre optique et à Didier Roux pour l'extraction des chemises moteur des carters et leur découpe.

Une thèse n'est pas seulement une contribution à la science, mais aussi une opportunité pour tisser des relations sociales et humaines. Merci donc à l'ensemble des personnes que j'ai croisées pendant ces années de recherche au sein de LTDS, pour leur sympathie et la bonne ambiance. Une pensée particulière à tous les thésards et post-docs que j'ai fréquentés, avec qui j'ai mené de nombreux débats enrichissants et engoués. On a partagé des repas, des sorties, des pauses café, des fous rires ... ces petits souvenirs ont rendu les moments durs de la thèse plus tendres et agréables à vivre.

Je tiens à remercier également mes amis hors de mon entourage professionnel pour leur écoute et leur soutien.

Enfin, mes remerciements ne peuvent se conclure sans une pensée pour les personnes qui me sont chères et indispensables à la réussite de ce travail. Je voudrais exprimer ma plus grande gratitude à mes chers parents pour l'amour, pour l'éducation, pour les innombrables sacrifices qu'ils ont faits pour que je devienne la personne que je suis aujourd'hui. Je n'aurais jamais pu accomplir mon chemin sans vos encouragements, votre soutien et vos prières. Je vous dis merci, parce que ce diplôme, c'est le vôtre.

Je tiens également à remercier ma sœur et mes frères pour leur soutien inconditionnel tout au long de ma vie et en particulier en cette expérience. Vous n'avez pas manqué d'apporter de l'aide, chacun à sa manière. Ma belle-famille, je ne vous remercie pas assez pour tous les jolis mots et les encouragements que vous m'avez réservés.

Yassine, mon mari, je te remercie profondément pour ta présence à mes côtés, pour la sérénité et le réconfort que tu m'as apportés pendant les moments difficiles de la thèse. Ce travail et sa rédaction n'auraient pas été possibles sans ton aide illimitée et tes conseils en or. Merci infiniment d'avoir corrigé et relu ce manuscrit. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi, pour nous, Ali a vraiment la chance de t'avoir comme papa. Mon petit bout, Ali, toi aussi tu as participé à l'élaboration de ce travail à ta façon. Merci mon Lylou pour le bonheur et la joie que tu as procurés à ma vie et à la fin de cette expérience. Tu m'étais une récompense divine après toutes ces années de travail acharné. Quelle joie de voir son enfant dans la salle de soutenance ; que Dieu me donne l'honneur d'assister à la tienne !

Merci à toutes et à tous !

Amal Hricuech

Sommaire

RESUME	3
ABSTRACT	7
REMERCIEMENTS	9
SOMMAIRE	12
INTRODUCTION GENERALE	15
1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	19
1.1 Moteur à combustion interne.....	20
1.1.1 Fonctionnement	20
1.1.2 Rendement et pertes	21
1.2 Contact Segment-Piston-Chemise	22
1.3 Solutions technologiques.....	24
1.3.1 État de surface	24
1.3.2 Lubrifiants moteurs	30
1.3.3 Les additifs modificateurs de frottement et anti-usure	33
1.4 Conclusion	43
2 METHODOLOGIE ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	45
2.1 Méthodologie.....	47
2.2 Caractérisation topographique	48
2.2.1 Interférométrie optique	48
2.2.2 Paramètres d'analyse de la topographie des surfaces	49
2.2.3 Étude topographique de la surface d'une chemise moteur	52
2.3 Caractérisation tribologique	53
2.3.1 Tribomètre alternatif linéaire	53
2.3.2 Tribomètre oscillant.....	55
2.4 Caractérisation physico-chimique.....	55
2.4.1 Spectroscopie de Photoélectrons (XPS).....	55
2.4.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS).....	58
2.4.3 Microscopie électronique en transmission et analyse dispersive en énergie (MET/EDX).....	59
2.5 Matériaux et lubrifiants étudiés.....	61
2.5.1 Matériaux	61
2.5.2 Lubrifiants.....	67
2.6 Synthèse.....	69
3 COMPORTEMENT EN FROTTEMENT ET EN USURE DE LA ZONE SPC.....	73
3.1 Interface SPC et interface étudiée	74
3.1.1 Géométrie de contact.....	74
3.1.2 Conditions opératoires	75
3.1.3 Protocole expérimental	77
3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement tribologique.....	77

3.2.1	Performances lubrifiantes des huiles MA7-B et MA7-F.....	78
3.2.2	Influence de la topographie.....	81
3.2.3	Influence de la température.....	88
3.2.4	Influence de la pression.....	94
3.2.5	Influence de la durée de l'essai.....	99
3.3	Synthèse et conclusion.....	104
4	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES TRIBOFILMS.....	108
4.1	Caractérisation XPS des tribofilms formés en contacts bille / PA, PF, EB2, SERIE.....	109
4.2	Analyses ToF-SIMS du tribofilm formé en contact bille/EB2.....	117
4.2.1	Analyse des spectres.....	117
4.2.2	Analyse des cartographies.....	118
4.3	Observation MET et analyses EDX du tribofilm formé en contact acier/fonte.....	121
4.4	Conclusion.....	124
5	ÉTUDE DES LOIS DE FROTTEMENT ET ANALYSE DU TRIBOFILM ASSOCIE DANS LA ZONE SPC /	
	APPROCHE ORIGINALE EN TRIBOLOGIE OSCILLANTE.....	127
5.1	Introduction.....	128
5.2	Une technique expérimentale originale.....	128
5.2.1	Le montage expérimental.....	128
5.2.2	Un modèle dynamique de description.....	130
5.2.3	Le protocole de mesures et d'acquisition d'un essai unique d'oscillation libre.....	134
5.2.4	Le protocole d'analyse de la réponse libre et l'identification de μ	135
5.2.5	Formation du tribofilm : introduction d'une technique originale basée sur le tribomètre oscillant.....	141
5.3	Résultats expérimentaux.....	142
5.3.1	Résultats des essais cumulatifs.....	143
5.3.2	Caractérisation des tribofilms formés.....	150
5.4	Conclusions et perspectives.....	154
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	157
	ANNEXES.....	162
	Annexe A : Calcul de l'épaisseur du film lubrifiant.....	163
	Annexe B : Caractéristiques des contacts étudiés.....	164
	Annexe C : Description du tribomètre dynamique oscillant "bimode".....	167
	Annexe D : Principe de la technique du décrétement logarithmique.....	169
	Annexe E : Principe de la technique du décrétement linéaire.....	171
	Annexe F : Communications et publications.....	173
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	175

Introduction générale

Le parc automobile est l'un des principaux émetteurs de gaz à effet de serre et particules polluantes. La préservation de l'environnement est un enjeu majeur pour les entreprises du secteur et pour les gouvernements qui imposent des normes anti-pollution de plus en plus exigeantes. La réduction de l'impact environnemental nécessite une amélioration continue de la conception des véhicules, notamment la partie motorisation, en veillant à réduire la consommation et augmenter le rendement.

Actuellement, des efforts considérables sont consacrés à l'exploration d'approches alternatives aux moteurs à combustion interne. Les véhicules électriques sont des candidats intéressants mais cette solution est actuellement limitée par l'absence de batteries adaptées. En plus, la production d'électricité nécessite d'augmenter la capacité des centrales nucléaires existantes et peut-être d'en construire de nouvelles à l'international. Cela n'est envisageable à court et moyen termes que pour des pays qui sont déjà fortement engagés dans ce domaine. À côté de cela, l'électrification de masse nécessitera des modifications radicales de l'ensemble du système de distribution électrique.

Compte tenu de ces nombreuses contraintes, il semble clair qu'à moyen terme l'électrification des véhicules ne pourra pas complètement remplacer le moteur à combustion interne. La transition peut, au mieux, aller vers une exploitation plus large des moteurs hybrides. D'ailleurs, la politique des entreprises se dirige vers un abandon du développement de moteurs purement thermiques d'ici 2030. Mais la technologie des moteurs thermiques demeure présente dans ce type de moteurs également.

Il est admis que l'augmentation de l'efficacité énergétique des moteurs fait partie des différentes voies permettant une diminution de la consommation de carburant et par conséquent une réduction des émissions polluantes. En effet, autour de 20% de l'énergie totale du carburant est efficacement utilisée [1]. Les frottements mécaniques sont les principales sources de perte de rendement des moteurs et environ la moitié de ces pertes est due au contact segments-piston-chemise (SPC). Ainsi, l'un des principaux défis auxquels est actuellement confronté le domaine des transports est la recherche de systèmes mécaniques coulissants lubrifiés avec de faibles valeurs de frottement.

La réduction des pertes par frottement au niveau du contact SPC a suscité un intérêt considérable de la part des industriels et des tribologues dans les vingt dernières années. Ce contact subit des sollicitations tribologiques sévères et plusieurs paramètres conditionnent ses performances. On peut citer, sans être exhaustif, les matériaux, l'état des surfaces en contact, la disponibilité du lubrifiant, les caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques du lubrifiant, les cinématiques de glissement et les gradients de pression et température relativement élevés. Cette multitude de paramètres nécessite un vaste champ de compétences, parfois transverses et complexes. Dans ce contexte, le groupe PSA Peugeot Citroën¹ a lancé plusieurs travaux de recherche afin de réaliser des avancées sur la compréhension des phénomènes tribologiques du système SPC et d'améliorer ses performances en diminuant les pertes mécaniques par frottement. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique.

Plus précisément, l'objectif de ce travail est d'explorer l'impact de l'état de surface des chemises moteurs sur les comportements en frottement et en usure dans le régime de lubrification "mixte et/ou limite". Le travail porte concrètement sur deux types de surfaces texturées utilisées pour les chemises moteur récentes, essence et diesel. Cette thèse s'intéresse également à la compréhension des interactions physico-chimiques des additifs contenus dans les lubrifiants avec ces surfaces.

¹ Constructeur automobile français

En effet, le régime de lubrification mixte/limite favorise le contact entre aspérités métal-métal, les propriétés rhéologiques du lubrifiant étant moins importantes dans ce cas. Ainsi, le frottement est contrôlé non seulement par les caractéristiques topographiques des surfaces en contact, mais aussi par les propriétés chimiques du film lubrifiant. Les huiles moteur de dernières générations ont de faibles viscosités et piézo-viscosités (dites « low-viscosity oils ») et contiennent souvent des additifs appelés modificateur de frottement (MF) et anti-usure (AU). Ces additifs jouent un rôle essentiel dans la formation d'un tribofilm solide, film mince formé sur les surfaces en contact permettant de limiter le contact métal-métal et réduire le frottement et l'usure. Néanmoins, leur efficacité dépend de l'état des surfaces en contact et des différentes conditions opératoires.

Ce travail va donc se focaliser sur l'étude du comportement tribologique des surfaces texturées sélectionnées en présence de deux lubrifiants différents, une huile commerciale complètement formulée de dernière génération (nommée MA7-F) et l'huile de base correspondante (nommée MA7-B), en prenant en compte les conditions opératoires du contact SPC, et notamment les aspects cinématiques. Le partenaire industriel de cette étude a fourni des échantillons provenant de chemises réelles à l'état neuf. Les performances tribologiques des surfaces texturées en régime de lubrification mixte/limite sont comparées à celle d'échantillons référence non texturés. Cela permet de mettre en évidence l'effet mutuel des additifs et de l'état de surface vis-à-vis des performances tribologiques. Le travail expérimental de cette thèse de doctorat consiste à la fois en l'évaluation des performances tribologiques au travers divers essais de frottement déployés et en l'analyse physico-chimique des tribofilms formés.

Concernant les essais de frottement, ils sont réalisés classiquement avec des tribomètres qui se basent sur la mesure de la force tangentielle et qui donnent l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue. Cette approche classique ne donne aucune indication sur la dépendance du frottement à la vitesse et son évolution au fur et à mesure de la formation du tribofilm. Ainsi, dans ce travail, une nouvelle technique expérimentale est proposée permettant d'évaluer le frottement induit par la formation du tribofilm et d'identifier avec précision ses contributions dépendantes et indépendantes de la vitesse, et ce, sans avoir à mesurer la force tangentielle. L'exploitation de cette méthode originale devrait permettre de proposer des lois propres à décrire les phénomènes engendrés par le contact SPC, ainsi que décrire leur évolution en service.

La nouvelle technique proposée se base sur l'utilisation d'un tribomètre développé au laboratoire LTDS² et adapté pour notre étude. Elle porte sur l'analyse de la décroissance des réponses dynamiques libres. Sa pertinence est démontrée au regard des mesures de tribométrie classique en comparant les résultats en frottement et les tribofilms formés.

Le présent travail est structuré dans ce manuscrit en cinq chapitres :

Le premier chapitre introduit des généralités sur le fonctionnement des moteurs à combustion, et plus particulièrement pour la zone SPC. Il dresse également un état de l'art de la texturation des surfaces et son effet sur les performances tribologiques, ainsi qu'une revue de la littérature sur les mécanismes d'action des additifs modificateurs de frottement et anti-usure.

Le deuxième chapitre détaille la méthodologie expérimentale mise en place pour répondre à la problématique de ce travail. Il présente les différentes techniques expérimentales permettant de simuler le contact SPC et décrire ses performances tribologiques. Il présente également les matériaux utilisés et les différentes techniques de caractérisation des surfaces.

Le troisième chapitre compare les performances tribologiques en régime de lubrification mixte/limite de différentes topographies de surfaces en conditions de vitesse stationnaires à l'aide

² Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

d'un tribomètre linéaire conventionnel. L'influence de certains paramètres opérationnels comme la température, la pression et la durée de l'essai est étudiée.

Le quatrième chapitre complète le chapitre précédent en présentant des analyses physico-chimiques des traces d'usure réalisées avec différentes techniques de caractérisation. Cela permet d'identifier la nature chimique et la structure du "tribofilm" formé au cours des sollicitations tribologiques.

Le cinquième chapitre propose une nouvelle approche expérimentale en tribométrie oscillante (ou en relaxation) basée sur l'analyse de la réponse libre amortie d'un oscillateur à un degré de liberté. Elle est en rupture par rapport aux tribomètres classiques et permet de quantifier la friction d'un contact glissant, avec une précision inégalée notamment pour des niveaux de frottement très faible. Le nouveau protocole mis en place permet de suivre l'évolution du comportement en frottement en fonction de la vitesse de manière concomitante à la formation du tribofilm. Une caractérisation de la nature chimique du tribofilm est également effectuée pour cette nouvelle approche expérimentale.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Ce chapitre de synthèse bibliographique a pour objectif de décrire le contexte automobile dans lequel s'inscrit ce travail et de présenter un état de l'art des phénomènes intervenant dans les pertes énergétiques d'un moteur à combustion interne. L'accent sera mis en particulier sur les pertes énergétiques dues au frottement. Dans ce contexte, une brève description relative au fonctionnement des moteurs et une identification des différents composants responsables des pertes énergétiques seront présentées dans la première section. La deuxième section s'intéresse plus particulièrement au contact segment-piston-chemise avec une présentation générale du rôle de la segmentation et des spécificités de sa lubrification. Enfin, la dernière section sera consacrée à l'état de l'art des principales avancées dans le domaine de la structuration topographique des surfaces. On définit également le rôle du lubrifiant et sa composition dans un contexte tribologique. Les additifs ayant un effet sur le frottement et l'usure seront passés en revue ainsi que leur mode d'action dans le but de répondre à la problématique de la réduction du frottement et, par conséquent, l'augmentation de l'efficacité des moteurs à combustion interne.

Sommaire

1.1	Moteur à combustion interne.....	20
1.1.1	Fonctionnement	20
1.1.2	Rendement et pertes.....	21
1.2	Contact Segment-Piston-Chemise	22
1.3	Solutions technologiques.....	24
1.3.1	État de surface.....	24
1.3.1.1	Texturation de surface.....	24
1.3.1.2	Revêtement de surface.....	28
1.3.2	Lubrifiants moteurs	30
1.3.2.1	Huile de base	30
1.3.2.2	Les additifs	31
1.3.3	Les additifs modificateurs de frottement et anti-usure	33
1.3.3.1	Comportement tribologique de MoDTC et ZDDP	33
1.3.3.2	Formation et mécanisme d'action de tribofilms MoDTC et ZDDP.....	35
1.3.3.3	Composition et aspect général de tribofilms MoDTC et ZDDP.....	39
1.3.3.4	Interactions entre additifs	41
1.4	Conclusion.....	43

1.1 Moteur à combustion interne

1.1.1 Fonctionnement

Un Moteur à Combustion Interne (MCI) a pour rôle de transformer l'énergie thermique produite par la combustion d'un carburant en énergie mécanique pour fournir un mouvement utile. Il est appelé interne car la combustion du mélange air-carburant se produit à l'intérieur du moteur, dans une chambre de combustion. La Figure 1.1 présente les composants principaux d'un MCI monocylindre. Les composants les plus basiques du MCI sont le cylindre, le piston et le vilebrequin. À ceux-ci sont attachés d'autres composants qui augmentent l'efficacité du mouvement alternatif du piston et convertissent ce mouvement en mouvement rotatif du vilebrequin.

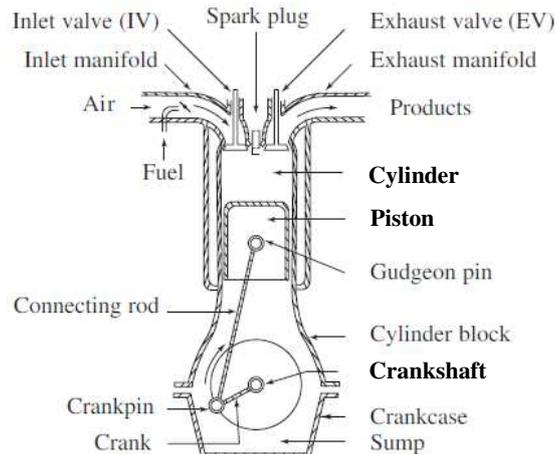


Figure 1.1 : Coupe transversale d'un moteur essence [2]

Le principe de fonctionnement d'un MCI est relativement simple, le mélange air-carburant dans un petit espace du cylindre est fortement comprimé par le piston. Dans le cas des moteurs essence, une étincelle fournie par une bougie permet de faire exploser le gaz comprimé, tandis que pour les moteurs diesel, l'augmentation de la compression est suffisante pour chauffer l'air et provoquer l'auto-inflammation du carburant lorsqu'il est introduit. L'explosion du mélange air-carburant repousse violemment le piston avec un mouvement de translation. Ce déplacement permet de faire tourner le vilebrequin qui, par une ligne de transmission complexe, permettra de faire tourner les roues du véhicule.

Au cours de chaque demi-tour du vilebrequin, le piston parcourt verticalement le cylindre (montée ou descente). Les deux types de moteurs peuvent être conçus pour fonctionner soit en quatre temps, soit en deux temps. Les automobiles sont équipées généralement de moteurs à quatre temps. Un cycle de fonctionnement à quatre temps peut être expliqué en se référant à la Figure 1.2.

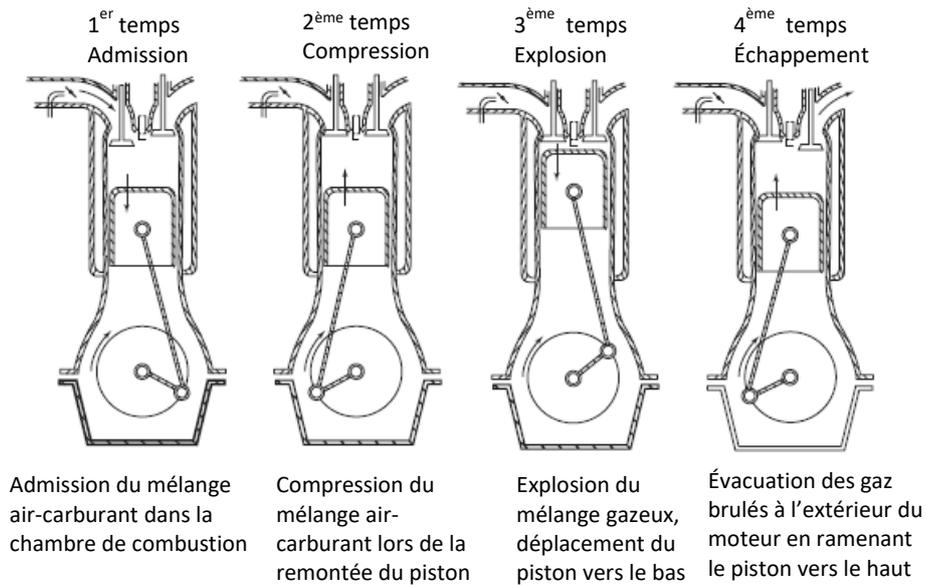


Figure 1.2 : Les quatre temps d'un moteur à combustion interne. Tirée de [2] et adaptée.

1.1.2 Rendement et pertes

L'usage répandu du MCI dans diverses applications est dû à ses performances et à sa fiabilité. Néanmoins, son rendement énergétique est limité par des considérations thermodynamiques. En effet, l'énergie générée par la combustion du carburant et transmise au piston n'est pas tout à fait disponible sur l'axe sortant du moteur, uniquement 21.5% de l'énergie effectivement libérée par la combustion est transformée en énergie utile [1]. La Figure 1.3.(a) présente la répartition de la consommation énergétique pour un véhicule fonctionnant à une vitesse de 60 km/h. Une grande partie de l'énergie est dissipée sous forme de perte thermique à l'échappement. Les pertes mécaniques par frottement sont relativement importantes, de l'ordre de 11% de l'énergie libérée, soit environ un quart des pertes thermiques [1, 3]. Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse en particulier à la réduction des pertes dus au frottement, qui semble une piste de recherche primordiale pour participer à l'amélioration du rendement des moteurs thermiques.

Les pertes par frottement à l'intérieur du moteur apparaissent au niveau de toutes les pièces mécaniques en contact. Afin de les réduire et augmenter le rendement du moteur, il faut tout d'abord identifier les éléments responsables de ces pertes. La Figure 1.3.(b) montre une répartition typique du frottement mécanique à l'intérieur du moteur. Le système Segment-Piston-Chemise (SPC) représente le pourcentage le plus élevé (entre 38 et 68%). En conséquence, il apparaît judicieux de s'intéresser en priorité à la réduction du frottement dans cet ensemble.

Aujourd'hui, des efforts considérables sont consacrés à la production de véhicules et de machines de plus en plus efficaces et économes en énergie, non seulement pour des raisons économiques, mais aussi pour contribuer à répondre aux exigences de réduction des émissions polluantes. Les réglementations gouvernementales, de plus en plus strictes, exigent une économie de carburant et des émissions réduites.

En union européenne, les seuils acceptables pour les rejets polluants des véhicules neufs, comme NOx (oxydes d'azote), CO (monoxyde de carbone), particules fines (PM) et hydrocarbures imbrûlés, sont définies par des normes "Euro". Depuis 1992 les normes ne cessent d'augmenter les exigences relatives aux limites maximales de ces émissions, forçant ainsi l'industrie automobile à produire des MCI plus propres et plus efficaces [4–6]. Néanmoins, la demande croissante du transport est le plus grand obstacle à une réduction significative de ces derniers [22].

Une autre contrainte environnementale à laquelle l'industrie automobile doit faire face est la diminution des ressources pétrolières qui entraîne une augmentation de leur prix. Cette diminution a rendu primordiale de chercher à réduire la consommation d'énergie. Cela s'interprète par la volonté de baisser la consommation de carburants.

Des véhicules économes en carburant et amis de l'environnement ont fait objet de plusieurs travaux de recherche. De nombreuses solutions techniques ont été mises en place, mais l'amélioration du rendement des MCI via la réduction des pertes mécaniques en frottement est toujours un sujet d'actualité. Par conséquent, l'étude du contact SPC prouve ici tout son intérêt.

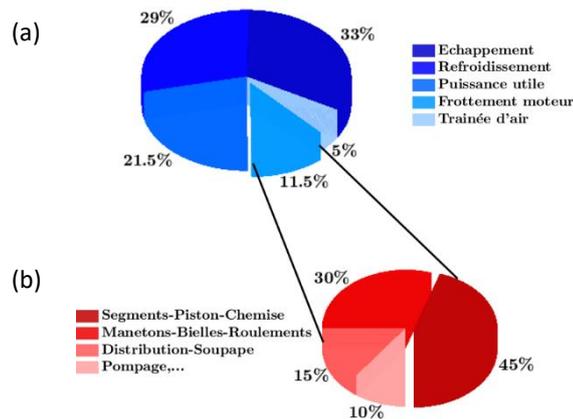


Figure 1.3 : (a) Répartition de l'énergie fournie par le moteur, (b) Localisation et estimation des pertes mécaniques par frottement dans un moteur à combustion interne. Image basée sur les données de Holmberg *et al.* [1]

1.2 Contact Segment-Piston-Chemise

L'ensemble Segments-Piston-Chemise (SPC) assure la transformation de l'énergie thermique libérée lors de la combustion du carburant en énergie mécanique, qui est ensuite transmise à l'arbre moteur via la bielle et le vilebrequin. Cet ensemble se compose du piston, des segments et de la chemise. Le piston coulisse en mouvement rectiligne alternatif dans la chemise par l'intermédiaire des segments. La Figure 1.4.(a) présente une vue générale de l'ensemble SPC et la Figure 1.4.(b) montre le contact segment-chemise.

La segmentation pour un moteur à quatre temps est en général constituée de trois segments. Ils doivent à la fois assurer le déplacement du piston dans la chemise et remplir toutes les exigences d'étanchéité et de lubrification. Leur rôle principal est de limiter le passage des gaz de la chambre de combustion au carter du vilebrequin afin de ne pas perdre de pression (donc de puissance de moteur). Ils doivent, en outre, empêcher le passage de l'huile du compartiment bas du moteur vers la chambre de combustion afin d'éviter les émissions polluantes tout en garantissant une lubrification correcte de leur propre contact avec la chemise.

Les trois segments sont les suivants :

- Segment coupe-feu : il assure l'étanchéité aux gaz entre la chambre de combustion et le carter. Une bonne étanchéité augmente la pression et l'efficacité de la combustion
- Segment d'étanchéité : il complète l'étanchéité aux gaz et assure l'étanchéité à l'huile de lubrification
- Segment racleur : appelé aussi segment de contrôle d'huile, est conçu pour répartir l'huile sur la paroi de la chemise, réguler l'épaisseur du film lubrifiant et en racler l'excédent

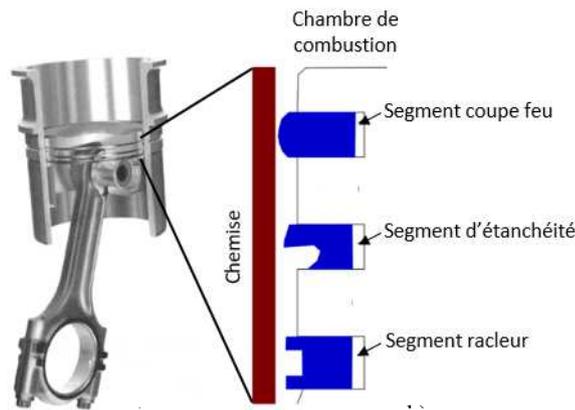


Figure 1.4 : Contact segments-chemise (a) vue générale, (b) contact segments-chemise.
Tirée de [7] et reproduite

L'interaction entre les segments et la chemise est décrit par le comportement tribologique le plus compliqué dans les moteurs à combustion interne. Lors du glissement du piston dans la chemise, le contact est soumis à des variations cycliques importantes et rapides de pression, de vitesse et de température. Cette variation a pour conséquence de faire balayer le contact segment-chemise par tous les régimes de lubrification. Les régimes de lubrification sont souvent illustrés par la courbe de Stribeck, illustrée à la Figure 1.5. Même si la courbe de Stribeck a été initialement développée pour les paliers lisses, elle est considérée comme applicable à d'autres systèmes lubrifiés [8], car c'est une bonne représentation de la façon dont les régimes de lubrification dépendent de la vitesse, de la viscosité du lubrifiant et de la charge.

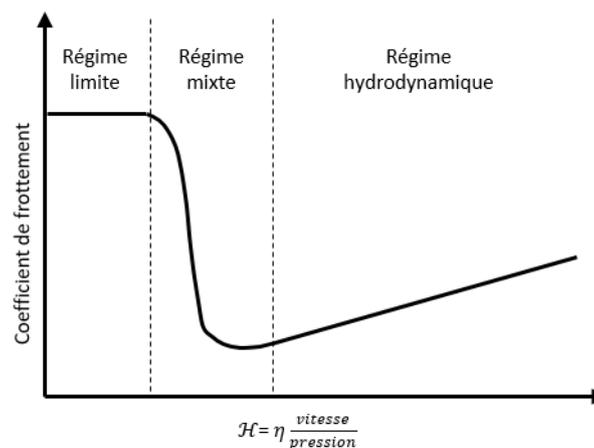


Figure 1.5 : Courbe de Stribeck [8] – Évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse, la viscosité dynamique η et la pression de Hertz

Des études expérimentales et théoriques sur la lubrification de l'ensemble SPC ont démontré que le régime de lubrification hydrodynamique est dominant au milieu de la course, là où la vitesse du piston est maximale et la pression et la température sont relativement faibles. En ce régime, le film lubrifiant est assez épais, permettant la séparation complète des surfaces en contact. La charge appliquée est entièrement supportée par le film et le comportement tribologique dépend uniquement des propriétés rhéologiques du lubrifiant dans la zone de contact. Aux extrémités du parcours du piston dans la chemise, point mort haut et bas, les sollicitations deviennent très sévères en raison de la combinaison de plusieurs facteurs : vitesse faible voire nulle, gradient élevé de pression et de température, manque de lubrification [9]. À proximité de ces points, l'épaisseur du film lubrifiant devient minimale, la portance hydrodynamique disparaît et l'effort appliqué est par conséquent

entièrement supporté par les aspérités des surfaces. Ces conditions de fonctionnement sévères définissent les régimes de lubrification limite et mixte/limite et conduisent à un frottement et une usure excessifs des surfaces.

Afin de réduire le frottement et l'usure et par conséquent l'efficacité énergétique de ce contact, une lubrification optimale est recherchée. Les travaux de recherche et d'ingénierie actuels visent à établir une lubrification qui à la fois s'approche du point de fonctionnement minimisant les pertes mécaniques en frottement et qui se situe entre la lubrification en film complet et le régime mixte. De même, les stratégies d'optimisation visent, à iso-valeurs de vitesse, pression et viscosité, à décaler le régime de fonctionnement vers un régime purement visqueux, si possible dans la zone de rendement maximale.

Pour répondre au problème de lubrification du contact SPC, plusieurs paramètres peuvent être optimisés, tel que la géométrie et les caractéristiques élastiques du segment, le matériau des surfaces en contact et les conditions de fonctionnement [10]. Mais il y a deux leviers qui se sont montrés particulièrement intéressants et sur lesquels porteront les études effectuées dans le cadre du présent travail : l'état de surface des chemises et les propriétés du lubrifiant.

La modification des paramètres définissant l'état de surface (tels que la rugosité, l'asymétrie et la distribution des hauteurs d'une manière contrôlée) devient de plus en plus importante, en particulier dans la fabrication des surfaces de chemises. Les processus de finition de surface génèrent une topographie avec des textures spécifiques. Utiliser ces processus pour introduire des microstructures avec des géométries régulières a suscité un intérêt croissant pour augmenter l'efficacité des surfaces en terme d'amélioration de performances tribologiques. Le revêtement est également l'une des voies suivies pour améliorer les performances tribologiques des surfaces et donc améliorer le rendement du moteur. Il peut être utilisé conjointement avec la texturation ou directement sur une surface lisse.

Les propriétés du lubrifiant représentent un paramètre d'une grande importance pour l'amélioration des performances tribologiques des MCI [11]. On parle notamment de l'apport des additifs ajoutés aux huiles formulées par rapport aux huiles de base. Les additifs permettent de réduire la viscosité du lubrifiant en maintenant une épaisseur suffisante de ce dernier entre les surfaces en mouvement relatif. Ils permettent également d'optimiser les propriétés chimiques du lubrifiants afin de mieux s'adapter aux conditions de fonctionnement, tout en permettant de réduire l'impact environnemental [12]. La qualité de l'huile est ainsi l'un des éléments clés pour assurer un meilleur rendement des MCI [13].

Il apparaît donc nécessaire de récapituler l'état des connaissances dans ces deux domaines clés. Ainsi, les prochaines parties présentent un état de l'art sur la topographie des surfaces et sur la composition du lubrifiant en considérant ces deux leviers comme des solutions technologiques.

1.3 Solutions technologiques

1.3.1 État de surface

La structuration de surface des pièces mécaniques a fait un champ d'investigation de nombreux travaux pendant de nombreuses décennies dans le secteur automobile dans l'objectif d'améliorer leurs propriétés tribologiques. Le contrôle de l'état de surface par un ou plusieurs paramètres adaptés permettra d'assurer le bon fonctionnement tout au long de la durée du système mécanique. La prochaine section exposera les avancées des procédés de structuration de surfaces les plus utilisés pour dans le domaine automobile : la texturation et le revêtement.

1.3.1.1 Texturation de surface

Dans le domaine du traitement de surface, la texturation vise à créer des motifs micrométrique (voire nanométriques) à la surface de matériaux afin de modifier leur topographie et, à plus grande

échelle, leurs propriétés de surface. La taille et la géométrie des motifs varient selon l'application, le procédé d'usinage et le matériau. Dans le cadre de la thèse, on s'intéresse à la *topographie des chemises*.

L'état de surface des chemises est obtenu classiquement par un procédé qui combine le tournage et le pierrage, qu'on appelle rodage "honing". Le rodage crée une micro géométrie particulière constituée de stries croisées. Il consiste à améliorer la géométrie interne des chemises et à obtenir un état de surface déterminé au moyen de grains abrasifs qui rayent la surface suite à un mouvement hélicoïdal du rodoir. Cette opération se déroule en général en plusieurs étapes jusqu'à l'obtention de la finition de surface souhaitée. Il existe plusieurs types de rodage :

Le rodage standard consiste en un pierrage de l'alésage de la chemise permettant d'obtenir une surface présentant des stries croisées avec un angle entre 30° et 60°. La rugosité de la surface obtenue avec cette technique est assez élevée et provoque un frottement important. L'écrêtage des aspérités se fait par usure pendant les premiers cycles de fonctionnement du moteur.

Le rodage plateau se distingue par rapport au rodage standard par l'ajout d'une étape supplémentaire employant des grains abrasifs très fins. Cette opération permet d'écrêter les aspérités et d'avoir une surface suffisamment lisse pour faciliter le glissement avec des stries plus profondes que dans le cas du rodage standard.

Le rodage glissant ou rodage extra fin consiste à élaborer des surfaces quasi miroirs avec un angle de striation de 30°.

Le rodage hélico-glissant est un procédé quasi-identique au rodage glissant mais avec un angle de striation qui se situe entre 130° et 140°.



Figure 1.6 : Chemise de moteur obtenue par rodage classique [14]

Les stries générées par ce procédé classique ont un impact important sur la fonctionnalisation, et en particulier, sur le frottement des chemises du fait de quelques fonctions qu'elles assurent dans un régime de lubrification limite ou mixte. Elles représentent des microréservoirs pour l'huile. De même, elles aident à retenir les débris du frottement suspendus dans le lubrifiant et à mieux répartir la pression de contact [15–17]. L'impact des différents types de rodage sur le fonctionnement du moteur et la consommation du lubrifiant a été étudié par Pawlus, Haasis *et al.* [18, 19]. Les études montrent que le rodage glissant présente une meilleure performance en termes d'usure et une diminution de 60% de consommation d'huile par rapport au rodage plateau.

Aujourd'hui, d'autres techniques de texturation de surfaces sont apparues qui permettent d'obtenir des texturations contrôlées au micromètre près, dont le gravage LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Cette technique permet de former des motifs de la taille et de la profondeur souhaitées. Les avantages de cette technique sont la liberté quasi-totale dans la définition des motifs, la précision et la reproductibilité. Néanmoins, cette technique reste chronophage et

onéreuse du fait de sa forte consommation d'énergie et des niveaux de sécurité accrus associés à sa mise en œuvre [20], ce qui limite son utilisation à des zones localisées. Réaliser des textures au laser sur toute la chemise demanderait beaucoup de temps.

Bien que la texturation de la chemise soit déjà introduite dans le contact SPC des moteurs à combustion interne, l'impact précis de la texture de la chemise sur les performances en lubrification, frottement et usure n'est pas encore bien connu aujourd'hui. Des études plus approfondies, qualitatives et quantitatives, seraient d'une grande utilité pour arriver à une configuration SPC plus adéquate et une topographie optimale.

Cette partie consiste à décrire les paramètres des textures de surfaces qui influent sur leurs performances fonctionnelles telles que le frottement, la lubrification et la pression. Cela permettra de s'approcher de la surface fonctionnelle dite "idéale" qui génère un frottement minimal tout en assurant le minimum de consommation du lubrifiant.

Or, lubrification, frottement et pression sont liés. Selon la courbe de Stribeck, en régime mixte, le frottement a tendance à diminuer avec l'augmentation du nombre d'Hersey \mathcal{H} . Ceci s'accompagne naturellement par une augmentation de l'épaisseur de film, entraînant une diminution de la pression. Dans le cas du régime hydrodynamique, l'augmentation du nombre de Hersey, même s'il entraîne une augmentation de l'épaisseur du film de lubrifiant suivie d'une diminution de la pression, elle s'accompagne d'une légère augmentation du frottement. Dans tous les cas de figures, afin de minimiser le coefficient de frottement, la texture doit permettre la génération d'un film de lubrifiant et d'une pression suffisamment élevée sans pour autant dépasser un certain seuil afin d'éviter la surconsommation du lubrifiant et les émissions de polluants provoquées par la combustion du lubrifiant.

Par conséquent, la surface fonctionnelle "idéale" doit à la fois présenter des performances de frottement et de lubrification minimales tout en générant suffisamment de pression. Une revue bibliographique est effectuée dans le cadre du présent travail et a permis de déterminer les paramètres de texturation qui peuvent impacter les performances en frottement et en lubrification. Cette étude dégage les paramètres suivants :

- La micro-géométrie de la surface intervient souvent de façon déterminante dans son aptitude à réduire le frottement, augmentant ainsi la durée de vie des composants et réduisant la consommation d'énergie [21]. Selon Caciuc [22] les cavités en forme de losange affiné à 60° à profil trapézoïdal procurent moins de frottement comparées à des formes circulaires ou profils triangulaires. On trouve aussi les travaux de Petterson et Jacobson [23] qui montrent que les stries croisées se comportent mieux en frottement dans les conditions de lubrification mixte sévères à proximité du régime limite que des stries parallèles à la direction de glissement. Cela s'explique par la bonne capacité d'évacuation des débris et une meilleure lubrification. Les travaux de Costa et Hutchings [24] révèlent que, les stries fines croisées ou en forme de chevrons pointant dans le sens de glissement semblent plus intéressantes pour la réduction du frottement que les stries transversales et les cavités circulaires.

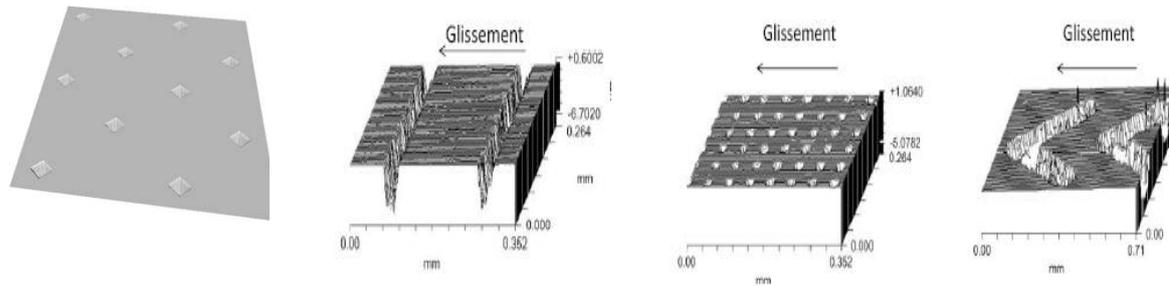


Figure 1.7 : Textures de surfaces : losange 60° [22], stries transversales, cavités circulaires et chevrons [24]

- Un autre critère important est l'orientation des stries. En effet, des études ont été menées pour décrire l'impact de l'orientation des stries sur le frottement en distinguant les stries parallèles et les stries perpendiculaires au mouvement. En régime mixte et limite, les cavités orientées perpendiculairement au mouvement sont plus favorables en frottement [25, 26] par rapport à celles orientées parallèlement. Cette orientation tend à augmenter l'épaisseur de film et permet une meilleure rétention du lubrifiant dans ce régime. En revanche, pour des conditions de lubrification mixte/hydrodynamique, il est préférable d'opter pour les stries parallèles puisqu'elles permettent une meilleure circulation du lubrifiant et, par conséquent, une réduction du frottement.
- Il y a d'autres études qui ont porté sur l'impact de l'angle de striation. Il ressort que l'angle de striation le plus défavorable au frottement est autour de 80° à 100° [27, 28], tandis que les angles qui se situent dans les intervalles [30 – 50°] et [120 - 130°] contribuent à l'amélioration du comportement en frottement [29]. Ainsi, afin d'optimiser le frottement, de faibles angles (~45°) de striation pourraient être plus envisagés pour le régime mixte alors que des angles de striation élevés (~135°) pourraient l'être en régime purement hydrodynamique [28].
- Le rapport entre la profondeur et la largeur de stries s'avère être un critère non négligeable vu son rôle majeur pour la rétention du lubrifiant et son influence sur l'épaisseur de film de l'huile [29]. Il apparaît qu'un rapport de 1 à 15% permet d'obtenir de bonnes performances en frottement selon [30] et un rapport de 3 à 6% est préconisé pour assurer la formation d'un film mince [31]. Une autre étude plus récentes [29] de l'effet de la texturation générée par les différents procédés de rodage industriel classique (rodage plateau, rodage glissant et rodage hélico-glissant) sur les performances fonctionnelles de surfaces a montré que, plus la profondeur des stries et le ratio profondeur/largeur sont faibles, meilleures sont les performances en frottement.
- En ce qui concerne la rugosité, de nombreuses études ont montré que le frottement peut être réduit significativement en réduisant la rugosité des surfaces en contact [32, 33]. En effet, le rôle de la rugosité se manifeste principalement aux régimes de lubrification mixte/limite où l'épaisseur du film lubrifiant devient très faible et où la charge est plutôt supportée par les aspérités des surfaces en contact. En outre une rugosité fine et perpendiculaire au mouvement entraîne une augmentation de l'épaisseur du film lubrifiant par rapport à une rugosité élevée et parallèle, ce qui aurait pour conséquence une diminution du frottement, en particulier, au point mort bas et point mort haut du piston [34, 35].
- La densité de texturation a fait également objet de plusieurs travaux afin de donner le seuil optimal permettant un bon comportement en frottement. Elle a été étudiée suivant plusieurs critères, à la fois par des méthodes expérimentales et numériques [28, 30, 36]. La définition de la densité varie selon les sources, mais il y a des relations entre les différentes définitions. Des travaux [28, 30] se sont intéressés au nombre de stries par unité de surface et au rapport de la surface couverte par les cavités à la surface totale. D'autres travaux se sont intéressés aux espacements entre les stries [36] ou à la nature totale ou partielle de texturation [16, 37]. Les résultats des études sont divers, car il y a plusieurs spécificités expérimentales ou hypothèses de calcul numérique. Mais on distingue souvent un effet de

seuil [16] ou un intervalle optimal [28] relatif à la densité des stries, à leur espacement ou à la nature de texturation où les performances sont améliorées. Il y a également quelques configurations d'espacement qui se montrent défavorables. Selon Mezghani *et al.* [28], des performances de frottement optimales peuvent être obtenues dans la gamme de 20 à 30 stries/mm². Une densité de texture au-delà de 20-30% [38] peut donner lieu à la rupture du film lubrifiant et, par conséquent, dégrader les performances en frottement.

Cette revue récapitulative des paramètres caractéristiques d'une texturation permet de donner une idée sur les premières règles de conception d'une surface texturée. Il est à noter que la forme et le motif de texturation peuvent être appliqués intégralement sur toute la surface comme ils peuvent être consacrés à des zones spécifiques de la surface. Un autre type de texturation a été développé récemment [29] dont l'objectif est d'adapter l'angle de striation en fonction de la position du piston dans la chemise, en fonction des conditions de lubrification. Les textures obtenues par ce type de rodage sont nommées "mixtes" [29]. Deux types de texturations ont été proposées :

- Texture de type 130°-45°-130° où l'angle de striation 45° est appliqué au milieu de la chemise et 130° est appliqué aux PMB (point mort bas) et PMH (point mort haut).
- Texture de type 45°-130°-45° ou 45° est appliqué aux PMB et PMH et 130° au milieu de la chemise

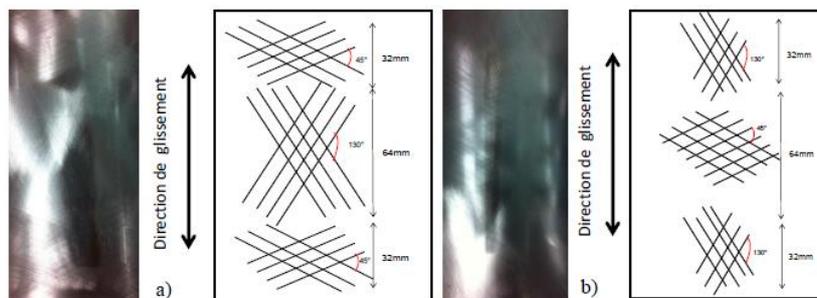


Figure 1.8 : Représentation et photographie des textures mixtes. a) 45°-130°-45°, b) 130°-45°-130° [29]

Les résultats en frottement ont montré que la texture 45°-130°-45° permet une amélioration de 20% du frottement par rapport au rodage hélico-glissant classique en régime mixte à proximité d'un régime hydrodynamique. En revanche, la texture 130°-45°-130° peut causer une dégradation du frottement de 10%. Il apparaît que la texturation adaptative est une solution d'amélioration prometteuse pour la fonctionnalisation des surfaces.

Les études présentées ci-dessus permis de récapituler les paramètres à étudier afin de proposer les premières règles de conception d'une texture optimale afin d'améliorer les performances tribologiques du contact SPC. À ce jour, plusieurs travaux, numériques et expérimentaux, ont été menés dans ce sujet. Cependant, les explications et les conclusions divergent suivant les conditions de fonctionnement considérées et les lubrifiants utilisés. La texturation de surfaces des chemises reste un sujet d'actualité et un domaine ouvert à l'exploration scientifique et industrielle.

1.3.1.2 Revêtement de surface

Les revêtements sont aujourd'hui de plus en plus employés pour améliorer les caractéristiques tribologiques telles que le frottement et la résistance à l'usure des surfaces en mouvement relatif. Il s'agit de déposer une ou plusieurs couches d'un matériau (ou plusieurs matériaux) sur les surfaces en contact. Les revêtements fréquemment utilisés dans le domaine automobile sont le chromage CrN, dépôt des couches minces de carbone amorphe DLC (Diamond-like carbon), dépôt des couches de nanoparticules du MoS₂ (bisulfure de molybdène) et des couches de WS₂ (bisulfure de tungstène).

En effet, la structure amorphe des DLC qui se compose du graphite (assurant la super lubricité) et du diamant (offrant une dureté élevée) présente sous certaines conditions un excellent comportement en frottement et en usure et une bonne durabilité par rapport aux revêtements CrN conventionnels [39, 40]. Ces excellentes propriétés tribologiques sont alors assurées par la formation d'une couche de transfert entre les surfaces. En ce qui concerne les MoS₂ et les WS₂, ils agissent comme un lubrifiant solide. Leur structure lamellaire leur donne des propriétés de réduction du frottement [41]. Des travaux de recherche réalisés par Cho *et al.* [42] ont évalué les propriétés tribologiques d'une surface en fonte grise avec et sans revêtement de MoS₂. Leurs résultats ont montré une amélioration du frottement de 35% pour la surface revêtue de MoS₂ par rapport à la surface non revêtue en présence d'une huile minérale. De plus, ces deux revêtements sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en présence d'un gaz inerte ou sous ultravide (μ est de l'ordre du millième) de sorte que les revêtements n'interagissent pas avec l'air ou un milieu humide [43–45]. Cependant, lors du glissement dans l'air, il en résulte un coefficient de frottement plus élevés (μ est de l'ordre du centième et peut atteindre 0.1) [44, 46]. Les propriétés tribologiques des films de MoS₂ dépendent alors fortement de l'environnement.

Une étude préliminaire a été menée au début de ce travail sur le comportement tribologique des échantillons issus des chemises (moteurs actuels PSA) ayant subi un revêtement DLC³ et WS₂ et un échantillon d'une chemise texturée qu'on a appelée SERIE (voir Chapitre 2). La Figure 1.9 présente l'état de surface initiale de chaque échantillon avant les tests de frottement. Ces derniers ont été effectués avec une configuration bille/échantillons (DLC, WS₂, SERIE) en présence d'une huile complètement formulée à 80°C et une pression maximale de 280 MPa. La bille est en acier AISI 52100 avec une finition poli miroir. Les résultats ont montré qu'il y a une faible différence de comportement entre la chemise SERIE et DLC ($\mu \approx 0.07$) alors qu'elles sont très différentes de point de vue topographique. Par ailleurs, la chemise revêtue avec WS₂ présente un coefficient de frottement plus élevé ($\mu \approx 0.15$) par rapport aux chemises SERIE et DLC. En ce qui concerne l'usure, une forte usure a été observée sur la bille ayant frotté contre la chemise DLC.

Certes les DLC, MoS₂ et WS₂ sont à l'heure actuelle les revêtements les plus prometteurs pour la baisse de frottement et d'usure, cependant, leur performance dépend fortement de l'environnement du fonctionnement et des pièces avec lesquelles ils interagissent. Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à l'étude du comportement tribologique des surfaces avec des textures qui n'ont subi ni revêtement ni traitement particulier.

³ La chemise a subi un polissage pour être lisse et pour recevoir un revêtement de type DLC.

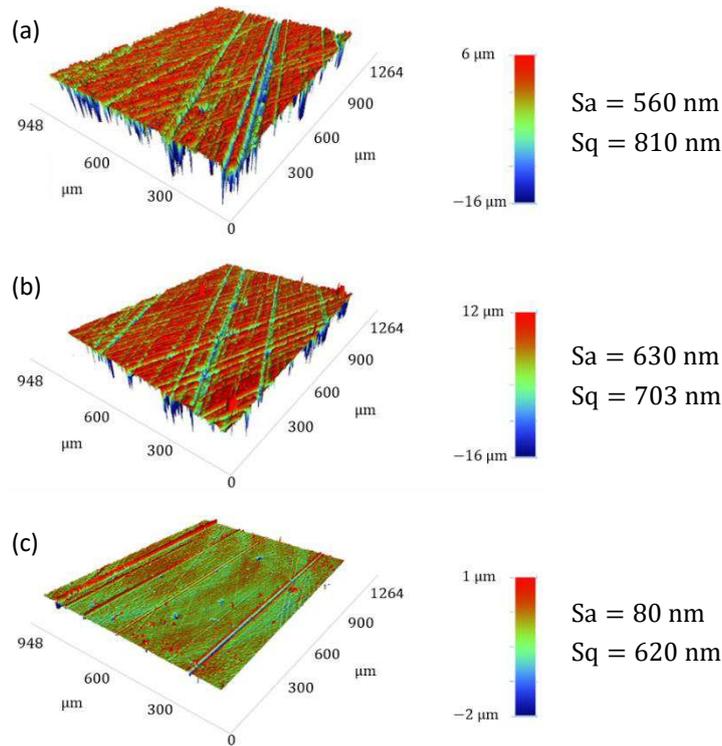


Figure 1.9 : Mesure 3D de la topographie par interférométrie optique après redressement, (a) chemise SERIE, (b) chemise avec revêtement WS2, (c) chemise avec revêtement DLC

1.3.2 Lubrifiants moteurs

Le lubrifiant s'intercale entre les surfaces en mouvement relatif afin d'éviter le contact solide entre elles, limiter le frottement et, par conséquent, assurer le bon fonctionnement des mécanismes. Il peut être solide, liquide ou gazeux. Les lubrifiants destinés à la lubrification des MCI sont généralement liquides. C'est sur cette catégorie que porte l'étude dans le présent travail.

Le choix du lubrifiant joue un rôle central, surtout sous des conditions d'opérabilité sévères et sous des paramètres de température et de pression variées. D'un point de vue technologique, le lubrifiant assure plus que son simple rôle de réduction de frottement. Des propriétés relatives à la conduction thermique, la protection contre l'usure chimique et la distribution de la pression entre les éléments frottant sont également prises en considération. Le contrôle de telles propriétés est géré par le type de lubrifiant et certains additifs qui entrent dans sa composition. Mais la fonction essentielle d'un lubrifiant réside dans sa capacité à réduire les pertes d'énergie mécanique par frottement afin d'améliorer le rendement.

Les lubrifiants sont alors composés majoritairement d'une huile de base, à laquelle sont ajoutés des additifs. La teneur de ces derniers est généralement faible, de l'ordre de 5% de la masse totale du lubrifiant, mais peuvent atteindre parfois des proportions beaucoup plus importantes (plus de 25 %) selon les applications auxquelles le lubrifiant est destiné [47].

1.3.2.1 Huile de base

De par leur composition chimique et leur provenance, les huiles peuvent être classées en deux familles principales : minérales et synthétiques [48]. Il y a également des huiles de bases végétales qui ne sont pratiquement pas utilisées dans l'industrie automobile. On se focalisera alors en premier lieu sur les bases minérales et sur les bases synthétiques.

- **Les huiles minérales** d'origine pétrolière sont extraites de coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole brut. Ces coupes subissent des opérations de raffinage dont la complexité dépend à la fois de l'origine du brut utilisé et de la qualité recherchée des produits. Selon le type du pétrole d'origine, on peut distinguer deux catégories principales dans les huiles de base ; les huiles à base paraffinique et les huiles à base naphthénique :

- Les huiles paraffiniques sont composées d'hydrocarbures saturés linéaires (n-paraffines) ou ramifiés (isoparaffines). Ils ont une bonne stabilité à l'oxydation et un indice de viscosité élevé (plus que 60 SSU⁴). Leur pouvoir solvant est par contre limité (indice S ou NS pour Solvant ou Neutral Solvant) et leur point de congélation élevé. Les isoparaffines peuvent avoir un point de congélation moins élevé, mais présentent un plus faible indice de viscosité.
- Les huiles naphthéniques sont composées d'hydrocarbures saturés cycliques. Contrairement à la catégorie précédente, ils sont moins stables à l'oxydation, possèdent des indices de viscosité plus faibles (moins que 60 SSU), mais ont un grand pouvoir solvant et possèdent de meilleures caractéristiques d'écoulement à basse température.

La plupart des raffineries européennes produisent des bases à tendance paraffinique, pour des raisons de coût, disponibilité, toxicité et comportement à haute température.

- **Les huiles synthétiques** sont obtenues par des synthèses chimiques telle que l'addition d'un produit sur lui-même (polymérisation) ou l'addition d'un produit sur un autre (estérification, alkylation, fluoration, ...). Les composants utilisés dans la composition de ces huiles proviennent de la pétrochimie, carbochimie, lipochimie et de la chimie minérale (oléphines aromatiques, alcools, acides, composés halogénés, phosphorés, silicatés, ...). Cette famille d'huiles présente de meilleures performances que la famille des huiles à base minérale en terme de tenue thermique, résistance à l'oxydation et indice de viscosité.

Il y a une grande variété de bases synthétiques [48]. Celles qu'on retrouve le plus dans le domaine de l'automobile sont les hydrocarbures de synthèse, les esters et les polyglycols. Les huiles à base d'hydrocarbures sont en majorité les Polycristallines ou PAO. Ces dernières sont utilisées pour les mêmes applications que les huiles minérales. Ce sont des composés paraffinés ne contenant ni impuretés, ni composés aromatiques (produits insaturés cycliques de mauvaises caractéristiques, qu'on cherche à éliminer lors du raffinage).

1.3.2.2 Les additifs

Les lubrifiants sont presque tous améliorés par des additifs qui permettent de compléter les performances de l'huile de base, de les renforcer ou d'ajouter des propriétés dont elles ne disposent pas à l'origine [49]. Ils sont des produits organiques, minéraux ou organométalliques qui agissent chimiquement ou physiquement à différents niveaux pour assurer plusieurs fonctions, selon l'usage auquel un lubrifiant est destiné et les conditions de fonctionnement. Un additif peut avoir parfois plus qu'une fonction. Sans être exhaustif, on peut énumérer quelques fonctionnalités des additifs, notamment celles qui concernent les huiles utilisées dans la lubrification des MCI. D'un point de vue chimique, les additifs peuvent assurer les fonctions suivantes :

- **Les antioxydants** : permettent d'augmenter la résistance à l'oxydation des huiles et augmenter leur durée de vie. La résistance peut être assurée de différentes façons. On trouve par exemple des éléments qui agissent sur l'amorçage de l'oxydation (composés phénoliques, phénates, amines aromatiques, ...) ou ceux qui agissent sur la propagation de la réaction d'oxydation (dialkyldithiophosphate de zinc ZDDP ou ZnDTP). La fonction de ce type d'additifs est très

⁴ SSU (Second Saybolt Universal) est l'ancien système d'unité empirique de la viscosité.

importante dans le domaine des moteurs automobiles afin d'assurer une durée de vie correcte du lubrifiant avec un bon fonctionnement des mécanismes.

- **Les détergents** : assurent la propreté des surfaces en prévenant la formation de dépôts à chaud et neutralisent les polluants acides. Il s'agit généralement de sels organo-solubles alcalino-terreux (carbonates, sulfonates, phénates, salicylates de calcium ou salicylates de magnésium).
- **Les dispersants** : servent à prévenir la formation de dépôts (boues) dans les parties froides du moteur et l'agglomération d'impuretés solides formées au cours de son fonctionnement. D'un point de vue chimique, les dispersants sont des produits organiques comportant une tête polaire et une chaîne lipophile (par exemple, les alcénylsuccinimides et les esters succiniques).
- **Les anticorrosions** : permettent de limiter la corrosion des matériaux par les agents acides provenant de la combustion en formant un film protecteur de passivation sur les surfaces. Plusieurs éléments peuvent assurer ce rôle, même les détergents et les dispersants.
- **Les anti-mousses** : empêchent la tendance au moussage due à la présence des dispersants et des détergents. Ils s'intercalent à la surface liquide/air pour prévenir, de par leur faible tension de surface, la formation de mousses stables par coalescence rapide des bulles d'air. Les molécules à base de silicium sont souvent utilisées pour cette fonction.

D'un point de vue mécanique et fonctionnel, il est important d'ajouter des additifs qui permettent d'assurer les fonctions suivantes :

- **Amélioration de l'indice de viscosité** : ces additifs permettent d'améliorer la viscosité à haute température. Ils épaississent le lubrifiant et réduisent la chute de viscosité observée à chaud, sans perturber le comportement de l'huile à basse température. Il s'agit souvent de polyméthacrylate d'alkyle de masse moléculaire élevée, et de copolymères d'oléfine.
- **Abaissement du point d'écoulement** : ces additifs permettent d'abaisser le point de température où l'huile peut couler en perturbant le processus de cristallisation des paraffines dans l'huile de base. Cela assure une meilleure fluidité à basse température. Les polyméthacrylate de masse moléculaire faible sont les plus utilisés pour cette fonction.
- **Amélioration du comportement tribologique** : Ces additifs confèrent à l'huile des propriétés de glissement spécifique permettant la réduction du frottement et la protection des surfaces en contact contre l'usure. Ils permettent ainsi l'amélioration du pouvoir lubrifiant et l'efficacité énergétique. Leur interaction avec au moins l'une de surfaces en contact devient primordiale en régime de lubrification limite ou limite/mixte où le film lubrifiant devient très mince. C'est le cas du contact segment-chemise.

Function	Component	Concentration (mass %)
Base oil (mineral and/or synthetic)		75-95
Control friction and wear	Viscosity index improver	0-6
	Antiwear additive	0.5-2
	Friction modifier	0-2
	Corrosion inhibitor	0-1
Reduces contamination and maintains cleanliness	Antioxidant	0-1
	Dispersant	1-10
	Detergent	2-8
Maintains fluid properties	Pour point depressant	0-0.5
	Anti-foam additive	0.001

Tableau 1.1 : Composition typique des huiles moteur commerciales [50]

Dans le présent travail, nous nous intéressons en particulier aux additifs qui améliorent le comportement tribologique sous des conditions sévères de pression et de température. Il s'agit des additifs modificateurs de frottement et anti-usure. Une caractérisation chimique des éléments responsables de ce comportement est effectuée et discutée par la suite

1.3.3 Les additifs modificateurs de frottement et anti-usure

Comme mentionné au paragraphe précédent, les additifs modificateurs de frottement et anti-usure agissent sur le comportement tribologique de l'huile de base afin de réduire le coefficient de frottement entre deux pièces en mouvement relatif sous certaines conditions de fonctionnement et réduisent l'usure liée à ce phénomène.

En étant plus spécifique, on peut distinguer entre la fonction de réduction de frottement, assurée le plus souvent par le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) et la réduction de l'usure assurée majoritairement par le dithiophosphate de zinc (ZnDTP ou ZDDP).

1.3.3.1 Comportement tribologique de MoDTC et ZDDP

La bibliographie présentée dans ce qui suit fait référence aux tests de frottement menés dans des contacts acier/acier lubrifiés en régime limite avec des huiles contenant la molécule MoDTC et la molécule ZDDP.

La courbe typique de l'évolution du frottement associée au MoDTC est représentée par la Figure 1.10. Une nette diminution du frottement peut être observée en présence de l'additif MoDTC dans le lubrifiant. Le frottement est élevé au début de l'essai puis il chute à des valeurs faibles et stables. Le temps nécessaire pour que le frottement diminue entre le début de l'essai et le régime stationnaire correspond à l'activation de la molécule MoDTC. Il est appelé temps d'induction. Le coefficient de frottement dans des conditions du régime limite peut être aussi faible que 0.04 [51–53]. Des variations du coefficient de frottement avec le MoDTC sous lubrification limite sont observées dans la littérature de 0.03 à 0.07 [54, 51, 53].

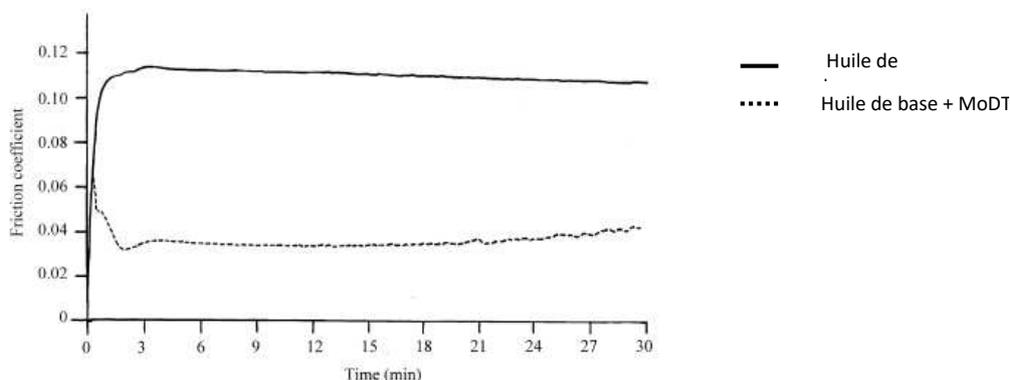


Figure 1.10 : Courbes de frottement typiques obtenues dans un contact lubrifié avec une huile de base et une huile contenant le MoDTC, température ambiante, pression maximale 0.5 GPa, vitesse de glissement 5.10^{-4} m/s [51]

La Figure 1.11 représente le facteur d'usure qui indique l'efficacité du lubrifiant dans la réduction de l'usure [55]. En comparant avec l'huile de base et les autres lubrifiants contenant le MoDTC, l'usure la plus faible est observée dans le test où le ZDDP est ajouté au lubrifiant. La baisse de l'usure avec l'utilisation du ZDDP a été observée dans plusieurs travaux et sous différentes conditions de fonctionnement [56–58]. On peut également remarquer que la présence du MoDTC, c'est-à-dire le lubrifiant 003A, a un effet réducteur d'usure. Donc, en plus des propriétés de réduction du frottement, le MoDTC possède également des propriétés anti-usure. Ceci a également été observé dans la littérature [59, 60].

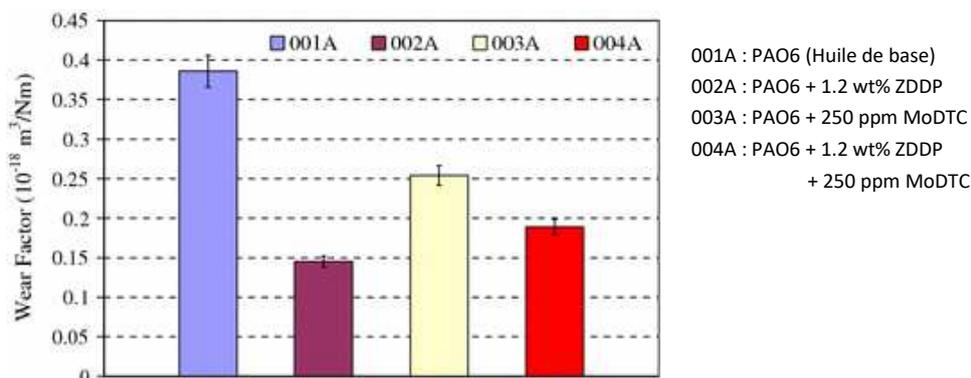


Figure 1.11 : Coefficient d'usure en fonction des lubrifiants, mesuré après 6 heures de frottement à 100 °C, vitesse de glissement de 0.1 m/s et une charge de 188 N [55]

L'efficacité de la réduction du frottement du MoDTC et la capacité du ZDDP à réduire l'usure sont attribués à leur décomposition dans le lubrifiant en vrac et dans le contact sous l'effet du cisaillement. La décomposition du MoDTC et du ZDDP mène à la formation de nouvelles espèces chimiques qui peuvent s'adsorber ou réagir avec les surfaces. Les espèces provenant du MoDTC forment un film permettant de faciliter le glissement des surfaces les unes par rapport aux autres et les espèces d'origine ZDDP créent un film protecteur contre l'usure. De point de vue tribologique, le film formé dans les deux cas, porte le nom tribofilm.

Depuis les années 1950, les tribofilms MoDTC et ZDDP font l'objet de travaux de recherche mais les aspects de leur mécanisme de formation et d'action reste encore incompris. Le prochain paragraphe présentera d'une manière succincte ces différents mécanismes.

1.3.3.2 Formation et mécanisme d'action de tribofilms MoDTC et ZDDP

Le tribofilm est principalement le résultat de décomposition de la molécule initiale qui, sous certaines conditions de température, de pression et d'actions mécaniques, mène à la création d'une couche nanométrique, le "tribofilm", permettant de changer le comportement tribologique du contact [61]. Bien que les espèces formées à partir de la décomposition thermique et tribochimique des MoDTC et ZDDP soient connues, les mécanismes par lesquels elles sont obtenues ne sont pas encore élucidés. Dans ce qui suit, on présentera les mécanismes relatifs à la formation des tribofilms MoDTC et ZDDP proposés par différents chercheurs ainsi que leur processus d'action.

- **Le MoDTC** montre les meilleures performances en terme de réduction du frottement parmi les modificateurs de frottement les plus populaires [62], ce qui rend un composant essentiel de la technologie actuelle des lubrifiants moteur. La molécule MoDTC peut présenter des composés avec des structures moléculaires variables. Sa structure moléculaire générale est présentée à la Figure 1.12 où X et Y correspondent au soufre ou/et à l'oxygène. R et R' sont des groupes alkyl qui peuvent être différents ou identiques. La structure moléculaire typique du MoDTC dépend de la méthode de synthèse compte tenu de la composition de la molécule, de la variation de l'état d'oxydation du Mo et de la longueur de la chaîne du ligand thiocarbamate [63, 64].

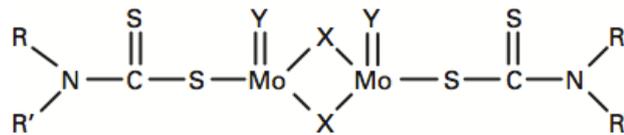


Figure 1.12 : Structure chimique du dialcyl dithiocarbamate de molybdène MoDTC

Les propriétés réductrices de frottement du MoDTC sont liées à la formation des feuillets du bisulfure de molybdène (MoS₂). En effet, sous l'effet de la température, le MoDTC contenu dans le lubrifiant s'adsorbe et se décompose pour que les produits de la décomposition réagissent avec la surface et forment un film thermique par la suite. Ce dernier subit une modification chimique sous l'action du frottement et forme en conséquence MoS₂. Bien que les performances remarquables du MoS₂ dans la réduction du frottement soient bien établies, le processus par lequel le MoDTC forme le MoS₂ n'est pas encore bien clair à l'heure actuelle [65, 66].

L'un des premiers mécanismes de décomposition du MoDTC sous frottement a été proposé par Grossiord *et al.* [67]. Il s'agit d'un mécanisme de deux étapes représenté par la Figure 1.13. La réaction commence par la formation de trois radicaux libres due à un transfert d'électrons au niveau de la liaison Mo-S ; l'un correspond au cœur de la molécule MoDTC et les autres aux ligands de la chaîne. Le radical central se décompose ensuite en MoS₂, qui cristallise en feuillets, et MoO₂ qui peut encore réagir pour produire du MoO₃ plus stable, tandis que les radicaux d'extrémité de chaîne se recombinent pour former le disulfure de thiurame.

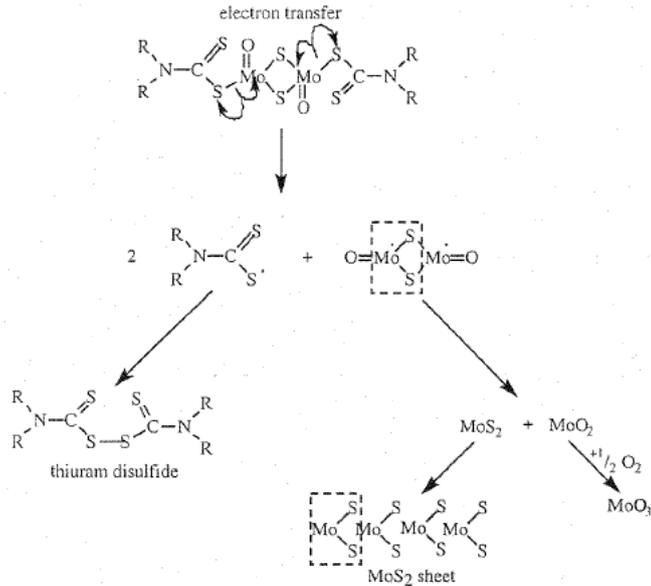


Figure 1.13: Processus chimique de la formation du MoS₂ à partir du MoDTC [67]

Un autre processus possible de décomposition du MoDTC est proposé par Khaemba *et al.* [68] et illustré par le schéma de la Figure 1.14. Le mécanisme implique deux étapes différentes, la première consiste à former MoS_x amorphe suite à la rupture de la liaison C-S. La liaison C-S est la liaison la plus faible et la plus facile à rompre sous l'effet du frottement [69, 70]. À la deuxième étape, le MoS_x se transforme en MoS₂. Afin que la décomposition du MoDTC en MoS₂ soit complète, un seuil optimal d'un certain nombre de paramètres liés aux conditions d'essai, y compris la température, doit être assuré. À défaut d'assurer ces conditions, une réaction entre le composé intermédiaire MoS_x formé et les oxydes de fer présents à la surface de l'acier conduit à la formation de FeMoO₄.

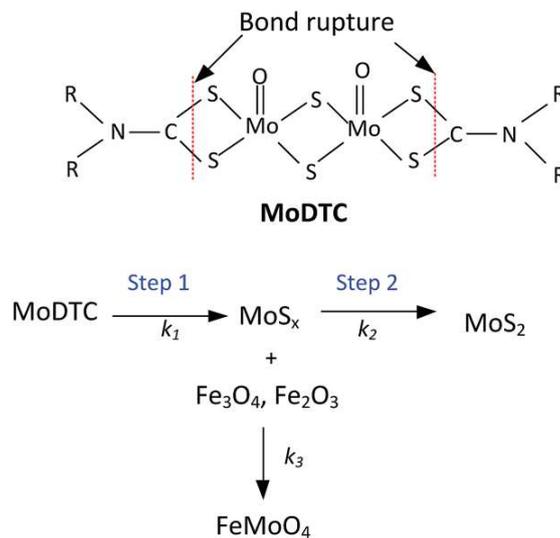


Figure 1.14 : Processus de décomposition du MoDTC en MoS₂ [68]

La capacité du MoS₂ à réduire le frottement est attribuée à sa structure lamellaire. Le MoS₂ est un cristal naturel avec une structure en réseau hexagonal. Il est composé de couches séparées ; chaque couche est constituée d'un plan de molybdène pris en sandwich entre deux plans d'atomes de soufre (Figure 1.15). Cette structure se caractérise par de faibles interactions entre les plans atomiques adjacents du soufre. Les faibles interactions peuvent être expliquées par la présence de forces de Van der Waals connues pour leur très faible résistance, surtout au cisaillement [71, 72], comme elles

peuvent être dues à la prédominance des forces répulsives coulombiennes entre les plans atomiques du soufre, ce qui maintient un cisaillement facile au sein de la molécule [73]. Quelle que soit l'origine de la faiblesse des liaisons inter-feuillet, cette dernière facilite le glissement des plans atomiques les uns sur les autres, ce qui conduit à une faible résistance au cisaillement dans la direction des plans atomiques et, par conséquent, à un faible coefficient de frottement.

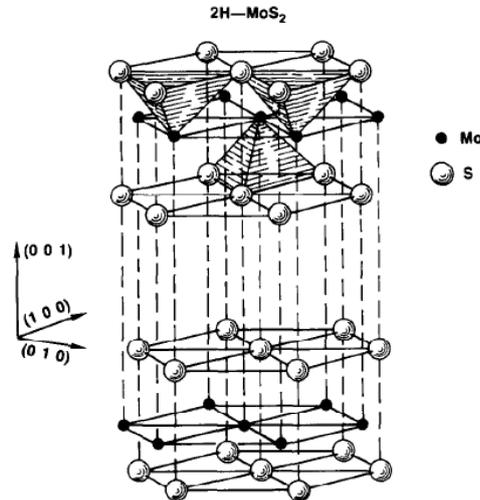


Fig. 6. Crystal structure of MoS_2 .

Figure 1.15 : Structure cristalline lamellaire du MoS_2 [74]

Les performances réductrices de frottement du tribofilms du MoDTC dépendent des conditions opératoires que sont la température et la pression [54, 55, 75, 76]. De nombreux auteurs [68, 77] ont montré que l'augmentation de la température implique une période d'induction plus courte et un frottement en régime établi plus faible. Le frottement décroît également avec la pression de contact à moins que les conditions ne soient trop sévères et que l'usure se produise [68].

- **Le ZDDP** est un additif le plus couramment utilisé dans les lubrifiants des moteurs à combustion pour ses propriétés antioxydantes et anti-usure exceptionnelles [54]. Bien que sa nature moléculaire en solution soit complexe, il peut être représentée par une forme plus simple illustrée par la Figure 1.16. Il se constitue du phosphore, du zinc, du soufre, de l'oxygène et des chaînes alkyls ou aryls désignées par R en périphérie.

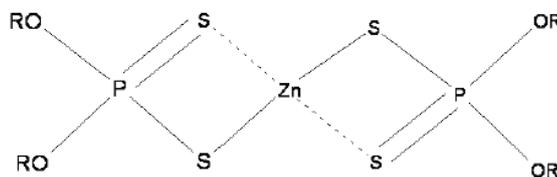


Figure 1.16 : Formule chimique simplifiée du dithiophosphate de zinc ZDDP

Les performances anti-usure du ZDDP, comme le MoDTC , découlent de sa capacité à se décomposer dans l'huile [78] et à réagir tribochimiquement avec les surfaces pour former un tribofilms [79]. Le mécanisme de formation de ce dernier reste complexe et plusieurs hypothèses ont été proposées en vue d'expliquer ses propriétés anti-usure. On peut néanmoins dégager quelques points clés communs à ces études.

En général, tout commence par la décomposition du ZDDP dans le lubrifiant, suivie par l'adsorption physique ou chimique des éléments de la décomposition, soufrés et phosphorés, par la surface métallique formant ainsi un film thermique. Ce film, sous l'action des conditions de lubrification limite

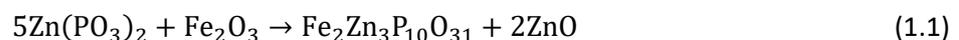
et du frottement, va ensuite être modifié pour créer un tribofilm protégeant les surfaces contre l'usure. La question qui se pose en effet, concerne le passage du film thermique au tribofilm. Sur la base des résultats expérimentaux concernant la décomposition du ZDDP et les propriétés du tribofilm, plusieurs modèles de formation du tribofilm ont été proposés et le mécanisme de son action a largement été discuté. Il semble que le tribofilm ZDDP peut être formé soit par condensation [80] ou par dépolymérisation des précurseurs du tribofilm [81–83], soit par ces deux phénomènes à la fois.

Willermet *et al.* [80] suggèrent qu'après l'adsorption des produits issus de la décomposition thermo oxydatives du ZDDP dans le lubrifiant et dans des conditions d'usure modérées, ces derniers réagissent avec la surface métallique et conduisent à la formation d'une couche très mince constituée de fragments de phosphate/phosphotates, qui sont les précurseurs du tribofilm ZDDP. La formation de ces précurseurs est suivie d'une polymérisation par condensation pour donner des polyphosphates acides. Dans des solutions simples de ZDDP, les polyphosphates réagissent avec des composés contenant du zinc pour donner des phosphates de zinc et de polyphosphates de zinc à chaînes longues. En présence de détergent, les polyphosphates acides subissent une réaction acido-basique, entraînant une coordination du cation métallique détergent avec le phosphate et produisant des phosphates à chaîne courte.

Dans ce cas, le tribofilm formé agit comme une barrière de protection mécanique qui empêche le contact direct entre les surfaces métalliques [84]. L'usure qui se produit par la suite est présumée être celle du tribofilm lui-même. Le tribofilm se réapprovisionne en permanence par la réaction de décomposition du ZDDP présent dans le lubrifiant, reformant ainsi en permanence le tribofilm protecteur. Dans des conditions d'usure modérée, la seule perte de substrat peut provenir de l'oxyde de fer qui a réagi pour former le film de phosphate [85].

Martin [83] fut le premier à proposer un scénario de formation du tribofilm de ZDDP en se basant sur une réaction acido-basique. Il suggère que les particules d'oxydes de fer, qui sont générées à partir de la surface pendant la période d'induction où l'usure abrasive est dominante, réagissent avec le film thermique à base de thiophosphates de zinc, formant ainsi une matrice de verre de phosphate mixte de fer/zinc.

La réaction du thiophosphate de zinc avec les oxydes de fer est basée sur le principe de la dureté chimique HSAB (Hard and Soft Acides and Bases) tel que décrit par Pearson [86]. Selon ce principe, les acides durs réagissent préférentiellement avec les bases dures tandis que les acides mous réagissent avec les bases molles. Ainsi les réactions entre le phosphate et l'oxyde de fer est due au fait que l'espèce acide Fe_3^+ est plus dure au sens de Lewis que Zn_2^+ , réagit avec PO_4^{3-} , la base la plus dure selon l'équation (1.1) :



Ce processus illustre la "digestion" des particules d'oxydes de fer par les phosphates, aboutissant à la formation des verres de phosphates de fer/zinc à chaînes longues. Ce mécanisme de "digestion" des oxydes de fer explique en partie l'origine anti-usure du tribofilm de ZDDP.

Dans des conditions tribologiques sévères, la réaction entre l'oxyde de fer et le phosphate de zinc donne un pôle pur de phosphate de fer en dépolymérisant le métaphosphate de zinc primaire, équation (1.2). Il est à noter qu'au fur et à mesure de l'évolution de la réaction, la longueur de chaînes du phosphate diminue. En effet, l'échange cationique de Zn_2^+ par Fe_3^+ nécessite plus de charges négatives pour équilibrer la réaction et ceci est compensé par un raccourcissement de la longueur des chaînes.



Il est à noter également que dans les conditions tribologiques plus sévères le fer métallique réagit avec les espèces soufrées présentes dans le lubrifiant, occasionnant une formation des cristallites de sulfure métallique. On obtient ainsi sur les surfaces en contact un film de verre de phosphates contenant des sulfures métalliques.

Pour récapituler, selon Martin [83], le ZDDP peut agir en tant qu'additif anti-usure de trois manière :

- Par formation de verres de phosphate de zinc à longue chaîne en surface. Les verres de phosphates sont connus pour avoir un point de fusion relativement bas [87], il est donc suggéré que les propriétés rhéologiques du verre fondu assurent une sorte de lubrification élastohydrodynamique.
- En "digérant" les particules d'oxyde de fer, connues pour être très dures et qui peuvent provoquer une usure abrasive.
- Dans les cas où le film de phosphate est rompu, les espèces soufrées réagissent avec le fer natif en formant un film de passivation. Les sulfures formés empêcheront l'adhérence et l'oxydation des surfaces dans des conditions très sévères.

1.3.3.3 Composition et aspect général de tribofilms MoDTC et ZDDP

• Tribofilm MoDTC

Le tribofilm formé par une réaction tribochimique entre le MoDTC et le substrat a été caractérisé par plusieurs techniques complémentaires (XPS, Raman, TEM) afin de déterminer sa composition chimique et sa morphologie. Il se compose majoritairement d'une matrice amorphe riche en carbone contenant un faible pourcentage de MoS₂ dispersé sous forme de feuillets individuelles. L'analyse XPS a montré que le tribofilm MoDTC est également composé d'oxydes de molybdène tels que MoO₂ et MoO₃ [55, 71]. Dans certaines conditions, la présence de MoS₃ amorphe et de FeMoO₄ a également été détectée dans le tribofilm par spectroscopie Raman [68].

En ce qui concerne la microstructure du tribofilm, des observations à haute résolution avec MET ont été effectuées dans plusieurs travaux [88–90] et ont montré clairement la présence de feuillets de MoS₂ lamellaires noyées à l'intérieur d'une matrice amorphe comme le montre la Figure 1.17. À partir de ces observations, la distance inter-feuillets peut être évaluée. Elle est comprise entre 0.6 et 0.7 nm [88, 90] et la longueur de feuillets peut atteindre 10 nm [67].

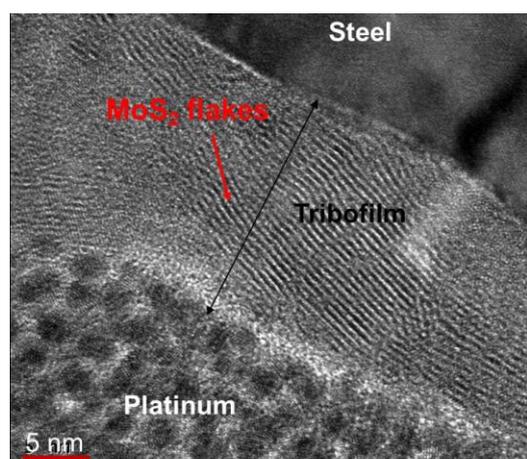


Figure 1.17 : Microstructure du tribofilm dérivé du MoDTC [90]

Il existe quelques études portant sur la mesure de l'épaisseur du tribofilm MoDTC. Bec *et al.* [91] ont estimé l'épaisseur du tribofilm à partir des mesures de rigidité du tribofilm. D'après les auteurs, le film apparaît homogène dans son épaisseur, avec un comportement élastique constant en fonction de

la profondeur correspondant à celui d'une seule couche. L'épaisseur du film est comprise entre 30 et 75 nm. Cependant, l'épaisseur du tribofilm peut être impactée par, entre autres, le vieillissement de la molécule MoDTC dans le lubrifiant. De Feo [89] a montré que l'épaisseur diminue de plus en plus que la molécule MoDTC vieillit. Elle peut aller de 140 nm pour une huile fraîche à 30 nm pour une huile utilisée après 8 heures de la préparation.

- **Tribofilm ZDDP**

De nombreux débats se sont déroulés autour la morphologie, la nature chimique et la manière avec laquelle le tribofilm ZDDP est structuré. Ces caractéristiques se trouvent étroitement liées, nécessitant la combinaison de plusieurs outils d'analyses de surface.

Les résultats obtenus à l'issu d'observations en microscopie optique ou à force atomique montrent que le tribofilm ZDDP a une morphologie hétérogène [92, 93] composée d'îlots de tailles irrégulières [94]. Aktary *et al.* [94] ont montré que sa morphologie évolue avec le temps (Figure 1.18). Il se forme initialement sous forme de plaques séparées et soulevées de la surface, ensuite celles-ci se développent progressivement pour former une structure presque continue composée d'un réseau dense de petits et de grands îlots allongés dans la direction de glissement. Selon Graham *et al.* [92], les îlots supportent la charge appliquée aux surfaces lors du frottement, limitant le contact métal-métal entre les aspérités et réduisant ainsi l'usure.

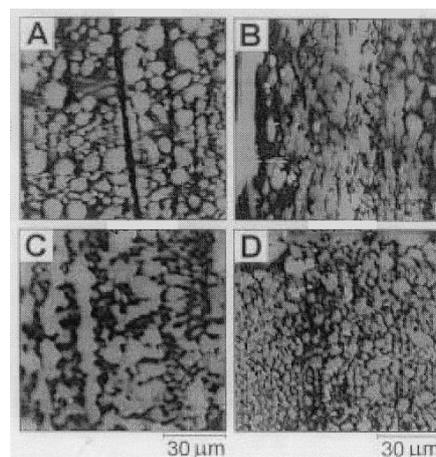


Figure 1.18 : Évolution de la structure en îlots du tribofilm ZDDP . Images prises pour différents moments du test de frottement : A : 10 min ; B : 40 min ; C : 60 min ; D : 120 min [94]

Chimiquement, le tribofilm ZDDP se compose principalement de polyphosphates de zinc et/ou de fer amorphes [95]. Néanmoins, plusieurs auteurs ont mis en évidence au moyen de différentes techniques d'analyse de surfaces (les spectroscopies Auger, XPS et XANES,), un gradient de composition dans l'épaisseur du tribofilm caractéristique d'une structure stratifiée [96, 97].

Proche du substrat, le tribofilm est constitué d'une couche de phosphates, pas (ou très peu) polymérisés de type pyro- ou orthophosphate [81, 96] à courtes chaînes. Il peut y avoir également une couche riche en sulfures de zinc ou de fer [85, 98] bien que cela ait été récemment contesté par Martin *et al.* [96]. Dans le cœur du tribofilm, on trouve les cations métalliques Zn et éventuellement Fe associés aux chaînes courtes de phosphates, constituant ce qu'on appelle les verres de phosphates [99]. En s'approchant au sommet du tribofilm, les chaînes de phosphate apparaissent de plus en plus polymérisées avec une couche fine de polyphosphates de zinc à l'extrême surface du film ($\cong 10$ nm). La Figure 1.19 récapitule les propriétés morphologiques, chimiques et structurales du tribofilm de ZDDP.

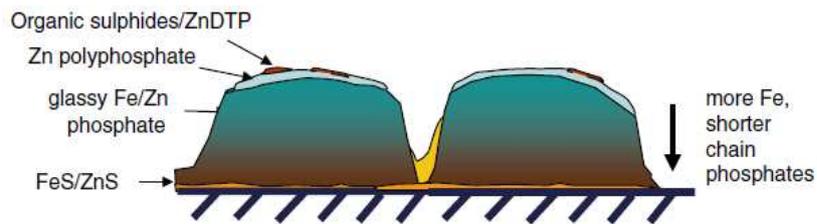


Figure 1.19 : Représentation schématique de la structure et de la composition du tribofilm ZDDP [85]

La mesure de l'épaisseur des tribofilms, en particulier ceux dérivés du ZDDP, se fait généralement d'une manière directe en utilisant des techniques basées sur l'interférométrie ou indirectement à partir du profilage en profondeur par exemple. Toutes les techniques montrent que l'épaisseur du tribofilm varie entre 50 et 150 nm [100, 96]. La variation de l'épaisseur du tribofilm est une conséquence d'un équilibre entre le taux de formation/régénération et d'élimination du film. Cela dit, l'épaisseur dépend des conditions de fonctionnement et des sollicitations tribologiques [101]. Une température et une charge élevées conduisent à la formation d'un tribofilm plus épais [97, 102].

La diversité des conditions d'obtention des tribofilms ZDDP et des techniques d'analyse utilisées pour les étudier peut expliquer le désaccord constaté dans la littérature sur l'épaisseur, la composition chimique et la structure de ces tribofilms. Cela montre que les tribofilms sont des systèmes complexes.

1.3.3.4 Interactions entre additifs

Les huiles moteur modernes contiennent une large gamme d'additifs, ayant chacun sa propre fonction spécifique et ses propriétés chimiques. Dans ces systèmes à plusieurs composants, des interactions peuvent se produire, impliquant une réaction de synergie et/ou d'antagonisme. Beaucoup de ces interactions affectent fortement les propriétés du lubrifiant, ce qui complique la tâche de sa formulation et le défi est donc d'optimiser le mélange pour répondre aux exigences de performances et de durabilité.

Il existe deux manières principales par lesquelles les interactions entre additifs peuvent perturber ou améliorer un lubrifiant :

- Réaction chimique entre les additifs en phase liquide
- Réaction chimique ou physique une fois le lubrifiant est utilisé pour lubrifier un contact

La littérature est abondante sur ces interactions et parfois contradictoire. Il semble y avoir deux facteurs principaux qui empêchent la formulation des lubrifiants d'être systématique. D'une part, le mécanisme d'action de plusieurs additifs, en particulier celui des modificateurs de frottement (MoDTC) et anti-usure (ZDDP), n'est pas encore complètement élucidé. Ceci rend difficile la compréhension des mécanismes des interactions entre additifs. D'autre part, le grand nombre de combinaisons possibles d'additifs, de matériaux, de concentrations et de conditions fait que les résultats restent restreints à l'application pour laquelle l'étude a été réalisée. Sans être exhaustif, on présentera dans ce qui suit quelques combinaisons particulières d'additifs qui semblent présenter des interactions significatives.

- **Interaction ZDDP/MoDTC**

Les interactions entre les additifs de type anti-usure et les modificateurs de frottement, principalement le ZDDP et le MoDTC, ont eu une grande attention. Les effets synergiques entre eux et leurs performances lubrifiantes ont été analysés par Morina et al. [55]. Ils ont montré que les additifs MoDTC peuvent être protégés contre la dégradation thermo-oxydante en ajoutant l'additif ZDDP. Les auteurs De Barros et al. [103], ont suivi la concentration de MoDTC et de ZDDP pendant le processus de dégradation du lubrifiant. Encore une fois, il a été confirmé que la présence du ZDDP ralentit l'oxydation de la molécule MoDTC. La combinaison MoDTC et ZDDP s'est avérée excellente pour réduire

à la fois la friction et l'usure. L'usure est réduite du fait de l'élimination du MoO_3 et des éventuels oxydes de fer lorsqu'ils réagissent avec le polyphosphate de zinc qui, en même temps, préserve le MoS_2 pur de l'oxydation [65]. La part de soufre dans le MoS_2 formé, provenant du ZDDP, a été estimée être de 40%, prouvant ainsi leur relation [104].

Dans certains travaux, il a été montré que le MoDTC peut être très efficace comme additif réducteur de frottement uniquement si le ZDDP est présent dans le lubrifiant [60, 105]. Morina *et al.* [55] ont montré que l'ajout du ZDDP a fait augmenter le frottement, bien que la réponse de frottement soit beaucoup plus stable. Cependant, les composants issus du MoDTC et plus particulièrement le MoS_2 semblent donner un aspect lisse à la couche vitreuse de phosphate sans perturber ses caractéristiques de prévention d'usure [106]. Cela a confirmé des travaux antérieurs [107] qui n'ont trouvé aucun effet du MoDTC sur les caractéristiques fonctionnelles du ZDDP. En effet, l'efficacité du mélange est liée à la concentration relative de ces deux additifs [108]. À une concentration de 700 ppm de Mo et 200 ppm de Zn dans l'huile, le ZDDP favorise la formation du MoS_2 via l'accélération de l'adsorption et de la décomposition du MoDTC, sans altérer ses propres performances [109].

Les interactions entre les additifs ZDDP et MoDTC peuvent se produire en phase liquide [110], comme elles peuvent avoir lieu dans le tribofilm formé dans la zone de contact [65]. Il est admis que le tribofilm issu du mélange ZDDP/MoDTC est une composition à deux phases : un verre mixte de phosphate Zn/Mo et une phase amorphe riche en carbone à l'intérieur de laquelle sont dispersées des feuillettes de MoS_2 [111, 91, 55]. Le mécanisme de formation de ce tribofilm a été étudié par Martin *et al.* [65] et il s'est avéré qu'il se constitue de deux étapes. La première, est une réaction entre le phosphate du ZDDP et l'oxyde de fer, et la seconde, et une réaction entre le fer natif et les sulfures. Cela laisse supposer que ces deux additifs réagissent séparément, le ZDDP s'adsorbe préférentiellement et produit le verre de phosphate, puis le MoDTC se décompose et produit le MoS_2 et le MoO_3 [108].

L'utilisation d'huiles formulées uniquement avec le MoDTC s'avère être peu efficace. La présence simultanée des additifs modificateurs de frottement et réducteurs d'usure montre une meilleure performance tribologique. Une des huiles utilisées dans les procédures expérimentales liées au présent travail contient, entre-autres, les additifs assurant ces deux fonctions.

- **Interaction ZDDP/détergents**

L'étude de la formation du film ZDDP en présence de détergents et de dispersants a fait l'objet de plusieurs études [112–114]. Yamaguchi *et al.* [114] ont conclu que l'ajout de détergents tels que phénate de calcium, sulfonate de calcium et sulfonate de magnésium aux huiles contenant du ZDDP augmente le temps de la formation du tribofilm. En outre, ce dernier peut être moins stable que les films formés par les additifs individuels. Yin *et al.* [113] ont montré que le sulfonate de calcium n'interagit avec le ZDDP qu'à une concentration en masse supérieure à 2%, alors que les détergents à base de phénate de calcium affecte la formation du film même à de faibles concentrations. Ils ont découvert également qu'en présence de ces additifs, la longueur de chaînes des polyphosphates formées est plus petite par rapport à ceux formés avec le ZDDP seul.

Les changements constatés par les auteurs n'ont pas été vérifiés par des analyses pour mesurer d'une manière directe les effets des détergents sur les performances anti-usure du ZDDP. Néanmoins, des effets similaires rapportés par Wan *et al.* [115] sur l'interaction des détergents métalliques surbasés avec le ZDDP a entraîné la détérioration des performances anti-usure du ZDDP. Les travaux de Wan [115] suggèrent que la dégradation des propriétés anti-usure du ZDDP vient du fait que les ions Ca_2^+ prend le pas sur ceux de Zn_2^+ dans la structure polyphosphate des tribofilms, formant ainsi des polyphosphates à chaîne courte. Ces résultats sont en cohérence avec la suggestion que le raccourcissement de la chaîne du polyphosphate et la formation de phosphates de calcium dans le tribofilm conduisent à la diminution de l'efficacité anti-usure du ZDDP [58, 116].

- **Interaction ZDDP/dispersants**

En ce qui concerne les dispersants, leur effet sur les performances du ZDDP prête confusion. Certaines études [117] rapportent qu'avec l'ajout des dispersants aux huiles contenant du ZDDP, l'adsorption de ce dernier est renforcée à la surface, alors que d'autres études [118] ont constaté la diminution de l'adsorption, altérant ainsi l'efficacité du film ZDDP. Cela indique qu'il n'y a pas de règle universelle pour prédire les interactions entre additifs. Tout dépend des conditions et de la nature des additifs.

1.4 Conclusion

Le présent chapitre a permis de situer le sujet dans son contexte industriel et scientifique, à savoir, une brève description des moteurs thermiques et la problématique liée à leurs performances tribologiques. Le contexte général a mis en évidence l'importance de la réduction du frottement dans le contact segment-piston-chemise pour pouvoir diminuer les pertes énergétiques par frottement et ainsi, améliorer le rendement et franchir de nouvelles étapes dans le sens du respect des exigences des normes européennes au niveau des émissions polluantes.

Plusieurs études qui se sont intéressées à l'état de surface ont permis d'explicitier le rôle de la texturation ; notamment, l'impact de la topographie sur les performances fonctionnelles dans le contact segment-chemise. La lubrification de ce dernier dépend en grande partie de la topographie et plus particulièrement de la texturation des surfaces en contact. La forme et la géométrie des textures influent sur la redistribution du lubrifiant sur la chemise et la consommation de l'huile dépend du volume de rétention du lubrifiant par la surface. En régime limite et limite/mixte, le comportement tribologique en frottement et en usure ne dépend pas que de la topographie mais aussi des propriétés chimiques du lubrifiant. Les additifs modificateurs de frottement et anti-usure ajoutés à la formulation des lubrifiants peuvent réduire le frottement et l'usure par le biais de la formation d'un film tribochimique sur les surfaces frottantes. Néanmoins, leur efficacité est liée aux conditions de fonctionnement et à la nature chimique et topographique des surfaces. Un compromis entre ces trois paramètres permettrait d'arriver à de bonnes propriétés tribologiques et donc, à un meilleur rendement des moteurs à combustion interne.

La texturation des surfaces a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies. Plusieurs travaux expérimentaux ont montré des gains en frottement pour certains motifs de textures. Cependant, les conclusions sont souvent divergentes : la topographie optimale varie selon les études, les hypothèses prises en considérations et les conditions expérimentales. L'effet des lubrifiants moteurs sur le comportement tribologique reste encore difficile à caractériser et constitue toujours un sujet de recherche.

Dans ce cadre, l'objectif générale de ce travail a été d'appréhender l'impact de la texturation des chemises moteur, conjointement à l'effet des additifs dans les lubrifiants utilisés chez PSA, sur le comportement tribologique (loi de frottement, formation de tribofilms, etc.). Le travail réalisé de nature expérimentale a notamment porté sur des échantillons de chemises moteur réelles. Les lubrifiants testés correspondent à des huiles formulées utilisées dans les moteurs les plus récents. La réponse à la problématique de la thèse fait donc appel à plusieurs dispositifs combinant des tribomètres, des outils d'observation et des techniques d'analyse de surfaces. Dans ce contexte, l'objectif du prochain chapitre est de présenter la démarche expérimentale et les dispositifs associés.

Chapitre 2

Méthodologie et dispositifs expérimentaux

Après avoir cerné les enjeux industriels et scientifiques de ce travail, un protocole expérimental est mis en place afin de comprendre les mécanismes responsables de la réduction du frottement et de l'usure dans un contact type segment/chemise. Ce protocole repose tout d'abord sur la caractérisation poussée de la topographie des surfaces texturées et non texturées et la mise en place de conditions opératoires adaptées en régime de lubrification limite afin d'identifier les paramètres gouvernant les performances du contact segment/chemise.

Ainsi, ce chapitre présente dans un premier temps la méthodologie adoptée le long de cette étude, ensuite les moyens expérimentaux mis en œuvre et les matériaux utilisés. Suite à cela, nous synthétisons les principaux essais de frottement réalisés et les différentes conditions opératoires.

Sommaire

2.1	Méthodologie	47
2.2	Caractérisation topographique	48
2.2.1	Interférométrie optique	48
2.2.1.1	Principe	48
2.2.1.2	Microscope interférométrique à lumière blanche	48
2.2.2	Paramètres d'analyse de la topographie des surfaces	49
2.2.2.1	Paramètres 3D	50
2.2.2.2	Courbe de portance	51
2.2.3	Étude topographique de la surface d'une chemise moteur	52
2.3	Caractérisation tribologique	53
2.3.1	Tribomètre alternatif linéaire	53
2.3.2	Tribomètre oscillant	55
2.4	Caractérisation physico-chimique.....	55
2.4.1	Spectroscopie de Photoélectrons (XPS).....	55
2.4.1.1	Principe	55
2.4.1.2	Dispositif XPS et conditions d'utilisation	56
2.4.1.3	Traitement des spectres	58
2.4.2	Spectrométrie de masse des ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS).....	58
2.4.2.1	Principe	58
2.4.2.2	Dispositif ToF-SIMS et conditions d'utilisation	59
2.4.3	Microscopie électronique en transmission et analyse dispersive en énergie (MET/EDX).....	59
2.4.3.1	Principe de la MET	60
2.4.3.2	Préparation des échantillons pour la MET.....	60
2.4.3.3	Dispositif MET et conditions d'utilisation	61
2.5	Matériaux et lubrifiants étudiés	61
2.5.1	Matériaux	61

2.5.1.1	État topographique initial des surfaces	62
2.5.1.2	Composition chimique et propriétés mécaniques des surfaces	67
2.5.2	Lubrifiants	67
2.6	Synthèse	69

2.1 Méthodologie

La Figure 2.1 résume la méthodologie générale suivie au cours de ce travail de recherche. Comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent, ce travail tente d'apporter des éléments de compréhension sur les performances tribologiques du contact segment/chemise afin d'améliorer l'efficacité énergétique des moteurs thermiques et, par conséquent, réduire les émissions polluantes.

Afin de comprendre les mécanismes de lubrification se produisant dans un contact lubrifié entre deux surfaces, une caractérisation complète du tribo-système est nécessaire, nature des matériaux, état de surface, chimie du lubrifiant, ... Il est donc important de caractériser la topographie des surfaces, leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques ainsi que les spécifications chimiques des lubrifiants utilisés afin de déterminer les régimes de lubrification et d'appréhender l'impact du couplage matériau/ lubrifiant sur la réduction du frottement et de l'usure.

En ce qui concerne la caractérisation topographique des surfaces, nous avons réalisé des observations et des caractérisations de surface à l'aide de l'interférométrie optique. Pour étudier les performances tribologiques des différents couplages matériau/lubrifiant, différentes approches en tribométrie ont été utilisées. Ensuite, des techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées pour identifier la nature et la structure des tribofilms formés. L'ensemble des techniques mises en œuvre ont ainsi permis de réaliser une caractérisation complète des surfaces et des tribofilms formés, responsables des performances tribologiques.

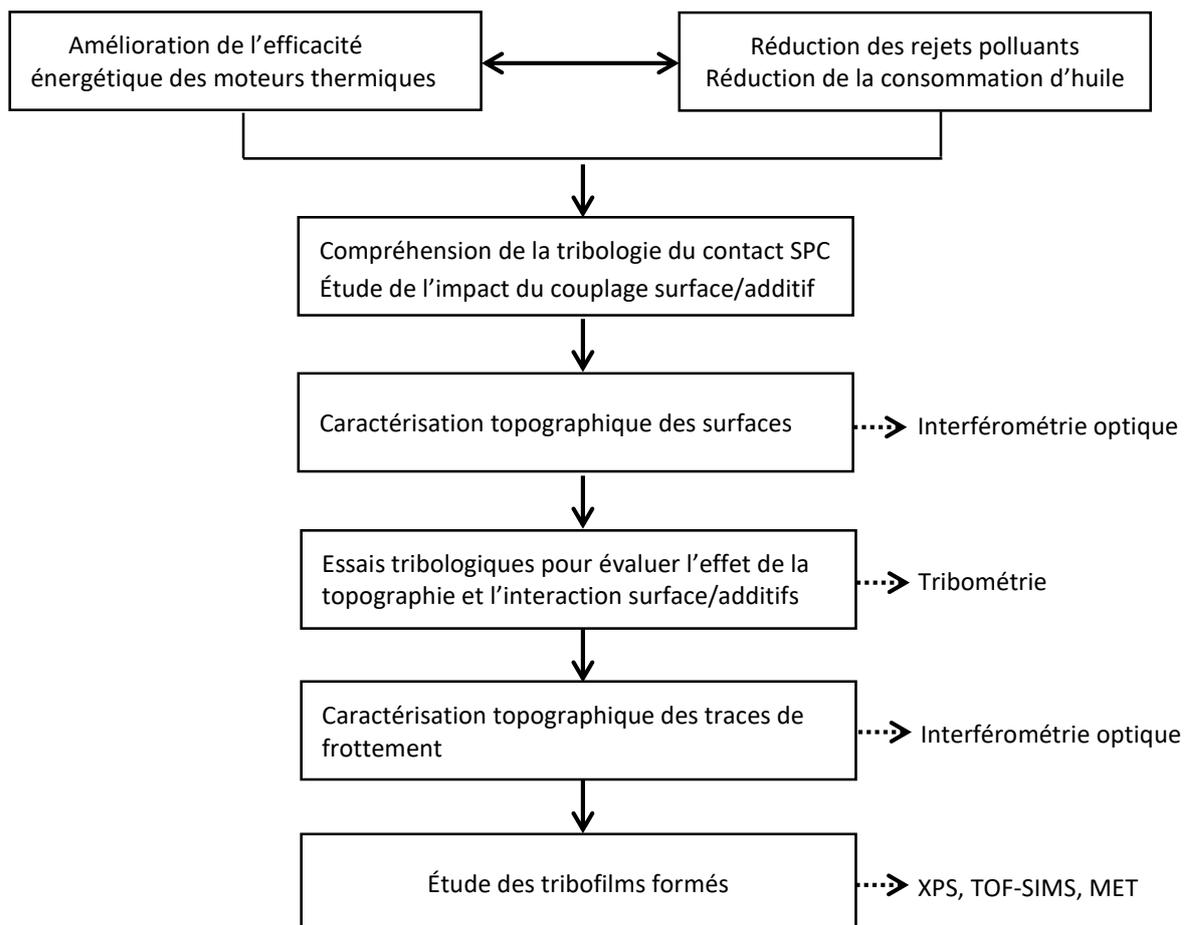


Figure 2.1 : Méthodologie expérimentale pour répondre à la problématique de cette étude

Dans ce qui suit, vont être présentés les dispositifs expérimentaux, leurs principes fondamentaux et, également, les propriétés des matériaux sélectionnés.

2.2 Caractérisation topographique

Comprendre l'influence de la topographie, donc l'état de surface, sur le comportement d'un solide et son fonctionnement nécessite la caractérisation de sa géométrie, macro, micro, voir même nano dans certains cas. Il existe une multitude de techniques permettant de caractériser quantitativement la topographie et, par conséquent, garantir la qualité du fonctionnement de la surface concernée. Afin de caractériser l'état d'une surface, on peut suivre quatre étapes essentielles :

- Une étape d'acquisition pendant laquelle une zone de la surface considérée est échantillonnée à l'aide d'un système de mesure. L'interférométrie optique est choisie pour cette étude comme moyen de mesure ;
- Une étape de prétraitement du relevé topographique généré, qui est l'ensemble des points mesurés, visant à éliminer la forme de la surface et à la redresser suivant un plan horizontal ;
- Une étape d'analyse, consistant à choisir la méthode adéquate pour caractériser la topographie de surface (paramètres 3D ou 2D, statistique ou spectrale, ...). Les paramètres de rugosité 3D qui permettent une analyse statistique sont choisis dans le cadre de cette étude puisqu'ils représentent le meilleur outil de traitement d'un processus aléatoire ;
- Et une étape de quantification, à l'issue de laquelle, on dispose de paramètres permettant de classer et comparer les états de surface ainsi que de juger la qualité de l'état de surface par rapport à l'objectif.

Dans ce qui suit, les détails de chaque étape seront présentés.

2.2.1 Interférométrie optique

2.2.1.1 Principe

L'interférométrie optique est une technique de caractérisation des objets sans contact. Elle se base sur la superposition des ondes lumineuses afin de provoquer le phénomène d'interférence. L'interféromètre à lumière blanche employé dans le cadre de ce travail utilise ce phénomène afin de caractériser la topographie des surfaces. La Figure 2.2 illustre le schéma structurel de l'interféromètre. Le faisceau lumineux provenant de la source est divisé en deux faisceaux identiques par un séparateur : un faisceau de mesure et un faisceau de référence. Le faisceau de mesure est réfléchi par l'objet mesuré et le faisceau de référence par le miroir. Les deux faisceaux réfléchis sont combinés de nouveau et leur différence de phase produit des franges d'interférence, enregistrées par une camera CCD (camera à transfert de charge). Les franges d'interférences résultantes donnent des informations sur la différence de longueur du chemin optique et, par conséquent, des informations sur les longueurs et la forme des composantes optiques de l'objet mesuré. Il existe plusieurs modes d'acquisition et d'analyse des franges d'interférence qui permettent, avec le même appareil, d'accéder à une large gamme de rugosité de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres.

2.2.1.2 Microscope interférométrique à lumière blanche

L'interféromètre utilisé pour caractériser les surfaces de cette étude dispose d'un translateur piézoélectrique permettant le déplacement vertical z de l'objectif par petits pas et une image par interférence est prise à chaque position. L'analyse des images capturées permet de connaître l'intensité lumineuse en chaque point du plan (x, y) . Ainsi, il est possible de traduire les variations d'intensité en variation de relief avec une résolution atteignant 2 nm. L'interféromètre est muni de deux objectifs : Michelson, pour les faibles grossissements et Mirau pour les grossissements au-dessus de 50. Ces objectifs peuvent balayer une aire de mesure qui varie de quelques centaines de micromètres carrés à quelques millimètres carrés. Pour caractériser des surfaces plus grandes, il existe un mode appelé "stitching", qui superpose plusieurs mesures topographiques sur des aires contigües et rassemble ces éléments pour former l'image finale de la surface mesurée.

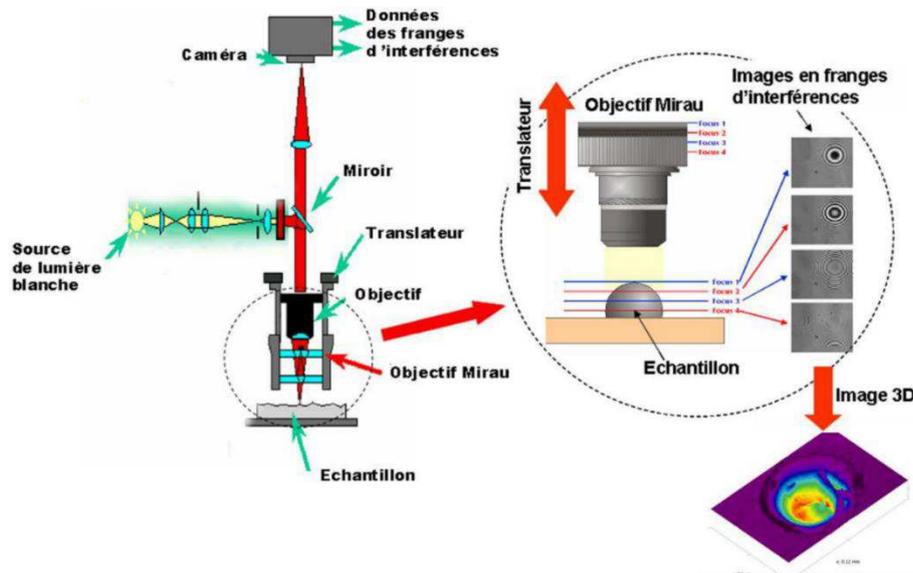


Figure 2.2 : Principe de fonctionnement de l'interféromètre à lumière blanche [119]

La Figure 2.3 représente l'image 3D et les informations topographiques obtenues par interférométrie d'un échantillon prélevé dans une chemise moteur. Cette image montre l'intérêt de cette technique qui permet de caractériser la microrugosité et l'anisotropie de la surface, liées aux différentes étapes du procédé de fabrication des chemises moteur. Néanmoins, cette technique n'est pas assez résolue pour caractériser des rugosités à l'échelle nanométrique par exemple en fond des stries.

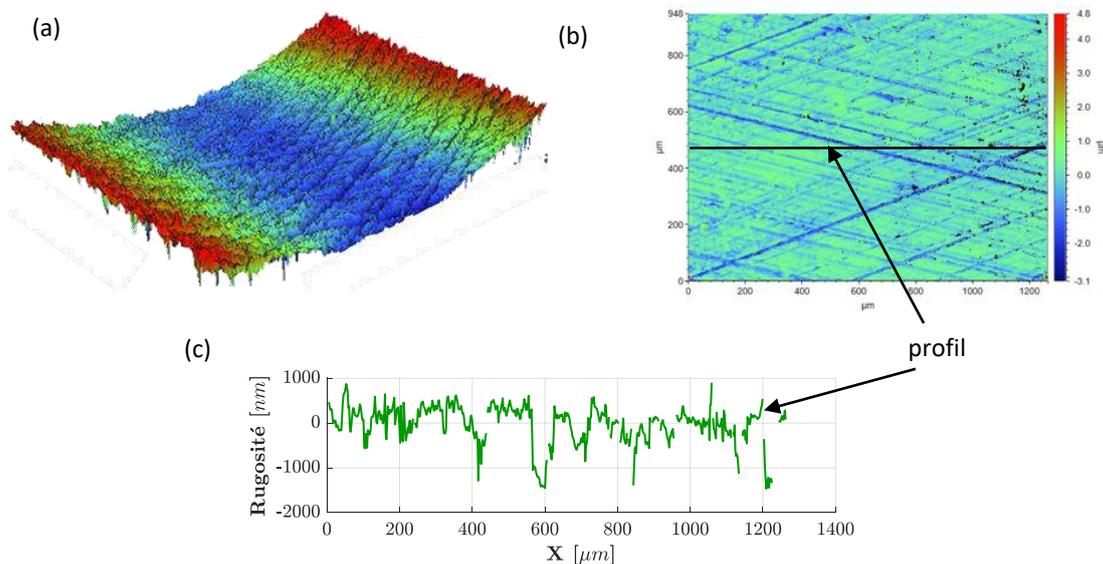


Figure 2.3 : (a) Mesure 3D de la topographie d'une portion de chemise moteur neuve PSA, (b) redressement de l'image 3D (image 2D), (c) Profil de la rugosité localisé sur l'image (b)

2.2.2 Paramètres d'analyse de la topographie des surfaces

Il existe une multitude de méthodologies permettant de caractériser l'état des surfaces et les surfaces rodées en particulier. Beaucoup d'entre elles figurent dans des normes nationales et internationales. Néanmoins, la question qui se pose est de savoir quelle est la méthode la plus adaptée qui caractérise les propriétés de surface de manière à ce qu'elles soient en corrélation avec les mécanismes de formation de surface, la géométrie de la topographie et le comportement fonctionnel.

Dans l'industrie automobile, les paramètres de caractérisation des surfaces rodées dérivent des normes bidimensionnelles ISO 13565-2 et ISO 4287 qui sont à l'heure actuelle largement utilisées. Ces paramètres sont issus des profils 2D de la surface. Cependant, les paramètres 2D ne peuvent pas fournir d'informations suffisantes et fiables pour l'analyse de la topographie de surface intrinsèquement tridimensionnelle. Tel est le cas des surfaces rodées qui se composent de plateaux et de vallées [120]. L'utilisation des paramètres 3D issus de la norme ISO 25178-2 pourrait être une alternative. Une autre méthode permettant de décomposer les surfaces en seulement deux composantes pics/vallées issue de la linéarisation de la courbe de portance, paraît appropriée à la caractérisation des surfaces rodées, puisqu'elle est capable d'évaluer séparément les composantes plateaux et les composantes vallées avec des paramètres associés à chaque composante.

2.2.2.1 Paramètres 3D

Les paramètres surfaciques 3D issus de la norme ISO 25178-2 représentent une extension évidente de la plupart des paramètres normalisés dans le cas des profils 2D, en passant de l'intégrale simple à l'intégrale double pour les généraliser à tous les points de la surface. Ils sont référencés par une lettre majuscule (S, V, \dots) puis indicés d'une lettre minuscule propre au paramètre (S_i, V_i, \dots). Les paramètres les plus connues sont ceux qui définissent l'altitude de rugosité. Ils sont définis ci-dessous.

- La hauteur moyenne arithmétique S_a , définie sur l'aire A , exprimée dans l'unité de longueur de l'axe z (z est la droite normale au plan xy), est donnée par :

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad (2.1)$$

- La hauteur moyenne quadratique S_q , représente la valeur moyenne quadratique des valeurs d'ordonnées z dans la zone de définition A . Elle équivaut à l'écart-type des hauteurs. Elle est définie par :

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy} \quad (2.2)$$

Les paramètres S_a et S_q donnent une information sur la hauteur moyenne des aspérités mais ne sont pas suffisants pour caractériser précisément et aux échelles pertinentes la topographie de surface. Les paramètres S_{sk} et S_{ku} renseignent sur la distribution, l'aspect et la forme des hauteurs, ce qui définit mieux l'état de surface :

- Facteur d'asymétrie de la distribution des hauteurs, S_{sk} :

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \left[\frac{1}{A} \iint_A z^3(x, y) dx dy \right] \quad (2.3)$$

Ce paramètre décrit l'asymétrie de la courbe de distribution des hauteurs. Une valeur nulle de S_{sk} indique une distribution symétrique, tandis qu'une valeur non nulle, signifie que la distribution est asymétrique. Si S_{sk} est négatif, il peut indiquer une dominance des creux et si S_{sk} est positif, il peut s'agir d'une dominance des pics.

- Facteur d'aplatissement de la distribution des hauteurs, S_{ku} :

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \left[\frac{1}{A} \iint_A z^4(x, y) dx dy \right] \quad (2.4)$$

Ce paramètre décrit l'aspect pointu du profil de rugosité. Une valeur égale à 3 de ce paramètre indique la coexistence des parties pointues et des parties ayant un aspect aplati, alors qu'une valeur supérieure à 3 signifie que la distribution des hauteurs est en pointes. Si S_{ku} est inférieur à 3, cela indique l'aspect aplati du profil de rugosité.

Ces paramètres de rugosité donnent une description générale de la topographie, tandis que les surfaces destinées à des usages spécifiques (contact, usure, frottement, lubrification, ...) doivent posséder des caractéristiques topographiques qui vont dans le sens de l'utilisation attendue. Les paramètres issus de la courbe de portance sont les plus utilisés actuellement pour caractériser les surfaces mécaniques telles que les surfaces rodées, pierrées, ... Le prochain paragraphe donnera une brève présentation de la courbe de portance et les paramètres qui en découlent.

2.2.2.2 Courbe de portance

La Figure 2.4 présente un exemple de profil de surface. En coupant le profil par une ligne horizontale, il est possible de calculer le pourcentage de points situés au-dessus de cette ligne et en balayant verticalement le profil avec la ligne horizontale, on obtient l'évolution de ce pourcentage en fonction de la hauteur z . Cette évolution donne la courbe de portance, appelée aussi, courbe d'Abbott-Firestone [121]. Cette courbe permet donc de déterminer la portance de la surface en fonction de la hauteur et elle est obtenue par intégration de la distribution des hauteurs sur toute la surface. La Figure 2.4 montre un profil au lieu d'une surface, à titre d'illustration. Le principe reste le même dans le cas d'une surface.

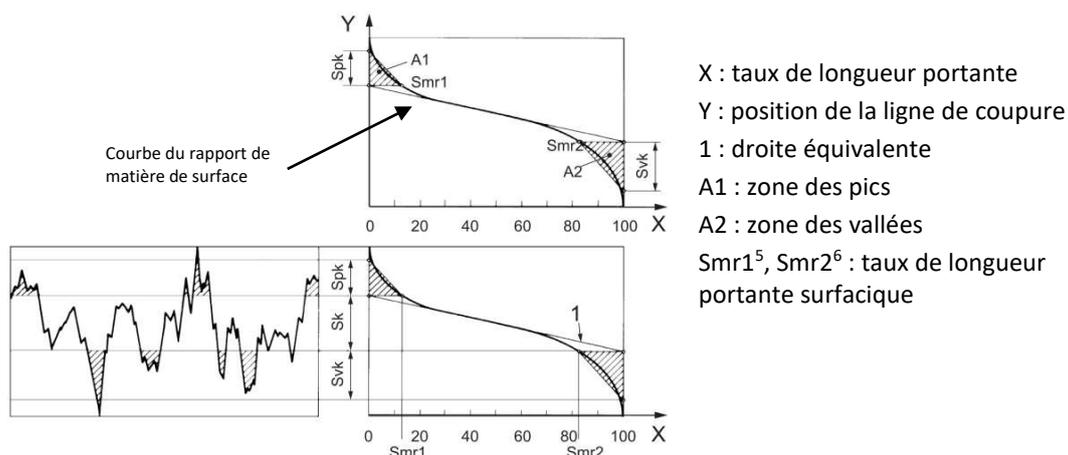


Figure 2.4 : Représentation graphique du principe de la courbe de portance ou d'Abbott-Firestone, norme ISO 25178-2

La courbe d'Abbott-Firestone est divisée en trois zones qui permettent de calculer les paramètres S_k , S_{pk} , S_{vk} significatifs de la hauteur des creux et des pics et dont les définitions sont données dans la norme ISO 25178-2 :

- S_k : est la distance entre le niveau le plus élevé et le niveau le plus bas de la surface écrêtée. Elle évalue la quantité de la matière disponible pour la durée de vie de la surface.

⁵ Smr1 : taux de longueur portante surfacique qui sépare les pics éliminés de la surface écrêtée (pourcentage de matière qui comprend les crêtes associées à Spk)

⁶ Smr2 : taux de longueur portante surfacique qui sépare les vallées éliminées de la surface écrêtée (pourcentage de la zone de mesure qui comprend les structures de creux les plus profondes associées à Svk)

- S_{pk} : ce paramètre représente la hauteur moyenne des pics au-dessus de la surface centrale. Il caractérise les pics de rugosité qui sont éliminés rapidement lors du fonctionnement.
- S_{vk} : est la profondeur moyenne des vallées en-dessous de la surface écrêtée. Ce paramètre indique la profondeur de la zone dans laquelle le fluide appliqué sur la surface s'accumule, une information pouvant être utilisée pour améliorer les propriétés lubrifiantes de la surface.

Les paramètres S_k , S_{pk} , S_{vk} représentent une étape intermédiaire pour définir les paramètres fonctionnels de volume, jugés plus pertinents. Ils sont calculés à partir de la courbe d'Abbott à partir de deux seuils de taux de portance fixés à 10 % et à 80 %, Figure 2.5.

- Paramètres de volume de matière (V_{mp} et V_{mc} , pour les pics et le cœur)
- Paramètres de volume de vide (V_{vc} et V_{vv})

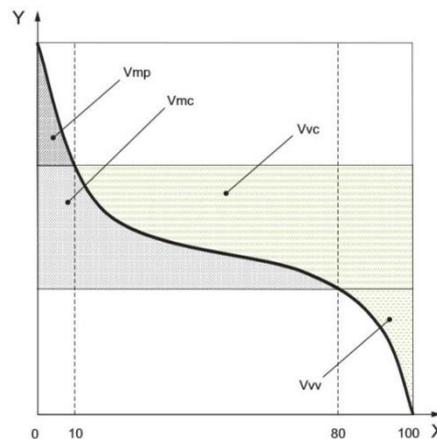


Figure 2.5 : Paramètres associés au volume de vide et au volume de matière, norme ISO 25178-2

2.2.3 Étude topographique de la surface d'une chemise moteur

La Figure 2.6 présente une image 3D obtenue par interférométrie optique d'une surface de chemise moteur mise à disposition dans le cadre de la thèse. Cette image est redressée en prenant en compte sa forme géométrique cylindrique afin d'avoir une surface plane et d'extraire les paramètres de caractérisation. Des stries de différentes tailles et profondeurs dues à la signature du procédé de fabrication sont observées. La distribution des hauteurs est décentrée en raison de la dominance des vallées ($S_{sk} = -1.02$) et le profil de la surface est majoritairement plan ($S_{ku} = 5.09$).

Les paramètres S_{pk} et S_{vk} sont calculés à partir de la courbe d'Abbott construite sur la base de cette surface. L'aire située au-dessus de la ligne équivalente, S_{pk} , correspond à la hauteur moyenne des pics qui se trouvent entre les stries. La valeur de S_{vk} permet d'estimer la profondeur moyenne des stries. Le paramètre $V_{vv} = 74.05$ indique le volume du vide des vallées. Il est supérieur au volume de matière des pics, $V_{mp} = 14.28$, ce qui confirme la prédominance des vallées. Ces paramètres permettent de quantifier la capacité de la surface de chemise à porter la surface antagoniste - les segments - dans le cas du contact SPC.

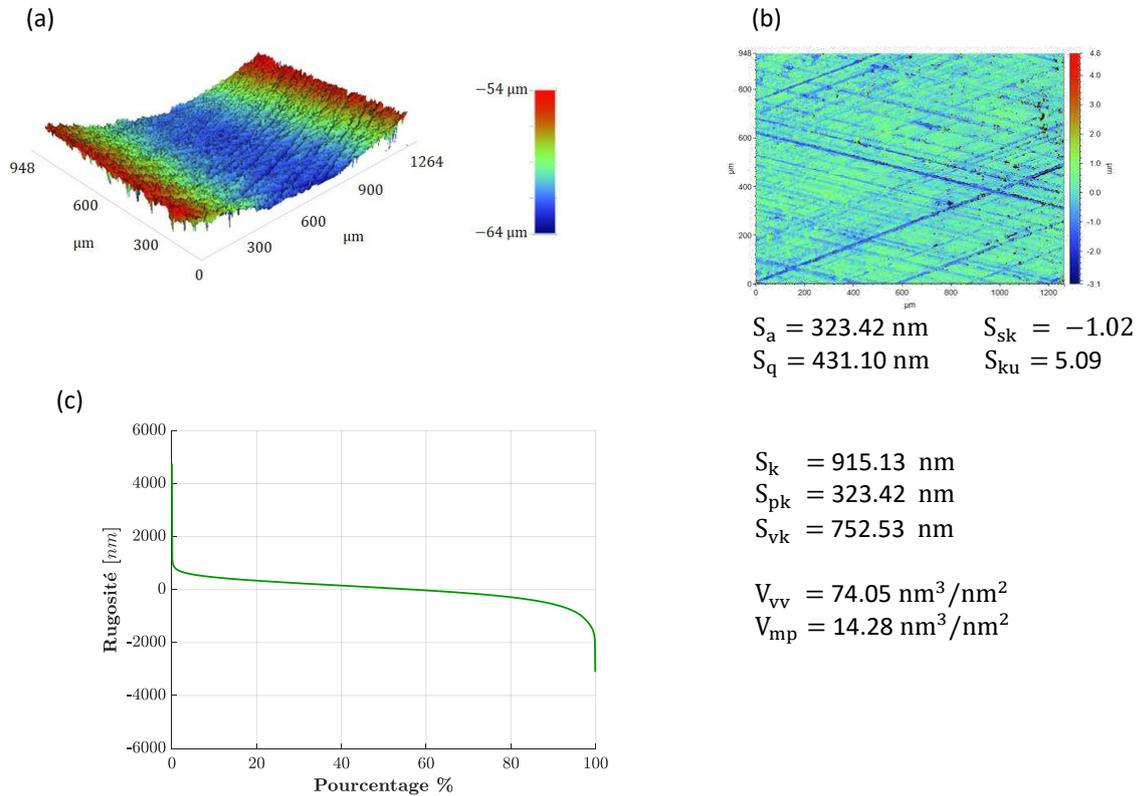


Figure 2.6 : (a) Mesure 3D de la topographie d'une portion de chemise moteur neuve PSA, (b) redressement de l'image 3D et paramètres surfaciques, (c) courbe d'Abbott et paramètres de volume

2.3 Caractérisation tribologique

Le fonctionnement et la durabilité d'un contact mécanique en mouvement relatif sont fortement influencés par le comportement tribologique, notamment le frottement. En dépit de la complexité de l'étude du comportement tribologique qui n'est pas une caractéristique intrinsèque mais la réponse d'un contact mécanique en glissement, la tribométrie caractérise les réponses de ce système (force de frottement, usure) en fonction des sollicitations appliquées (pression de contact, vitesse de glissement, température...).

Dans le cadre de cette étude, deux types de tribomètres ont été utilisés afin d'évaluer les performances en frottement et résistance à l'usure des surfaces rodées et, de différencier les types de texturations des chemises moteur. Le premier dispositif est un tribomètre alternatif linéaire conventionnel [122] et le deuxième est un tribomètre original, basé sur la mesure de réponses libres d'un oscillateur frottant, développé au sein du laboratoire LTDS.

2.3.1 Tribomètre alternatif linéaire

Le tribomètre linéaire alternatif permet de mesurer le frottement et de caractériser les systèmes tribologiques dans différentes configurations (pion/plan, cylindre/plan et sphère/plan) et différentes conditions de fonctionnement, Tableau 2.1. Ainsi, il peut reproduire les conditions cinématiques et tribologiques plus ou moins proches de celles de la zone SPC. La Figure 2.7 présente une vue d'ensemble de ce tribomètre. Ce dispositif expérimental est piloté par un moteur linéaire qui met en mouvement alternatif le porte-échantillon de la bille par rapport au plan qui est fixe. Le lubrifiant est intercalé entre les surfaces antagonistes et l'ensemble peut être chauffé, si besoin, à la température désirée par des résistances électriques. Un thermocouple de type K permet de mesurer la température au cours de l'essai. L'effort normal F_n est appliqué à l'aide du moteur linéaire, mesuré par un capteur

à pont de jauges, enregistré et régulé tout au long de l'essai. Quant à l'effort tangentiel F_t , il est mesuré par un capteur piézoélectrique et enregistré pendant le frottement. Un exemple de relevés d'efforts normal et tangentiel est présenté par la Figure 2.8.

Ces grandeurs mesurées et traitées sont caractéristiques de l'ensemble des événements temporels et statistiques survenus dans la région interfaciale du contact. Le signal obtenu contient donc une information globale incorporant les phénomènes locaux produits au sein du contact.

Contact	plan/plan, bille/plan, cylindre/plan, bille/cylindre
Charge	1 à 1000 N
Température	Air ambiant, -100 à 500 °C
Vitesse	de quelques dixièmes de mm/s à 1m/s
Cinématique	Vitesse linéaire constante sur un cycle

Tableau 2.1 : Caractéristiques principales du tribomètre linéaire alternatif

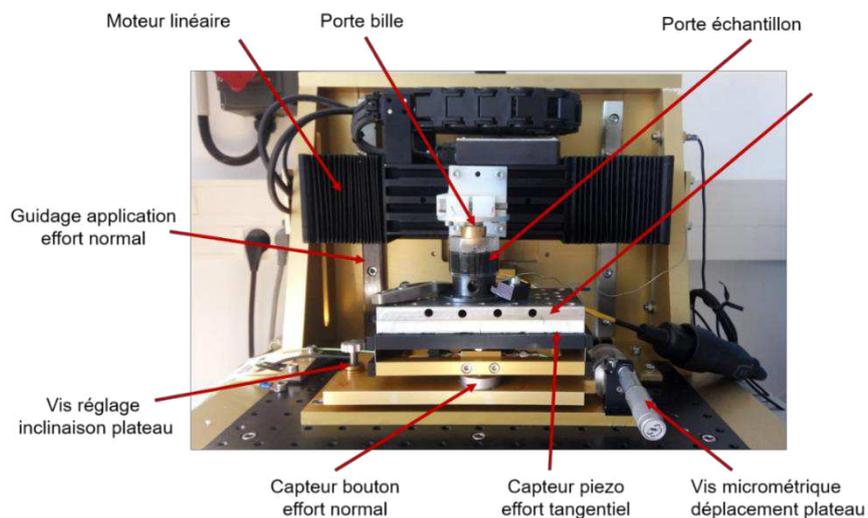


Figure 2.7 : Vue d'ensemble du tribomètre linéaire alternatif

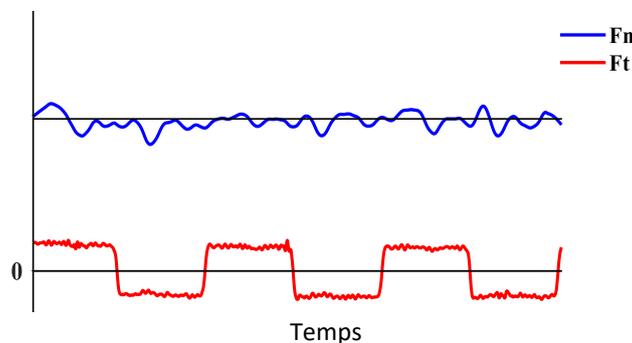


Figure 2.8 : Évolution de la force normale et de la force tangentielle au cours d'un essai alternatif

Avec le tribomètre linéaire alternatif, le coefficient de frottement instantané est généralement défini comme étant le rapport entre la force tangentielle mesurée et la force normale appliquée, formule

(2.1). La valeur moyenne du coefficient de frottement sur un cycle aller-retour est calculée selon la formule (2.2).

$$\mu_{\text{inst}} = \frac{F_t}{F_n} \quad (2.1)$$

$$\mu_{\text{moy}} = \frac{\sum_1^i |\mu_{\text{inst}}|}{i} \quad (2.2)$$

avec i le nombre total de points mesurés.

Les valeurs des coefficients de frottement instantané moyennées sur un cycle permettent de tracer la courbe de l'évolution de frottement en fonction du nombre de cycles $f(\text{cycles}) = \mu$. La Figure 2.9 montre la courbe typique pour un couple de matériaux acier/acier en contact lubrifié avec une huile complètement formulée. En général, les tests de frottement sont répétés au moins trois fois pour assurer la reproductibilité des valeurs du frottement.

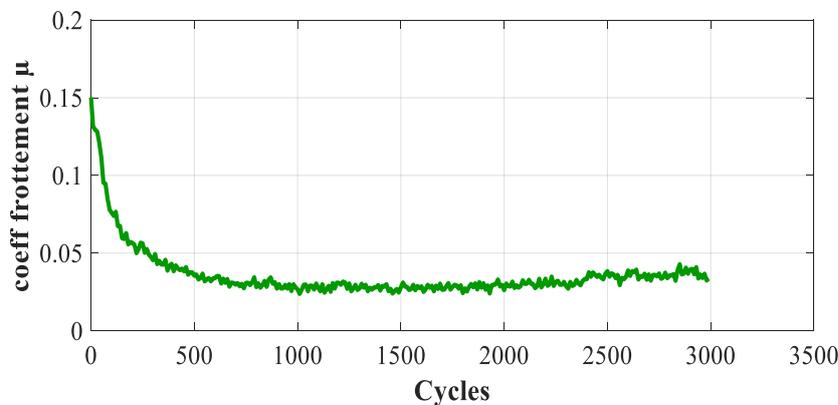


Figure 2.9 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles, contact acier/acier lubrifié avec une huile complètement formulée, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_n = 1.1\text{N}$, $V = 6 \text{ mm/s}$

2.3.2 Tribomètre oscillant

Nous avons également utilisé un tribomètre basé sur la mesure de réponses libres d'un oscillateur frottant, développé au sein du laboratoire LTDS. En particulier, nous avons adapté ce dispositif en développant de nouveau protocole à la qualification de la formation du tribofilm. Ce développement constitue l'une des originalités de notre travail. C'est pourquoi nous présenterons dans le cadre du chapitre 5 qui lui est dédié.

2.4 Caractérisation physico-chimique

2.4.1 Spectroscopie de Photoélectrons (XPS)

La spectroscopie XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique d'analyse de surface qui permet d'identifier les éléments chimiques constituant les premières couches atomiques de la surface d'un matériau (jusqu'à 10 nanomètres en profondeur).

2.4.1.1 Principe

Le principe d'un XPS se base sur l'irradiation de la surface par des rayons-X d'énergie $h\nu$ (h constante de Planck, ν la fréquence de radiation) connue et de l'ordre d'un keV. Cette irradiation provoque l'ionisation des atomes qui composent le matériau par effet photoélectrique. Si l'apport d'énergie est suffisant, les électrons qui gravitent autour du noyau et ayant une énergie de liaison E_{liaison} inférieure à $h\nu$ quittent leurs orbitales et un certain nombre d'entre eux traversent le matériau et atteignent la surface de celui-ci sans subir de choc inélastique avec une énergie cinétique E_c . Ces

derniers appelés photoélectrons émis par la suite dans le vide sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique grâce à un analyseur d'électrons. En mesurant l'énergie cinétique E_c et connaissant l'énergie transférée $h\nu$, il est possible de remonter à l'énergie de liaison de tous les éléments détectés, caractéristique du niveau électronique dont le photoélectron est issu via l'équation (2.3) de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - W_{\text{travail de sortie}} \quad (2.3)$$

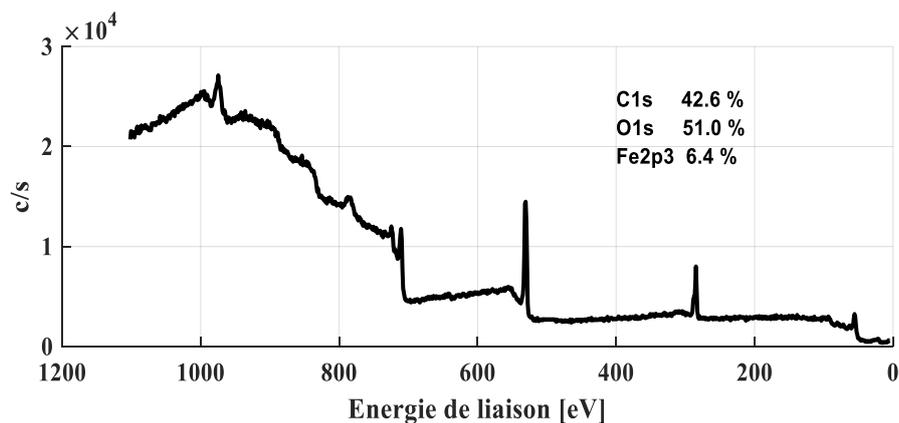
Étant donné que chaque atome est caractérisé par des niveaux d'énergie spécifiques, l'énergie de liaison déterminée à partir de l'équation (2.3) permet donc d'identifier la nature de l'atome émetteur et parfois, ses liaisons chimiques grâce au déplacement chimique.

La technique XPS permet alors la détermination des éléments chimiques présents à l'extrême surface du matériau analysé, jusqu'à 10 nm en profondeur, car le libre parcours moyen des électrons dans la matière est approximativement égale à la racine carrée de leur énergie cinétique. De plus, cette technique permet également l'obtention d'informations sur le degré d'oxydation des atomes et par conséquent, sur la nature des liaisons chimiques de ces atomes. Par traitement informatique des spectres obtenus, il est possible d'identifier et de quantifier la composition chimique des 10 premiers nanomètres de la surface des matériaux.

2.4.1.2 Dispositif XPS et conditions d'utilisation

Dans ce travail, la composition chimique de la surface des échantillons et des tribofilms, obtenus après les essais du frottement, a été analysée à l'aide du spectromètre ULVAC-PHI VersaProbe II. Cet appareil dispose une source de rayons-X monochromatique *Alk α* (1486.6 eV) et fonctionne sous ultravide. La taille du faisceau de rayons-X peut être réglée de 200 à 10 μm , facilitant le balayage et l'analyse de la trace de frottement de petite dimension. Les analyses XPS dans ce travail ont été effectuées avec un faisceau de photons de 50 μm de diamètre et dans un vide inférieur à 10^{-9} Pa. Un système de neutralisation associant un faisceau d'ions (Ar^+) et un faisceau d'électrons à faible énergie est utilisé pour limiter l'effet de charge pouvant se produire sur les matériaux isolants. Une correction supplémentaire pour compenser l'effet de charge est effectuée en définissant le pic C_{1s} correspondant au pic des hydrocarbures (C-C et C-H) dus à la contamination de surface comme référence de l'énergie de liaison, $E_{\text{liaison}}(\text{C-C et C-H}) = 284.8$ eV.

Avant d'effectuer les analyses XPS, l'échantillon est nettoyé dans un bain à ultrasons d'heptane pur pendant 15 minutes. Les résultats XPS sont obtenus sous forme de spectre couvrant une gamme d'énergie de 0 à 1100 eV et composé de pics caractérisant les éléments présents à la surface du matériau. À partir de ce spectre, une acquisition avec une meilleure résolution en énergie (*pass energy*) sur des plages d'énergies centrées autour des éléments principaux est réalisée, permettant l'identification du degré d'oxydation de ces derniers et la quantification élémentaire en pourcentage atomique (*at%*). La Figure 2.10 présente un exemple du spectre général, la quantification des éléments principaux d'un échantillon en acier avant le frottement et les conditions d'acquisition. Nous observons trois éléments caractéristiques que sont le fer Fe_{2p3} , l'oxygène O_{1s} et le carbone C_{1s} .



	Pass energy	Dwell time [ms]	Range [eV]
Spectre général	117.4	500	0-1100
C _{1s}	23.5	500	278-298
O _{1s}	23.5	500	523-543
F _{2p3}	23.5	500	702-727

Figure 2.10 : Spectre général XPS et conditions d'aquisition pour un échantillon en acier AISI 52100 poli miroir

Le dispositif XPS utilisé dans le cadre de cette étude permet également de réaliser des profils de concentration en profondeur en alternant une série de décapages ioniques et d'analyses. La Figure 2.11 présente le profil XPS de l'échantillon présenté ci-dessus. Sur ce profil, nous observons l'évolution de la concentration atomique des éléments Fe_{2p3}, O_{1s} et C_{1s} en profondeur. Après une minute d'abrasion, la concentration en carbone devient très faible et sa présence est liée à l'acier. Quant à l'oxygène et le fer, leur concentration indique la présence d'un oxyde de fer natif (Fe₂O₃) et après 10 min d'abrasion le fer métal prédomine le profil. Ces résultats confirment que les échantillons en acier utilisés sont recouverts d'une couche de contamination, essentiellement constituée de carbone, et d'oxyde de fer (Fe₂O₃). Le spectre général et la concentration atomique après 30 min d'abrasion sont présentés par la Figure 2.12.

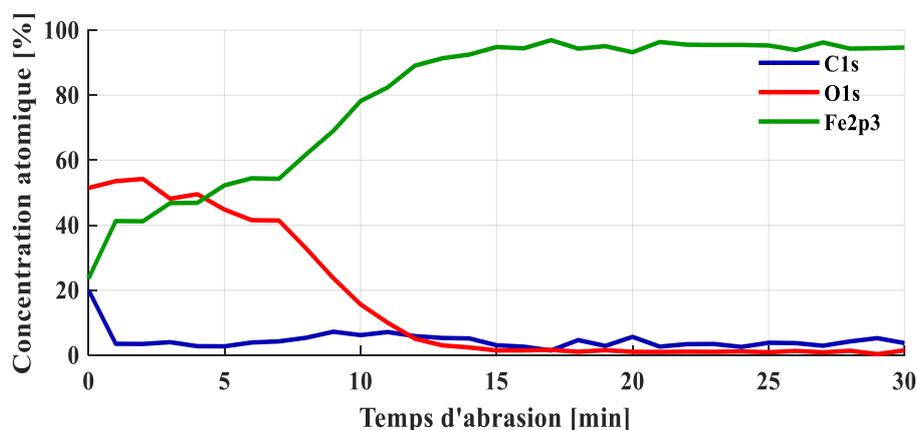


Figure 2.11 : Profils d'analyse représentant la concentration atomique en fonction du temps d'abrasion d'un échantillon en acier AISI 52100 poli miroir

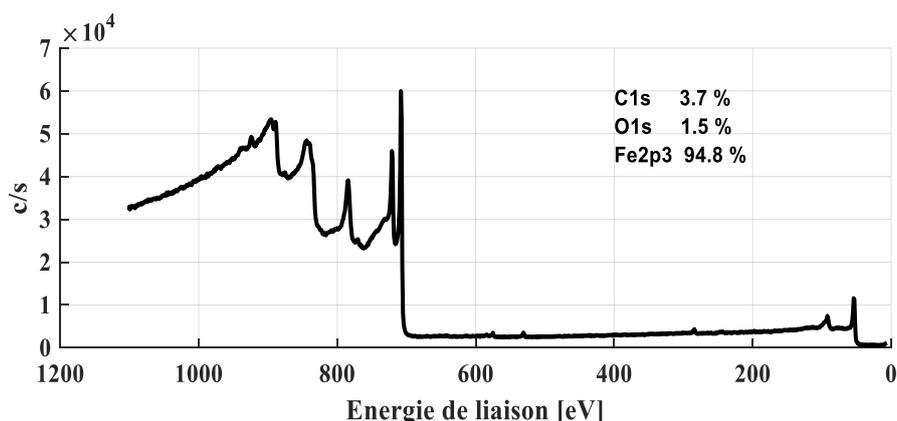


Figure 2.12 : Spectre général XPS après 30 min d'abrasion d'un échantillon en acier AISI 52100 poli miroir

2.4.1.3 Traitement des spectres

Le traitement des spectres XPS obtenus a été effectué à l'aide du logiciel *Multipack PHI* fourni avec l'XPS. Les espèces chimiques correspondant à chaque énergie de liaison ont été déterminées à l'aide des matériaux standards, du manuel XPS [123] et de la base de données de NIST (*National Institute of Standards of Technology*) [124]. Pour la quantification, l'aire sous les pics est déterminée après soustraction du fond continu de type Shirley [125] et utilisation des facteurs de sensibilité de Wagner [126].

2.4.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS)

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires en Temps de Vol (ToF-SIMS ou *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), est une technique d'analyse d'extrême surface permettant de détecter qualitativement tous les éléments du tableau périodique, y compris l'hydrogène. La profondeur sondée correspond majoritairement à la première couche moléculaire, moins de 2 nm. Cette technique d'analyse élémentaire et moléculaire permet non seulement d'obtenir des spectres de masse à haute résolution mais aussi de réaliser des images de la surface avec une très grande résolution latérale (100 nm) mettant en évidence la répartition des différents éléments (ions et ions moléculaires) ainsi que des profils en profondeur.

2.4.2.1 Principe

Le principe du ToF-SIMS consiste à bombarder la surface du matériau à analyser avec un faisceau d'ions, appelés ions primaires, de quelques keV d'énergie dans une enceinte sous ultra vide. Sous l'effet du bombardement, des ions dits secondaires sont émis depuis la surface. Ces derniers ions, qu'ils soient positifs ou négatifs, sont ensuite collectés et accélérés dans un analyseur à temps de vol au sein duquel leur temps de parcours est fonction de leurs masses. Les ions secondaires, de rapport masse sur charge m/z plus élevés, mettront plus de temps pour effectuer ce parcours. Ainsi, la mesure précise de ce rapport permet l'identification des ions détectés et donc des espèces chimiques présentes sur la surface analysée. La Figure 2.13 illustre le principe de fonctionnement du ToF-SIMS. Les données obtenues peuvent être sous forme de spectres de masse ou de cartographie des différentes espèces. Il est possible également, en alternant des séries d'acquisition et d'abrasion, de tracer un profil de répartition avec une résolution en profondeur nanométrique.

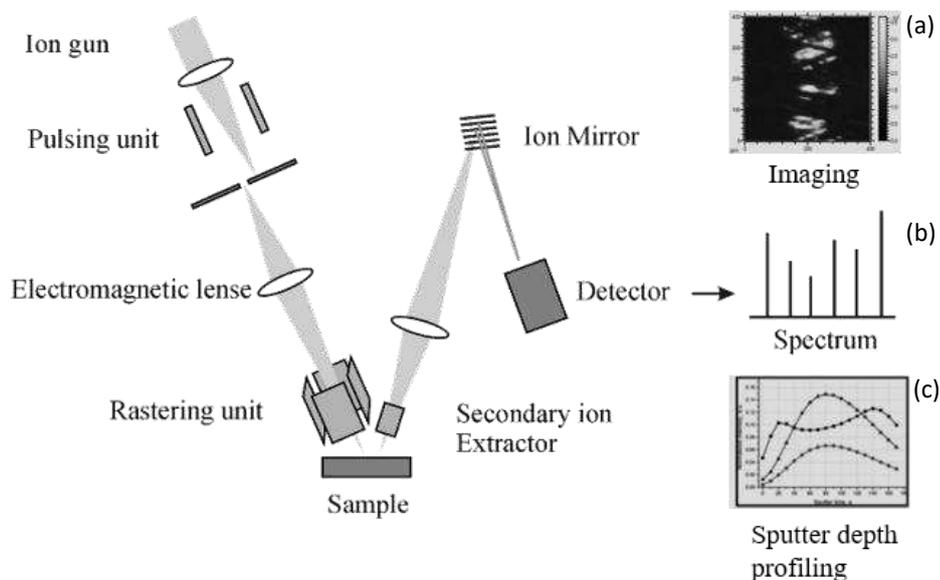


Figure 2.13 : Schéma de principe de l'instrument ToF-SIMS et les options d'analyse de surface, (a) imagerie de la distribution des espèces, (b) analyse spectrométrique de masse des ions secondaires en surface, (c) profils d'abrasion en fonction du temps [127]. (Image modifiée)

La technique ToF-SIMS est une méthode d'analyse de surface à très haute sensibilité⁷ permettant d'obtenir des limites de détection des éléments de l'ordre du ppm ou des molécules de l'ordre de la femto-mole, ce qui rend possible la détection des éléments et signatures moléculaires qui sont indétectables par l'XPS (0,1 à 1% at). Par contre, les données sont beaucoup plus difficiles à quantifier, l'analyse est essentiellement comparative à partir des intensités relatives des pics. L'analyse ToF-SIMS est complémentaire par rapport à l'XPS.

2.4.2.2 Dispositif ToF-SIMS et conditions d'utilisation

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est un ToF-SIMS IV (ION-ToF), situé au laboratoire Sciences et Surface (Écully, France). Ce dispositif est équipé d'une source LMIG (Liquid Metal Ion Gun) de Bi pulsée (source Bi^{3+} - 25 kV). Un canon à électrons a été utilisé en mode pulsé à faible énergie afin de neutraliser la surface. La dose ionique a été gardée en dessous de la limite des conditions statiques. L'analyse a été réalisée dans et hors trace de frottement en mode positif et négatif pour obtenir les spectres de masse et la cartographie des espèces spécifiques. Avant de traiter les données avec le logiciel *SurfaceLab*, une calibration en masse a été effectuée avec les ions secondaires hydrocarbonés (CH_3^+ , C_5H_7^+ et C_6H_9^+ pour les ions positifs et C^- , C_3^- et C_4^- pour les ions négatifs).

2.4.3 Microscopie électronique en transmission et analyse dispersive en énergie (MET/EDX)

Les techniques présentées précédemment ont été utilisées pour caractériser la nature chimique des surfaces, mais elles sont inadaptées pour donner des informations sur la structure des matériaux ou des tribofilms formés après le test de frottement. Afin d'avoir cette information, l'observation du tribofilm en coupe transversale a été réalisée à l'aide de la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Cette technique permet non seulement la visualisation du tribofilm à l'échelle nanométrique, mais elle permet aussi d'avoir des informations sur la nanostructure (cristalline, feuillet, ...), son épaisseur, la distribution des nanoparticules formées et une imagerie chimique à haute résolution. Les

⁷ La sensibilité est exprimée en fractions atomiques

informations sur l'image peuvent être corrélées localement avec des techniques spectroscopiques (EELS/EDX) afin de fournir une composition élémentaire semi-quantitative à l'échelle nanométrique.

2.4.3.1 Principe de la MET

La microscopie électronique en transmission utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Un ensemble de lentilles magnétiques est utilisé pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon qui doit être suffisamment mince (épaisseur inférieure à 100 nm) afin de permettre la transmission de ce dernier. En traversant la lame, le faisceau d'électrons transmis est intercepté par un diaphragme de contraste traduisant le signal en image contrastée. Un ensemble de lentilles magnétiques constituant le système de projection, permet ensuite de transférer l'image électronique de l'échantillon vers un écran d'observation phosphorescent qui la transforme en image optique. L'acquisition de l'image optique est réalisée par une caméra CCD placée sous l'écran d'observation et elle peut être affichée en temps réel sur un moniteur ou un ordinateur. La Figure 2.14 présente les différentes composantes d'un MET. Les observations en MET sont souvent accompagnées par une spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX). Cette dernière utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques.

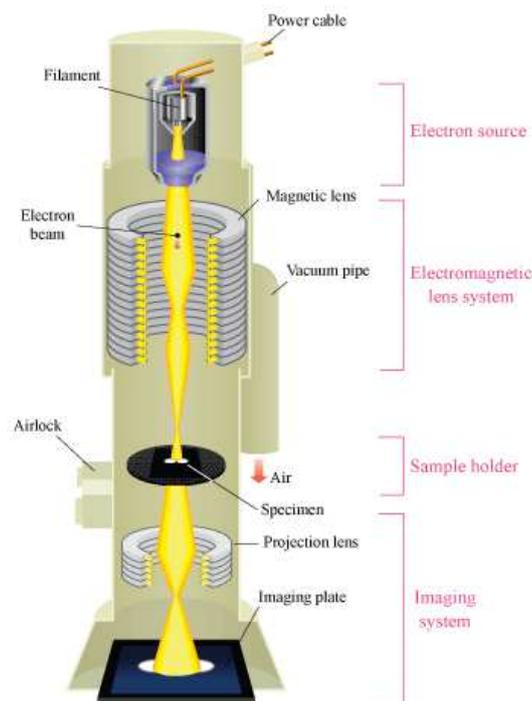


Figure 2.14 : Schéma de principe d'un Microscopie Électronique en Transmission (MET) [128]

2.4.3.2 Préparation des échantillons pour la MET

Une des difficultés de l'utilisation du MET est la préparation de l'échantillon à observer. Cette phase très importante détermine en partie la qualité des résultats obtenus. L'échantillon doit être préparé selon un protocole précis qui doit conduire à l'obtention d'une lame qui doit être à la fois suffisamment mince pour permettre la traversée du faisceau d'électrons et, ne pas produire de modification de structure notable. La méthode choisie pour préparer les échantillons de cette étude est le "Focus Ion Beam" ou FIB. Cette dernière permet de réaliser des coupes transversales de la zone à observer et l'amincir par usinage ionique après avoir pris le soin de protéger la surface de l'endommagement par une couche de platine (Pt) ou tungstène (W) selon la nature du matériau à étudier. Il existe une multitude de méthodes d'amincissement ionique, celle choisie ici est le "lift-out" [129]. La Figure 2.15

résume les différentes étapes de préparation d'une lame FIB. À l'issue de cette opération, on obtient une lame mince d'une épaisseur finale de moins de 100 nm, collée sur une grille de support pour MET.

2.4.3.3 Dispositif MET et conditions d'utilisation

Le microscope électronique en transmission utilisé pour la caractérisation des lames minces pour cette étude est un JEOL 2100F. Il fonctionne à 200 keV et il est équipé d'un analyseur X à dispersion d'énergie Xmas 80 de la marque OXFORD. Il est situé au Centre Technologique des Microstructures (CTμ) – Univ. Lyon 1. Avec ce microscope, des observations en mode haute résolution HRTEM ont été réalisées et des analyses EDX avec une taille de sonde de 0.7 nm ont été effectuées. Les données ont été traitées par le logiciel Digital Micrograph pour les images TEM et INCA pour les spectres EDX et images associées.

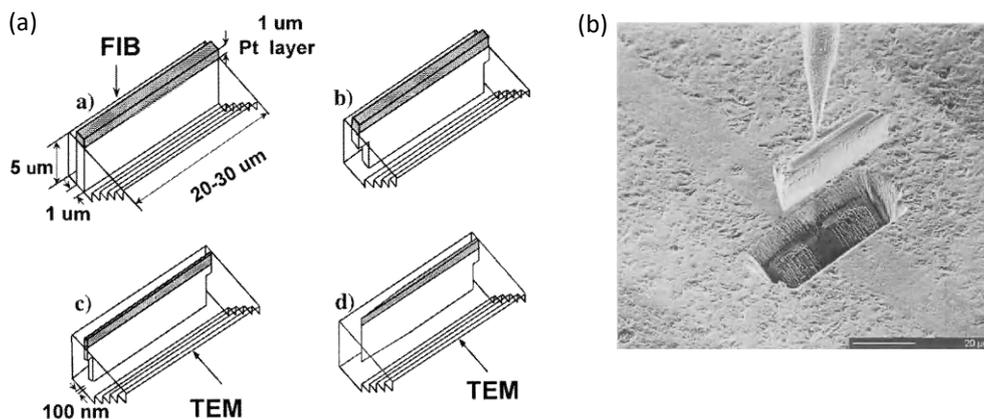


Figure 2.15 : (a) Schémas des différentes étapes de préparation d'une lame mince par la méthode « lift out », (b) Extraction d'une lame FIB après amincissement ionique [129]

2.5 Matériaux et lubrifiants étudiés

Comme il est précisé dans le premier chapitre, ce travail a pour objectif d'étudier l'impact d'une texturation de surface sur les performances tribologiques du contact segment-chemise lubrifié avec une huile moteur. L'étude va donc se focaliser sur l'identification des réactions tribochimiques pouvant intervenir sur ces surfaces et responsables de la réduction du frottement et de la résistance à l'usure. Compte tenu de la diversité des surfaces utilisées pour les chemises moteur et des lubrifiants proposés sur le marché, le choix s'est orienté, en accord avec le partenaire industriel⁸, vers des surfaces rodées provenant de vraies chemises moteur et vers des échantillons non rodés afin de pouvoir les comparer. En ce qui concerne les lubrifiants, deux huiles TOTAL de dernière génération ont été étudiées, une huile complètement formulée et l'huile de base seule afin d'analyser l'effet des additifs sur les performances tribologiques. Ce paragraphe se propose de présenter les caractéristiques topographiques, mécaniques et chimiques des échantillons et les propriétés physiques et chimiques des lubrifiants.

2.5.1 Matériaux

Trois types de surface en fonte et une surface en acier AISI 52100 sont choisis. Il s'agit d'échantillons issus :

- d'une chemise en fonte d'un moteur essence, nommée EB2
- d'une chemise en fonte d'un moteur diesel, nommée DV6

⁸ PSA

- d'un plan fabriqué à partir d'une chemise en fonte et poli par la suite afin d'effacer toute texturation spécifique, nommé PF
- d'un plan en acier AISI 52100 poli miroir, nommé PA

Les échantillons EB2 et DV6 ont une forme cylindrique avec un rayon de courbure de 37.5 mm. Ils sont faits du même matériau, fonte grise à graphite lamellaire, mais avec deux états de surface différents, Figure 2.16.a. Quant aux échantillons PF, ils ont été usinés à partir des chemises en fonte à graphite lamellaire brute, puis rectifiés pour obtenir une surface plane. Ils ont ensuite été polis avec du papier abrasif (papier du grade 400 jusqu'à 2000) afin d'effacer toute texturation spécifique, Figure 2.16.b. En ce qui concerne les échantillons PA avec un état de surface poli miroir, ce choix a été réalisé car les propriétés tribologiques de ce matériau sont bien connues, notamment dans l'ultravide [130], et que son état de surface sert de référence pour cette étude, Figure 2.16.c.

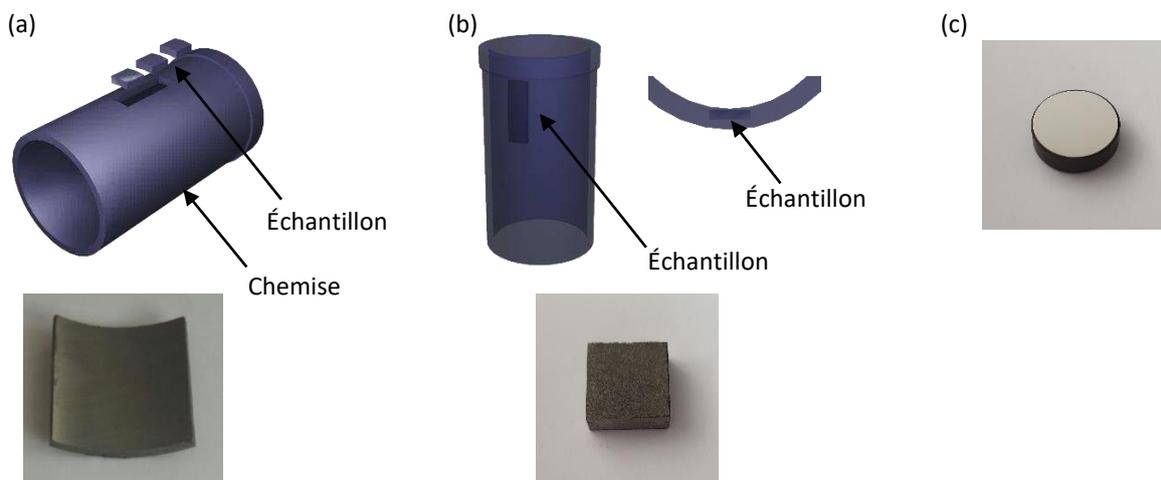


Figure 2.16 : Schémas du prélèvement des échantillons dans la chemise, (a) cylindriques, (b) plans, (c) image d'un échantillon en acier AISI 52100

2.5.1.1 État topographique initial des surfaces

La topographie des différentes surfaces mises à disposition dans le cadre de cette thèse est analysée par la technique d'interférométrie. La Figure 2.17 présente des images 3D des échantillons neufs provenant du PA, PF, EB2 et DV6. Ces images 3D subissent ensuite un prétraitement qui consiste à enlever la forme géométrique afin d'obtenir une surface plane et d'éviter tout problème lié aux irrégularités de la forme. La forme géométrique ne constitue pas un élément important pour la définition des paramètres microscopiques de la surface.

La Figure 2.18.(a1, b1, c1, d1, a2, b2, c2, d2) révèle successivement l'aspect global de chaque surface après redressement et le profil associé. Elle montre la diversité au niveau de l'état de surface due au procédé de fabrication adopté pour chaque surface. La surface PA est une surface lisse polie miroir, ne présentant aucune spécification topographique importante à part sa rugosité très faible. Quant à la surface PF, elle apparaît plus rugueuse avec des stries orientées dans un seul sens. Cependant, les échantillons EB2 et DV6 ont un état de surface très différent par rapport à PA et PF. Ils présentent une rugosité importante et des stries croisées de différentes tailles et profondeurs. Ceci est lié à l'empreinte du procédé de rodage appliqué. Ce procédé utilise des grains abrasifs de différentes tailles, allant du plus grossier au plus fin, générant ainsi une texture de surface multi-échelles (stries, angle de striation, orientation, ...), des plateaux et des vallées.

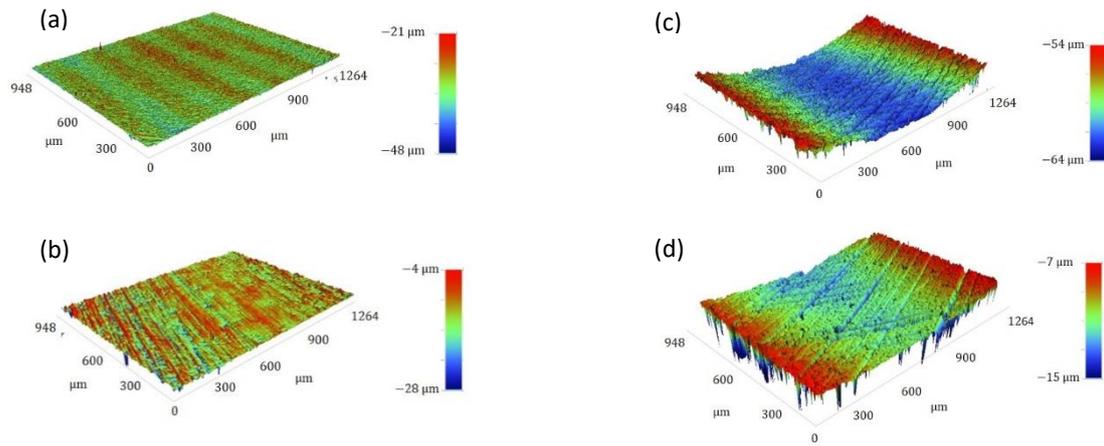


Figure 2.17 : Images morphologiques 3D par interférométrie optique, (a) plan en acier AISI 52100 PA, (b) plan en fonte polie PF, (c) échantillon EB2, (d) échantillon DV6

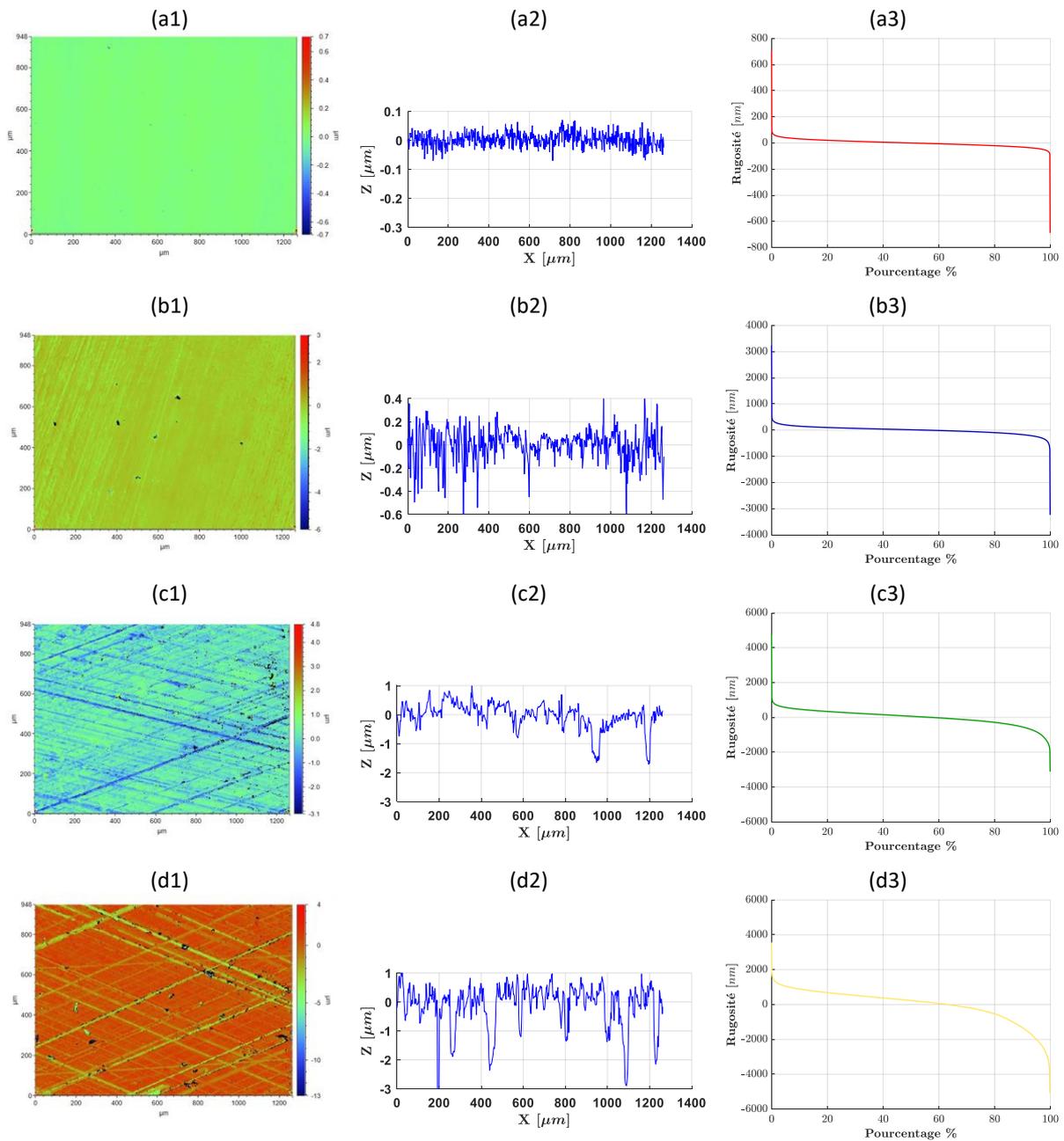


Figure 2.18 : (a1, b1, c1, d1) Aspect topographique des surfaces après redressement (la direction horizontale est la direction circonférentielle), (a2, b2, c2, d2) profils circonférentiels, (a3, b2, c3, d3) courbes d'Abbott (a) PA, (b) PF, (c) EB2, (d) DV6

Afin d'avoir des informations locales sur les caractéristiques topographiques des différentes surfaces, les paramètres issus de la norme ISO 25178-2 et décrits dans la section 2.2.2 sont utilisés. Néanmoins, pour mieux décrire les spécificités des surfaces EB2 et DV6 issus d'un procédé industriel et les comparer avec celles des surfaces PA et PF, la courbe d'Abbott est également construite. La Figure 2.18. (a3, b3, c3, d3) donne la courbe d'Abbott liée à chaque surface. Cette courbe donne une idée sur la taille du volume du vide et de la matière nécessaire pour évaluer la capacité d'une surface à porter la surface antagoniste et à retenir le lubrifiant. Ainsi, les paramètres d'amplitude tels que S_a , S_{sk} , S_{ku} et les paramètres S_k , S_{pk} , S_{vk} , V_{mp} , V_{mc} , V_{vc} , V_{vv} issus de la courbe d'Abbott sont déterminés.

Les mesures sont faites sur 10 zones différentes de taille $1200 \mu\text{m} \times 950 \mu\text{m}$. Cette taille est estimée représentative de l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les mesures correspondant à chaque

surface sont ensuite moyennées et l'incertitude sur les mesures correspond à un écart type. Les seuils de taux de portance de la courbe d'Abbott, S_{mr1} et S_{mr2} , sont fixés à 10% et 80% respectivement.

La Figure 2.19 donne la rugosité surfacique S_a et montre que la surface PA est la surface la moins rugueuse, ce qui est tout à fait normal puisqu'elle est à la base lisse et elle n'a subi aucune procédure de texturation. Tandis que les surfaces ayant subi la texturation, soit par rodage industriel ou polissage au laboratoire, présentent une rugosité surfacique importante. Le Skewness et le Kurtosis des surfaces texturées montrent successivement l'asymétrie en faveur des vallées ($S_{sk} < 0$) et l'aspect aplati des hauteurs ($S_{ku} > 3$), voir Tableau 2.2. Un autre paramètre intéressant à caractériser est l'angle de striation α qui, selon plusieurs études [120, 131], joue un rôle prépondérant dans la réduction du frottement. La surface DV6 et EB2 ont respectivement des stries croisées à 50° et 35°. Il a été montré dans [132–134] que les angles de striation les plus performants se situent dans les intervalles [25° – 55°] et [120° - 140°], ce qui indique que dans le cadre de cette étude, ce paramètre n'est pas discriminant.

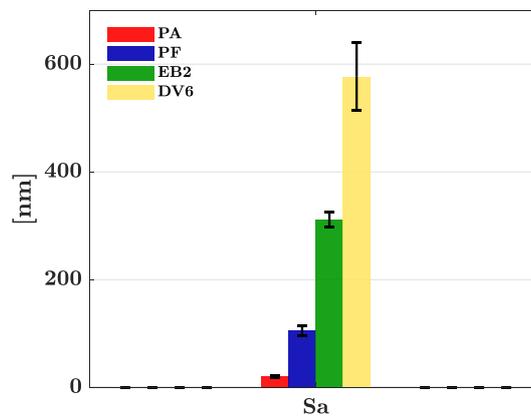


Figure 2.19 : Rugosité surfacique S_a

	S_{sk}	S_{ku}	α
PA	0	18.8	-
PF	1.7	31.4	-
EB2	-0.8	7.8	35°
DV6	-1.8	10.6	50°

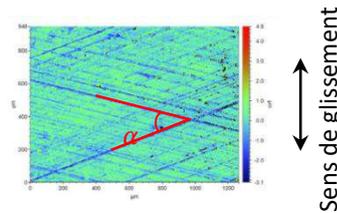


Tableau 2.2 : Paramètres de rugosité S_{sk} et S_{ku} et angle de striation α

Les paramètres surfaciques S_k , S_{pk} et S_{vk} issus de la courbe d'Abbott permettant la caractérisation de l'aspect fonctionnel des surfaces, sont présentés dans la Figure 2.21. (a). La surface PA se caractérise par des valeurs faibles, voir nulles, de S_{pk} et S_{vk} . Ceci est dû à l'absence de la texturation et au caractère lisse de cette surface. En revanche, la surface DV6 détient les valeurs les plus élevées induites par les plateaux de forte amplitude et les vallées bien profondes. Concernant la surface EB2, elle est relativement plus fine que la DV6, avec des plateaux et des vallées d'amplitudes plus faibles. Quant à la surface PF, sa principale caractéristique résulte de son anisotropie et de l'amplitude réduite des vallées et plateaux.

Les vallées et les plateaux jouent des rôles différents dans un contact lubrifié. La composante plateau sert à réduire ou à augmenter la capacité de charge et de frottement, alors que les vallées sont supposées servir de réservoirs de lubrifiant et censées réduire l'aire de contact. Ainsi, tous les procédés

actuels de texturation de surfaces visent à générer des topographies analogues à celle dite "idéale", avec une absence de rugosité de plateaux et des vallées relativement profondes, comme illustré en Figure 2.20. Autrement dit, une texture composée de stries fines, de rugosité faible et de creux relativement profonds, est propice à l'amélioration des performances tribologiques des contacts mécaniques en termes de réduction de frottement et d'usure.

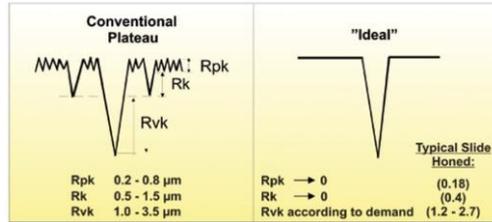


Figure 2.20 : Représentation d'un profil de surface générée par un rodage industriel et un profil de surface "idéale" [135]

En complément des paramètres fonctionnels présentés dans le paragraphe précédent, les volumes de la matière et du vide (V_{mp} , V_{mc} , V_{vc} et V_{vv}) de chaque surface sont quantifiés et illustrés par la Figure 2.21.(b). Comme il a été prévu avec le paramètre S_{sk} , les vallées sont majoritairement présentes pour les surfaces texturées. Il est à noter également qu'il y a une dépendance entre la rugosité surfacique et les volumes pleins et vides, en effet, plus la rugosité est importante plus le volume des aspérités et des creux est prédominant. La réponse aux fonctionnalités requises d'un contact glissant (frottement, lubrification, usure, consommation d'huile, etc.) peut être fortement impactée par son état de surface et donc par son procédé de fabrication.

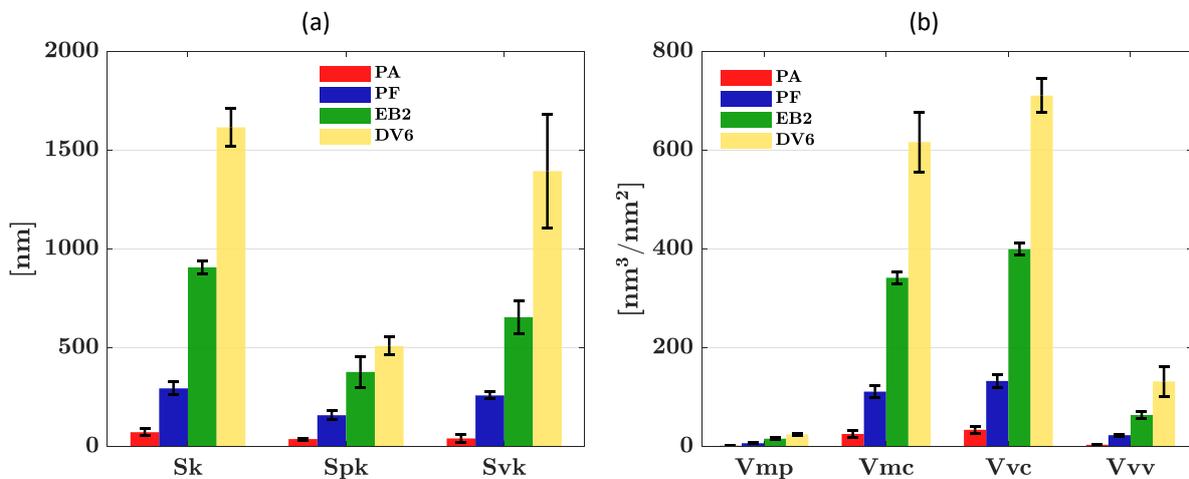


Figure 2.21 : Paramètres de rugosité issus de la courbe d'Abbott, (a) hauteur, (b) volume

Pour résumer, les surfaces choisies pour cette étude disposent de textures différentes. Les caractéristiques de chaque texture ont la particularité de répondre aux fonctionnalités requises dans un contact lubrifié (frottement, lubrification, usure, consommation d'huile, etc.). Un autre aspect très important dans la caractérisation des surfaces est leur nature chimique initial. L'étude du comportement tribologique d'un contact sec ou lubrifié nécessite non seulement la caractérisation topographique des surfaces mais également la connaissance de la composition chimique et des propriétés mécaniques du matériau utilisé et ceci afin de comprendre les potentiels mécanismes d'interaction. Ces propriétés seront détaillées dans la section suivante.

2.5.1.2 Composition chimique et propriétés mécaniques des surfaces

Les échantillons en fonte sont tous fabriqués du même matériau et ont subis le même traitement thermique. La composition chimique ainsi que les caractéristiques mécaniques des échantillons en fonte et de l'échantillon en acier AISI 52100 servant de référence sont précisées dans le Tableau 2.3 et le Tableau 2.4.

Matériau	Dureté (HV)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de poisson
Acier	697.5 - 864.0	210.0	0.3
Fonte	218 - 291.2	112.0	0.25

Tableau 2.3 : propriétés mécaniques des matériaux étudiés

	Composition chimique en % massique					
	C	Si	Mn	S	P	Cr
Acier	0.95-1.05	0.15-0.35	0.25-0.45	0.025	0.025	1.40-1.65
Fonte	3.20-3.50	2.0-2.80	0.80-1.0	≤ 0.12	0.35-0.45	0.40-0.60

Tableau 2.4 : composition chimique des matériaux étudiés

2.5.2 Lubrifiants

Les lubrifiants considérés dans ce travail sont deux huiles commerciales fournies par le groupe TOTAL. Il s'agit d'une huile de base et d'une huile complètement formulée référencée MA7 de grade 0W20. La MA7 est connue pour sa faible viscosité et fait partie des huiles dites Fuel-Eco. L'huile de base se distingue par rapport à celle formulée par l'absence des additifs modificateurs de frottement et des additifs anti-usure. Le Tableau 2.5 liste quelques propriétés physiques des deux huiles en fonction de la température. Pour comprendre le mécanisme d'action de ces dernières, il est nécessaire de connaître leurs spécifications chimiques également. Aucune information à propos de la formulation ou de la nature des additifs ajoutés n'est fournie pour des raisons de confidentialité. Une analyse XPS permet d'avoir des informations sur les éléments, voir les composés, contenus dans les deux lubrifiants.

	Viscosité cinématique	Masse volumique
MA7 de base	$\nu(100\text{ °C}) = 6.6\text{ cSt}$ $\nu(40\text{ °C}) = 31.4\text{ cSt}$	$\rho(15\text{ °C}) = 880\text{-}900\text{ Kg/m}^3$
MA7 formulée	$\nu(100\text{ °C}) = 8.3\text{ cSt}$ $\nu(40\text{ °C}) = 43.5\text{ cSt}$	$\rho(15\text{ °C}) = 837\text{-}847\text{ Kg/m}^3$

Tableau 2.5 : Spécifications physiques de l'huile de base et de l'huile formulée MA7 0W20 en fonction de la température

Comme cela a été expliqué, l'analyse XPS permet l'identification des éléments chimiques présents à la surface d'un matériau solide. Afin d'analyser les lubrifiants, une couche mince de chaque lubrifiant a été déposée sur une surface plane en acier à l'aide de l'enduction centrifuge⁹ (*spin-coating*). Le spectre général de chaque lubrifiant est présenté sur la Figure 2.22. Nous pouvons identifier les pics

⁹ L'enduction centrifuge permet par force centrifuge de former une couche mince de quelques nanomètres à partir d'une solution liquide sur une surface plane.

du carbone C_{1s} et de l'oxygène O_{1s} . Le pic d'oxygène est peu important, sa position est vers 529 eV, en revanche, le pic du carbone est intense et se situe à l'énergie 284.8 eV. Ces spectres ne montrent pas l'existence d'éléments liés aux additifs, ce qui est étonnant pour l'huile formulée. Ce résultat peut être lié à une concentration des additifs dans le lubrifiant formulé très faible difficilement détectable par XPS. Il est donc apparu indispensable de trouver un autre moyen pour préparer les lubrifiants afin que l'analyse de leurs composants soit possible avec l'XPS. La procédure d'extraction liquide-liquide est sélectionnée.

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles afin d'extraire un ou plusieurs constituants par transfert de matière. Dans le cas de notre étude, le méthanol est utilisé comme solvant pour extraire les éléments chimiques contenus dans les lubrifiants. Le méthanol est choisi pour sa capacité à extraire les substances sans les modifier chimiquement et également pour sa volatilité importante. Il n'est pas nécessaire de le mettre à haute température pour faciliter son évaporation et par conséquent isoler les solutés.

Les lubrifiants ont été placés séparément dans deux tubes. Chacun des tubes contient le méthanol avec un volume 4 fois supérieur à celui du lubrifiant. Plus le volume du solvant est grand par rapport au volume du liquide à extraire, meilleur est le rendement d'extraction [136]. Le mélange obtenu a été mis en agitation pendant 30 minutes afin d'accélérer le transfert des additifs au méthanol. Après la décantation, une goutte de méthanol est récupérée avec une pipette et posée sur un papier en aluminium à l'air. Après avoir vérifié l'évaporation de ce dernier, le papier aluminium est posé sur un porte échantillon et analysé en XPS.

Les spectres de la Figure 2.23 montrent la présence commune du carbone et de l'oxygène dans l'huile de base et l'huile formulée. En revanche, les éléments caractéristiques des additifs apparaissent uniquement dans le spectre de l'huile formulée et se situent aux énergies suivantes :

- Zn_{2p3} ~ 1022.5 eV
- S_{2p} ~ 161.9 eV
- Mo_{3d} ~ 230.1 eV
- P_{2p} ~ 133.9 eV
- Ca_{2p} ~ 347.7 eV
- N_{1s} ~ 400.1 eV

À part le calcium qui rentre dans la composition des additifs détergents et l'azote qui peut avoir une fonction double, solubilisation des additifs dans l'huile et/ou modification de frottement, les autres éléments font partis des additifs modificateurs de frottement (MF) et anti-usure (AU) connus pour réagir rapidement avec les surfaces métalliques et former un tribofilm à caractère réducteur de frottement et anti-usure. Ceci semble indiquer la présence des additifs de type dithiophosphates de zinc (ZDDP) et dithiocarbamates de molybdène (MoDTC). La présence de ces deux types d'additifs, ayant chacun des propriétés chimiques diverses, implique des réactions qui influenceront sur les propriétés du lubrifiant. Il est à noter que les spectres révèlent également la présence des pics Al_{2p} et Al_{2s} situés respectivement aux énergies 74.2 eV, 119.7 eV et caractéristiques de l'aluminium du substrat.

L'analyse chimique des lubrifiants a permis d'avoir des informations sur les composants présents. L'un des objectifs de ce travail consiste à apporter des éléments de compréhension sur la réaction de ces composants avec les surfaces et leur impact sur le comportement tribologique.

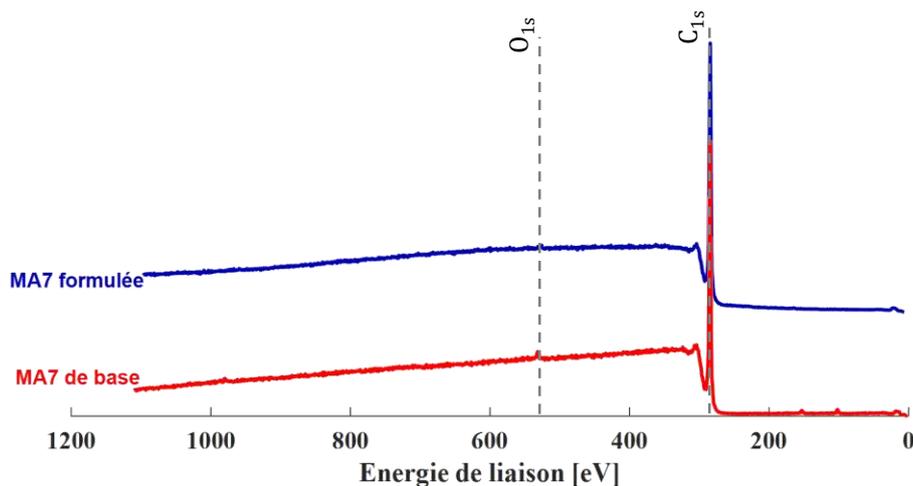


Figure 2.22 : Spectres XPS des lubrifiants en utilisant l'enduction centrifuge

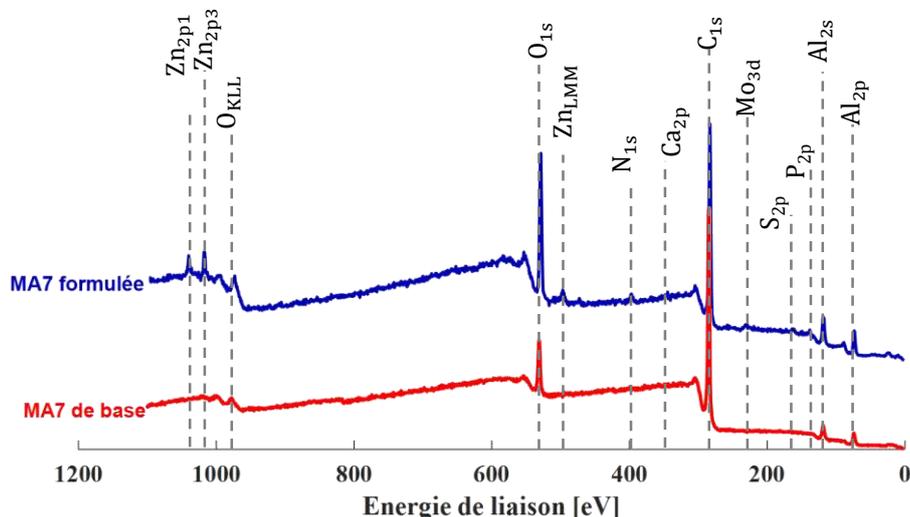


Figure 2.23 : Spectres XPS des lubrifiants en utilisant l'extraction liquide-liquide

2.6 Synthèse

La problématique scientifique et industrielle à l'origine de ce travail a conditionné le choix des matériaux et des lubrifiants, leurs spécificités sont décrites dans les Tableau 2.6 et Tableau 2.7 ci-dessous. L'ensemble des techniques utilisées dans ce travail et leurs caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau 2.8. Afin de mettre en évidence l'influence de la topographie et de la chimie de surfaces sur le comportement tribologique du contact segment/chemise et les mécanismes d'action des additifs, une démarche expérimentale rigoureuse a été mise en place et résumée dans la Figure 2.24.

Dans la suite, les résultats tribologiques obtenus avec les différents matériaux et les analyses physico-chimiques des surfaces après les essais de frottement seront développés dans les chapitres 3 et 4 respectivement.

État de surface	Matériau	S _a (nm)	S _k (nm)	S _{pk} (nm)	S _{vk} (nm)	Annotation
Plan Poli miroir	Acier	20.8	72.4	37.6	40.7	PA
Plan texturé	Fonte	105.3	294.2	158.3	258.6	PF
Cylindrique rodé	Fonte	311.7	906.8	377.2	654.4	EB2
Cylindrique rodé	Fonte	576.7	1615.7	509.0	1394.1	DV6

Tableau 2.6 : Liste des échantillons utilisés pour les essais de frottement

Lubrifiants	Description	Viscosité cinématique		Masse volumique à 15°C	Annotation
		à 40°C	à 100°C		
MA7 de base	Huile minérale de base contenant : Détergents, Dispersants, Pack d'additifs de performance sans modificateur de frottement et usure	31.4 cSt	6.6 cSt	880 - 900 Kg/m ³	MA7-B
MA7 formulée	Huile complètement formulée contenant des additifs modificateurs de frottement et anti- usure	43.5 cSt	8.3 cSt	837 - 847 Kg/m ³	MA7-F

Tableau 2.7 : Lubrifiants utilisés pour les essais de frottement

	Technique	Apport de la technique	Profondeur d'information
Tribométrie	Tribomètre linéaire alternatif	Coefficient de frottement	-
	Interféromètre optique	Observation des surfaces - Topographie - Microstructure - Taille et forme	nm
Analyse des surfaces	Microscope optique	Observation des surfaces usées - Taille et aspect	-
	XPS	Analyse chimique des surfaces - Quasi-totalité des éléments chimiques - Environnement chimique - semi-quantitatif	< 10 nm
	ToF-SIMS	Analyse chimique des surfaces - Analyse élémentaire et moléculaire - Nature de liaisons - Cartographie chimique	1 à 2 nm
	MET	Observation des surfaces usées - Structure cristalline - Taille et morphologie	Épaisseur de la lame FIB (< 100 nm)
	EDX	Analyse chimique des surfaces - Analyse élémentaire rapide - Semi-quantitatif	Épaisseur de la lame FIB

Tableau 2.8 : Récapitulatif de techniques expérimentales utilisées dans ce travail

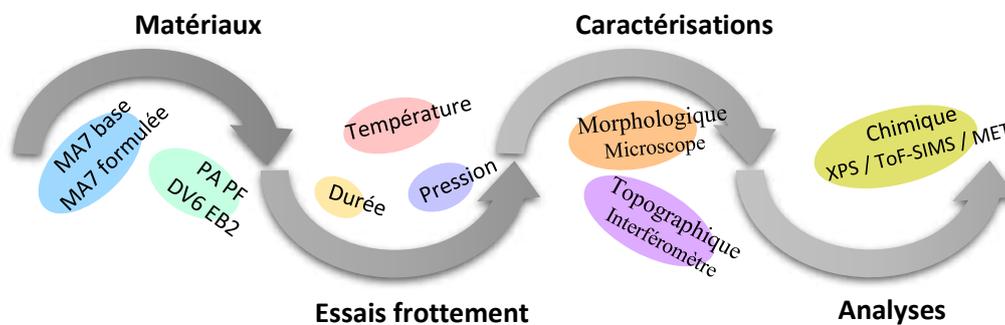


Figure 2.24 : Démarche expérimentale suivie dans le déroulement du travail

Chapitre 3

Comportement en frottement et en usure de la zone SPC

La bibliographie présentée au Chapitre 1 a montré que le contact segment-piston-chemise est un système tribologique complexe vu sa géométrie et les effets couplés entre état de surface, additifs de lubrification et sollicitations sévères et diverses qu'il subit pendant le fonctionnement du moteur. Selon la position du piston dans la chemise, les conditions de fonctionnement diffèrent. Les zones de fin de course du piston, point mort bas et point mort haut, subissent les sollicitations les plus sévères en raison de la vitesse qui devient très faible voire nulle avec une température élevée au point haut. Par conséquent, le frottement et l'usure les plus prononcés apparaissent au niveau de ces zones. La corrélation du frottement et de l'usure avec les régimes de lubrification impose que la simulation du contact SPC dans ces zones soit effectuée en régime limite/mixte

Ce chapitre vise à comprendre l'influence des interactions surfaces/lubrifiants/sollicitations sur le comportement en frottement et usure en régime mixte/limite à partir des mesures expérimentales. Pour y parvenir, plusieurs essais expérimentaux sont effectués dans de nombreuses conditions tribologiques sur un tribomètre linéaire alternatif. Afin de compléter la compréhension des phénomènes qui s'établissent au sein du contact, des moyens d'observation, microscopie optique et interférométrie, sont utilisés pour visualiser les traces de frottement et estimer les volumes usés.

Ainsi, après la modélisation expérimentale du contact SPC et la présentation du protocole expérimental suivi pour réaliser les essais de frottement, une étude comparative sur l'effet des additifs de lubrification et la topographie des surfaces sera réalisée. Nous nous intéresserons ensuite à la compréhension de l'effet des paramètres de sollicitations sur le comportement en frottement et en usure, température, pression et durée de l'essai.

L'ensemble des résultats obtenus seront enfin discutés et synthétisés dans ce chapitre.

Sommaire

3.1	Interface SPC et interface étudiée	74
3.1.1	Géométrie de contact.....	74
3.1.2	Conditions opératoires	75
3.1.3	Protocole expérimental	77
3.2	Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement tribologique	77
3.2.1	Performances lubrifiantes des huiles MA7-B et MA7-F.....	78
3.2.2	Influence de la topographie.....	81
3.2.3	Influence de la température.....	88
3.2.4	Influence de la pression.....	94
3.2.5	Influence de la durée de l'essai	99
3.3	Synthèse et conclusion	104

3.1 Interface SPC et interface étudiée

3.1.1 Géométrie de contact

Dans l'objectif de comprendre les phénomènes qui s'établissent dans le contact SPC, une simplification de ce contact est nécessaire et peut se limiter à l'étude du seul contact segment-chemise et notamment à celui du segment coupe-feu. Le déplacement du piston dans la chemise, entraîne le glissement du segment le long d'une droite parallèle à l'axe du cylindre (Figure 3.1). L'aire de contact est généralement elliptique si les surfaces sont parfaitement alignées. Les dimensions de l'aire de contact varient constamment au cours du cycle, en raison de la présence du jeu au niveau de la gorge du piston qui assure un libre positionnement de segment. Sur un banc d'essai au laboratoire, le mouvement réel qui s'effectue entre le segment et la chemise est difficile à simuler, raison pour laquelle la modélisation expérimentale du contact choisie est une configuration bille/chemise avec une aire de contact elliptique. Une autre configuration, bille/plan, donnant une aire de contact circulaire, a été choisie afin d'évaluer les performances d'autres couples de matériaux et d'autres états de surface difficiles à obtenir avec le procédé de fabrication des chemises moteurs. Quoique la géométrie obtenue avec cette configuration soit différente du cas réel, elle présente l'énorme avantage de caractériser une chemise réelle (Figure 3.2).

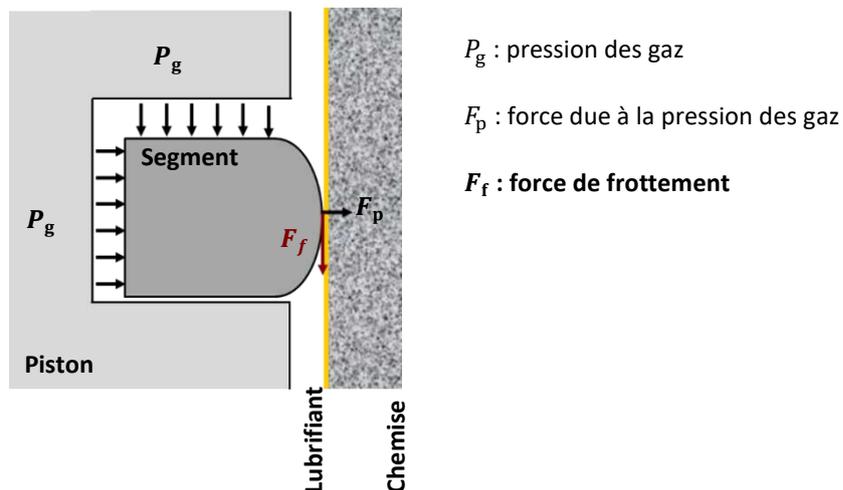


Figure 3.1 : Représentation schématique du contact segment-piston-chemise

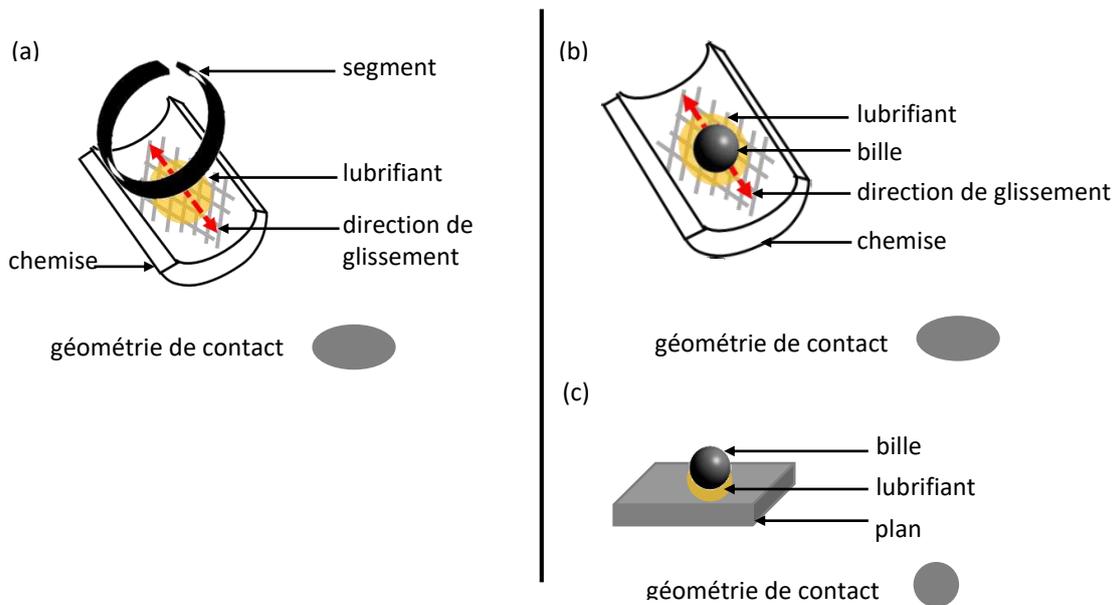


Figure 3.2 : a) Contact segment-chemise réel, b) et c) Contacts tribologiques étudiés

3.1.2 Conditions opératoires

Sur un tribomètre de laboratoire, les conditions de fonctionnement réelles du contact segment-chemise telles que la pression, la vitesse ainsi que la température sont difficilement reproductibles. Ce contact est soumis à un gradient de pression variant entre 50 et 300 MPa, des vitesses allant de 0 à 15m/s et des températures fluctuantes de l'ambiante à plus de 120 °C. Dans cette étude on ne cherchera donc pas à reproduire toute l'étendue des conditions réelles de ce contact, dont l'adaptation sur un tribomètre de laboratoire est complexe surtout pour les très grandes vitesses de glissement, mais il s'agira d'identifier les mécanismes qui impactent le frottement et l'évolution de l'usure dans des conditions proches de celles du fonctionnement en régime de lubrification mixte/limite. Malgré ces limites techniques, les mécanismes mis en jeu dans le contact segment-chemise à l'échelle du laboratoire pourront apporter des informations intéressantes sur ceux qui entrent en jeu à l'échelle industrielle.

Les sollicitations choisies sont fondées sur une analyse de variation de la température et de la pression du contact qui se produisent principalement en point mort haut et en point mort bas de la chemise moteur où le régime de lubrification mixte/limite est dominant tout en tenant compte des limites opérationnelles du tribomètre utilisé. Rappelons qu'en régime mixte, les conditions de vitesse et de pression sont insuffisantes pour créer un film lubrifiant séparant totalement les surfaces antagonistes et, par conséquent la charge est supportée à la fois par le film lubrifiant et par les aspérités directement en contact. La proportion de charge supportée par les aspérités pouvant varier avec l'évolution de l'état de surface des matériaux en contact. En régime limite, l'épaisseur du film lubrifiant devient négligeable face à la hauteur des aspérités et le phénomène de portance disparaît. La charge transmise par l'interface est alors principalement supportée par les déformations élastiques des aspérités. Ces deux régimes entraînent de manière quasi-systématique l'endommagement des matériaux. Les additifs dits « de surface » ayant des fonctions particulières, modificateur de frottement et anti-usure, ajoutés dans le lubrifiant sont destinés à ces conditions de fonctionnement. Ils permettent de limiter l'usure et contrôler le frottement grâce à la formation d'un tribofilm une fois physi- et/ou chimisorbés sur les surfaces en contact.

Afin de simuler la cinématique et de se rapprocher au mieux des conditions de fonctionnement réelles du contact segment-chemise en régime de lubrification mixte/limite, un tribomètre linéaire

alternatif est utilisé. Il a l'avantage de travailler en vitesse linéaire sinusoïdale quasi-similaire à celle du contact segment-chemise et il permet d'éviter les phénomènes de "saccade", brusque variation du vecteur accélération, aux points de rebroussement pouvant perturber la précision de la mesure de la force tangentielle. De plus, il est capable de générer des zones de frottement pouvant être analysées par des techniques d'analyse de surface. La fréquence du mouvement alternatif a été fixée à 1Hz et l'amplitude maximale de la vitesse a été évalué en milieu de la course à 9.5 mm/s.

Les expérimentations sont réalisées avec deux lubrifiants fournis par le groupe TOTAL, le premier est une huile de base et le second l'huile complètement formulée à partir de cette base. L'objectif est d'étudier l'impact des additifs sur le comportement tribologique et de mettre en exergue leurs réactions avec les surfaces. Un volume précis de chaque huile, 80 µl, est utilisé pour lubrifier le contact lors des tests réalisés avec quatre types d'état de surface différents. Les caractéristiques des lubrifiants et des surfaces sont détaillées dans la section 2.5.1.1. Dans la suite nous utiliserons la désignation MA7-B pour parler de l'huile de base et MA7-F pour l'huile complètement formulée.

L'influence des paramètres de fonctionnement, température, pression de contact et durée d'essai, sur le comportement tribologique est étudiée. Des essais de frottement sont donc menés à 3 températures différentes, 50°C, 80°C et 120°C à une charge normale constante de 1.1N. La charge appliquée conduit suivant la théorie du contact de Hertz [137, 138] à des pressions différentes selon la taille du frotteur, la bille, utilisé et les propriétés mécaniques des matériaux en contact. Les tailles des billes utilisées sont reportées dans le Tableau 3.1. Des expérimentations sont réalisées avec une large gamme de durée, de 5 minutes à 3 heures, soit une distance parcourue variant de 0.4 m à 60 m ou de nombre de cycles, 70 à 10000 cycles de 6mm, afin de suivre la cinétique de la formation du tribofilm et par conséquent l'évolution du comportement tribologique.

Mouvement	Alternatif linéaire
Contact	Bille/plan, bille/chemise
Diamètre de la bille	6 mm, 12.7 mm, 25.4 mm
Débattement	3 mm
Vitesse	Sinusoïdale, V_{max} : 9.5 mm/s
Charge normale	1.1 N
Lubrifiant	MA7-B, MA7-F
Volume d'immersion	80 µl
Température	50, 80, 120°C

Tableau 3.1 : Récapitulatif des conditions expérimentales choisies pour étudier les comportements tribologiques du contact segment-chemise avec le tribomètre alternatif linéaire

En tenant compte des caractéristiques mécaniques et topographiques des surfaces, des caractéristiques physiques des lubrifiants et des conditions opératoires, il est possible d'estimer le ratio lambda, λ , indicateur du type de régime de lubrification expérimenté. Ce paramètre est le rapport entre l'épaisseur minimum h_{min} de film de lubrifiant et la rugosité composite des surfaces en contact (R_{a1} et R_{a2}). Le détail du calcul de l'épaisseur de film est présenté en Annexe A.

$$\lambda = \frac{h_{min}}{\sqrt{R_{a1}^2 + R_{a2}^2}}$$

Si λ est très supérieur à l'unité, un film lubrifiant épais s'établit permettant de séparer complètement les 2 surfaces en contact. L'influence de la rugosité des surfaces sera négligeable [139]

et la force de frottement dépendra principalement des propriétés rhéologiques du lubrifiant [140] et des conditions de fonctionnement. Ce régime est appelé lubrification à film complet ou lubrification hydrodynamique. Pour λ compris entre 1 et 3, la force de frottement dépend simultanément des propriétés rhéologiques du lubrifiant et des interactions entre aspérités [139], le régime de lubrification est dit « mixte ». Pour des valeurs de λ inférieures à l'unité, le contact aspérité-aspérité prédomine et le frottement est déterminé par les propriétés des surfaces ainsi que les propriétés du tribofilm formé. Ce régime est appelé lubrification limite.

Dans le cas de cette étude et selon les conditions de pression, de vitesse et température utilisées, les contacts glissants fonctionnent en régime de lubrification limite et/ou mixte.

3.1.3 Protocol expérimental

Les campagnes expérimentales dans le cadre de cette étude débutent par une étape de nettoyage des pièces du montage et des échantillons. Les pièces du montage sont dégraissées deux fois à l'heptane technique dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes pour éliminer tout résidu des tests précédents. On accorde également une importance particulière à la propreté des échantillons avant l'essai. Ainsi, la même procédure de nettoyage est appliquée aux échantillons, mais avec de l'heptane pur puis immédiatement séchés avec de l'air comprimée. L'étape de nettoyage est ensuite suivie d'une caractérisation de l'état de surface des échantillons par interférométrie optique.

En utilisant le tribomètre alternatif linéaire, le comportement tribologique des différents couplages surface/lubrifiant est étudié dans les conditions présentées dans le Tableau 3.1. Afin de valider la reproductibilité des essais, au moins trois expériences ont été effectuées pour chaque condition. À la fin de chaque essai, les paramètres mesurés sont traités et les échantillons sont de nouveau nettoyés à l'heptane pur dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes et séchés à l'air comprimé pour éliminer l'excédent de lubrifiant. Les zones de contact sont ensuite caractérisées topographiquement pour visualiser les traces de frottement et mesurer l'usure. Les espèces chimiques constituant les tribofilms sont également analysées. Dans ce chapitre, on va s'intéresser tout particulièrement aux résultats en frottement et en usure.

3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement tribologique

Dans ce chapitre, les propriétés en frottement et usure sont évaluées en fonction des paramètres mentionnés dans le Tableau 3.2 ci-dessous :

Lubrifiants	MA7-B (huile de base) MA7-F (huile formulée)
Nature des surfaces	PA (acier AISI 52100, polie miroir) PF (fonte, texturée) EB2, DV6 (fonte, texturée)
Température	50, 80, 120°C
Pression	164, 240, 373 MPa
Durée d'essai	70, 150, 300, 500, 3000, 10000 cycles (équivalent à 1, 2, 5, 10, 60, 180 min)

Tableau 3.2 : Paramètres expérimentaux sélectionnés pour l'étude du comportement tribologique de la zone SPC

3.2.1 Performances lubrifiantes des huiles MA7-B et MA7-F

Les lubrifiants et, en particulier, les additifs qu'ils contiennent, réagissent avec les surfaces métalliques pour former un film protecteur appelé tribofilm. Ce dernier favorise le glissement des surfaces et limite leur usure. Dans cette partie, nous comparons les performances lubrifiantes de deux huiles, une huile de base (MA7-B) et l'huile complètement formulée utilisant cette base (MA7-F), cette dernière est actuellement utilisée dans les moteurs à combustion interne. Cette comparaison permettra de mettre en évidence l'influence des additifs sur la réponse en frottement et en usure en régime limite/mixte. Pour avoir une référence, les essais sont réalisés avec un contact bille acier AISI 52100/plan acier AISI 52100, matériau bien connu, présentant une finition de surface polie miroir. Les essais sont réalisés sur le tribomètre linéaire alternatif dans les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 3.3 ci-dessous. La température a été maintenue à 80 °C pendant les essais. L'amplitude de la course a été ajustée à 3 mm pour assurer une longueur cinématique plus grande que le diamètre du contact de Hertz. En tenant compte des propriétés élastiques des deux solides et des conditions expérimentales, le régime de lubrification et le diamètre du contact (calculs reportés dans l'Annexe B) confirment que les essais sont effectués en condition mixte/limite.

Contact	Bille/plan, acier AISI 52100/acier AISI 52100
Diamètre de la bille	12.7 mm
Charge normale	1.1 N
Pression moyenne	273 MPa
Lubrifiant	MA7-B, MA7-F
Amplitude de la trace	3 mm
Vitesse	Sinusoidale, V_{max} : 9.5 mm/s
Température	80°C
Nombre de cycles	3000
Ratio λ	1.99 => régime mixte
Diamètre du contact de Hertz	71.6 μ m

Tableau 3.3 : Conditions expérimentales choisies pour étudier le comportement tribologique du couple acier AISI 52100/acier AISI 52100 sur le tribomètre alternatif linéaire

La Figure 3.3 présente l'évolution du coefficient de frottement mesuré avec la MA7-B et la MA7-F en fonction du nombre de cycles. Les courbes montrent que le frottement obtenu avec l'huile MA7-B est plus élevé que celui obtenu avec la MA7-F. Le coefficient de frottement de la MA7-B augmente puis se stabilise à 0.15, tandis que celui mesuré avec la MA7-F diminue significativement et se stabilise rapidement à une valeur très faible de 0.04. La différence observée est liée à la présence des additifs dans la MA7-F qui sous pression et à 80°C forment un tribofilm sur les surfaces en contact par réaction tribochimique facilitant le glissement et donc responsable de la réduction de frottement. L'huile MA7-F apparaît très efficace pour réduire le frottement puisque le seuil bas est généralement de 0.05 dans en régime de lubrification mixte/limite [7, 8].

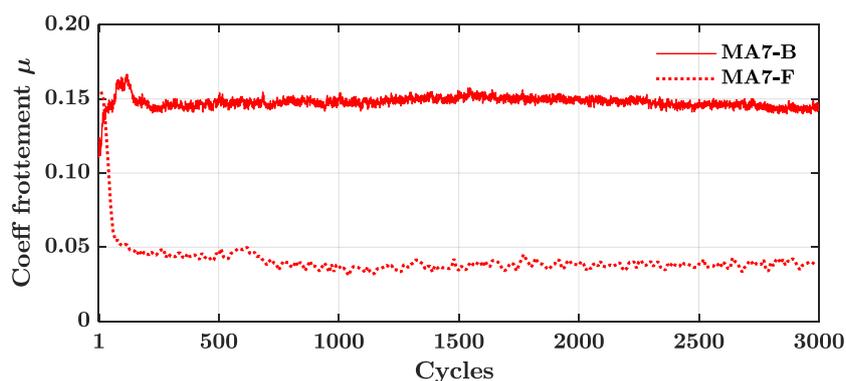


Figure 3.3 : Évolution du CoF en fonction du nombre de cycles pour un contact acier/acier lubrifié avec MA7-B et MA7-F ($P_{\text{moy}} = 273 \text{ MPa}$, $V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80 \text{ °C}$)

Afin de compléter cette analyse des performances lubrifiantes des huiles MA7-B et MA7-F, les traces d'usure formées sur les surfaces antagonistes sont observées en fin d'essai à l'aide d'un microscope optique et sont présentées par la Figure 3.4. Les traces obtenues avec les deux huiles ont des aspects très différents, la MA7-B engendrant des traces d'usure plus larges que celles obtenues avec la MA7-F et que le diamètre théorique de Hertz. On constate également que la trace formée sur le plan avec la MA7-B n'est pas homogène, elle présente un dégradé de brun de la droite vers la gauche. En revanche, pour la MA7-F la trace apparaît plus homogène brune avec quelques îlots bleutés, caractéristiques de la présence de tribofilm. La trace formée sur le plan semble également plus homogène que celle formée sur la bille, en particulier dans le cas de la MA7-B.

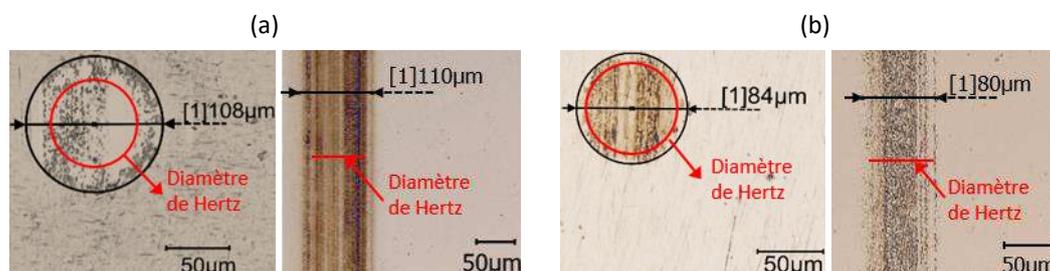


Figure 3.4 : Images optiques des traces d'usure obtenues après 3000 cycles pour un contact acier/acier lubrifié avec (a) l'huile de base MA7-B et (b) l'huile formulée MA7-F ($P_{\text{moy}} = 273 \text{ MPa}$, $V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80 \text{ °C}$)

L'étude de la morphologie des traces d'usure et la détermination du volume usé sur les plans et les billes sont effectuées à l'aide de l'interféromètre optique. La Figure 3.5 présente les images 3D des billes et des plans en fin d'essai. Ces images confirment les observations optiques, la bille lubrifiée avec la MA7-F ne présente pas d'usure significative alors que la trace formée avec la MA7-B présente un méplat caractéristique d'un enlèvement de matière. Les images 3D des plans montrent que les rayures sont nettement plus nombreuses et profondes sur la trace formée en l'absence d'additifs. Les profils réalisés au travers des traces confirment ces observations et dévoilent des bourrelets en bordure de traces sur les plans probablement induits par déformation plastique et/ou dépôt des débris d'usure.

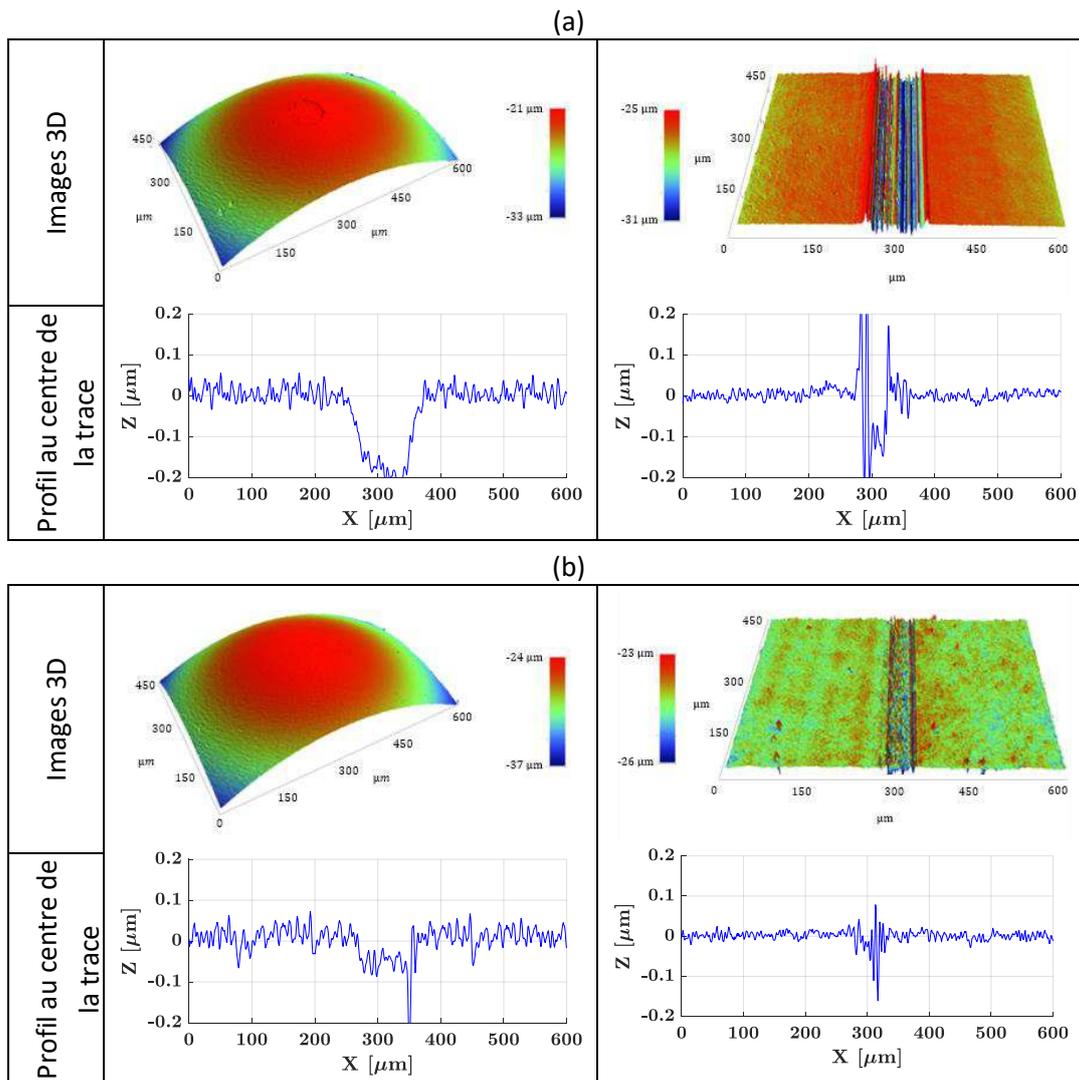


Figure 3.5 : Images 3D et profils des traces d'usure obtenues après 3000 cycles pour un contact acier/acier lubrifié avec (a) l'huile de base MA7-B et (b) l'huile formulée MA7-F ($P_{moy} = 273$ MPa, $V_{max} = 9.5$ mm/s, $T = 80$ °C)

Afin de quantifier le volume usé, un plan de base est déterminé après le redressement de chaque échantillon. Le volume situé en dessous de ce plan est un volume associé à l'usure par enlèvement de matière alors que le volume situé au-dessus est un volume qui peut être associé au transfert de matière sur l'interface ou à la déformation plastique du matériau.

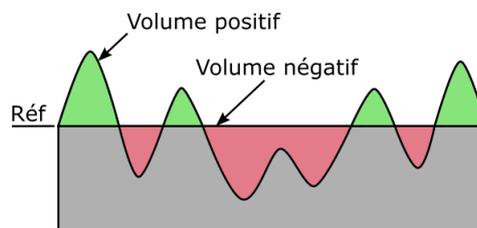


Figure 3.6 : Définition des aires correspondantes aux différents volumes d'usure

La Figure 3.7 révèle le volume usé pour les lubrifiants utilisés. Les valeurs représentent la moyenne de toutes les mesures effectuées (trois mesures par trace, soit 9 mesures) et les barres d'erreur représentent l'écart type. Ces mesures confirment la meilleure performance anti-usure de l'huile MA7-F par rapport à la MA7-B, due à l'action des additifs dans la formation d'un tribofilm protecteur. On

note également que les plans présentent un taux d'usure plus important que les billes, ces dernières parcourant une distance cinématique significative par rapport aux plans ce qui permet d'accélérer la formation du tribofilm sur les billes et protéger la surface contre l'usure.

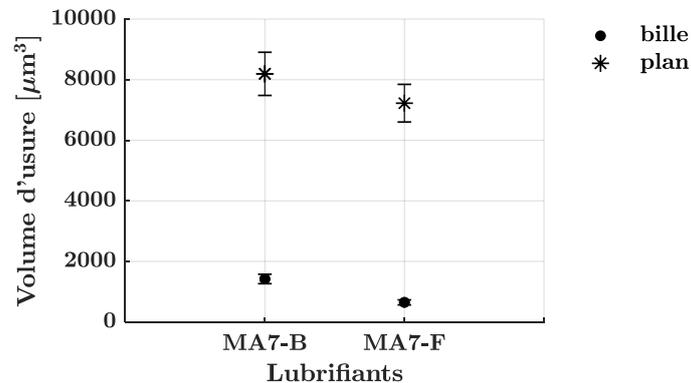


Figure 3.7 : Volumes d'usure obtenus après 3000 cycles pour un contact acier/acier lubrifié avec l'huile de base MA7-B et l'huile formulée MA7-F ($P_{\text{moy}} = 273 \text{ MPa}$, $V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)

La lubrification avec l'huile MA7-F permet un gain significatif à la fois en termes de réduction de frottement et d'usure par rapport à l'huile de base seule MA7-B dans les conditions expérimentales étudiées. Ce gain est d'environ 73% en frottement accompagné d'une bonne résistance à l'usure, en particulier pour la bille qui présente une diminution significative du volume usé, environ 55%.

3.2.2 Influence de la topographie

Nous avons constaté que les additifs de lubrification réduisent efficacement le frottement et l'usure pour un contact acier/acier avec des surfaces polies miroir, ce tribo-couple modèle servant de référence pour qualifier les performances des lubrifiants. Les chemises moteur sont rarement fabriquées en acier, elles sont généralement en fonte en raison du coût, des propriétés mécaniques et tribologiques. Dans ce travail, des échantillons provenant de chemises moteur en fonte présentant une texturation particulière sont testés afin de mettre en évidence l'influence de l'état de surface. Quatre types de surface sont testées dont les caractéristiques topographiques sont présentées dans le Chapitre 2. Il s'agit de :

- Surface polie miroir en acier (PA)
- Surface texturée en fonte (PF)
- Surface rodée issue d'un moteur essence (EB2)
- Surface rodée issue d'un moteur diesel (DV6)

Pour rappel, l'échantillon PF est un plan fabriqué à partir de la fonte des vraies chemises PSA. Sa surface présente une texture sous forme des stries colinéaires avec une rugosité relativement faible et des vallées peu profondes. Les échantillons Eb2 et DV6 sont des surfaces cylindriques issues des chemises provenant d'un moteur essence et diesel respectivement. Le diamètre de ces échantillons est de 75mm ce qui permet de négliger en première approche l'effet de la géométrie dans cette étude, l'aire de contact entre la bille et l'échantillon cylindrique est quasi-similaire à celle avec un plan. Les échantillons EB2 et DV6 présentent des topographies de surface particulières, rugosité importante et stries croisées de tailles et profondeurs différentes, par rapport à celles des échantillons PA et PF.

Les essais de frottement sont réalisés en configuration bille AISI 52100/plan et bille AISI 52100/chemise dans les conditions définies dans le Tableau 3.4. Les conditions opératoires et les propriétés topographiques et élastiques des échantillons révèlent que les essais sont effectués en

condition de lubrification mixte ou limite selon le matériau et les propriétés topographiques de l'échantillon. Le calcul des paramètres caractérisant le régime de lubrification pour chaque type de contact est explicité dans l'Annexe B.

Contact	Bille AISI 52100/plan AISI 52100 (PA) Bille AISI 52100/plan fonte (PF) Bille AISI 52100/cylindre fonte (EB2, DV6)
Diamètre de la bille	12.7 mm
Charge normale	1.1 N
Pression moyenne	273, 215, 240 MPa
Lubrifiant	MA7-B, MA7-F
Amplitude de la trace	3 mm
Vitesse	Sinusoïdale, $V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$
Température	80°C
Nombre de cycles	3000

Tableau 3.4 : Conditions expérimentales choisies pour étudier le comportement tribologique des surfaces PA, PF, EB2 et DV6

La Figure 3.1 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour chaque tribo-couple avec les deux lubrifiants, MA7-B et MA7-F. Les courbes montrent clairement que la surface DV6 est moins performante que les autres surfaces en terme de bas frottement dans les conditions opératoires étudiées quel que soit le type de lubrifiant.

Avec la MA7-B, l'allure des courbes de coefficient frottement des surfaces PA et EB2 sont très similaires. Le coefficient de frottement augmente en début d'essai puis se stabilise rapidement à 0.15. La valeur de coefficient de frottement de la surface PF est légèrement inférieure à celles obtenues pour PA et EB2 jusqu'à 1500 cycles. Elle augmente ensuite progressivement pour se stabiliser à 0.15 au bout de 2000 cycles. Le coefficient de frottement apparaît donc peu sensible à la différence de topographie entre PF et EB2 et les résultats obtenus avec la surface PA montrent également une très faible influence de la nature des matériaux, fonte et acier, en présence de l'huile de base, MA7-B.

Avec la MA7-F, l'évolution du coefficient de frottement fait apparaître deux phases distinctes : une diminution puis une stabilisation. La première phase correspond à l'adaptation mutuelle des surfaces antagonistes et à l'activation des additifs du lubrifiant conduisant à la formation progressive du tribofilm. Elle est appelée phase d'accommodation (*running-in period*) et se caractérise par une diminution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles. La seconde phase où le coefficient de frottement est stabilisé (*steady-state friction coefficient*) correspond à un équilibre entre la création et la consommation du tribofilm.

La courbe de frottement de la surface PA est quasiment identique à celle de la surface PF. Le coefficient de frottement diminue lentement jusqu'à 500 cycles puis il se stabilise. Comparativement, le coefficient de frottement des surfaces texturées EB2 et DV6, présentant des stries croisées, diminue rapidement dès les premiers cycles et se stabilise beaucoup plus vite que celui des surfaces non texturées PA et PF. Après la stabilisation, la valeur du coefficient de frottement est très similaire pour les 3 surfaces EB2, PA et PF, proche de 0.04. En revanche, la valeur du coefficient de frottement stabilisé pour la surface DV6 est bien supérieure, autour de 0.07.

A partir de ces résultats obtenus avec la MA7-F, nous constatons que les surfaces composées de stries croisées, EB2 et DV6, entraînent une diminution rapide du frottement en début de l'essai. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les stries croisées forment des vallées permettant une bonne circulation de lubrifiant. De plus, la présence des vallées diminue l'aire de contact et par conséquent augmente la pression du contact au niveau des aspérités portantes. Cette augmentation de la pression peut provoquer une activation rapide des additifs de lubrification de la MA7-F et donc conduire à une cinétique de formation du tribofilm plus rapide.

Notons que les vallées n'ont pas toujours un impact bénéfique. Après la période d'accommodation, malgré le fait que la surface DV6 dispose des vallées (S_{vk}) bien profondes et des volumes de vide (V_{vv}, V_{vc}) importants, le coefficient de frottement stabilisé est environ 25% plus élevé que celui des autres surfaces et cela pour les deux lubrifiants. Ce résultat est en accord avec ce qui est prévu en régime de lubrification limite. En effet, en régime limite la charge appliquée est en grande partie supportée par les aspérités en contact et le rôle des vallées est moins important. Plus les aspérités sont présentes S_{pk} et la rugosité est importante S_a plus le coefficient de frottement est élevé. Rappelons que la surface DV6 présente des plateaux de forte amplitude ($S_{pk} = 510 \text{ nm}$) avec une rugosité importante ($S_a = 577 \text{ nm}$) par rapport aux autres surfaces. Les surfaces PA, PF, EB2 ont un coefficient de frottement stabilisé similaire malgré des topographies différentes. Ceci montre que le coefficient de frottement peut être contrôlé par les caractéristiques des texturations de surface sélectionnées, distribution et profondeurs des composantes plateaux et vallées dans les conditions de fonctionnement étudiées. Ce résultat met également en évidence qu'une surface avec des plateaux de faible amplitude combinés à des vallées de profondeur relativement importante, n'est pas forcément optimal au niveau fonctionnel si la rugosité de surface globale est importante [18, 135]. La question qui se pose est à laquelle il convient d'apporter une réponse concerne la détermination de l'amplitude optimale de la rugosité globale, c'est-à-dire rugosité et amplitude des plateaux ainsi que profondeur des vallées, en fonction des conditions de glissement. Cette réponse permettra l'optimisation de la texturation de surface en fonction de l'application industrielle envisagée et par conséquent une amélioration de l'efficacité énergétique et de la durabilité.

Les résultats indiquent que la surface EB2 présente des caractéristiques topographiques adaptées à la réduction du frottement dans les deux phases du coefficient de frottement : accommodation et stabilisation. Cette surface se caractérise par des stries fines, de faible profondeur ($S_{vk} = 655 \text{ nm}$), et par des plateaux relativement rugueux ($S_{pk} = 380 \text{ nm}$, $S_a = 312 \text{ nm}$) (voir Figure 3.9).

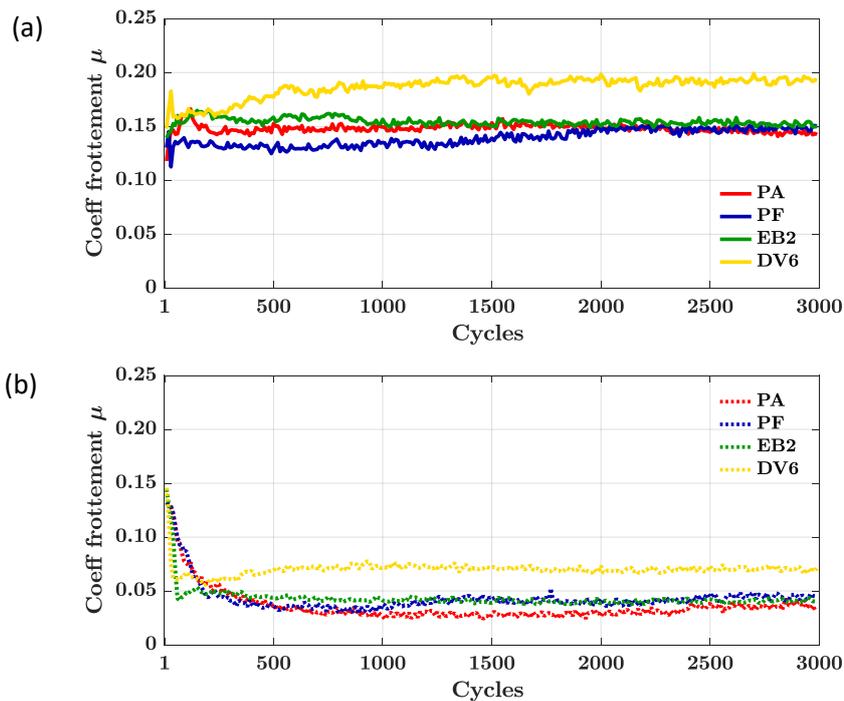


Figure 3.8 : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les contacts lubrifiés respectivement par l'huile de base MA7-B et l'huile formulée MA7-F ($V_{max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

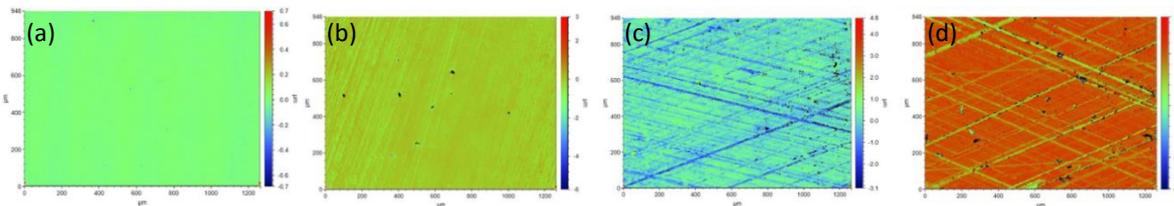


Figure 3.9 : Aspect topographique des surfaces (a) PA, (b) PF, (c) EB2, (d) DV6

Néanmoins, cette texturation ne permet pas d'améliorer de façon significative les performances en réduction de frottement comme le montre la comparaison avec les surfaces non texturées PA et PE. Une optimisation de la texturation permettant de contrôler la quantité de vallées et la rugosité des plateaux serait souhaitable afin de :

- Raccourcir la période d'accommodation en assurant une meilleure circulation et alimentation en lubrifiant le contact via les vallées et en accélérant la formation du tribofilm au niveau des aspérités portantes cisillées plus sévèrement ;
- Obtenir un niveau de frottement stabilisé faible.

Après les essais de frottement, des observations microscopiques sont réalisées sur les traces d'usure formées en présence des deux lubrifiants, MA7-B et MA7-F, pour tous les tribo-couples (Figure 3.10). Tout d'abord, il est intéressant de noter que les tests réalisés avec la MA7-B provoquent une usure importante sur les deux surfaces antagonistes avec une largeur de trace nettement plus importante que la largeur théorique de Hertz. Pour les tests réalisés avec la MA7-F, les traces d'usure sont moins larges démontrant un meilleur comportement en résistance à l'usure. Ce résultat, en bon accord avec le comportement en frottement, montre que la MA7-F contient à la fois des additifs modificateurs de frottement et anti-usure.

Il est à noter également que les traces de frottement sont moins visibles sur les chemises texturées que sur les surfaces PA et PF. En effet, cette dernière est peu marquée sur la chemise EB2 et invisible sur la DV6. La formation d'un tribofilm homogène apparaît donc difficile sur ces surfaces rugueuses. Cependant, il semblerait que le contact bille/chemise conduise à la formation d'un tribofilm par les additifs sur les billes. En effet, l'aspect et la couleur bleutée des traces sur les billes testées est généralement associée à la formation du tribofilm. Ceci reste à confirmer avec les profils et volumes usés évalués par interférométrie. Étant donné que la trace de frottement est difficilement discernable sur les chemises, il apparaît que les mécanismes réactionnels et/ou d'usure ont lieu essentiellement sur les billes.

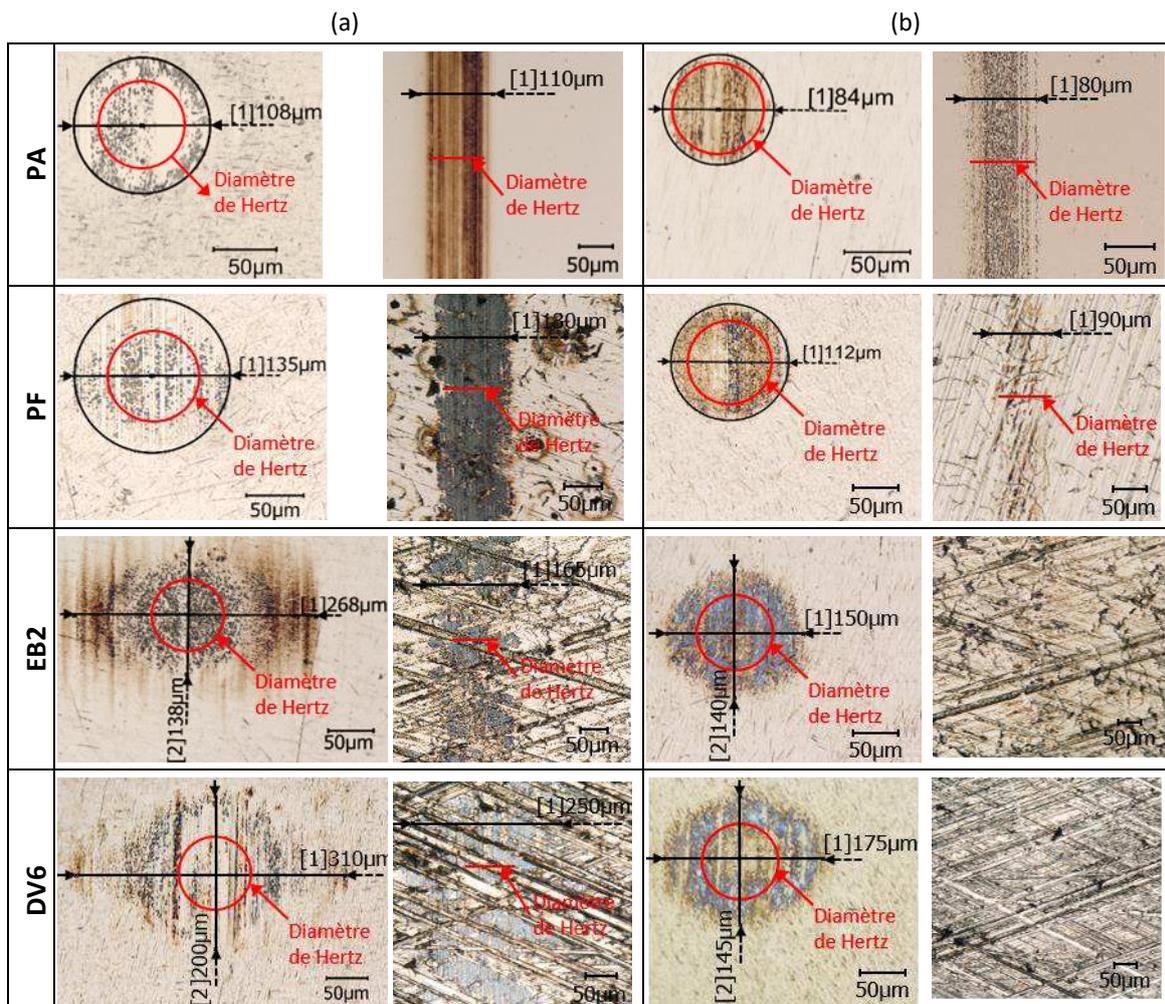


Figure 3.10 : Images optiques des traces de frottement formées sur les billes et les surfaces PA, PF, EB2 et DV6 à la fin des tests lubrifiés par (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F

Les observations optiques sont complétées par des profils réalisés à travers les traces de frottement par interférométrie optique. La Figure 3.11 présente les profils prélevés au centre des traces de frottement des échantillons PA, PF, EB2 et DV6 lubrifiés par MA7-B et MA7F. Nous pouvons voir que les profils de rugosité obtenus sur les échantillons présentant une certaine rugosité de surface (PF, EB2 et DV6) ne permettent pas de détecter de différences topographiques significatives entre la trace et hors trace. En revanche, l'échantillon poli miroir montre un profil de rugosité creusé au niveau de la trace de frottement (zoom sur la surface PA, Figure 3.5). Pour les billes, nous observons sur la Figure 3.12 une usure qui augmente de façon significative avec les textures étudiées, en accord avec les observations optiques. En effet, plus la surface de la contrepartie antagoniste est rugueuse, plus l'usure de la bille est importante. Ce constat est confirmé par la quantification du volume usé des billes

en fonction de la surface antagoniste présentée par la Figure 3.13. Cette tendance, bien que valable pour les deux lubrifiants testés dans nos conditions opératoires, est beaucoup plus importante pour l'huile de base MA7-B où le volume utilisé est multiplié par un facteur 2 entre la chemise EB2 et DV6 alors qu'il n'est que 1.1 plus important en présence d'additifs de lubrification dans la MA7-F.

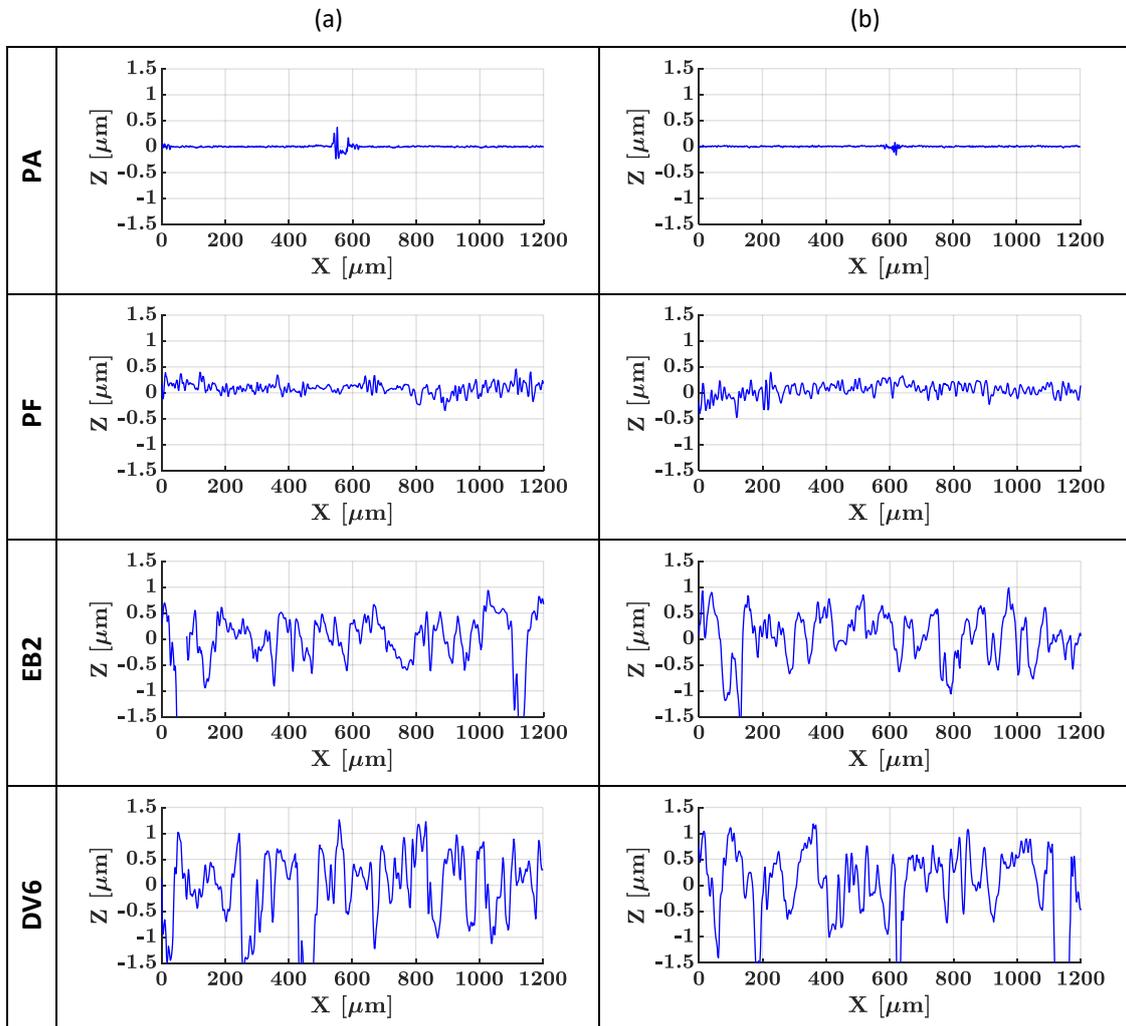
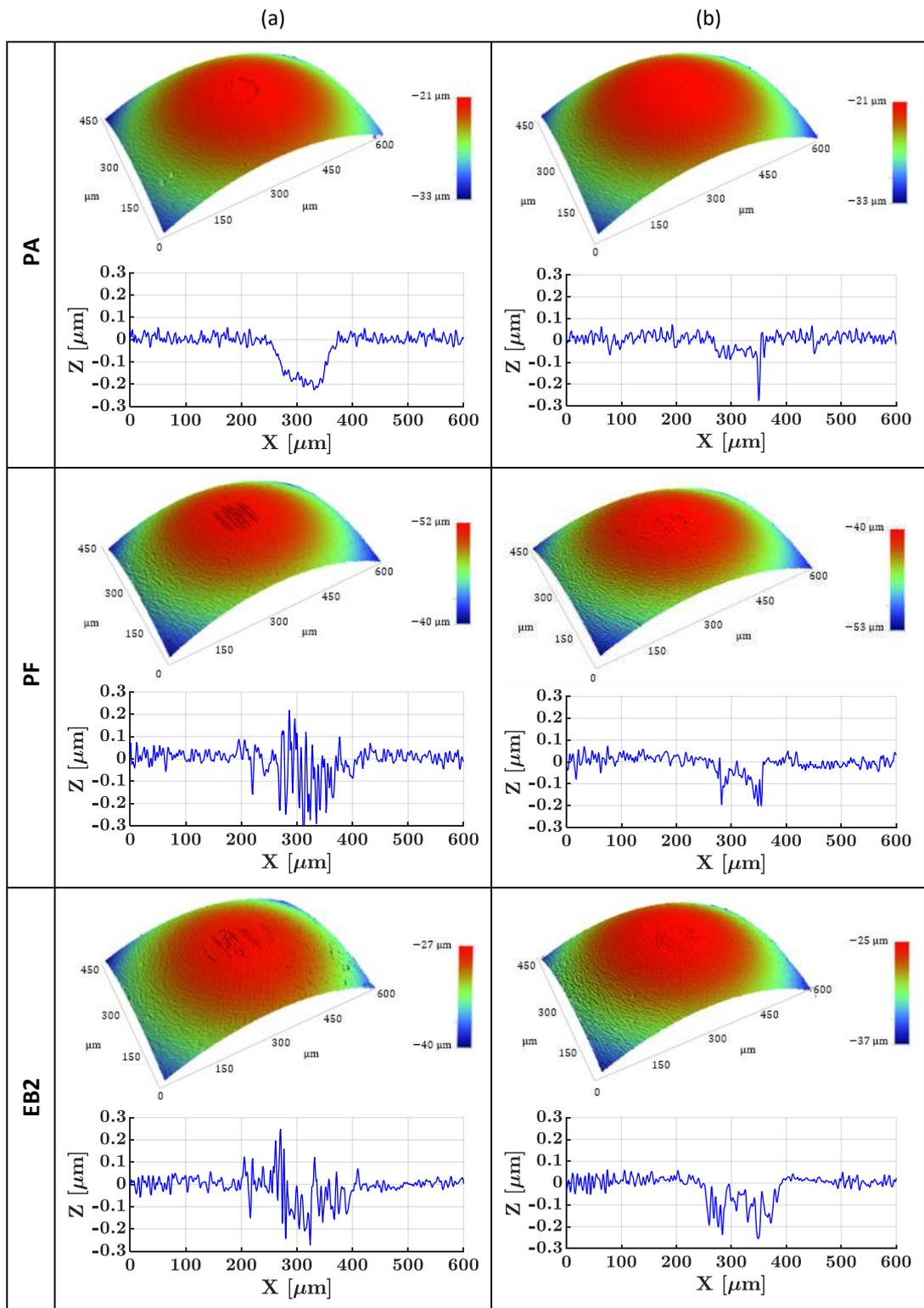


Figure 3.11 : Profils réalisés au centre des traces de frottement obtenues sur les surfaces (PA, PF, EB2, DV6) après 3000 cycles, contact lubrifié avec (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F

Ces observations montrent que même si les procédés de rodage et striation des chemises en fonte (EB2 et DV6) permettent, a priori, l'amélioration des propriétés mécaniques, notamment de la dureté et de la résistance à l'usure, ils conduisent à une rugosité de surface plus importante qui entraînent une augmentation de l'usure des billes en acier antagonistes. Il est à noter que le plan en fonte (PF) qui présente une rugosité de surface intrinsèque (non maîtrisée) fournit des performances en frottement et usure tout aussi intéressantes, voir meilleures concernant l'usure. L'échantillon poli miroir, PA, est celui qui use le moins la bille et ce, quel que soit le lubrifiant utilisé. Cette différence d'usure provoquée sur les billes peut également être liée aux propriétés mécaniques de surface. En effet, bien que la fonte soit intrinsèquement moins dure que l'acier, la striation est un traitement de surface à froid qui provoque une plastification locale engendrant une augmentation de la dureté de la surface. Cet effet ne semble cependant pas prépondérant étant donné les résultats obtenus avec le plan en fonte, PF.



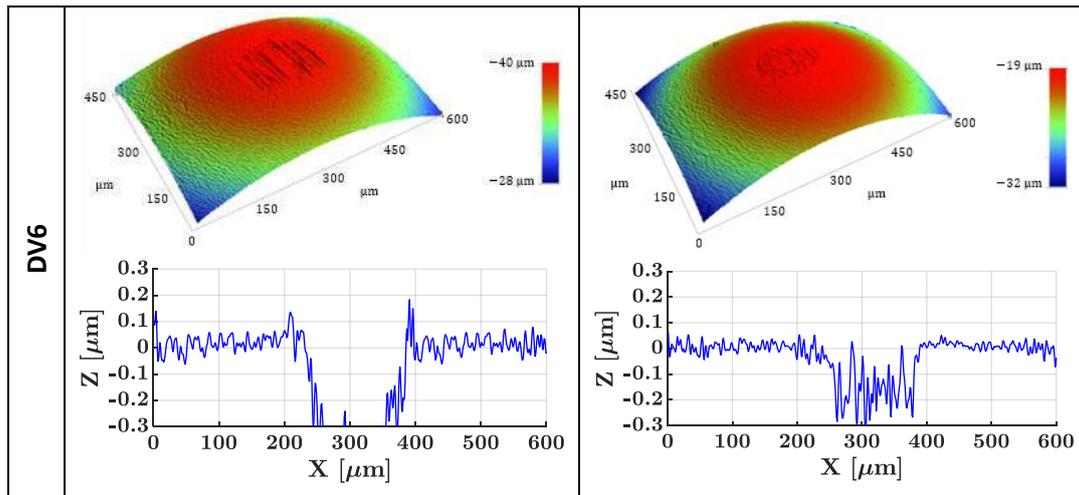


Figure 3.12 : Images 3D et profils réalisés au centre des traces de frottement des billes ayant frottées contre les surfaces (PA, PF, EB2, DV6) après 3000 cycles, contact lubrifié avec (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F

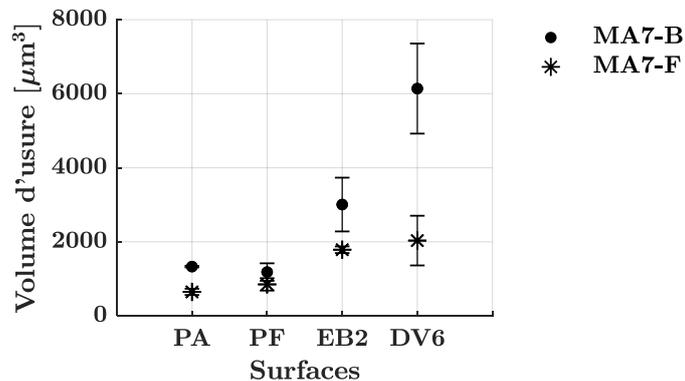


Figure 3.13 : Volumes d'usure obtenus sur les billes ayant frottées contre les surfaces (PA, PF, EB2, DV6) après 3000 cycles en conditions lubrifiées ($V_{max} = \text{mm/s}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

3.2.3 Influence de la température

Nous nous intéressons ici à l'effet de la température sur les comportements en frottement et usure des surfaces lubrifiées par la MA7-B et la MA7-F. Trois valeurs de température sont choisies : 50°C , 80°C et 120°C . 50°C correspond aux premiers cycles en phase de démarrage du moteur. 80°C et 120°C correspondent aux températures du moteur à chaud. L'autre raison pour laquelle deux températures élevées sont choisies est l'activation thermique plus importante des additifs contenus dans le lubrifiant MA7-F à 120°C . Ces derniers ne pouvant assurer leurs fonctions de façon optimale qu'à partir d'une certaine température, généralement supérieure à 80°C [143].

L'effet de la température a été testé à charge et vitesse de glissement constantes. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 3.5. Ces conditions assurent le régime de lubrification mixte/limite (voir Annexe B). Les résultats des essais de frottement et les analyses de surface associées sont présentés dans ce qui suit.

Contact	Bille/plan, acier/acier (PA) Bille/plan, acier/fonte (PF) Bille/cylindre, acier/fonte (EB2, DV6)
Diamètre de la bille	12.7 mm
Charge normale	1.1 N
Pression moyenne	273, 215, 240 MPa
Lubrifiant	MA7-B, MA7-F
Amplitude de la trace	3 mm
Vitesse	Sinusoidale, $V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$
Température	50, 80, 120°C
Nombre de cycles	3000

Tableau 3.5 : Conditions expérimentales choisies pour étudier l'effet de la température sur le comportement tribologique des surfaces PA, PF, EB2 et DV6

La Figure 3.14 compare les coefficients de frottement obtenus en fonction du nombre de cycles et de températures. Encore une fois nous pouvons constater que les coefficients de frottements obtenus avec la MA7-F sont plus faibles que ceux obtenus dans les mêmes conditions dans un contact lubrifié avec la MA7-B. Cela confirme le fait que la MA7-F contient des additifs modificateurs de frottement.

Il est à noter que pour les tests lubrifiés par la MA7-B, les coefficients de frottement évoluent de la même manière indépendamment de la température, la variation de température entre 50 et 120°C n'ayant donc pas d'effet significatif sur les performances en frottement de l'huile de base. On constate également que les surfaces PA, PF et EB2 ont un coefficient de frottement similaire, autour 0.15, alors que la surface DV6, plus rugueuse, présente un coefficient de frottement plus élevé, 0.2.

Avec la MA7-F, il est à noter que le niveau de frottement tend à diminuer plus rapidement avec la température, surtout entre 50 et 80°C. En effet, l'augmentation de la température réduit significativement la période d'accommodation/d'induction avant l'obtention du coefficient de frottement stabilisé, en particulier pour les surfaces PA, PF et DV6. Ceci est probablement lié à une décomposition et une réaction plus efficaces des additifs sur les surfaces conduisant à une cinétique de formation du tribofilm plus rapide. En revanche, le comportement en frottement obtenu avec la surface EB2 est peu sensible à l'augmentation de la température, le coefficient de frottement et la durée de la période d'accommodation sont très peu influencés par la température. Ceci laisse supposer que l'activation des additifs est efficace même à températures plus modérées avec ce type de surface. Les surfaces non texturées, PA et PF, ont des comportements très similaires, une augmentation de la température diminue la durée de la période qui passe d'environ 1500 cycles à 50°C à 150 cycles à 120°C pour que le CoF se stabilise à 0.05. En ce qui concerne la surface DV6, elle se distingue nettement par son CoF stabilisé plus élevé, de l'ordre de 0.08 à 50 et 80 °C et 0.06 à 120 °C. Pour cette surface qui possède une rugosité élevée avec des stries plus marquées, le tribofilm formé à 50 et 80°C ne permet pas de réduire aussi efficacement le frottement comme pour les 3 autres surfaces. À 120°C, l'activation thermique très importante des additifs présents dans le lubrifiant semble permettre de former un tribofilm plus efficace, probablement plus épais et/ou homogène, stabilisant le CoF à 0.06 proche du niveau de frottement obtenu pour les 3 autres surfaces.

À la vue de ces résultats, il apparaît que la réactivité de l'huile de base MA7-B n'est pas influencée par la température, le comportement en frottement reste sensiblement le même pour un type de surface donnée. En revanche, en présence de l'huile formulée MA7-F, l'activation thermique des additifs augmente clairement la cinétique de la formation du tribofilm, en particulier pour les surfaces PA, PF et DV6 (nombre de cycles nécessaires à la stabilisation du CoF diminuant de 1500 à 150).

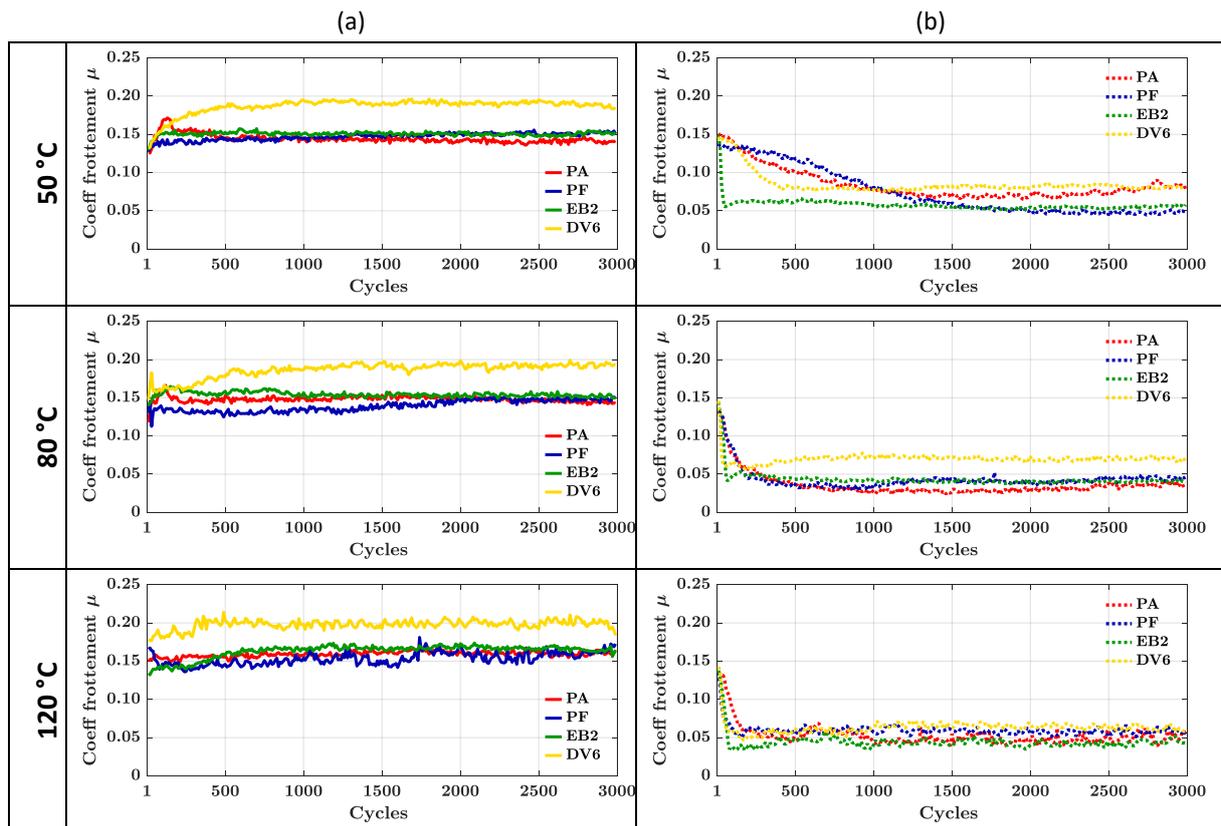


Figure 3.14 : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les contacts bille/plans (PA, PF) et bille/chemises (EB2, DV6) lubrifiés avec (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F, ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, température 50°C , 80°C et 120°C)

Afin d'étudier l'usure générée lors des essais de frottement, des observations optiques ont été réalisées à l'issue des expériences. Les figures Figure 3.15, Figure 3.16 et Figure 3.17 montrent les traces de frottement sur les deux surfaces antagonistes pour les deux lubrifiants et les trois températures 50°C , 80°C et 120°C . Le diamètre théorique de Hertz est indiqué en rouge sur les images optiques.

Pour la base MA7-B, on observe clairement une augmentation du diamètre de la trace d'usure avec l'augmentation de la température et des rayures dans le sens de glissement de plus en plus marquées. Quel que soit la température et le type de surfaces, la dimension des traces d'usure est bien supérieure au diamètre théorique de Hertz. On note également que les largeurs des traces d'usure sur les chemises apparaissent plus petites que les diamètres des traces correspondantes sur les billes.

En présence de la MA7-F, le diamètre des traces d'usure sur les billes est plus proche du diamètre théorique de Hertz, démontrant l'efficacité des additifs de lubrification, et il évolue peu dans la gamme de température étudiée. L'augmentation de la température accentue la couleur bleutée du tribofilm formé sur les billes probablement à cause d'une épaisseur plus importante. Les traces formées sur les chemises EB2 et DV6 sont quant à elle peu visibles témoignant d'une usure faible de ces surfaces texturées.

50°C

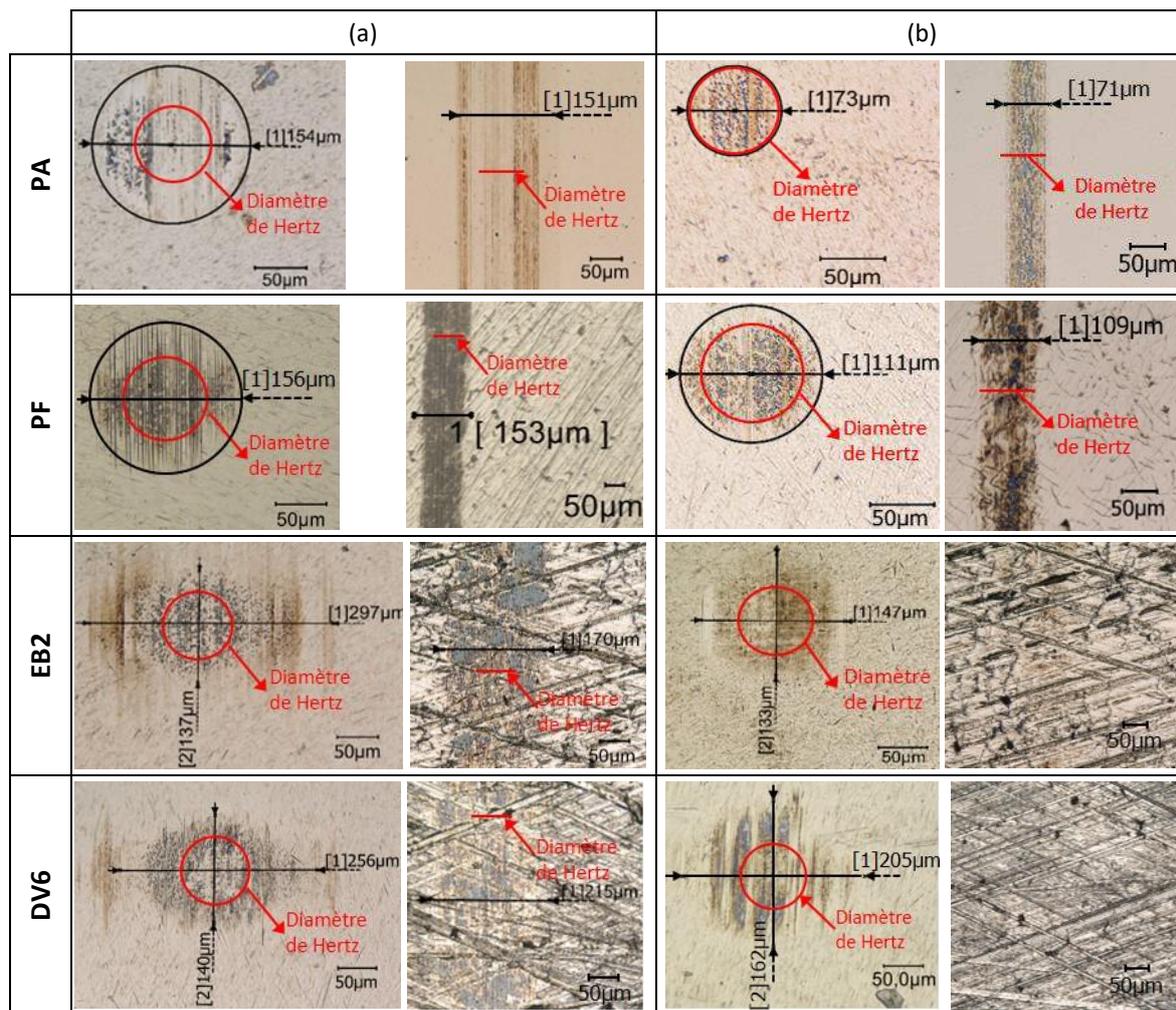


Figure 3.15 : Observations optiques des traces de frottement sur les billes et les surfaces en regard (PA, PF, EB2, DV6) obtenues à la fin des tests de frottement, lubrifiés par (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F à 50°C

80°C

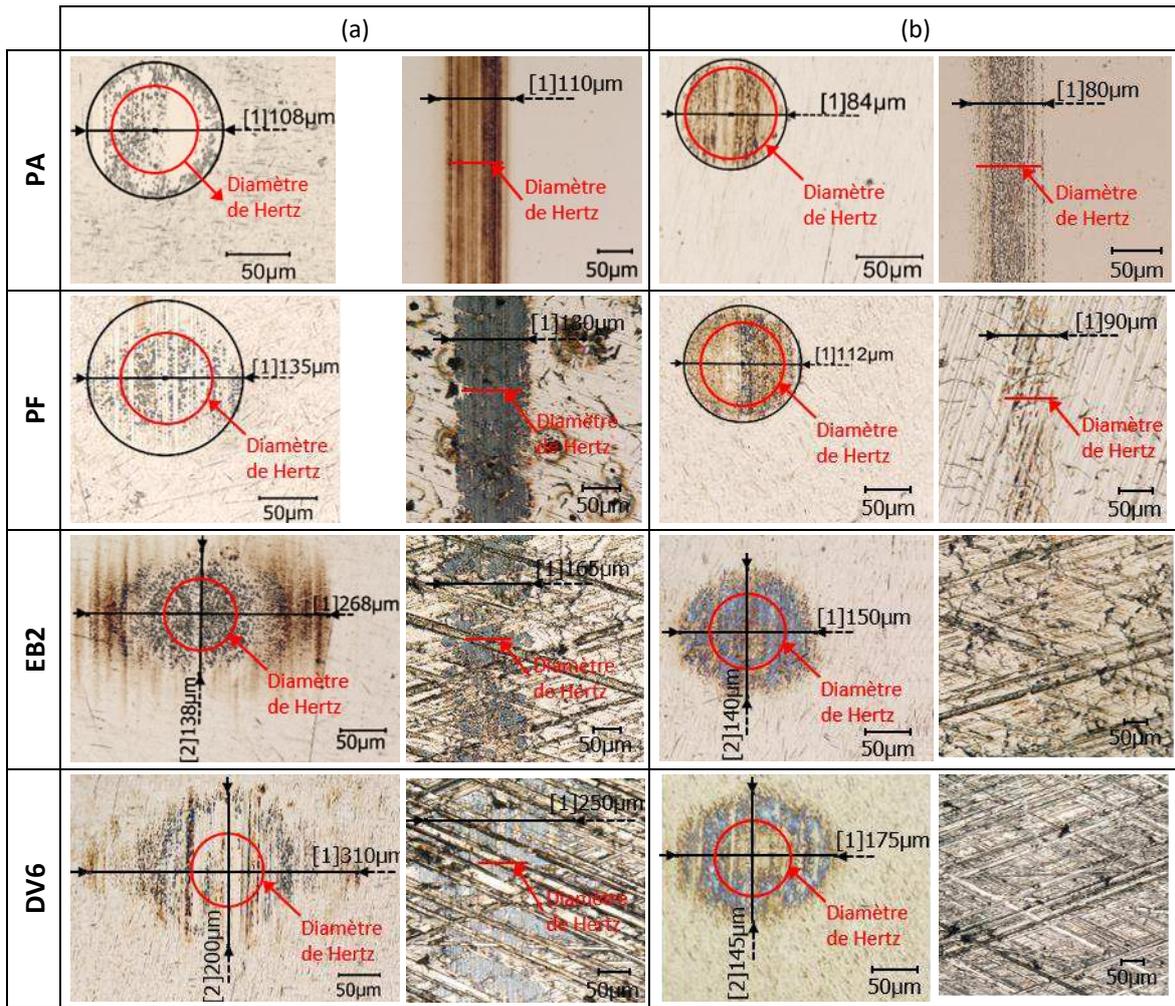


Figure 3.16 : Observations optiques des traces de frottement sur les billes et les surfaces en regard (PA, PF, EB2, DV6) obtenues à la fin des tests de frottement, lubrifiés par (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F à 80°C

120°C

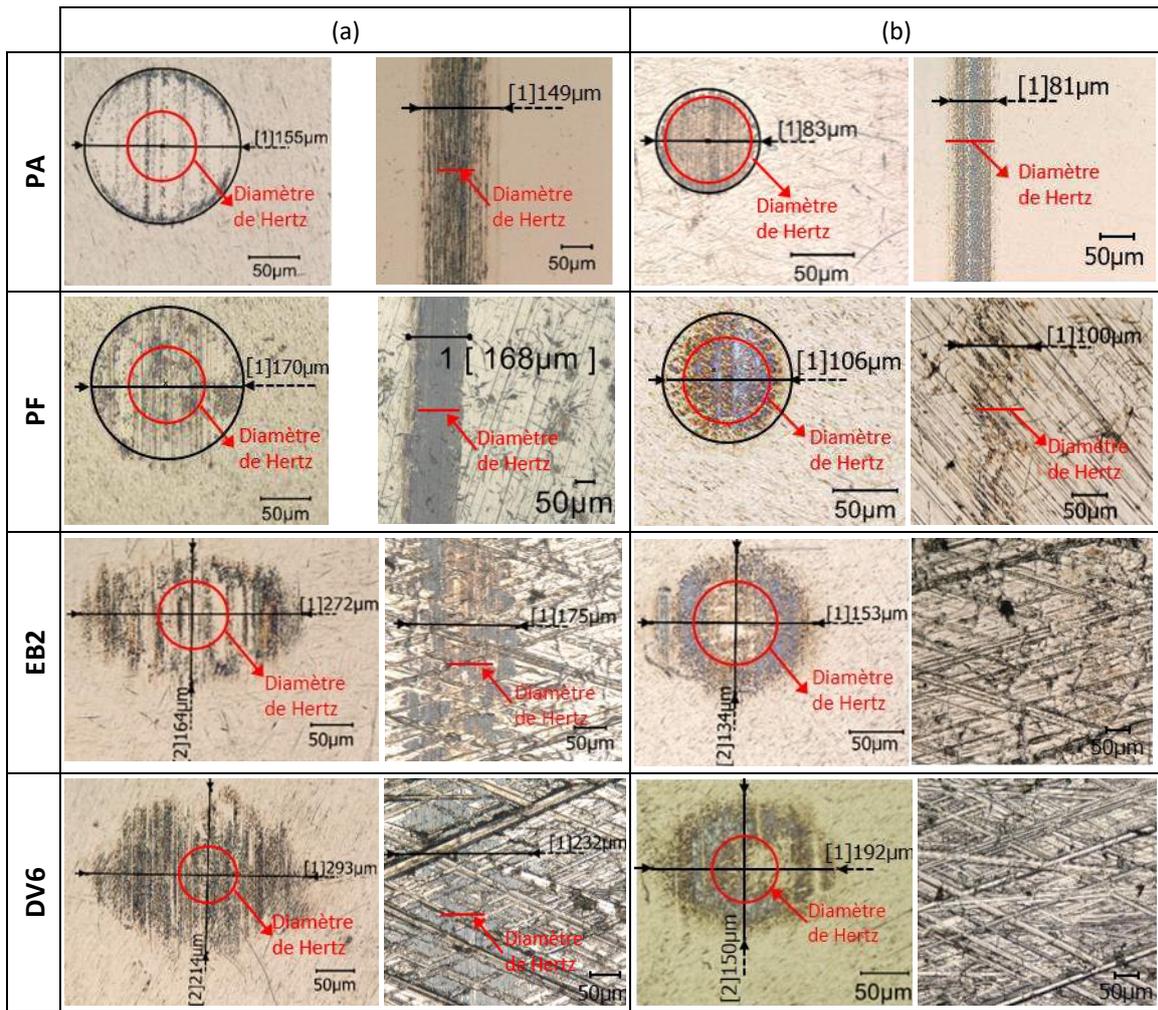


Figure 3.17 : Observations optiques des traces de frottement sur les billes et les surfaces en regard (PA, PF, EB2, DV6) obtenues à la fin des tests de frottement, lubrifiés par (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F à 120°C

L'évaluation de l'usure est complétée par l'étude interférométrique via la détermination du volume usé. Comme précédemment dans la section 3.2.2, il est très difficile de localiser les traces sur les chemises EB2 et DV6, donc la mesure du volume usé est réalisée essentiellement sur les billes.

La Figure 3.18 montre les volumes usés mesurés pour les différentes températures et les différentes surfaces étudiées. On constate que le volume usé augmente avec la température en présence de la MA7-B et ce, quelle que soit le type de surface. Par contre, pour l'huile formulée, MA7-F, l'usure évolue peu avec la température, notamment à partir de 80°C. L'ensemble de ces résultats montrent clairement l'importance des additifs de lubrification lorsque les conditions thermiques sont plus sévères.

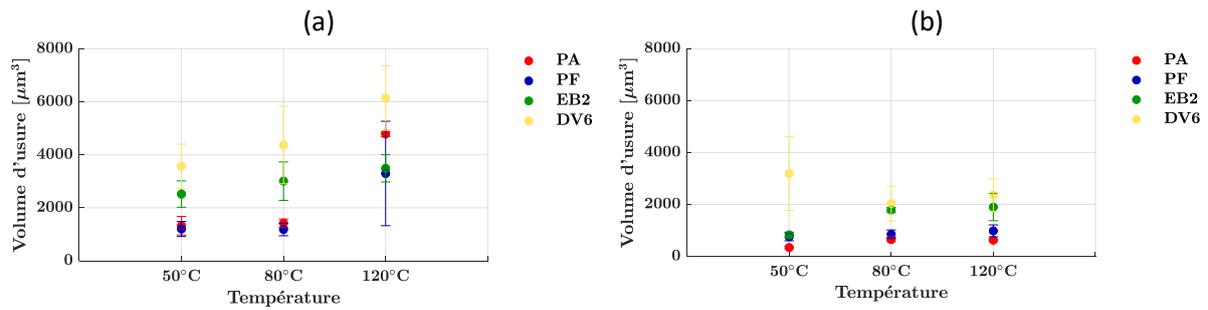


Figure 3.18 : Volumes d'usure obtenus sur les billes ayant frottées sur les surfaces PA, PF, EB2 et DV6 après 3000 cycles, contact lubrifié avec (a) huile de base MA7-B et (b) huile formulée MA7-F ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, température 50°C, 80 °C, 120°C)

Les courbes de frottement ont montré qu'il n'y a pas d'influence de température sur le coefficient de frottement, qui garde la même valeur pour chaque type de surface quelle que soit la température des essais lubrifiés par la MA7-B. Par contre, pour les essais lubrifiés avec la MA7-F, le coefficient de frottement diminue au fur et à mesure de la formation du tribofilme. Comme attendu, la formation du tribofilme est plus rapide quand la température est élevée due à une période d'accommodation plus courte. Les coefficients de frottement stabilisés avec la MA7-F deviennent comparables après la période d'accommodation pour les températures plus élevées 80 et 120°C.

Concernant l'usure, elle augmente sensiblement avec la température pour les essais lubrifiés avec l'huile de base, MA7-B. Ceci est lié à la diminution de la viscosité de l'huile de base avec la température qui conduit à un régime de lubrification de plus en plus sévère où la charge normale supportée par les aspérités augmente. Cette augmentation de l'usure est d'autant plus importante que la rugosité de surface des échantillons est importante, cas DV6. La texture de la surface EB2 semble permettre néanmoins de limiter cette augmentation à 120°C. Pour l'huile formulée, MA7-F, l'augmentation de l'usure avec la température est bien plus faible grâce à la formation d'un tribofilme sur les surfaces en contact. Les résultats montrent clairement que le tribofilme protège efficacement les surfaces en particulier lorsque celles-ci sont sévèrement sollicitées dues à des pressions de contact locales importantes, cas EB2 et DV6. Le volume usé pour le couple avec la chemise DV6 en présence d'additifs de lubrification est ainsi divisé par un facteur 2 à 80°C et environ 3 à 120°C par rapport à l'huile de base seule alors qu'il n'est divisé que par 2 environ pour la chemise EB2 à ces 2 températures.

Ces résultats en frottement et usure montrent un comportement plus intéressant et plus stable pour la chemise EB2 en présence des 2 huiles en fonction de la température. Cela fait de cette surface un bon candidat pour l'étude d'autres paramètres de fonctionnement telle que la pression et la durée des essais, traitée dans ce qui suit. De plus, cette texturation EB2 est particulièrement intéressante d'un point de vue industriel car elle est utilisée pour les moteurs essence, privilégiés actuellement dans l'industrie automobile étant donné la pollution par les oxydes d'azote, gaz et particules fines (hydrocarbures aromatiques polycycliques, l'éthane et l'éthylène) plus importante des moteurs diesel.

3.2.4 Influence de la pression

La surface EB2 qui présente un comportement en frottement plus intéressant avec la température que les autres surfaces étudiées avec une période d'accommodation plus courte est ainsi choisie pour étudier l'influence de la pression. Des essais tribologiques ont été réalisés à 80°C avec l'huile formulée MA7-F pour des pressions plus faible et plus élevée que celle testée précédemment, 240 MPa. Étant donné la charge minimale qui peut être appliquée avec ce tribomètre, 1.1 N, il a été nécessaire de choisir un diamètre de bille plus grand afin d'avoir une pression de contact plus faible. Pour augmenter la pression de contact, nous avons opté pour l'utilisation d'une bille de diamètre plus petit permettant de diminuer l'aire de contact. Les conditions de frottement sont récapitulées dans le Tableau 3.6 et les paramètres caractérisant le contact et le régime de lubrification sont présentés dans l'Annexe B. Les

résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la pression 240 MPa considérée comme la référence.

Contact	Bille/cylindre, acier/fonte (EB2)
Diamètre de la bille	6, 12.7, 25.4 mm
Charge normale	1.1 N
Pression moyenne	164, 240, 373 MPa
Lubrifiant	MA7-F
Amplitude de la trace	3 mm
Vitesse	Sinusoidale, V_{\max} : 9.5 mm/s
Température	80°C
Nombre de cycles	3000

Tableau 3.6 : Conditions expérimentales choisies pour étudier l'effet de la pression de contact sur le comportement tribologique de la surface EB2

La Figure 3.19 présente les essais réalisés avec les trois pressions de contact différentes. Ils ne révèlent pas d'effet significatif de la pression sur la valeur du CoF stabilisé après la période d'accommodation dans le domaine de variation étudié. La valeur du CoF stabilisé se situe autour de 0.05 et reste stable tout au long de l'essai d'une durée de 3000 cycles. En revanche, pendant les premiers cycles, correspondant à la période d'accommodation, les résultats mettent en évidence un effet de la pression sur le frottement. En effet, plus la pression de contact est élevée plus le coefficient de frottement se stabilise rapidement. Ces résultats montrent que la pression de contact a un effet bénéfique sur la décomposition et/ou l'activation des additifs du lubrifiant MA7-F conduisant à la formation du tribofilm et par conséquent à la réduction de la période d'accommodation.

Les observations optiques réalisées sur les traces d'usure obtenues sur la bille et la chemise EB2 après ces essais de frottement sont présentées à la Figure 3.20. Elles révèlent que le diamètre des traces sur les billes et la localisation du tribofilm dépendent fortement de la pression de contact exercée. Les traces obtenues à 164 et 240 MPa apparaissent plutôt homogènes, totalement couvertes par un tribofilm, avec des nuances de couleur marronnée et bleutée. Pour la pression 373 MPa, la trace d'usure a un diamètre plus petit (le diamètre de la bille utilisée étant plus petit dans ce cas de figure) et on distingue clairement deux zones, le centre plutôt incolore et une couronne bleutée au bord. Le tribofilm semble donc être présent principalement sur la couronne au bord de la trace. En ce qui concerne la chemise EB2, les traces de frottement sont d'autant plus visibles que la pression de contact appliquée est importante.

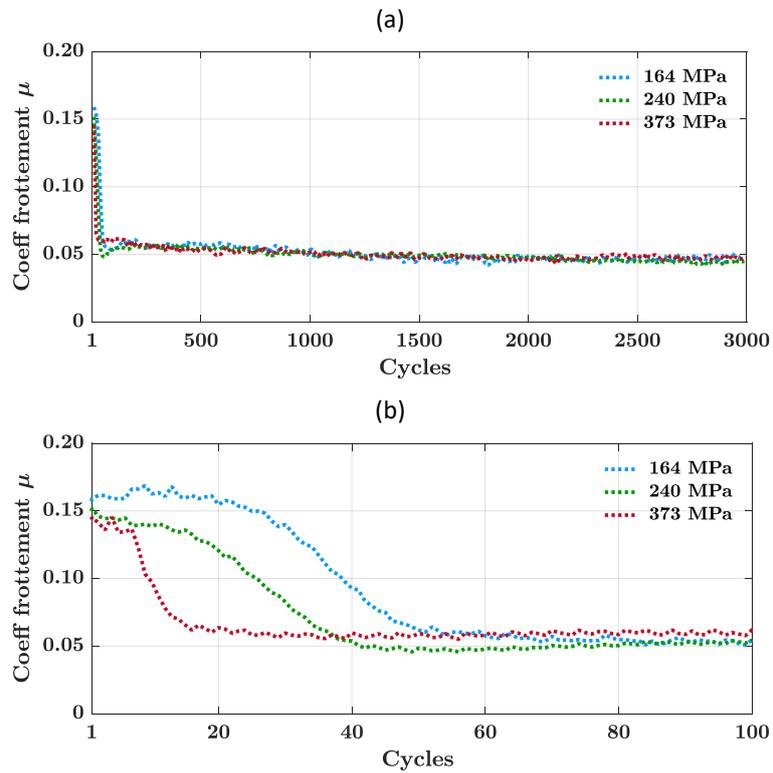


Figure 3.19 : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour le contact bille/chemise EB2 soumis aux pressions 164, 240, 373 MPa et lubrifié avec l'huile formulée MA7-F, (a) essai complet, (b) zoom sur les 100 premiers cycles ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

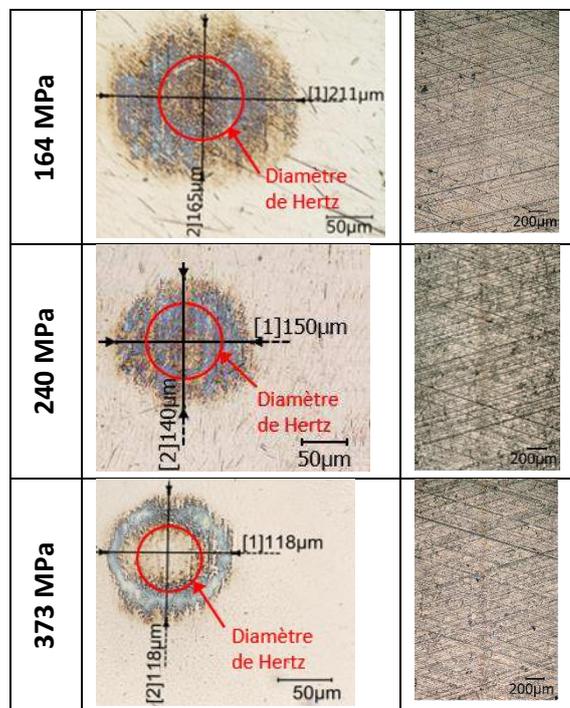


Figure 3.20 : Observations optiques des traces de frottement obtenues après 3000 cycles pour un contact bille/chemise EB2 soumis aux pressions 164, 240, 373 MPa et lubrifié avec l'huile formulée MA7-F ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

Les profils de rugosité transversaux réalisés sur les traces en fin d'essais sont présentés sur la Figure 3.22. Pour les pressions 164 et 240 MPa, ils montrent clairement un enlèvement avec une rugosité en fond de trace très importante. Pour la pression 373 MPa, l'usure est moins importante et essentiellement localisée sur la couronne en bord de trace. Dans le cas des chemises EB2, les relevés de profils ne détectent pas de différences topographiques significatives entre les zones frottée et non frottée. Cela indique que l'usure n'est pas mesurable, probablement bien inférieure à l'ordre de grandeur de la rugosité de la surface. Les profils de rugosité sont en accord avec les observations optiques.

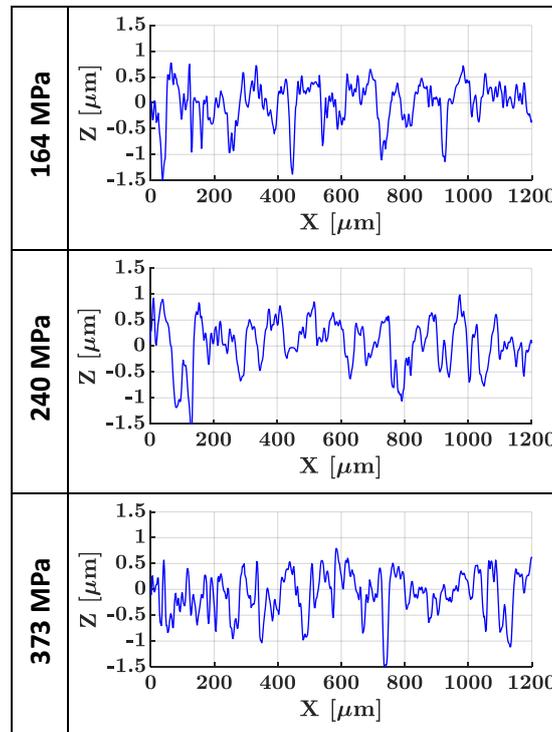


Figure 3.21 : Profils réalisés au centre des traces de frottement obtenues sur la surface EB2 après 3000 cycles, contact soumis aux pressions 164, 240, 373 MPa et lubrifié avec l'huile formulée MA7-F ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80 \text{ °C}$)

Le volume usé des billes calculé pour chaque pression de contact est présenté sur la Figure 3.23. Les résultats montrent que l'augmentation de la pression conduit à une réduction considérable du volume usé dans les conditions étudiées, il est cinq fois moins élevé à 373 MPa qu'à 164 MPa. Ce résultat pourrait être lié, en partie au moins, à la cinétique de formation du tribofilm plus rapide à plus forte pression de contact comme indiqué par l'évolution du CoF. Néanmoins, il est difficile de conclure car des billes de diamètre différents ont été utilisées pour obtenir des pressions de contact différentes. Même si une augmentation de la pression de contact correspond à une sévèrisation des conditions de fonctionnement, elle permet également d'activer plus rapidement les additifs de lubrification qui causent l'effet inverse en protégeant les surfaces. Il aurait été intéressant de suivre l'usure générée par des billes de même diamètre en fonction de la pression mais il était impossible de réaliser cette étude avec le dispositif à de si faibles pressions. Pour finir, il est à noter que les pressions choisies pour nos essais de frottement, bien qu'elles puissent paraître relativement faibles, sont déjà considérées comme sévères par rapport aux conditions de fonctionnement réel de la zone SPC d'un moteur automobile où la pression de contact varie autour de 50 MPa.

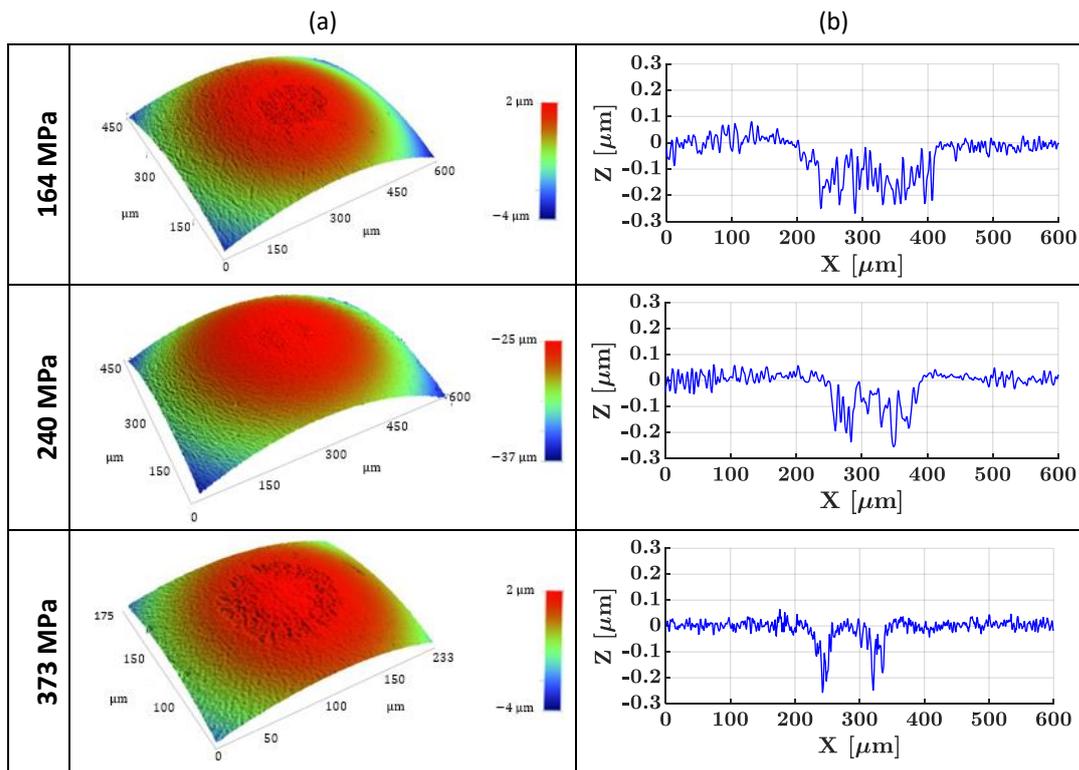


Figure 3.22 : (a) Images 3D et (b) profils des traces d'usure des billes ayant frottées sur EB2 après 3000 cycles, contact soumis à une pression moyenne de 164, 240, 373 MPa et lubrifié avec l'huile formulée MA7-F ($V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)

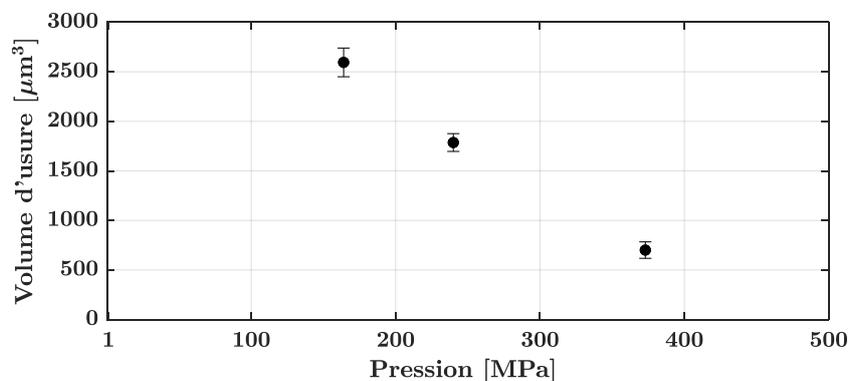


Figure 3.23 : Volumes d'usure obtenus sur les billes ayant frottées sur EB2 après 3000 cycles, contact soumis à une pression moyenne de 164, 240, 373 MPa et lubrifié avec l'huile formulée MA7-F ($V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)

En résumé, les expériences menées montrent le rôle déterminant de la pression de contact sur la formation du tribofilm, plus la pression est élevée, plus le tribofilm se crée vite et plus le volume usé est faible. L'énergie mécanique catalyse donc la formation du tribofilm permettant ainsi d'écourter la période d'accommodation nécessaire à la stabilisation du frottement. Cette action mécanique semble confirmée par les profils réalisés sur les traces d'usure des billes où le centre, zone où la pression normale est maximale, apparaît toujours moins creusé que les bords quel que soit la pression. Nous remarquons également que la nature du tribofilm formé permet de diminuer efficacement l'usure à forte pression sans modifier significativement le niveau de frottement. Des analyses chimiques et structurales du tribofilm pourront permettre de comprendre ce comportement.

3.2.5 Influence de la durée de l'essai

Les essais présentés précédemment ont permis de montrer les effets de certains paramètres sur le comportement en frottement et usure mais toutes les observations optiques et interférométriques ont été effectuées en fin d'essais. Il est important d'étudier la cinétique de formation du tribofilm et sa possible évolution en fonction de la durée d'essai.

Dans cette section, on se propose d'étudier la formation du tribofilm dans le temps à partir de l'évolution de la courbe de CoF en fonction du nombre de cycles. Ainsi, six essais de frottement de différentes durées ont été effectués dans les conditions expérimentales reportées dans le Tableau 3.7 ci-dessous.

Contact	Bille/cylindre, acier/fonte (EB2)
Diamètre de la bille	12.7 mm
Charge normale	1.1 N
Pression moyenne	240 MPa
Lubrifiant	MA7-F
Amplitude de la trace	3 mm
Vitesse	Sinusoïdale, $V_{\max} = 9.5$ mm/s
Température	80°C
Nombre de cycles	70, 150, 300, 500, 3000, 10000 (équivalent à 1, 2, 5, 10, 60, 180 min)

Tableau 3.7 : Conditions expérimentales choisies pour étudier l'effet de la durée d'essai sur le comportement tribologique de la surface EB2

La Figure 3.24 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles. Elle montre qu'après l'accommodation des surfaces, le CoF se stabilise toujours au même niveau quel que soit la durée de l'essai démontrant ainsi la grande répétabilité des essais. Bien que le niveau de frottement soit identique, la durée d'essai peut avoir un impact sur la formation du tribofilm et l'usure de la bille.

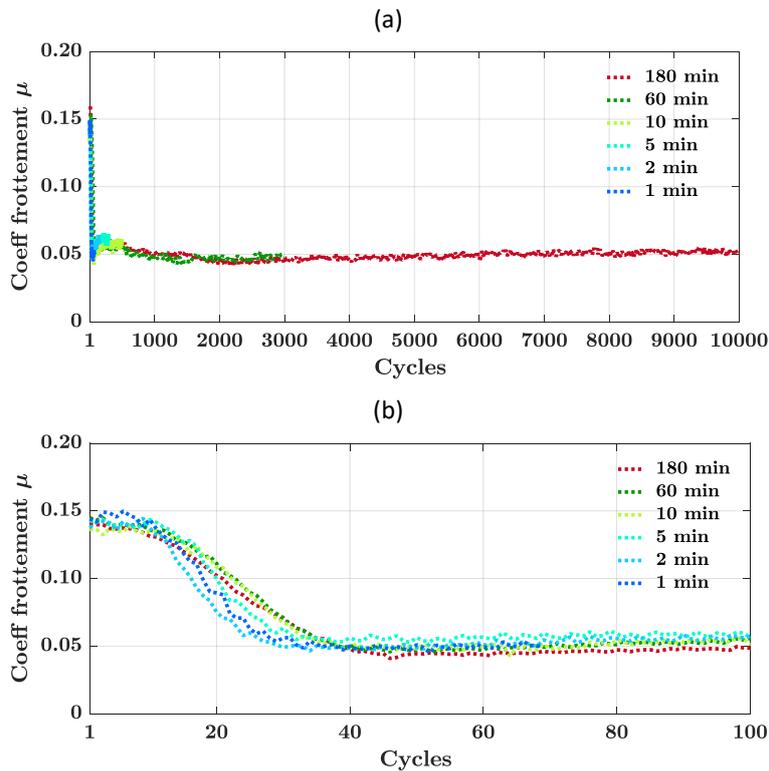


Figure 3.24 : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour le contact bille/chemises EB2 lubrifié avec l'huile formulée MA7-F, (a) essai complet, (b) zoom sur les 100 premiers cycle ($V_{max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $P_{moy} = 240 \text{ MPa}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

Les traces de frottement et les profils topographiques observés sur les billes après les différentes durées de frottement permettent de suivre la formation du tribofilme et le niveau d'usure en fonction de temps. La Figure 3.25 présente les images des traces obtenues sur les billes et les surfaces EB2 après 1, 2, 5, 10, 60, 180 min de frottement. Après 1 et 2 min de frottement, nous notons une légère coloration à peine visible au centre de la trace sur les billes, on suppose que le tribofilme commence tout juste à se former sur les aspérités portantes du contact. Le profil transversal réalisé au centre des traces formées sur les billes présenté sur la Figure 3.26 laisse entrevoir une très légère usure superficielle. Aucune trace n'est observable au microscope sur les chemises laissant à penser que la cinétique de formation du tribofilme sur la bille est plus rapide que celle sur la chemise. Une hypothèse qui reste à confirmer avec des analyses d'extrême surface telle que l'XPS. Après 5 et 10 min de frottement, on constate une augmentation de l'aire de contact sur les billes et les traces apparaissent de plus en plus sombres, tandis que sur les chemises EB2, les traces sont à peine visibles. Sur les profils des traces de frottement des billes (Figure 3.26), on remarque un creusement par rapport au profil de référence, lié à l'usure. Après 60 min de frottement, la trace sur la bille change d'apparence. Elle est couverte d'ilots bleutés, qui semblent se superposer sur une couche marronnée, caractéristiques de la présence du tribofilme. L'analyse du profil de la trace sur la Figure 3.26 montre que le creusement du profils continue de s'accroître avec le temps et cette fois de façon significative par rapport à 10 min. Il n'y a pas de différence très significative au niveau de l'apparence du tribofilme et du profil d'usure lorsque la durée d'essai est trois fois plus longue à 180 min. En ce qui concerne les chemises EB2, la trace apparaît plus clairement après 60 min et se maintient après 180 min.

Ces premières observations sont complétées par le calcul des volumes usés par interférométrie. La Figure 3.27 montre l'évolution du volume usé des billes en fonction de temps. On constate clairement qu'il augmente tout au long de l'essai mais avec deux cinétiques très différentes. Le premier régime d'usure, du début de l'essai jusqu'à 60 min, présente une cinétique importante alors que le deuxième, de 60 jusqu'à 180 min, présente une cinétique beaucoup plus lente. Après 1 min, durée correspondant

à peu près à 1% de la durée de l'essai, on note déjà environ 10% de l'usure totale, si l'on définit comme volume usé total celui après 180 min de frottement. Ces observations mettent en évidence que l'on tend vers un équilibre entre la cinétique d'usure et celle de formation du tribofilm après environ 60 min. L'évolution du CoF indique que le niveau de frottement stabilisé est obtenu bien avant cet état d'équilibre, lorsque le tribofilm n'a pas encore recouvert complètement la surface frottée, dès 5 min.

L'étude de la trace de frottement sur la bille démontre le début de la formation d'un tribofilm après seulement 2 min de frottement. Pourtant dans le cas de la chemise, aucune coloration de la zone de frottement n'est encore visible. Cela peut s'expliquer par le fait que la longueur cinématique de la chemise à ce stade ne suffit pas à activer les additifs du film chimisorbé [144] pour former un film tribochimique, son épaisseur doit être très faible, de l'ordre du nanomètre.

Ainsi, l'étude de l'évolution du frottement, de l'usure et de la formation du tribofilm montre que la durée d'essai après la phase d'accommodation, qui est très courte, n'a aucun impact sur le niveau du frottement. En revanche, elle a un impact majeur sur le volume usé et la formation du tribofilm. Nous avons pu constater que l'usure sur la bille débute dès les premiers cycles de frottement et augmente avec une certaine cinétique jusqu'à environ 60 min d'essai sans impacter le frottement. A partir de cette durée d'essai, l'usure évolue très doucement, un équilibre entre les cinétiques de formation et de consommation du tribofilm semble alors atteint.

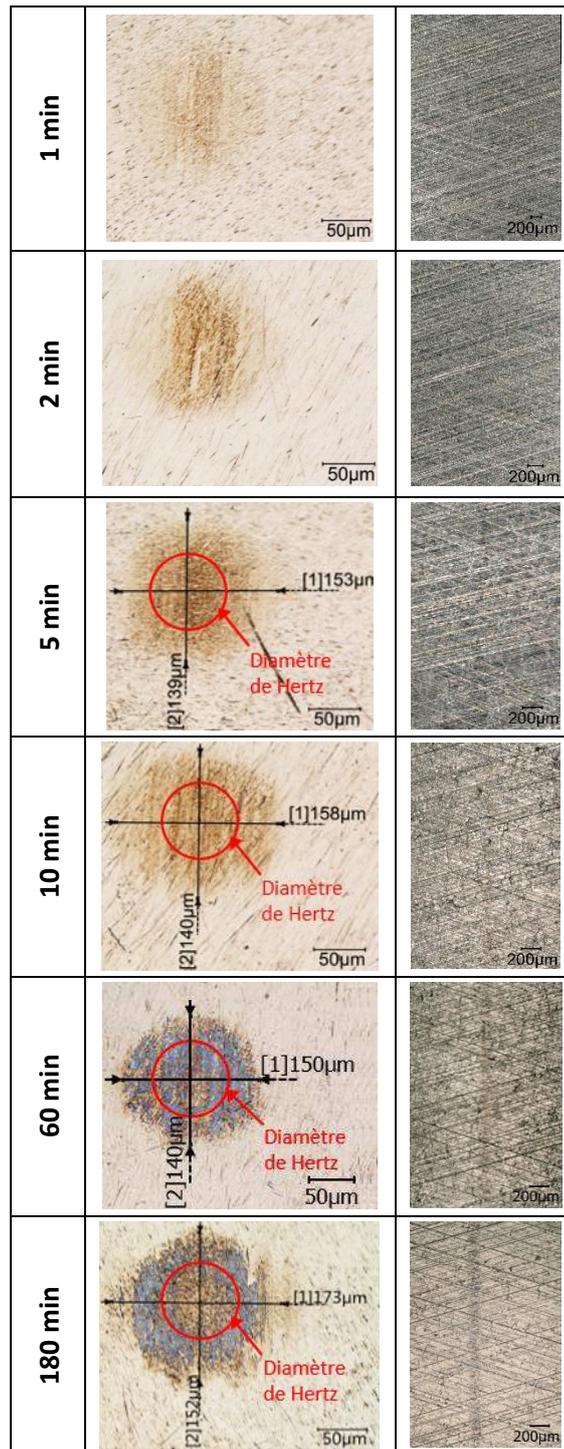


Figure 3.25 : Observations optiques des traces de frottement pour le contact bille/EB2 après 1, 2, 5, 10, 60, 180 min, contact lubrifié avec la MA7-F, ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $P_{\text{moy}} = 240 \text{ MPa}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

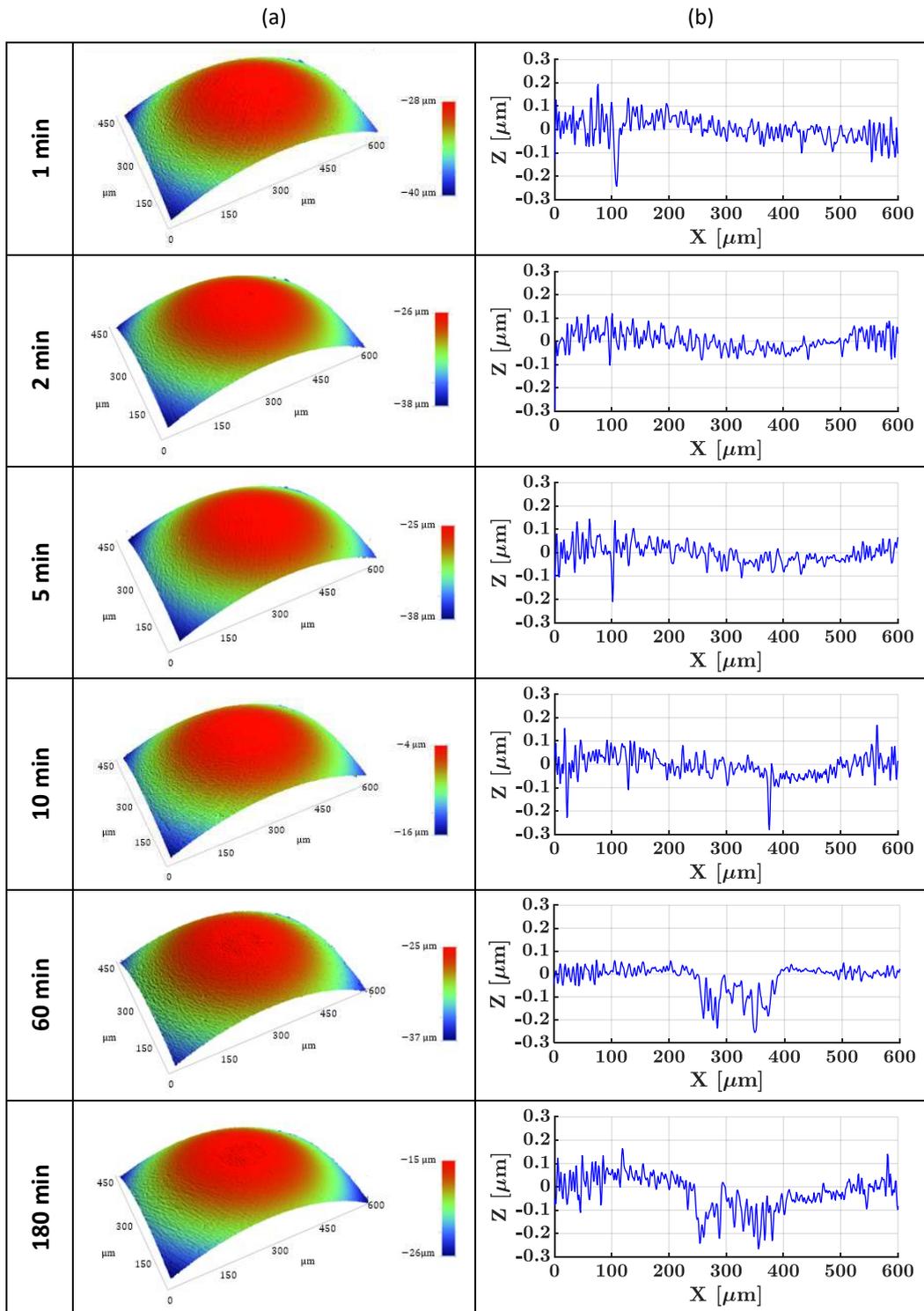


Figure 3.26 : (a) Images 3D et (b) profils réalisés au centre des traces de frottement obtenues sur les billes ayant frottées sur la surface EB2 après 1, 2, 5, 10, 60, 180 min, contact lubrifié avec la MA7-F ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $P_{\text{moy}} = 240 \text{ MPa}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

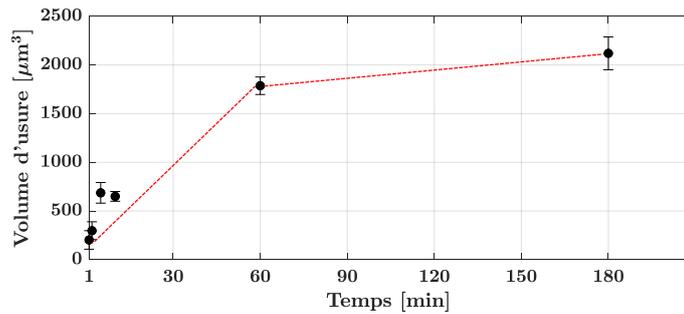


Figure 3.27 : Volumes d'usure obtenus sur les billes ayant frottées sur la surface EB2 après 1, 2, 5, 10, 60, 180 min, contact lubrifié avec la MA7-F, ($V_{\max} = 9.5 \text{ mm/s}$, $P_{\text{moy}} = 240 \text{ MPa}$, $T = 80 \text{ °C}$)

3.3 Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre, l'intérêt a été porté sur le comportement tribologique du contact bille/chemise. Quatre surfaces de topographies différentes ont été choisies pour représenter la chemise : deux d'entre-elles sont issues de vraies chemises utilisées dans les moteurs actuels et les deux autres sont des surfaces de référence. Toutes les expérimentations ont été effectuées avec une huile de base et une huile formulée afin de mettre en évidence l'effet d'additifs utilisés pour améliorer le frottement et réduire l'usure des surfaces en régimes de lubrification sévère, mixte/limite. L'étude a porté également sur l'effet de différents paramètres simulant des conditions de fonctionnement différentes, en particulier, la température, la pression et la durée d'essai. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 3.8 et le Tableau 3.9.

Les essais effectués avec l'huile formulée MA7-F présentent les meilleures performances en termes de réduction de frottement et d'usure en comparaison avec l'huile de base MA7-B. Ces performances sont associées à la décomposition thermique et tribochimique des additifs conduisant à la formation du tribofilm sur les surfaces en contact. Ce dernier facilite le glissement des surfaces et les protège contre l'usure. L'amélioration des performances tribologiques ne dépend pas que de la composition des lubrifiants, elle dépend également de la topographie des surfaces. En effet, une surface ayant une texturation fine composée de vallées et de plateaux avec une rugosité optimale permet d'augmenter l'efficacité des additifs en accélérant la formation du tribofilm permettant ainsi une diminution de la période d'accommodation et une stabilisation plus rapide du niveau de frottement. La texturation augmente également la résistance mécanique des surfaces traitées mais souvent au détriment de l'usure des surfaces antagonistes.

Certes, le comportement tribologique d'un contact est lié aux propriétés du lubrifiant et à la topographie des surfaces, mais il dépend aussi des conditions de fonctionnement. La température dans le cas du contact lubrifié avec l'huile de base n'occasionne aucun effet sur le frottement dans les conditions de lubrification explorées dans ce travail. Cependant, son augmentation engendre une usure d'autant plus élevée que la rugosité de surface est importante. Pour une température égale ou supérieure à 80°C , les additifs de l'huile formulée deviennent plus actifs et conduisent ainsi à la création d'un tribofilm réducteur de frottement. Il en est de même pour la pression de contact et la réduction de la période d'accommodation. Plus la pression augmente, plus les additifs sont réactifs et la période d'accommodation réduite. Après la stabilisation du frottement, la pression n'a aucun effet notable. L'usure, contrairement au frottement, est sensible à la pression, la résistance à l'usure augmente de façon significative avec la pression.

Une partie de ce chapitre a été consacrée à l'observation de l'évolution du tribofilm au cours du temps. Il s'avère que l'augmentation de la durée d'essai n'impacte pas le comportement en frottement après la période d'accommodation qui est généralement assez courte, inférieure à une centaine de cycles. Cependant l'usure quant à elle continue à augmenter avec la durée de l'essai tant que l'équilibre entre cinétiques de formation et de consommation n'est pas atteint. Les résultats observés sur l'effet

de la pression et la durée de l'essai sur le comportement tribologique ne concernent que la chemise texturée EB2, il serait intéressant de confirmer ces effets pour les autres surfaces proposés dans ce travail.

L'importance de la formation du tribofilm à partir des additifs de lubrification sur le frottement et l'usure a clairement été mise en évidence dans ce chapitre dans différentes conditions de fonctionnement. Les mécanismes d'action des additifs permettant de former ce tribofilm sont complexes, surtout dans le cas d'une huile complètement formulée, et leur cinétique semble impactée par la topographie des surfaces. La caractérisation physico-chimique du tribofilm formé apporterait des éléments de compréhension importants pour expliquer les effets observés dans ce chapitre. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.

		Période d'accommodation		Coefficient de frottement stabilisé		Volume usé de l'antagoniste [μm^3]	
		MA7-F	MA7-F	MA7-B	MA7-F	MA7-B	
50°C	PA	1400	0.07	0.14	340	1325	
	PF	1500	0.05	0.15	754	1200	
	EB2	50	0.06	0.15	828	2518	
	SERIE	500	0.08	0.18	3186	3564	
80°C	PA	500	0.04	0.15	647	1420	
	PF	500	0.045	0.14	850	1182	
	EB2	40	0.045	0.15	1786	3007	
	SERIE	50	0.07	0.18	2033	4372	
120°C	PA	250	0.05	0.15	624	4785	
	PF	150	0.05	0.15	980	3296	
	EB2	80	0.04	0.16	1899	3489	
	SERIE	100	0.06	0.20	2360	6140	

Tableau 3.8 : Récapitulatif des performances tribologiques obtenues pour les contacts bille/(PA, PF, EB2, SERIE) lubrifiés avec huile de base MA7-B et huile formulée MA7-F, usure mesurée sur les billes ($V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, température 50°C, 80°C et 120°C)

		Période d'accommodation	Coefficient de frottement stabilisé		Volume utilisé de l'antagoniste [μm^3]	
		MA7-F	MA7-F	MA7-B	MA7-F	MA7-B
Effet topographie	PA	500	0.035	0.15	647	1420
	PF	500	0.045	0.14	850	1182
	EB2	40	0.045	0.15	1786	3007
	SERIE	50	0.070	0.18	2033	4372
Effet pression EB2	164 MPa	60	0.05	-	2595	-
	240 MPa	40	0.05	-	1786	-
	373 MPa	20	0.05	-	700	-
Effet durée d'essai EB2	1 min	40	0.05	-	197	-
	2 min	40	0.05	-	382	-
	5 min	40	0.05	-	669	-
	10 min	40	0.05	-	649	-
	60 min	40	0.05	-	1786	-
	180 min	40	0.05	-	2238	-

Tableau 3.9 : Récapitulatif des performances tribologiques obtenues pour les contacts bille/(PA, PF, EB2, SERIE) lubrifiés avec huile de base MA7-B et huile formulée MA7-F, usure mesurée sur les billes ($V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$, $T = 80^\circ\text{C}$)

Chapitre 4

Caractérisations physico-chimiques des tribofilms

Les différents essais tribologiques présentés au Chapitre 3 ont mis en évidence le comportement tribologique intéressant de l'huile formulée MA7-F en termes de réduction de frottement et de résistance à l'usure. Les observations optiques effectuées à la fin des essais semblent montrer la présence de tribofilms sur les traces d'usure. Ce chapitre propose une caractérisation fine des tribofilms obtenus à 80 °C, les additifs étant généralement actifs à partir de cette température comme le montrent les meilleures performances tribologiques observées dans le chapitre précédent. La caractérisation des tribofilms est réalisée en couplant des techniques d'analyse complémentaires afin d'identifier leur composition chimique et leur structure. Il est à noter que cette caractérisation physico-chimique s'avère très difficile car le lubrifiant utilisé est une huile complètement formulée contenant un grand nombre d'additifs pouvant interagir entre eux dans le contact. La première technique est la spectroscopie de photoélectrons (XPS) qui permet d'identifier les éléments chimiques présents sur les 10 premiers nanomètres des tribofilms et de connaître leur environnement chimique. Ensuite, la spectrométrie de masse des ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS) a été effectuée afin d'avoir des informations de type moléculaire sur la composition et la répartition spatiale des espèces détectées. Enfin, la structure des tribofilms est étudiée par MET couplée à de l'EDX, ainsi que leur interface avec le substrat, grâce à la réalisation de lames transverses par la technique FIB. Pour pouvoir interpréter les résultats obtenus avec ces techniques, il faut prendre en considération leurs caractéristiques (type d'information, qualitatif ou quantitatif, limites de détection et résolution spatiale). Les analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les échantillons présentés dans le Tableau 3.8 ci-dessous. Les résultats obtenus seront discutés au regard du comportement tribologique, CoF stabilisé et volume usé sur les billes en acier, rappelé dans ce même tableau.

		Coefficient de frottement stabilisé	Volume d'usure bille acier [μm^3]
Échantillons	Plan PA	0.035	647
	Plan PF	0.045	850
	Chemise EB2	0.045	1786
	Chemise SERIE	0.070	2033

Tableau 4.1 : Récapitulatif des performances tribologiques (CoF stabilisé et volume usé sur bille acier) obtenues pour les contacts bille/(PA, PF, EB2, SERIE) lubrifiés avec l'huile formulée MA7-F (T = 80°C, charge 1.1 N, $V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$)

Sommaire

4.1	Caractérisation XPS des tribofilms formés en contacts bille / PA, PF, EB2, SERIE	109
4.2	Analyses ToF-SIMS du tribofilm formé en contact bille/EB2	117
4.2.1	Analyse des spectres.....	117
4.2.2	Analyse des cartographies.....	118
4.3	Observation MET et analyses EDX du tribofilm formé en contact acier/fonte.....	121
4.4	Conclusion.....	124

4.1 Caractérisation XPS des tribofilms formés en contacts bille / PA, PF, EB2, SERIE

Les tribofilms formés sur les billes et les surfaces antagonistes à 80°C sont analysés à l'aide de l'XPS. Les analyses XPS sont réalisées dans et en dehors de la trace de frottement afin de mettre en évidence les espèces créées dans la zone de contact sous l'effet combiné du frottement, de la température et de la pression. Les spectres enregistrés ont clairement révélé la présence d'éléments caractéristiques des additifs de lubrification (voir Chapitre 2) dans la trace de frottement, calcium, phosphore, zinc, molybdène, soufre (Figure 4.1). Ces éléments sont présents en très faible quantité (<1% at.) hors trace (Figure 4.2). Cela montre que malgré l'absence de l'effet de cisaillement et de pression hors trace, une légère adsorption des additifs existe permettant ainsi de fonctionnaliser la surface. Au cours de la thèse, ce constat a donné lieu à un brevet référencé sous le numéro FR1908672. Ce dernier se rapporte à un procédé de traitement superficiel des pièces mécaniques, où la trempe utilisée après l'étape de texturation de surface se fait dans un bain d'huile formulée, en vue d'apporter une fonctionnalisation chimique à la surface après texturation permettant d'améliorer les caractéristiques en frottement et en résistance à l'usure.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser tout particulièrement à l'étude des spectres relatifs aux tribofilms formés dans la zone de frottement. Les différents éléments présents dans les tribofilms sont identifiés et quantifiés à partir des spectres généraux présentés à la Figure 4.1. Globalement, la nature chimique des éléments constituant les tribofilms est la même pour les quatre types de contact. On détecte du carbone (pic C_{1s} vers 284.8 eV), oxygène (pic O_{1s} vers 530 eV), fer (pic Fe_{2p} vers 710 eV), calcium (pic Ca_{2p} vers 347.7 eV), phosphore (pic P_{2p} vers 133.9 eV), zinc (pic Zn_{2p3} vers 1022.5 eV), molybdène (pic Mo_{3d} vers 230.1 eV), et soufre (pic S_{2p} vers 161.9 eV). Les teneurs de ces éléments sont indiquées sur les histogrammes de la Figure 4.1, elles varient en revanche d'un contact à l'autre. Il apparaît clairement que les tribofilms sont principalement composés de carbone et d'oxygène comme le montre la concentration importante de ces deux éléments. Ceux provenant des additifs de lubrification (Ca, P, Zn, Mo, S) sont présents en moindre quantité, inférieure à 5% at., la concentration varie selon l'élément considéré, Ca et P sont prédominants. Le fer, élément caractéristique des substrats (acier ou fonte), est détecté en quantité relativement faible (2 à 4% at. environ, similaire à celle des éléments des additifs) dans le tribofilm laissant supposer que cet élément participe à la composition du tribofilm sous forme d'oxyde de fer et/ou que l'épaisseur du tribofilm est inférieure à 10 nm (épaisseur maximale analysée en XPS). Il est à noter que les tribofilms formés sur acier (billes et PA) contiennent plus d'éléments caractéristiques des additifs comparativement à la fonte (PF, EB2 et SERIE) indiquant une réactivité plus importante des additifs sur ce type de surface riche en métaux. D'autre part, la surface des tribofilms formés pour le contact bille/EB2 sont moins riches en oxygène et en éléments provenant des additifs que les trois autres contacts (la quantité d'oxygène réduite d'environ 30% pour le contact bille/EB2). Il est à noter que cette tendance n'est pas observée pour les spectres enregistrés hors trace suggérant que c'est une propriété liée à la nature du tribofilm et non à la contamination de surface (notamment l'oxydation) après réalisation des essais de frottement.

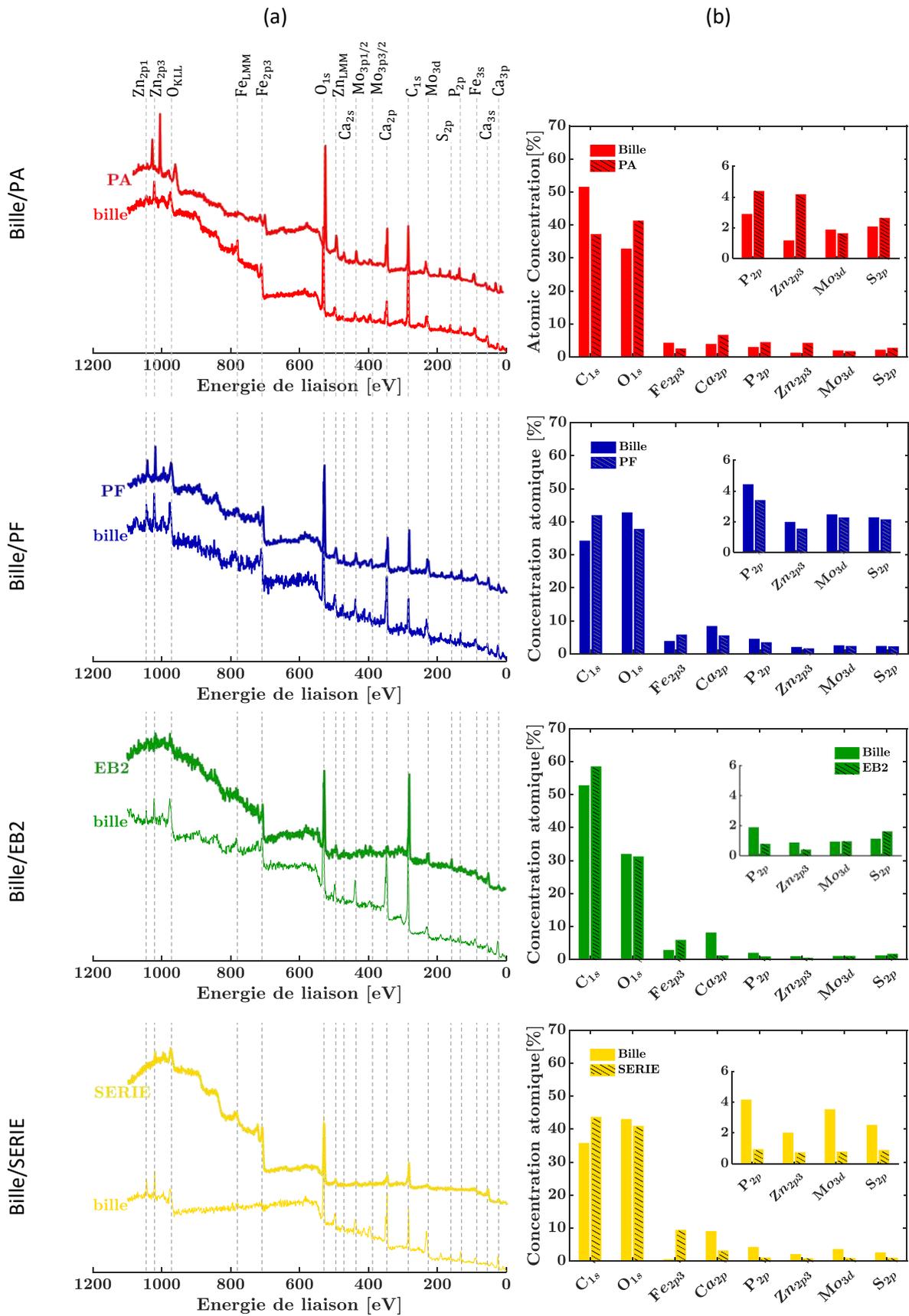


Figure 4.1 : (a) Spectres XPS enregistrés dans les traces de frottement formées en présence d'huile formulée MA7-F sur la bille et la contrepartie après 3000 cycles ($T = 80^{\circ}\text{C}$, charge 1.1 N, $V_{\text{max}} = 9.5 \text{ mm/s}$),
 (b) Concentration atomique relative des éléments chimiques

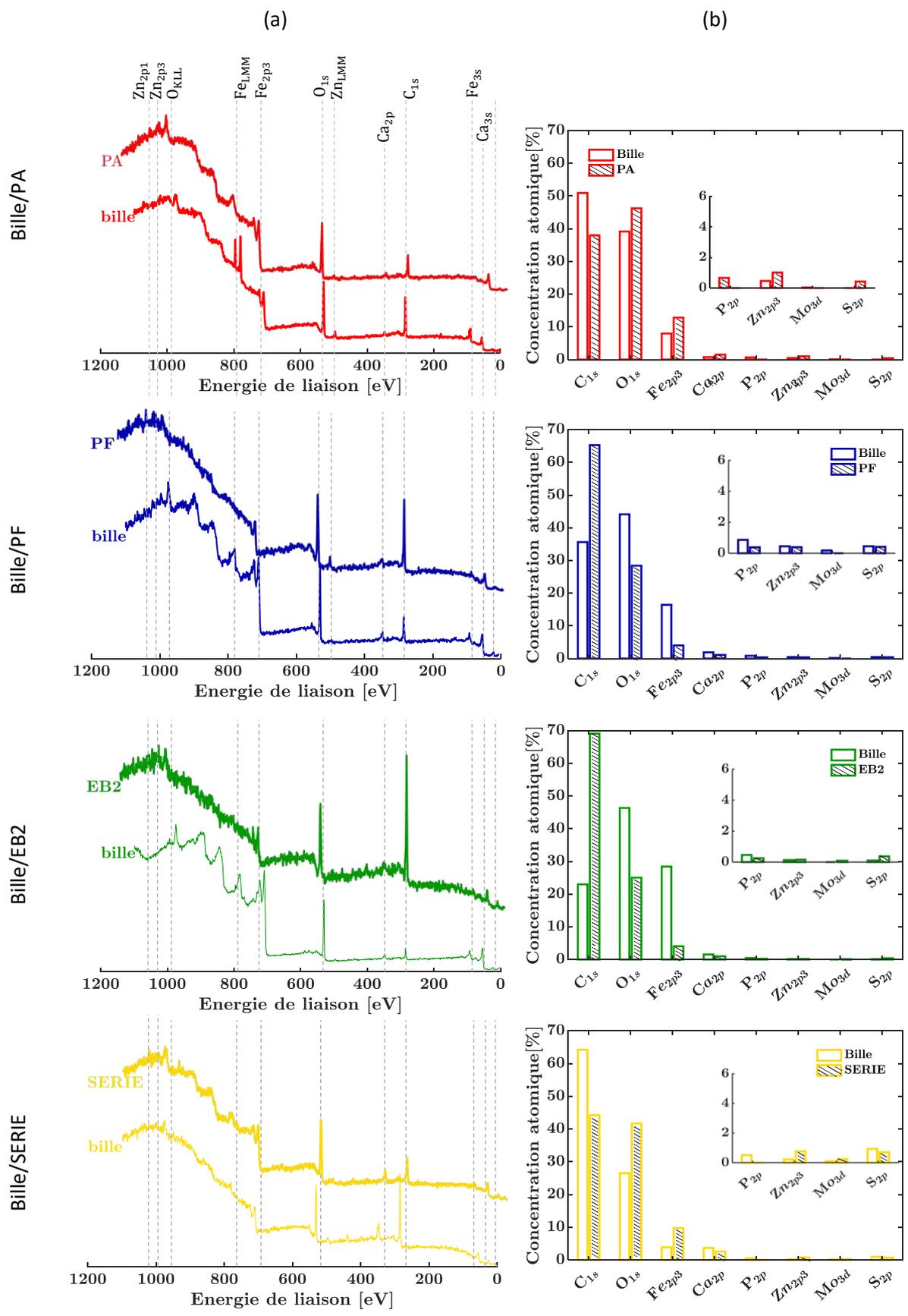


Figure 4.2 : (a) Spectres XPS enregistrés hors traces de frottement, (b) Concentration atomique relative des éléments chimiques

À partir des spectres de la Figure 4.1, une seconde acquisition plus fine est réalisée afin de déterminer et quantifier les contributions correspondant aux différents environnements chimiques des éléments. Avant le traitement des spectres obtenus à plus haute résolution, l'énergie du pic des hydrocarbures C-C/C-H sur le pic photoélectrique du carbone (C_{1s}) dont l'énergie de liaison est 284.8 eV, est prise en compte pour calibrer les énergies de liaison. Ceci permet d'annuler l'effet de charge pouvant se produire sur certaines surfaces conduisant à un décalage en énergie des pics. La Figure 4.3 montre les niveaux de cœur C_{1s} du carbone pour les quatre contacts étudiés. Il est à noter que le carbone constituant le tribofilme est essentiellement de type hydrocarbure.

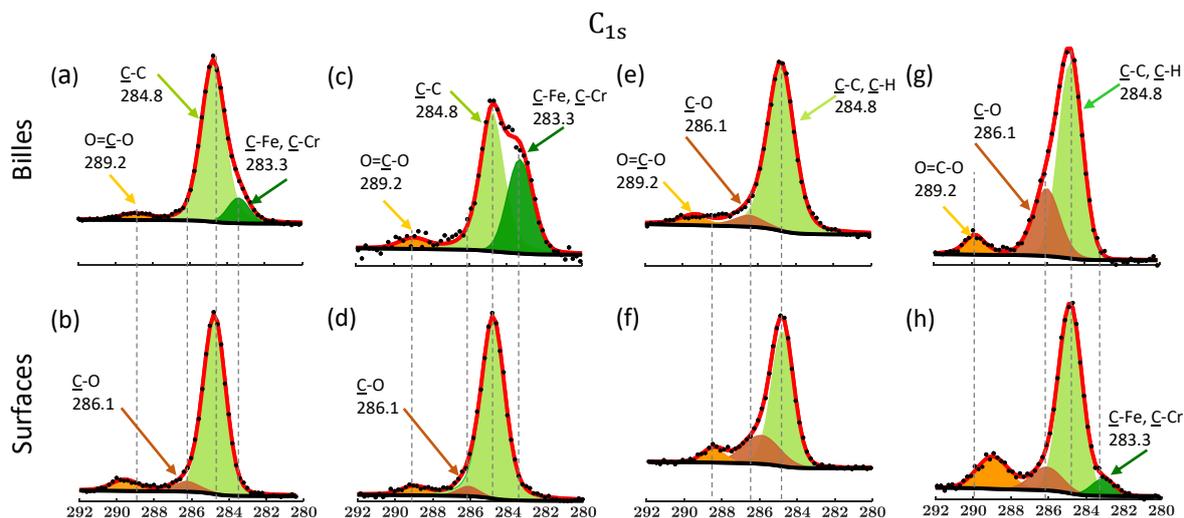


Figure 4.3 : Niveaux de cœur C_{1s} des tribofilms formés dans les contacts (a) bille / (b) PA, (c) bille / (d) PF, (e) bille / (f) EB2 et (g) bille / (h) SERIE

Dans ce qui suit, nous allons expliciter plus particulièrement la déconvolution des niveaux de cœur des éléments provenant des additifs responsables de la réduction du frottement et de l'usure (Mo_{3d} , S_{2p} , Zn_{2p3} et P_{2p}).

La Figure 4.4 montre les niveaux de cœur associés au Mo_{3d} du molybdène pour les quatre contacts. La déconvolution de ce pic indique la présence de trois contributions principales :

- Une contribution à 232.6 eV, correspondant essentiellement à Mo (VI) lié à MoO_3 [145, 146].
- Une contribution à 229.1 eV, correspondant essentiellement à Mo (IV) lié à MoS_2 [147].
- Une contribution à 230.7 eV, énergie supérieure à celle de MoS_2 et inférieure à celle du MoO_3 . Cette contribution peut correspondre aux espèces de type oxysulfures du molybdène MoS_xO_y et/ou aux résidus de l'additif MoDTC [66].
- Une contribution à 226 eV, correspondant au niveau de cœur s du soufre.

En analysant les contributions, il apparaît que la contribution Mo-O est très faible comparée à celle du Mo-S dans les tribofilms formés sur la bille antagoniste pour la surface PA et la chemise EB2. Cela peut s'expliquer par un faible taux d'oxydation de ces tribofilms comparés à ceux formés sur les autres surfaces, ce qui est en bon accord avec la faible présence d'oxygène détecté pour ces surfaces.

Il est à noter également que la décomposition du pic Mo_{3d} de la surface EB2 révèle la présence majoritaire du MoS_2 avec un rapport S/Mo (Mo dans MoS_2) égal à 2 témoignant d'une stœchiométrie parfaite. Ce même ratio a été calculé pour les différents contacts et présenté dans le Tableau 4.2 On remarque que pour certaines surfaces, le rapport S/Mo (Mo dans MoS_2) est supérieur à 2. L'excès en

souffre peut être lié à la présence d'autres types de sulfures métalliques (ZnS, FeS,...) et/ou à la présence d'un composé amorphe de type MoS₃.

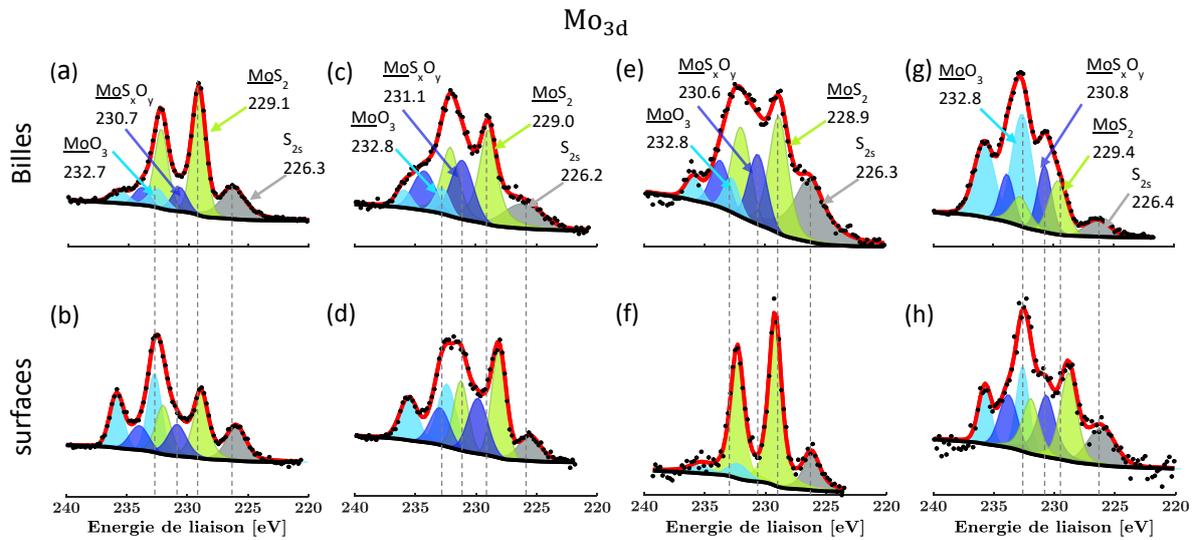


Figure 4.4 : Niveaux de cœur Mo3d et S2s des tribofilms formés dans les contacts (a) bille / (b) PA, (c) bille / (d) PF, (e) bille / (f) EB2 et (g) bille / (h) SERIE

	Bille/PA		Bille/PF		Bille/EB2		Bille/SERIE	
	bille	PA	bille	PF	bille	EB2	bille	SERIE
S/Mo	2	3.8	2.2	2	2.5	2	2.4	2.3

Tableau 4.2 : Calcul du rapport S/Mo (Mo dans MoS₂) pour les quatre contacts étudiés

Les spectres présentant les niveaux de cœur S_{2p} du soufre (Figure 4.5) montrent clairement que le soufre détecté est majoritairement sous forme de sulfures métalliques (MoS₂, ZnS, FeS,...). Pour certains échantillons, PA et bille frottée contre surface SERIE, une contribution de plus faible intensité est détectée vers 168.5 eV correspondant à la liaison S-O dans les sulfates. Cette contribution peut être due à une oxydation en extrême surface du tribofilme lors de son nettoyage et/ou stockage.

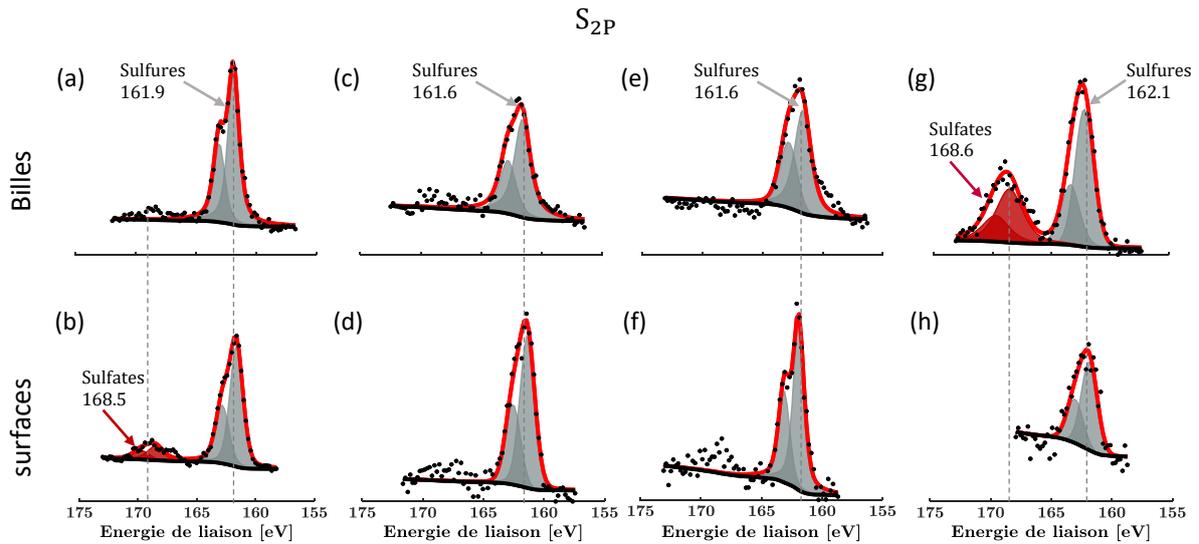


Figure 4.5 : Niveaux de cœur S_{2p} des tribofilms formés dans les contacts
 (a) bille / (b) PA, (c) bille / (d) PF, (e) bille / (f) EB2 et (g) bille / (h) SERIE

En ce qui concerne l'étude du pic Zn_{2p_3} du zinc (Figure 4.6), il se constitue d'une contribution à 1022.1 eV attribuée généralement à une forme oxyde ou sulfure de zinc. D'autre part, une contribution mineure est détectée à l'énergie 1020.4 eV sur les tribofilms formés sur les billes ayant frottées contre les surfaces PA, PF et EB2. Cette contribution peut être attribuée à des liaisons de type Zn-P.

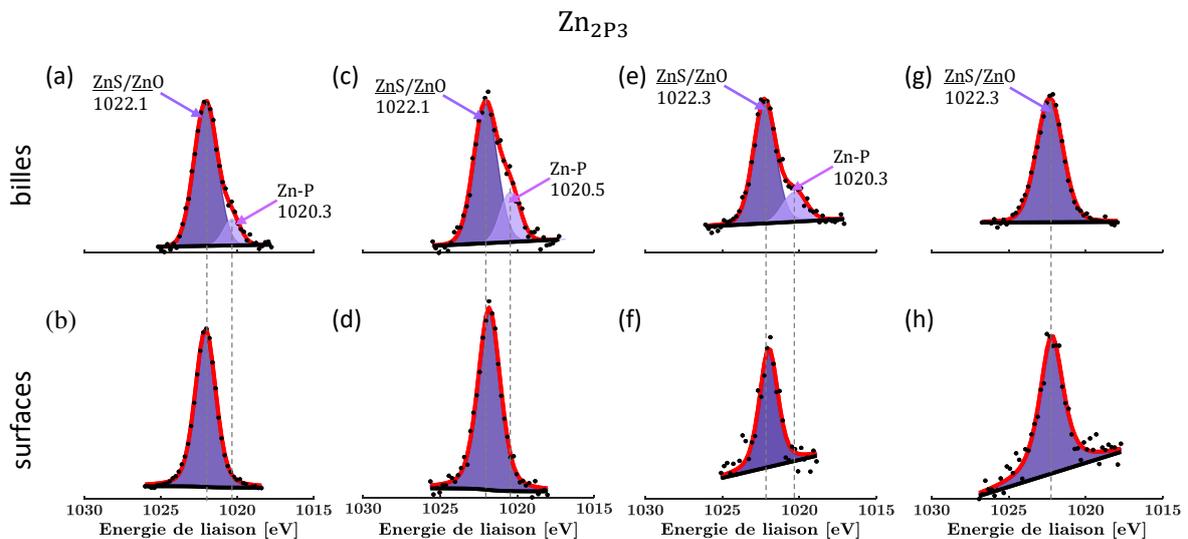


Figure 4.6 : Niveaux de cœur Zn_{2p_3} des tribofilms formés dans les contacts
 (a) bille / (b) PA, (c) bille / (d) PF, (e) bille / (f) EB2 et (g) bille / (h) SERIE

La déconvolution des pics P_{2p} (doublet) du phosphore est présentée sur la Figure 4.7, elle révèle la présence d'une contribution principale vers 133.1 eV, caractéristique de la liaison P-O. Une seconde contribution beaucoup plus faible localisée vers 131.6 eV est détectée sur les billes ayant frottées contre les surfaces PA, PF et EB2. Cette dernière peut être attribuée à une liaison de type P-Zn.

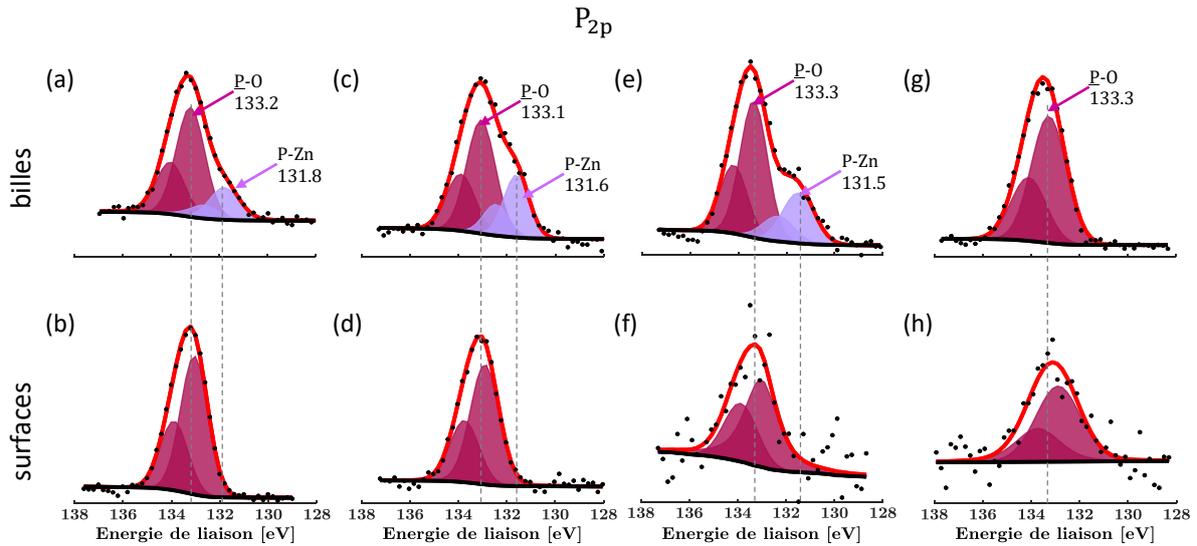


Figure 4.7 : Niveaux de cœur 2p du phosphore obtenus à partir des tribofilms formés dans les contacts (a) bille / (b) PA, (c) bille / (d) PF, (e) bille / (f) EB2 et (g) bille / (h) SERIE

La position du niveau de cœur P_{2p} vers 133.3 eV indique la présence de phosphates. Afin de déterminer la structure du phosphate, la décomposition du pic d'oxygène O_{1s} peut être utilisée (Figure 4.8). Cette décomposition permet de distinguer l'oxygène sous forme phosphate de l'oxygène sous forme oxyde et par conséquent la longueur de la chaîne de phosphate peut être estimée.

- Le pic O_{1s} indique la présence d'une contribution principale à 531.3 eV attribuée à l'oxygène non ponté (P-O et P=O) dans le verre de phosphate, bien plus importante que celle à 532.5 eV attribuée à l'oxygène ponté P-O-P des polyphosphates. Il est à noter que l'oxygène lié au carbone est également présent en surface dans la même position que l'oxygène non ponté (531.3 eV). Le pic de C_{1s} correspondant existe par ailleurs.
- Les verres de phosphates métalliques peuvent être définis du point de vue stœchiométrique comme une combinaison des phases $x(\text{oxyde métallique}):(1-x)P_2O_3$. En faisant l'hypothèse que les contributions à 531.3 eV et 532.5 eV correspondent uniquement aux liaisons (P-O, P=O) et P-O-P du phosphate, selon Gresh *et al.*[148] x peut être relié au rapport des aires sous les pics des liaisons P-O-P et P-O par l'équation (1.1).

$$\frac{P-O-P}{P-O} = 0.5(3-4x) \quad (4.1)$$

Si on considère que la chaîne de phosphate est linéaire et se constitue de n atomes de phosphore, le nombre de liaison P-O-P est égal à $(n-1)$ et celui de P-O est égal à $(2n+2)$ et par conséquent x et n peuvent être reliés par l'équation (4.2). Dans la mesure où le tribofilms se constitue d'un phosphate pur, le calcul de x et n permet de se faire une idée sur la structure du phosphate, ce qui n'est pas le cas dans notre étude où les tribofilms contiennent d'autres espèces chimiques. En outre, l'incertitude sur la mesure des aires sous les pics entraîne une incertitude sur l'estimation de x et n .

$$0.5(3-4x) = \frac{(n-1)}{(2n+2)} \quad (4.2)$$

Ce type d'analyse a été réalisé dans les conditions de notre étude, les valeurs de x et n obtenues pour l'ensemble des contacts étudiés sont rapportées dans le Tableau 4.3. On remarque une forte variation de n pour les billes ayant frottés contre les surfaces PA, PF et SERIE laissant supposer que le

phosphate contenu dans les tribofilms correspondants pourrait être un phosphate à chaînes longues, alors que pour la surface en fonte, le phosphate est plutôt à chaînes courtes. Pour le couple bille/EB2, où le tribofilm est le moins oxydé que dans les autres cas, le nombre de polymérisation n est le même sur les 2 contreparties, il correspond à des phosphates à chaînes courtes.

	Bille/PA		Bille/PF		Bille/EB2		Bille/SERIE	
	bille	PA	bille	PF	bille	EB2	bille	SERIE
$\frac{P-O-P}{P-O}$	0.62	0.18	0.26	0.13	0.16	0.16	0.35	0.14
x	0.44	0.66	0.62	0.69	0.67	0.67	0.58	0.68
$ n $	8.7	2.1	3.2	1.7	1.9	1.9	5.7	1.8

Tableau 4.3: calcul du nombre de polymérisation n , indice de la longueur de chaîne de phosphate

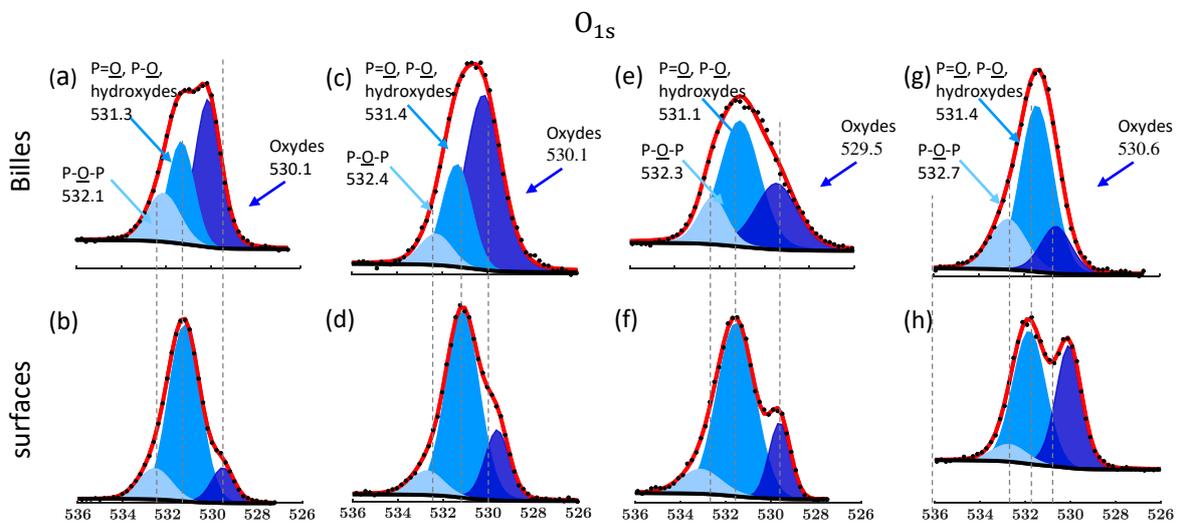


Figure 4.8 : Niveaux de cœur O1s des tribofilms formés dans les contacts (a) bille / (b) PA, (c) bille / (d) PF, (e) bille / (f) EB2 et (g) bille / (h) SERIE

Le Tableau 4.4 récapitule la déconvolution des différents niveaux de cœur (environnement chimique et quantification pour chaque contribution). L'indexation des différentes contributions détectées est basée sur les données de la littérature et les données de référence standard de NIST (National Institut of Standards and technology) [149]. Il est à noter que la teneur de quelques états chimiques est proche de 0.1 ce qui est proche du seuil de détection de l'XPS.

Pics XPS	Énergie de liaison [eV]	LMH [eV]	Concentration atomique à la surface des tribofilms [%]								Liaisons							
			bille		PA		bille		PF			bille		EB2		bille		SERIE
P _{2p}	131.6±0.2	1.4±0.2	0.7	-	1.3	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Zn-P
	133.1±0.2	1.5±0.2	2.2	4.3	2.7	3.2	1.1	0.8	3.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	P-O, Ca ₃ (PO ₃) ₂
S _{2p}	161.8±0.2	1.5±0.3	2.3	2.3	2.6	1.6	1.0	1.4	1.7	0.7	-	-	-	-	-	-	-	sulfures
	168.5±0.1	2.2±0.2	-	0.4	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	sulfates
Mo _{3d}	229.1±0.3	1.6±0.3	1.1	0.6	1.2	0.8	0.4	0.7	0.7	0.3	-	-	-	-	-	-	-	MoS ₂
	230.7±0.3	1.7±0.3	0.2	0.3	0.7	0.5	0.2	-	0.7	0.2	-	-	-	-	-	-	-	MoS _x O _y
	32.6±0.2	1.6±0.2	0.2	0.5	0.2	0.6	0.1	0.1	1.8	0.2	-	-	-	-	-	-	-	MoO ₃
C _{1s}	283.3±0.3	1.5±0.1	5.7	-	11.7	-	-	-	-	2.6	-	-	-	-	-	-	-	C-Fe
	284.8	1.5±0.2	45.1	32.3	19.7	38.0	46.9	40.7	22.9	27.9	-	-	-	-	-	-	-	C-C, C-H
	286.1±0.3	1.8±0.3	-	2.2	-	1.4	3.8	13.3	9.6	4.8	-	-	-	-	-	-	-	C-O,
	289.2±0.2	1.6±0.1	1.6	2.6	1.3	1.9	2.9	3.9	2.5	6.8	-	-	-	-	-	-	-	O=C-O
Ca _{2p}	345.8±0.2	1.9±0.3	1.0	-	4.0	-	3.6	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	Ca-OH
	347.4±0.1	1.6±0.2	2.6	6.6	4.1	5.2	4.1	1.1	8.8	2.5	-	-	-	-	-	-	-	Ca ₃ (PO ₃) ₂
O _{1s}	529.8±0.3	1.4±0.3	16.2	4.8	28.4	7.9	12.4	5.6	7.4	17.0	-	-	-	-	-	-	-	Oxydes
	531.3±0.2	1.7±0.3	9.7	30.4	12.2	27.5	17.0	22.5	26.6	21.6	-	-	-	-	-	-	-	P=O, P-O
	532.5±0.4	1.8±0.3	6.1	5.5	3.2	3.6	2.7	3.7	9.4	3.1	-	-	-	-	-	-	-	Hydroxydes P-O-P
Fe _{2p}	707.3±0.2	1.6±0.3	0.4	0.1	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe-Fe
	708.7±0.1	2.0±0.3	1.0	-	1.0	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	Fe-C
	709.0±0.3	2.1±0.3	0.5	1.2	-	2.6	0.9	4.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe(II)
	710.6±0.2	2.4±0.2	1.5	1.1	2.2	2.4	0.7	-	0.4	4.7	-	-	-	-	-	-	-	Fe(III)
	712.7±0.2	2.3±0.2	0.8	0.3	1.3	0.8	0.2	1.2	0.2	2	-	-	-	-	-	-	-	Fe hydroxydes
715.3±0.3	2.2±0.3	-	-	0.3	0.4	-	0.3	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	FeO-OH
Zn _{2p3}	1020.4±0.1	1.5±0.2	0.1	-	0.4	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Zn-P
	1022.1±0.2	1.7±0.2	1.0	4.4	1.5	1.6	0.6	0.5	2.1	0.9	-	-	-	-	-	-	-	ZnS/ZnO

Tableau 4.4 : Quantification et environnement chimique des différentes espèces détectées par XPS sur les tribofilms formés sur les billes et les surfaces Pa, PF, EB2 et SERIE après 3000 cycles de frottement, contacts lubrifiés avec l'huile formulée MA7-F (Charge 1.1 N, V_{max} = 9.5 mm/s, T = 80 °C)

D'après les résultats XPS, les tribofilms formés semblent être constitués d'un mélange de phosphates, possédant possiblement une chaîne plus longue pour les surfaces en acier que pour les surfaces en fonte, de sulfures métalliques tel que le MoS₂ et de carbone. L'analyse XPS a également permis de montrer que la quantité des éléments caractéristiques des additifs varie assez peu d'un contact à un autre et que le tribofilm formé dans le contact bille/EB2, bien que moins riche en additifs par rapport aux autres contacts, contient moins d'oxygène et présente une qualité des feuillets MoS₂ en terme de structure/stœchiométrie plus importante. Ceci pourrait expliquer, en partie, pourquoi ce contact permet l'obtention d'un coefficient de frottement faible (Chapitre 3). Étant donné l'intérêt industriel de la chemise EB2 et ses performances tribologiques intéressantes, nous allons réaliser des analyses complémentaires pour le couple bille/EB2.

4.2 Analyses ToF-SIMS du tribofilm formé en contact bille/EB2

Afin d'identifier la nature et la répartition des espèces chimiques en extrême surface des tribofilms formés sur la bille et la chemise EB2, des analyses ToF-SIMS sont réalisées pour ce contact. La profondeur d'analyse de cette technique étant proche de 1 à 2 nm, les ions détectés donnent des renseignements sur la composition moléculaire de l'extrême surface. Ces informations complètent donc celles obtenues avec l'XPS. Des analyses ont été réalisées au centre et à l'extrémité de la trace de frottement sur la chemise et au centre sur la bille. Les spectres sont réalisés sur une aire de 100x100 μm² et les cartographies sur 500x500 μm² pour l'extrémité de la chemise et 400x400 μm² pour le centre de cette dernière et la bille.

4.2.1 Analyse des spectres

Compte tenu du grand nombre de spectres ToF-SIMS enregistrés et pour plus de clarté, les principaux résultats ont été synthétisés dans ce qui suit. Les spectres obtenus sur les tribofilms formés sur la bille et la surface EB2, en polarité négative et positive, sont assez comparables et montrent la présence d'un grand nombre d'ions secondaires provenant d'espèces hydrocarbonées de formule

générale C_xH_y , d'espèces oxygénées $C_xH_yO_z$ et d'espèces de contamination souvent présentes sur les surfaces.

D'autres signaux provenant des additifs de lubrification sont détectés et attribués à la présence de :

- Ca (signal intense) et les espèces de formule générale Ca_xO_yH
- espèces soufrées S, SH, S_2 , et SO_x
- espèces phosphorées PO_x (PO_2 et PO_3 pour les plus intenses)
- espèces caractéristiques des thiophosphates : PSO, PSO_2 , PS_2O , PS_2O_2
- espèces caractéristiques de composés organiques thiophosphatés, notamment $C_9H_{10}PSO_2$, $C_9H_{20}PSO_3$ et $C_{12}H_{26}PSO_3$
- Zn, ZnS, ZnHS
- $C_{24}H_{33}P_2S_2O_4Zn$, caractéristique d'un dialkyldithiophosphate de zinc (ZDDP)
- Mo et espèces associées au MoS et MoS_2
- MoO_x (MoO_3 et MoO_4 pour les plus intenses)

En complément, on peut souligner également la détection d'un signal intense de Fe métallique et d'oxydes et hydroxydes de fer, Fe_xO_y/Fe_xO_yH .

Les résultats ToF-SIMS sont en bon accord avec les analyses XPS obtenus pour ce couple bille/chemise EB2. Toutes les espèces identifiées sont présentes à l'extrême surface du tribofilme (épaisseur sondée en ToF-SIMS 1 à 2 nm). Le tribofilme riche en carbone apparaît essentiellement composé de (thio)phosphates/polyphosphates, sulfures métalliques et oxydes.

4.2.2 Analyse des cartographies

La Figure 4.9 et la Figure 4.10 présentent respectivement les cartographies en ions positifs et négatifs des principales espèces détectées au centre du tribofilme formé sur la bille, au centre et à l'extrémité du tribofilme formé sur la chemise. L'objectif de ces images est d'apprécier la répartition spatiale des espèces chimiques présentes dans les tribofilms. Il est à noter que les espèces formées sur la chemise apparaissent principalement localisées sur les pics des stries là où les pressions de contact locales sont très importantes. Néanmoins, le fait de ne pas observer d'éléments dans les vallées n'indique pas forcément l'absence complète de tribofilme, la profondeur des vallées étant de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ceci les rend difficilement accessibles par ToF-SIMS.

Les cartographies des espèces liées au molybdène montrent la présence importante de Mo et MoO_3 pour les deux surfaces. Elles révèlent également la présence de MoS_2 en quantité moins importante sur la chemise, tandis que sur la bille le contraste entre le tribofilme et le reste de la surface est très peu visible. Par contre, les oxysulfures de Mo, $MoSO_2$, sont présents à la fois sur la bille et la chemise. Le composé $MoSO_2$ peut être en partie lié à l'oxydation du tribofilme en surface lors de la remise à l'air de l'échantillon entraînant une oxydation partielle du MoS_2 en $MoSO_2$.

Les cartographies en ions négatifs montrent un enrichissement visible en espèces soufrées (S, PSO_x) et phosphorées (P, PO_x), confirmant la formation d'un film à base de thiophosphates/polyphosphates. Les zones riches en phosphore révèlent également une forte concentration en calcium ($CaPO$, $CaOH$,...).

En ce qui concerne les espèces ZnS et ZnHS, elles se répartissent sur l'ensemble des traces avec une quantité assez faible en comparaison du Zn qui est présent près des bords de la zone de contact en quantité plus importante, où les débris d'usure s'accumulent.

En résumé, les analyses ToF-SIMS ont permis de compléter les résultats XPS et d'identifier la répartition des espèces chimiques du tribofilme obtenu sur la bille en acier et sur la surface EB2 en fonte

après frottement en présence de l'huile formulée MA7-F. Elles ont confirmé la présence de Ca essentiellement sous forme oxydes/hydroxydes et phosphites/phosphates, de Zn sous forme sulfure et ZDDP, de P sous forme phosphites et (thio)phosphates/polyphosphates et de Mo majoritairement sous forme d'oxydes et de sulfures. Il apparaît clairement que ces espèces sont localisées au niveau des aspérités des surfaces striées, là où la pression de contact locale générée est très importante. Ce résultat suggère que la pression de contact locale effective est un paramètre crucial pour la cinétique de décomposition des additifs et la formation du tribofilms anti-usure et modificateur de frottement.

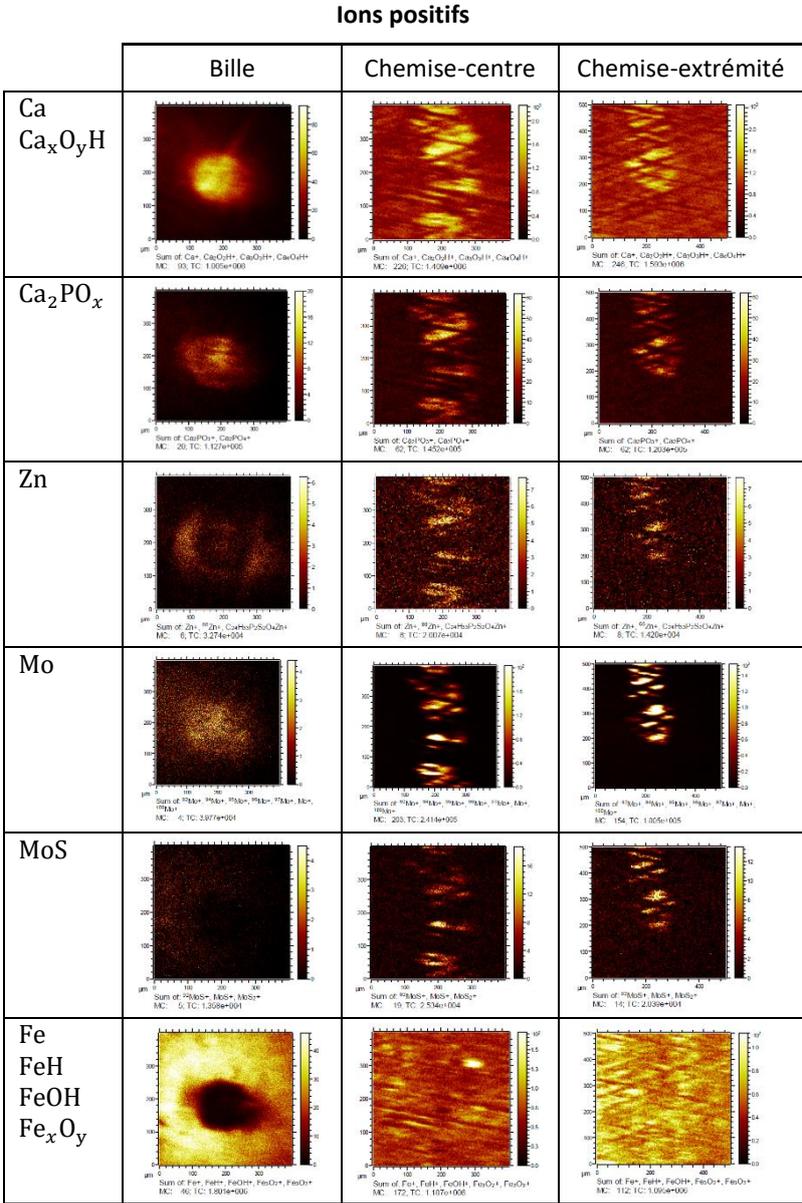


Figure 4.9 : Cartographies en TOF-SIMS d'ions positifs dérivés des tribofilms formés dans le contact bille/EB2 après 3000 cycles de frottement, lubrifié avec l'huile formulée MA7-F (Charge 1.1 N, $V_{max} = 9.5$ mm/s, $T = 80$ °C)

Ions négatifs

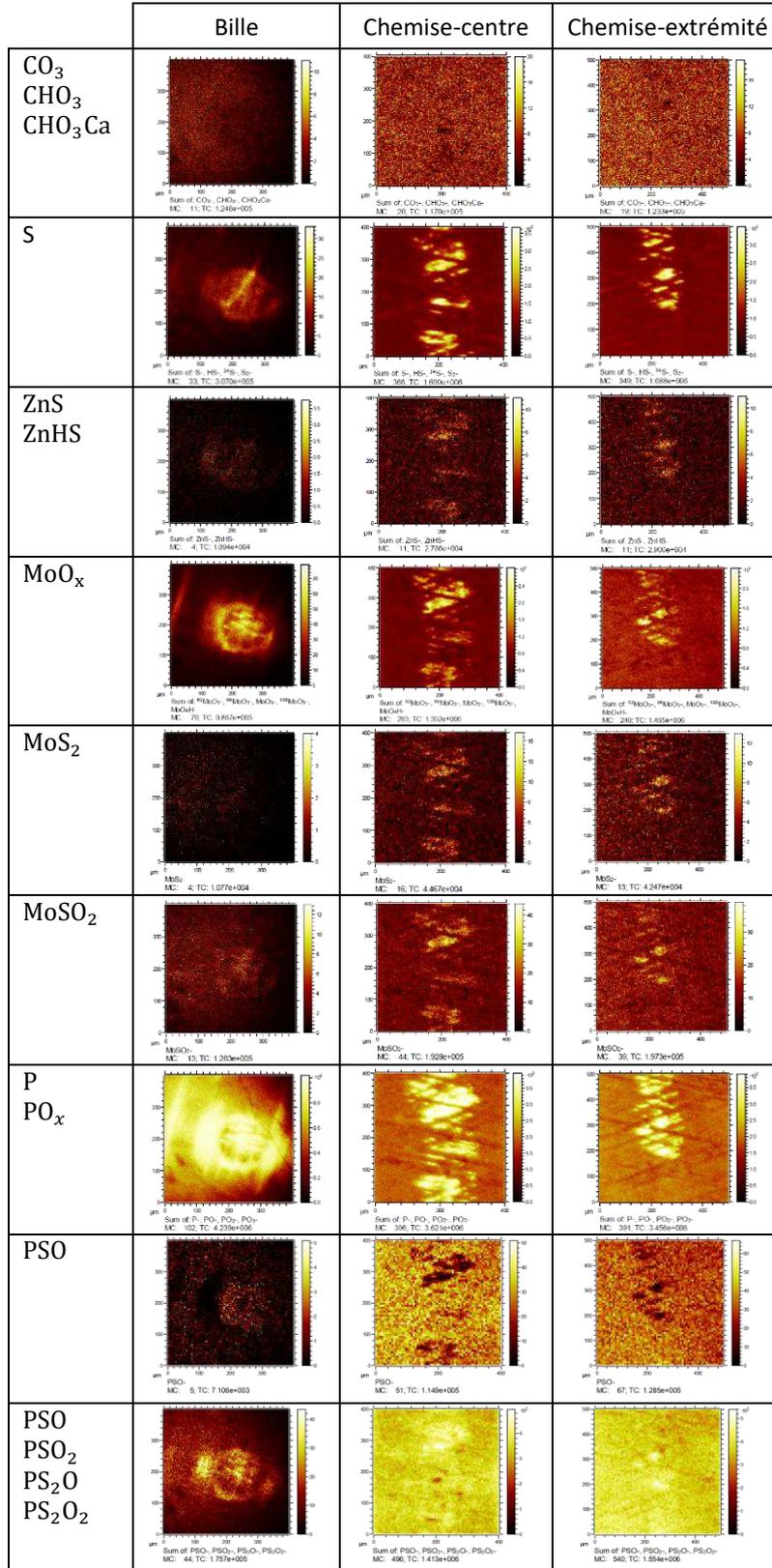


Figure 4.10 : Cartographies en TOF-SIMS d'ions négatifs dérivés des tribofilms formés dans le contact bille/EB2 après 3000 cycles de frottement, lubrifié avec l'huile formulée MA7-F (Charge 1.1 N, V_{max} = 9.5 mm/s, T = 80 °C)

4.3 Observation MET et analyses EDX du tribofilms formé en contact acier/fonte

En complément des analyses XPS et ToF-SIMS, la microscopie électronique à transmission MET est réalisée sur des lames FIB en coupe transverse afin d'obtenir des informations sur la structure des tribofilms et leur épaisseur. Bien que nous soyons particulièrement intéressés par les tribofilms formés dans le contact bille/EB2, la forme géométrique incurvée de la chemise EB2 n'a pas permis de réaliser des prélèvements dans la zone d'intérêt. En effet, l'usinage par FIB d'une lame n'est possible que sur le point haut d'un échantillon, ce qui n'était pas possible dans le cas du tribofilm formé sur la chemise EB2. Le plan PF étant réalisé dans le même matériau que la chemise EB2 et les tribofilms formés sur le couple bille/PF ayant une composition chimique très proche de celle des tribofilms formés sur le contact bille/EB2 d'après les analyses XPS, des lames FIB ont été nano-usinées dans la zone de frottement sur la bille et le plan PF après un essai de 3000 cycles en présence de l'huile MA7-F.

L'emplacement choisi pour le prélèvement de chacune des deux lames minces se situe au centre de la zone de frottement sur la bille et à l'extrémité de la zone de frottement sur le plan car ce sont les localisations où les tribofilms sont censés être plus épais.

La Figure 3.7 présente des images MET des lames FIB effectuées sur la zone de frottement correspondant à la bille (a, b, c) et au plan PF (d, e, f). On distingue les tribofilms formés sur les substrats et recouverts d'une couche protectrice en platine. Les observations MET mettent en évidence la variation de l'épaisseur des tribofilms. Sur la bille, l'épaisseur du tribofilm varie entre 10 et 50 nm en fonction des zones observées et elle varie entre 20 et 40 nm sur le plan PF. Il est à noter également une variation de contraste sur les tribofilms pouvant indiquer une différence de composition et/ou de structure (amorphe/cristallin), en particulier sur le plan en fonte près de l'interface avec le substrat.

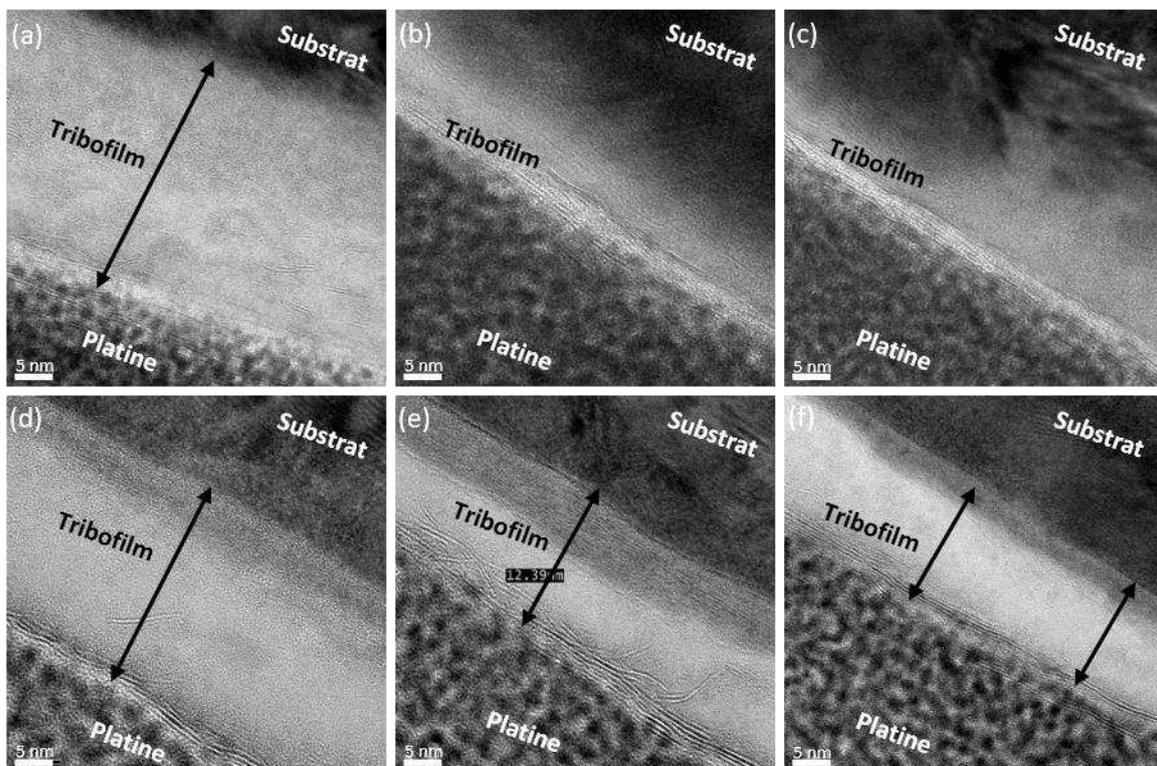


Figure 4.11 : Observations MET des lames FIB des tribofilms formés sur la bille (a, b, c) et le plan PF (d, e, f), obtenus avec l'huile MA7-F après 3000 cycles de frottement (Charge 1.1 N, $V_{max} = 9.5$ mm/s, $T = 80$ °C)

Les images de la Figure 3.7 montrent clairement la présence des feuillets de MoS_2 à la fois sur la bille et le plan PF. Bien que présents dans l'ensemble des tribofilms, on remarque tout de même une concentration plus grande de feuillets localisés à l'extrême surface des tribofilms, zone où à lieu le glissement. De plus, ils apparaissent plutôt alignés dans la direction de glissement (Figure 3.7.(b) et Figure 3.7.(d)). Il est important de noter que la formation de feuillets de MoS_2 est tout aussi importante sur la surface de la fonte que sur l'acier AISI 52100.

Les analyses EDX ont été effectuées dans les différentes zones des lames FIB afin de connaître la nature et la répartition des éléments détectés. La Figure 4.12 présente les spectres EDX réalisés ainsi que les concentrations en éléments correspondants à 3 endroits distincts : l'extrême surface du tribofilm (b, f) (zone directement responsable du comportement en frottement et en usure), le milieu du tribofilm (c, g) et l'interface avec les substrats (d, h). Les spectres montrent la présence de tous les éléments détectés en XPS (C, O, Fe, Ca, P, Zn, Mo, S). Il est important de préciser que ces résultats sont complémentaires par rapport aux analyses XPS. La présence du cuivre et du platine est attribuée respectivement à la grille de support et à la couche protectrice des lames FIB.

Les analyses EDX révèlent que plus on s'approche des substrats plus la concentration en fer et en oxygène augmente due probablement à la présence d'oxyde de fer. Ce dernier provient de l'usure des surfaces lors des premiers cycles de frottement avant ou bien lors des premières étapes de formation du tribofilm. On constate que le carbone est présent dans tout le tribofilm et de façon plus significative à sa surface et en son milieu. À l'extrême surface du tribofilm, le carbone peut être dû en partie à la contamination de surface sous le faisceau d'électrons. En ce qui concerne les éléments provenant des additifs de lubrification, on remarque que l'extrême surface du tribofilm est particulièrement riche en soufre et molybdène, alors que les contributions du phosphore, du zinc et du calcium sont majoritaires dans le milieu du tribofilm.

La détection du molybdène et du soufre confirme la formation des feuillets de MoS_2 . Le phosphore et le zinc, quant à eux, suggèrent la formation de phosphate et/ou polyphosphate de zinc. Ceci n'exclut pas la présence de sulfure de zinc ZnS précédemment proposée par les analyses XPS et le ToF-SIMS. Des observations TEM en haute résolution (Figure 4.13.(a)) réalisées sur le tribofilm formé sur le plan PF montrent quelques agglomérations cristallines à l'intérieur du tribofilm. La Figure 4.13.(b) et (c) sont des zooms de zones sélectionnées sur la Figure 4.13.(a), elles montrent plus clairement la présence de structures cristallines. Evans *et al.* [150] ont montré la présence de particules cristallines d'oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) en plus de la présence de phosphate dans un tribofilm formé à partir d'une huile formulée contenant du phosphore et du soufre sur une surface en acier. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de pouvoir compléter ces observations HRTEM avec des analyses en diffraction électronique.

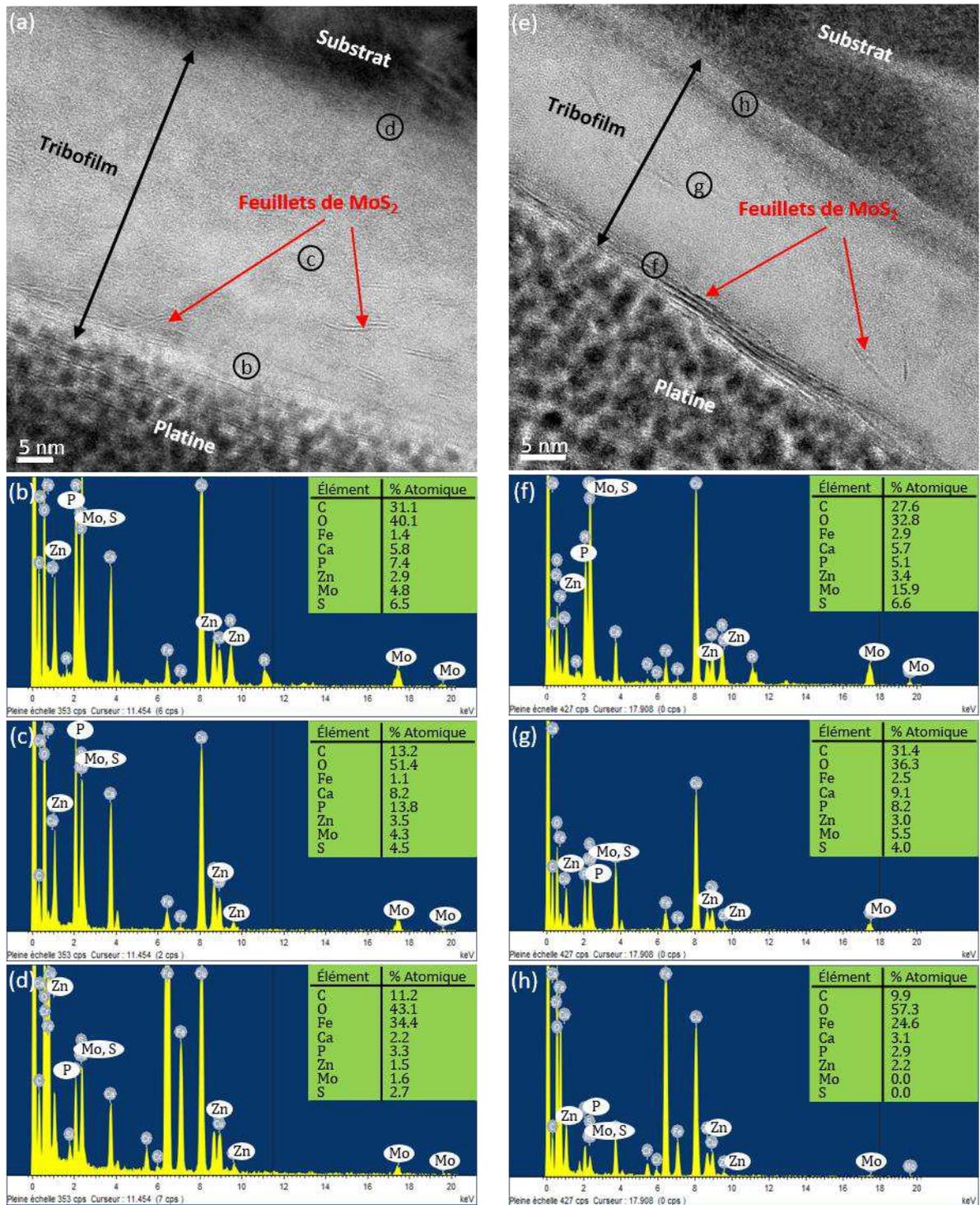


Figure 4.12 : Observations MET à haute résolution des lames FIB des tribofilms formés sur la bille (a) et le plan PF (e), obtenus avec l'huile MA7-F après 3000 cycles de frottement (Charge 1.1 N, $V_{max} = 9.5$ mm/s, $T = 80$ °C), spectres EDX et concentration des espèces chimiques au niveau des zones b, c, d, f, g et h localisés sur les images (a) et (e)

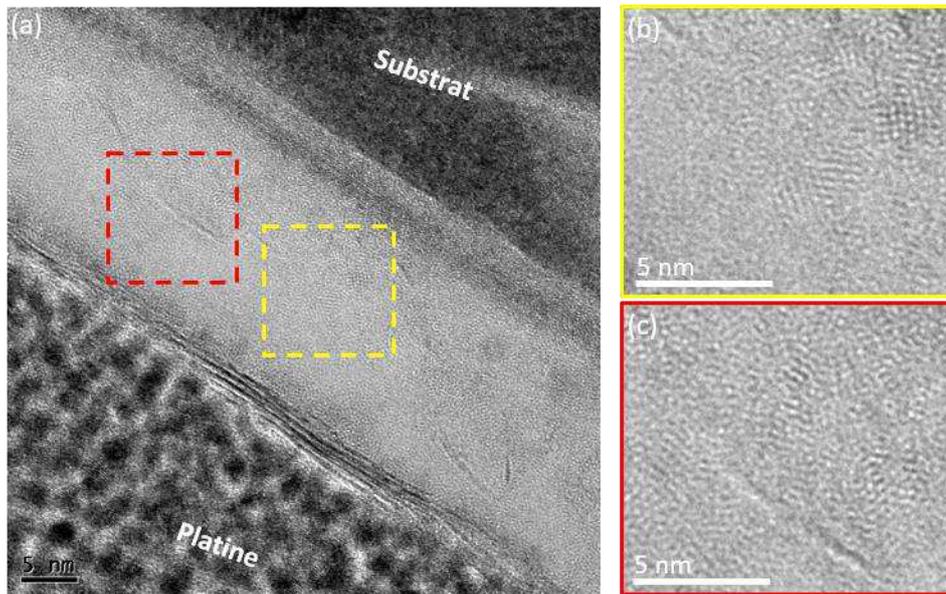


Figure 4.13 : (a) Observations MET à haute résolution de la coupe transversale FIB du tribofilm formé sur le plan PF obtenu avec l'huile MA7-F après 3000 cycles, (c, d) zoom sur les zones indiquées sur l'image (a) (Charge 1.1 N, $V_{\max} = 9.5$ mm/s, $T = 80^{\circ}\text{C}$)

4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, une caractérisation chimique des tribofilms formés en régime de lubrification limite a été réalisée pour les quatre couples : bille acier/plan acier, bille acier/fonte plan et bille acier/chemises (EB2, DV6). Cette caractérisation s'est basée sur un ensemble de techniques d'analyse de surface post-mortem comme XPS, ToF-SIMS et MET.

Les analyses XPS ont montré que les surfaces des tribofilms sont principalement constitués de carbone et d'oxygène avec une teneur en éléments provenant des additifs qui varie très peu d'un contact à un autre. Néanmoins, le contact bille/EB2 se distingue par un tribofilm contenant moins d'oxygène et moins d'additifs par rapport aux autres tribofilms. La présence en plus faible quantité d'oxygène, caractéristique d'une oxydation moins importante des différentes espèces, pourrait expliquer les meilleures performances de ce tribofilm en terme de réduction de frottement. Ces résultats intéressants ont conduit à réaliser d'autres analyses chimiques sur ce tribofilm afin de compléter sa caractérisation en terme de répartition des espèces chimiques en extrême surface et en profondeur.

Le ToF-SIMS a révélé que les espèces qui composent le tribofilm sont localisés principalement au niveau des aspérités des stries de la chemise texturée EB2 où la pression de contact locale est plus élevée. Cela montre l'importance de la pression de contact locale au niveau des aspérités, qui combinée au cisaillement, favorise la fragmentation des additifs de lubrification et augmente la cinétique de formation du tribofilm.

Les observations MET réalisées sur les lames FIB des tribofilms ont permis la caractérisation de leur structure en profondeur. Elles ont montré que l'épaisseur des tribofilms peut varier de 10 à 50 nm selon les endroits observés et que sa structure est plutôt amorphe. On note également une hétérogénéité chimique et/ou structurale dans la composition du tribofilm se traduisant par une variation de contraste. Les images MET ont également montré la présence de feuillets de MoS_2 dans l'ensemble des tribofilms. La concentration de ces feuillets apparaît plus importante en extrême surface, zone du glissement, et ils sont alignés dans la direction du frottement. La présence de feuillets de MoS_2 est confirmée par des analyses EDX avec des pics proéminents de molybdène et de soufre. Quant à l'intérieur des tribofilms, il est constitué majoritairement de phosphore et de zinc avec

vraisemblablement quelques particules d'oxydes de fer. La présence du phosphore et du zinc suggère la formation d'un verre de phosphate et/ou polyphosphate de zinc/fer.

Cette étude met en lumière l'effet de possibles interactions entre facteurs topographiques et réactions chimiques sur les mécanismes de lubrification. En corrélant les caractéristiques des états de surface étudiées, les propriétés chimiques des tribofilms formés et les performances tribologiques, il semble qu'une texturation bien maîtrisée permette une décomposition rapide des additifs sur les surfaces pour former un tribofilm et, par conséquent, une période d'accommodation courte. Il est à noter tout de même que la texture de surface la plus performante étudiée (EB2), n'a pas fourni de meilleures performances en termes de niveau de frottement stabilisé et d'usure que les surfaces non texturées étudiées (PA, PF). Les résultats très similaires obtenus entre les surfaces de même nature chimie, PF et EB2, semble indiquer l'importance cruciale de ce paramètre sur la quantité et la nature chimie du tribofilm. Il serait intéressant d'étudier d'autres types de texturations afin d'étudier l'influence de certains paramètres (géométrie des motifs, périodicité, paramètres de rugosité, ...) sur la formation d'un tribofilm épais et homogène couvrant efficacement toute la surface en contact.

Chapitre 5

Étude des lois de frottement et analyse du tribofilm associé dans la zone SPC / Approche originale en Tribologie oscillante

Sommaire

5.1	Introduction	128
5.2	Une technique expérimentale originale	128
5.2.1	Le montage expérimental.....	128
5.2.2	Un modèle dynamique de description	130
5.2.2.1	Loi de frottement.....	131
5.2.2.2	Enveloppe de la réponse libre oscillante	131
5.2.2.3	Principe d'identification de μ	134
5.2.3	Le protocole de mesures et d'acquisition d'un essai unique d'oscillation libre	134
5.2.4	Le protocole d'analyse de la réponse libre et l'identification de μ	135
5.2.4.1	Technique de l'enveloppe.....	135
5.2.4.2	Technique du décrétement logarithmique	136
5.2.4.3	Technique du décrétement linéaire.....	137
5.2.4.4	Exemples de résultats.....	138
5.2.4.5	Frottement et décroissance de l'énergie mécanique	139
5.2.5	Formation du tribofilm : introduction d'une technique originale basée sur le tribomètre oscillant	141
5.2.5.1	Principe de la technique	141
5.2.5.2	Validation de la technique.....	142
5.3	Résultats expérimentaux	142
5.3.1	Résultats des essais cumulatifs.....	143
5.3.1.1	Réponses temporelles et enveloppes.....	143
5.3.1.2	Loi pseudo-polynomiale et courbes de frottement.....	147
5.3.1.3	Caractéristiques de la dissipation d'énergie.....	148
5.3.1.4	Cinétique de la formation du tribofilm.....	150
5.3.2	Caractérisation des tribofilms formés	150
5.3.2.1	Observations optiques des traces de frottement.....	150
5.3.2.2	Analyses XPS	151
5.4	Conclusions et perspectives.....	154

5.1 Introduction

À partir de moyens conventionnels en tribométrie et analyse physico-chimique (Chapitre 2), nous avons donc pu caractériser le comportement des quatre systèmes tribologiques étudiés dans le cadre de cette thèse (chapitres 3 et 4). Ces résultats nous ont permis notamment d'étudier les performances du point de vue du frottement. Cependant, la caractérisation de la friction par le tribomètre linéaire utilisé reste simple, dans le sens où elle n'est appréhendée qu'au travers du coefficient de frottement, rapport entre la valeur moyenne de la force tangentielle mesurée et la force normale [122]. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous avons également voulu bénéficier d'une technique de caractérisation du frottement développée et mise en œuvre au laboratoire permettant d'apporter des éléments nouveaux de compréhension de la friction. Le dispositif expérimental associé et conçu au LTDS s'appelle le "tribomètre oscillant" (ou tribomètre en relaxation). Succinctement, il est basé sur l'analyse de la réponse libre d'un oscillateur glissant et permet d'étudier des contacts bille/plan lubrifiés [151, 152].

Ce dispositif présente certains avantages par rapport aux techniques classiques, comme, entre autres, la possibilité de discerner des contributions constantes (style Coulomb) ou linéaires (style visqueux) en fonction de la vitesse de glissement. Il permet donc d'accéder à certaines propriétés non-linéaires de la force dissipative qui sont, dans certains cas, ni purement visqueuses, ni complètement indépendantes de la vitesse. Plus précisément, les caractéristiques du frottement sont déduites de la décroissance énergétique, au cours de la réponse libre, induite par l'amortissement due au frottement. Ainsi, plus l'amortissement est petit, plus le nombre d'oscillations est grand et plus l'estimation du coefficient de frottement est précise dans les valeurs faibles. Enfin, la technique mise en œuvre permet d'effectuer des mesures très rapides, de l'ordre de quelques secondes. Cependant, un essai d'oscillations libres ne permet pas la formation d'un tribofilm.

Dans ce contexte, une part importante de nos travaux a été de proposer sur la base de ce dispositif une technique originale apte à prendre en compte la formation du tribofilm en contexte de lubrification par une huile formulée. Une première piste s'est orientée vers un dispositif expérimental couplant le fonctionnement d'un tribomètre alternatif conventionnel à celui du tribomètre dynamique oscillant. Basé sur ce principe, ce nouveau dispositif appelé tribomètre dynamique "bimode" n'a pas répondu à toutes les attentes que nous en avons, notamment pour des problèmes de répétabilité. C'est pourquoi nous avons présenté à titre complémentaire ce dispositif en Annexe C. Une deuxième piste a consisté de proposer l'accumulation des réponses oscillantes libres sur la même piste de frottement. Cette piste s'est avérée fructueuse et pleinement satisfaisante et fait ainsi l'objet de ce chapitre. Outre l'analyse maintenant classique au laboratoire de l'enveloppe des réponses oscillantes libres, nous l'avons complétée par une approche énergétique originale.

Dans ce cadre, on présente en premier lieu le dispositif et le protocole de mesures pour un essai unique d'oscillations libres, avant d'introduire la technique originale que nous proposons pour le suivi de la formation du tribofilm.

5.2 Une technique expérimentale originale

Cette section présente le montage expérimental, c'est à dire le tribomètre oscillant, puis une modélisation théorique de son comportement utile pour la définition du protocole d'analyse associé à un essai de réponse libre. Pour finir, nous présenterons l'adaptation de la technique en prenant en compte l'évolution du contact tribologique au cours de la formation du tribofilm.

5.2.1 Le montage expérimental

Le tribomètre oscillant correspond à un système dynamique masse-ressort frottant au travers d'un contact de type sphère-plan (configuration de base mais adaptable). Il a pour objectif d'évaluer le frottement de manière non invasive en excluant la mesure de la force tangentielle à l'interface. Le frottement est alors évalué à partir de la mesure par vibrométrie laser de la réponse libre de

l'oscillateur frottant. La Figure 5.1 présente le principe du dispositif expérimental. Comme on peut le constater, le ressort correspond à un bilame, permettant à la masse embarquée d'osciller de manière horizontale. La masse frotte sur un plan horizontal fixe dans le repère laboratoire, via une bille sphérique interchangeable. Pour initier la réponse libre amortie, la masse est positionnée hors équilibre statique via un électro-aimant. Pratiquement, la position initiale hors équilibre X est égale à 1 mm. La masse en mouvement est de 0.034 kg et la rigidité du bilame est recalée à $864 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ à partir de la mesure de la fréquence propre hors contact f_0 égale à 25.4 Hz. Cette valeur de rigidité est cohérente avec la valeur théorique estimée. Compte tenu du déplacement initial et de la fréquence propre, la valeur maximale de la vitesse peut être estimée à $V_{\max} = 2\pi f_0 X = 159 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

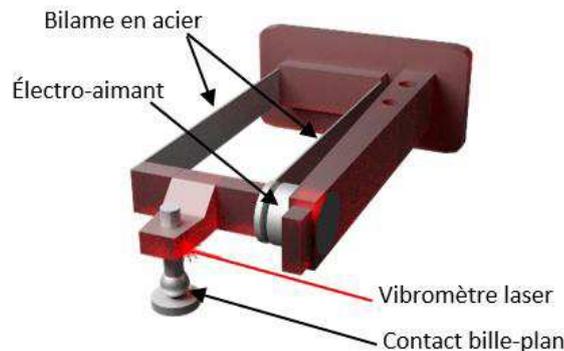


Figure 5.1 : Schéma de principe du tribomètre oscillant.

Les matériaux utilisés et les connexions entre les pièces mécaniques ont été sélectionnés pour minimiser l'amortissement intrinsèque du système. Cet amortissement a été quantifié sans contact et en l'absence de ménisque lubrifiant [152]. Les mesures montrent un comportement de type visqueux linéaire et le taux d'amortissement correspondant s'est avéré très faible et égal à 0.0013.

La charge normale est appliquée et contrôlée à partir du déplacement vertical du plan, au moyen d'une vis micrométrique. La charge normale peut varier de 0 à 0.5 N correspondant à une plage de déplacement vertical de 0.5 mm. Une attention particulière a été portée lors de la conception du dispositif pour assurer le parallélisme entre le mouvement de la bille et le plan, afin de minimiser la variation au cours de l'essai de vibration libre de la charge normale. Des mesures complémentaires dans la direction normale par vibrométrie laser ont permis de constater que le déplacement vertical vis-à-vis du plan reste très faible pendant l'expérimentation.

L'essai de base consiste à désactiver l'électroaimant, à partir duquel on observe une réponse libre oscillante amortie du fait de la dissipation d'énergie induite par la force de frottement, jusqu'à l'arrêt complet de la masse. La réponse dynamique est mesurée à l'aide d'un vibromètre laser de marque Polytec, type OFV-5000, basé sur le principe de l'effet Doppler. Il permet ainsi la mesure sans contact de la vitesse de la masse avec une résolution de $0.015 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour conclure cette description, une photographie du montage expérimental est présentée sur la Figure 5.2.

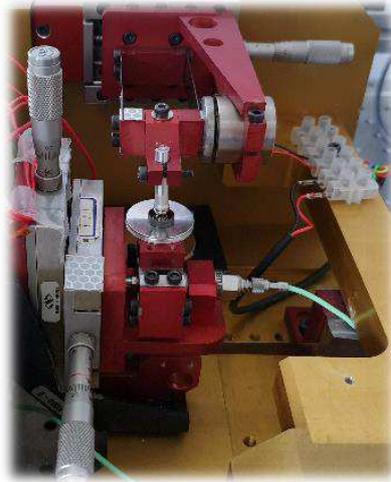


Figure 5.2 : Le tribomètre oscillant.

5.2.2 Un modèle dynamique de description

Le tribomètre oscillant peut être modélisé par un système masse-ressort à un seul degré de liberté. Comme le montre la Figure 5.3, il est constitué d'une masse m attachée à un ressort linéaire de raideur k . La masse mobile glisse librement sur un plan rigide. Une charge normale N est appliquée à l'interface de contact, ce qui entraîne une force de frottement T opposée au mouvement. Pour la réponse libre, le système oscillant est alors régi par l'équation du mouvement suivante :

$$m\ddot{x} + kx = -T \quad (5.1)$$

où x représente le déplacement de la masse et \ddot{x} l'accélération correspondante. Notons que l'amortissement associé au dispositif hors contact sera intégré ultérieurement. En condition de glissement, la force de frottement T est proportionnelle à la charge normale N , via le coefficient de frottement cinétique μ que l'on modélise par une fonction de la vitesse de glissement seule, \dot{x} , soit :

$$T = \mu(\dot{x})N \quad (5.2)$$

Dans ce cadre et pour préserver le caractère dissipatif de la force de frottement, μ est une fonction impaire de \dot{x} , c'est-à-dire telle que :

$$\mu(-\dot{x}) = -\mu(\dot{x}) \quad (5.3)$$

Toujours selon la nature dissipative du frottement et la convention de signe sur T (équation (5.1)), $\mu(\dot{x})$ satisfait la propriété suivante :

$$\mu(\dot{x}) > 0, \quad \forall \dot{x} > 0 \quad (5.4)$$

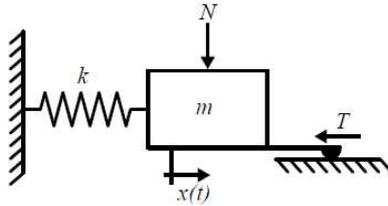


Figure 5.3 : Système dynamique à un seul d.d.l. modélisant le comportement du tribomètre oscillant

5.2.2.1 Loi de frottement

Il convient maintenant de proposer une loi de frottement via la définition de la fonction $\mu(\dot{x})$. Les deux lois les plus usuelles sont :

- le modèle de frottement de type Coulomb, $\mu(\dot{x}) = \mu \operatorname{sgn}(\dot{x})$, où μ est constant et $\operatorname{sgn}(\cdot)$ représente la fonction signe, est souvent valide dans le cadre du glissement relatif entre deux surfaces sèches non lubrifiées (la force de frottement qui s'oppose au déplacement ne dépend alors que de la force normale au contact) ;
- le modèle de frottement de type visqueux linéaire, $\mu(\dot{x}) = c \dot{x}$, valide lorsque la dissipation résulte pour l'essentiel des forces hydrodynamiques seules du lubrifiant [153, 154]. Ajoutons que le caractère linéaire en vitesse constitue l'intérêt de cette loi, puisqu'il permet ainsi des réponses analytiques simples au problème.

Bien entendu, ces lois s'avèrent simplistes, mais permettent toutefois d'appréhender les principales tendances du comportement réel pour de nombreux cas [151, 155]. Cependant, un tribosystème peut présenter simultanément ces deux caractères, c'est-à-dire à la fois une composante de type coulomb et de type visqueux, i.e. $\mu(\dot{x}) = \mu \operatorname{sgn}(\dot{x}) + c \dot{x}$. Dans ce contexte, plusieurs auteurs ont proposés des techniques d'identification à partir de la réponse libre du système basées sur l'analyse du décrétement des pics de l'oscillation [7, 11–14].

Dans le cadre des travaux réalisés au laboratoire et de ce travail de thèse, le modèle retenu généralise l'expression du coefficient de frottement à une fonction pseudo-polynomiale de la vitesse de glissement [159, 160]. Ainsi, l'expression suivante sera retenue :

$$\mu(\dot{x}) = (p_0 + p_2 \dot{x}^2 + \dots) \operatorname{sgn}(\dot{x}) + (p_1 \dot{x} + p_3 \dot{x}^3 + \dots) \quad (5.5)$$

où la fonction signe, $\operatorname{sgn}(\dot{x})$, préserve la propriété impaire du coefficient de frottement, et où les p_j sont des constantes ad hoc. Vu l'expression de μ , il est possible de tenir compte de l'amortissement intrinsèque au système via un terme additionnel sur la composante linéaire en vitesse de la loi, à savoir au niveau du terme linéaire $p_1 \dot{x}$.

Pour assurer une condition d'arrêt, il convient d'imposer une condition de collage entre les deux solides, gouvernée par un coefficient de frottement statique $\mu_s > 0$ et tel que :

$$\begin{cases} k|x_s| \leq \mu_s N \\ \dot{x}_s = 0 \end{cases} \quad (5.6)$$

5.2.2.2 Enveloppe de la réponse libre oscillante

En écartant le système de sa position d'équilibre statique, on observe, sous couvert d'une dissipation sous critique, une réponse libre de type oscillation libre amortie. Son enveloppe est ainsi

une fonction décroissante du temps jusqu'à l'arrêt complet de la masse. Afin de décrire cette décroissance, on considère dans la suite l'équation (5.1) sous la forme finale suivante :

$$\ddot{x} + \omega^2 x = -\sigma\mu(\dot{x}) \quad (5.7)$$

où $\omega = \sqrt{k/m}$ constitue la pulsation propre du système libre non amortie et $\sigma = \frac{N}{m}$, une force normale réduite.

Afin de quantifier l'évolution de l'enveloppe de la réponse libre amortie liée à la dissipation d'énergie due au frottement, nous avons choisi d'utiliser la méthode de la moyenne ou méthode de Krylov-Bogoliubov (méthode KB) [161, 162]. Dans cette méthode, le déplacement x peut se mettre sous la forme suivante :

$$x(t) = A(t) \cos(\omega t + \varphi(t)) = A \cos\phi \quad (5.8)$$

où $A(t)$ et $\phi(t) = \omega t + \varphi(t)$ constituent l'amplitude et la phase instantanées de la réponse dynamique libre. La méthode KB postule alors une variation temporelle lente de $A(t)$ et $\varphi(t)$ par rapport à la période $\frac{2\pi}{\omega}$. Sous ces conditions de variations lentes, la vitesse est à peu près égale à :

$$\dot{x}(t) \approx -\omega A \sin\phi \quad (5.9)$$

Notons que l'enveloppe de la réponse vitesse suit, dans ce cas, la même évolution que celle de la réponse déplacement, à un facteur multiplicatif près, $-\omega$.

Compte tenu de la dérivée de x , à savoir :

$$\dot{x} = \dot{A} \cos\phi - \omega A \sin\phi - A \dot{\varphi} \sin\phi \quad (5.10)$$

On obtient une première condition, que l'on tiendra pour acquise, sur A et φ à partir des équations (5.9) et (5.10), à savoir :

$$\dot{A} \cos\phi - A \dot{\varphi} \sin\phi \approx 0 \quad (5.11)$$

Par ailleurs, en dérivant l'équation (5.9) on obtient pour l'accélération :

$$\ddot{x} \approx -\omega \dot{A} \sin\phi - \omega A \dot{\phi} \cos\phi \quad (5.12)$$

soit encore

$$\ddot{x} \approx -\omega \dot{A} \sin\phi - \omega^2 A \cos\phi - \omega A \dot{\varphi} \cos\phi \quad (5.13)$$

En remplaçant x , \dot{x} et \ddot{x} , décrits par les équations (5.8), (5.10) et (5.13) respectivement, dans l'équation du mouvement (5.7) on obtient une deuxième condition sur A et φ , à savoir :

$$-\omega \dot{A} \sin\phi - \omega^2 A \cos\phi - \omega \dot{\varphi} A \cos\phi + \omega^2 A \cos\phi = -\sigma\mu(-A\omega \sin\phi) \quad (5.14)$$

soit encore d'après la propriété de l'équation (5.3) :

$$\omega \dot{A} \sin\phi + \omega A \dot{\varphi} \cos\phi = -\sigma\mu(A\omega \sin\phi) \quad (5.15)$$

La résolution des équations (5.11) et (5.15) conduit alors au système d'équations :

$$\begin{cases} \omega \dot{A} = -\sigma \sin\phi \mu(A\omega \sin\phi) \\ A \omega \dot{\varphi} = -\sigma \cos\phi \mu(A\omega \sin\phi) \end{cases} \quad (5.16)$$

Le principe de la méthode KB consiste alors à moyenner le système d'équations (5.16), sur une période temporelle $\frac{2\pi}{\omega}$ (ou ϕ sur 2π) en considérant les variables lentes de A et ϕ localement constantes. Dans ce cadre, le système d'équations (5.16) devient :

$$\begin{cases} \dot{A} = \frac{-\sigma}{2\pi\omega} \int_{-\pi}^{\pi} \sin\phi \mu(A\omega\sin\phi) d\phi & (a) \\ \dot{\phi} = \frac{-\sigma}{2\pi\omega A} \int_{-\pi}^{\pi} \cos\phi \mu(A\omega\sin\phi) d\phi & (b) \end{cases} \quad (5.17)$$

Pour résoudre l'équation (5.17).(b), on peut remarquer que la fonction $\{ \cos\phi \mu(A\omega\sin\phi) \}$ est une fonction impaire de ϕ , c'est-à-dire :

$$\cos(-\phi) \mu(A\omega\sin(-\phi)) = -\cos\phi \mu(A\omega\sin\phi) \quad (5.18)$$

ce qui conduit à :

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(\phi) \mu(A\omega\sin\phi) d\phi = 0 \quad (5.19)$$

soit le résultat suivant :

$$\dot{\phi} = 0 \quad (5.20)$$

Nous retrouvons ici un résultat classique : en l'absence de non linéarité sur les termes de raideur, la pulsation de la réponse oscillante reste constante tout au long de la décroissance. En appliquant la méthode KB en tenant compte de la loi de frottement retenue (équation (5.5)), l'équation (5.17).(a) devient :

$$\dot{A} = -\frac{\sigma}{2\pi\omega} \int_{-\pi}^{\pi} \sin\phi \sum_{j=0}^n \{ p_{2j} (A\omega\sin\phi)^{2j} \text{sgn}(\sin\phi) + p_{2j+1} (A\omega\sin\phi)^{2j+1} \} d\phi \quad (5.21)$$

ou encore, compte tenu des propriétés de symétrie :

$$\dot{A} = -\frac{\sigma}{\pi\omega} \int_0^{\pi} \sum_{j=0}^n \{ p_{2j} A^{2j} \omega^{2j} \sin^{2j+1}\phi + p_{2j+1} A^{2j+1} \omega^{2j+1} \sin^{2j+2}\phi \} d\phi \quad (5.22)$$

Il apparait dans l'expression (5.22) les intégrales de Wallis $\int_0^{\pi} \sin^k\phi d\phi$, dont l'expression analytique est connue, à savoir :

$$\begin{cases} W_{2j+1} = \int_0^{\pi} \sin^{2j+1}\phi d\phi = 2 \frac{(2j)!!}{(2j+1)!!} \\ W_{2j+2} = \int_0^{\pi} \sin^{2j+2}\phi d\phi = \pi \frac{(2j+1)!!}{(2j+2)!!} \end{cases} \quad (5.23)$$

avec la notation :

$$\begin{cases} (2m)!! = 2.4. \dots (2m) \\ (2m+1)!! = 1.3. \dots (2m+1) \end{cases} \quad (5.24)$$

de (5.22) et (5.23), il vient l'équation différentielle du premier ordre :

$$\dot{A} = -\frac{\sigma}{\pi\omega} \sum_{k=0}^{2n+1} [p_k \omega^k W_{k+1} A^k] \quad (5.25)$$

soit encore :

$$\dot{A} = \sum_{k=0}^n a_k A^k = F(A) \quad (5.26)$$

avec :

$$a_k = -\frac{\sigma}{\pi} p_k \omega^{k-1} W_{k+1} \quad (5.27)$$

À titre d'exemple, les 4 premières constantes sont :

$$a_0 = -\frac{2}{\pi\omega} \sigma p_0 \quad a_1 = -\frac{1}{2} \sigma p_1 \quad a_2 = -\frac{4}{3\pi} \omega \sigma p_2 \quad a_3 = -\frac{3}{8} \omega^2 \sigma p_3 \quad (5.28)$$

Finalement, on obtient l'évolution de l'enveloppe $A(t)$ par intégration temporelle de l'équation différentielle (5.26). Notons toutefois que des solutions analytiques peuvent exister.

5.2.2.3 Principe d'identification de μ

L'identification des caractéristiques du frottement μ modélisé par l'expression (5.5), c'est-à-dire l'identification des coefficients p_k , exploite la mesure de l'enveloppe de la réponse dynamique amortie. Il s'agit donc à partir de cette enveloppe de rechercher les coefficients a_k du polynôme $F(A)$ (équation (5.26)). Les coefficients p_k peuvent être obtenus par la suite. C'est sur ce principe qu'est basé le protocole de mesure et d'analyse décrit ci-après. L'avantage réside dans le fait que l'ensemble de la réponse libre, à la fréquence d'échantillonnage près, est utilisé. Comme nous le verrons, et pour comparaison, nous avons également mis en place une technique d'identification basée sur le décrétement des pics d'oscillation.

5.2.3 Le protocole de mesures et d'acquisition d'un essai unique d'oscillation libre

Les systèmes de pilotage du banc d'essais ainsi que d'acquisition sont développés au laboratoire. Pour un essai unique d'oscillation libre, la masse est positionnée hors équilibre statique via l'électroaimant. Lorsque ce dernier est désactivé, le système se met à osciller librement. Ainsi, la réponse dynamique libre est obtenue par acquisition de la vitesse instantanée de la masse à l'aide du vibromètre laser (résolution de $0.015 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Notons que la fréquence d'acquisition est de 2 kHz, suffisamment grande vis-à-vis de la fréquence propre du système libre hors contact (25.4 Hz), et assez suffisante si l'on souhaite effectuer des intégrations numériques. La durée des signaux enregistrés peut être très différente d'un essai à un autre, fonction de la charge appliquée et du tribosystème. Au cours des essais effectués, nous avons observé des durées inférieures à la seconde jusqu'à des durées d'une vingtaine de secondes pour les cas où le frottement est faible. Compte tenu de ces durées, les essais effectués avec le tribomètre dynamique s'avèrent donc généralement très rapides. Notons que pour des coefficients de frottement élevés, la réponse peut ne présenter qu'un nombre très réduit d'oscillations, inférieur à 3, ce qui peut conduire à une perte de précision dans son évaluation. Typiquement, on obtient une résolution suffisante pour un nombre d'oscillations supérieur à 4. À l'inverse, plus le coefficient de frottement est faible, plus le nombre d'oscillations est grand et plus la mesure est précise. La limite correspond, en ordre de grandeur, à la source d'amortissement intrinsèque du système oscillant : en prenant la vitesse de glissement pour moitié du maximum possible, on obtient, compte tenu des données du banc et pour une charge de 200 mN, une valeur limite de coefficient de frottement de $\mu \approx \frac{2\pi f_0 m V_{max}}{N} = 0.5\%$.

5.2.4 Le protocole d'analyse de la réponse libre et l'identification de μ

5.2.4.1 Technique de l'enveloppe

Une fois la mesure de la réponse libre faite, l'identification du coefficient de frottement à partir de l'analyse décrite au paragraphe 5.1.2 est obtenue selon le protocole décrit dans le Tableau 5.1.

Étape 1	Mesure de la réponse vitesse du système libre frottant
Étape 2	Extraction de son enveloppe expérimentale, $A_{exp}(t)$
Étape 3	Approximation polynomiale de l'enveloppe, $A_{fit}(t)$
Étape 4	Calcul de la dérivée temporelle, $\dot{A}_{fit}(t)$, à partir de $A_{fit}(t)$
Étape 5	Expression de $\dot{A}_{fit}(t)$ comme fonction polynomiale de $A_{fit}(t)$, $\dot{A}_{fit}(t) = f(A_{fit})$
Étape 6	Identification des coefficients a_k puis p_k
Étape 7	Calcul du coefficient de frottement à partir de l'équation (5.5)

Tableau 5.1 : Protocole d'analyse et d'identification de la loi de frottement

L'un des points importants du protocole concerne l'extraction de l'enveloppe. Elle peut être décrite selon plusieurs définitions que nous avons testées. Par exemple, la définition de Mark et Crandall [163] se base sur le rayon vecteur dans l'espace des phases pour représenter l'enveloppe. Elle peut s'écrire pour le signal vitesse, comme suit :

$$A_{M\&C}(t) = \sqrt{\omega^2 x^2 + \dot{x}^2} \quad (5.29)$$

En ne disposant que de la mesure vitesse, il s'est avéré que cette technique était délicate à mettre en œuvre au niveau de l'intégration numérique du signal expérimental. Il est aussi possible d'utiliser la transformée de Hilbert pour extraire l'enveloppe soit du déplacement, soit de la vitesse. Ainsi :

$$A_{H_x}(t) = \sqrt{x^2 + \mathcal{H}(x)^2} \quad (5.30)$$

$$A_{H_{\dot{x}}}(t) = \sqrt{\dot{x}^2 + \mathcal{H}(\dot{x})^2} \quad (5.31)$$

où $\mathcal{H}(x)$ et $\mathcal{H}(\dot{x})$ sont respectivement les transformées de Hilbert du déplacement et de la vitesse. L'exploitation de cette formule pose des difficultés, notamment du fait d'effets de bord au début et à la fin du signal.

Finalement, l'identification de l'enveloppe décroissante peut être définie d'une manière plus simple : à partir des pics positifs ou négatifs de la réponse, on construit l'enveloppe qui passe exactement par ces pics par interpolation polynomiale. Pratiquement, les coordonnées des pics P_i formant le support de l'interpolation sont fournies dans deux vecteurs (V_i, t_i) . Les coefficients du polynôme d'interpolation à l'ordre voulu et qui passe par les pics P_i sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Une fois les coefficients du polynôme d'interpolation déterminés, il est possible de l'évaluer à tout instant, et par conséquent de décrire l'enveloppe de la réponse oscillante amortie. Notons que des comparaisons à partir de simulations numériques nous ont permis de vérifier la pertinence de cette approche au regard de la définition de Mark et Crandall. La Figure 5.4 montre plusieurs exemples de résultats d'essais concernant les réponses temporelles en vitesse et leurs enveloppes ainsi obtenues. Comme on peut le constater, la technique s'avère très performante. Ceci provient du fait que la détection des pics n'a pas posé de difficulté particulière.

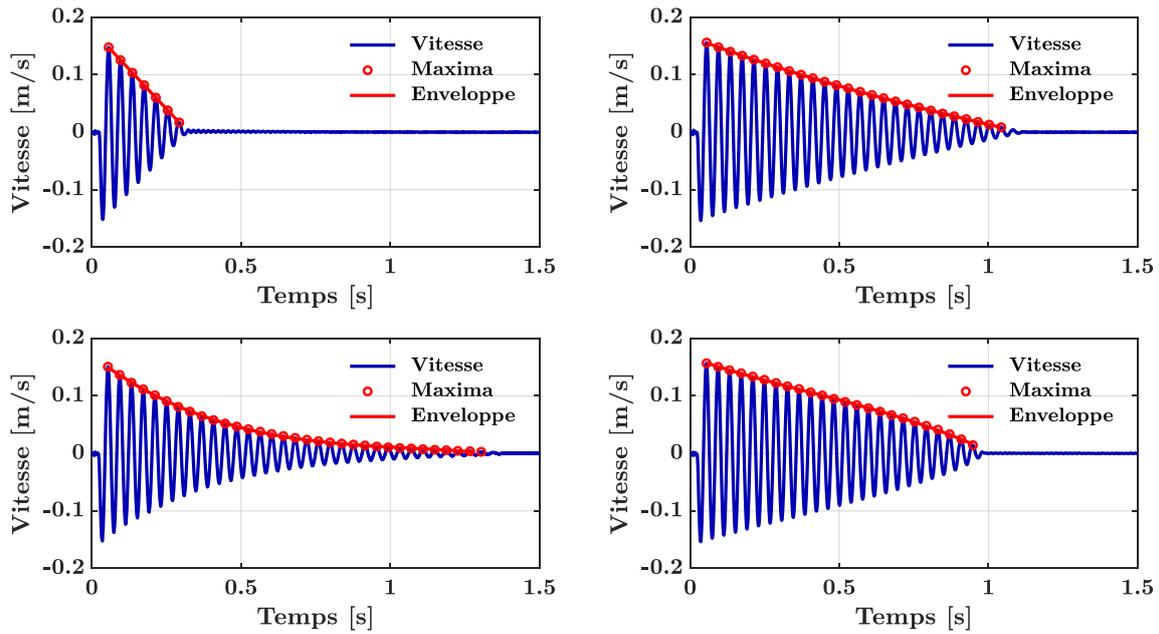


Figure 5.4 : Réponses oscillantes mesurées et leurs enveloppes construites par interpolation polynomiale

Afin de comparer nos résultats d'identification à ceux obtenus par d'autres méthodes basées sur des techniques plus usuelles, nous avons également mis en œuvre des méthodologies fondées sur le traitement exclusif des pics et leur décroissance. Plus précisément, on évalue le frottement à partir de l'analyse des cycles successifs d'oscillation que l'on suit au cours de l'extinction du mouvement. L'estimation est alors basée sur la technique de décrément en supposant constant le coefficient de frottement équivalent sur deux oscillations. On l'attribue alors à la valeur pic de la vitesse centrée autour de deux oscillations. La technique la plus usuelle est basée sur le décrément logarithmique. Pour compléter l'analyse, nous avons également introduit la technique d'un décrément linéaire. Bien entendu, cette approximation moyenne les effets sur chaque cycle, mais, en l'absence d'une description physique précise du frottement, permet toutefois d'être représentative de l'évolution de la dissipation. Les détails de ces techniques sont fournis en Annexe D et Annexe E. On ne reporte ici que les principaux résultats.

5.2.4.2 Technique du décrément logarithmique

La méthode classique du "décrément logarithmique" s'appuie sur l'hypothèse d'un amortissement visqueux, c'est-à-dire d'une force de frottement dissipative proportionnelle à la vitesse $F = -c\dot{x}$. Il est facile de montrer que dans le cas sous critique, le taux d'amortissement $\zeta = c/2m\omega$ se déduit du décrément logarithmique δ_i selon :

$$\delta_i = \ln\left(\frac{v(t_i)}{v(t_i+T)}\right) = 2\pi \frac{\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \quad (5.32)$$

où $T = 2\pi/\omega\sqrt{1-\zeta^2}$ constitue la période des oscillations amorties, et $v(t_i)$ et $v(t_i+T)$ représentent les amplitudes des oscillations aux instants t_i et t_i+T . Ces deux instants sont généralement choisis comme correspondant à deux maxima successifs. Cette approche est illustrée par la Figure 5.5.

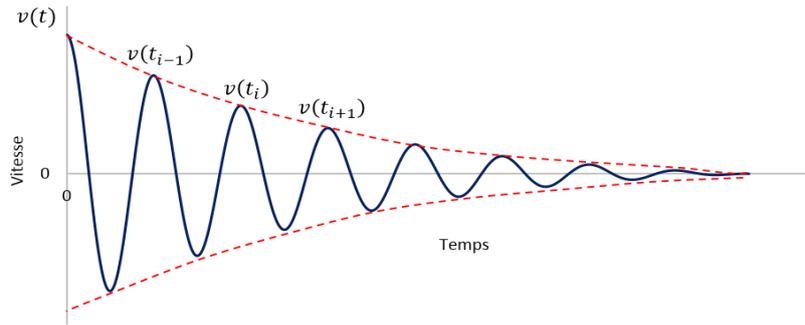


Figure 5.5 : Réponse d'un système oscillant avec un amortissement visqueux sous critique

Notons que si le taux d'amortissement est bien inférieur à 1, son expression peut être approchée par la formule simplifiée suivante :

$$\zeta = \frac{\delta}{2\pi} \quad (5.33)$$

D'un point de vue pratique et compte tenu des signaux obtenus, le décrément logarithmique est évalué à chaque maximum en y affectant la valeur de la vitesse atteinte. Nous pouvons ainsi accéder à l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement.

5.2.4.3 Technique du décrément linéaire

La méthode du "décrément linéaire" est similaire, mais basée sur l'hypothèse d'une force de frottement de type Coulomb $F = -\mu_{\text{lin}} N \text{sgn}(\dot{x})$. Dans ce cas, l'enveloppe décroît linéairement. On peut montrer alors que l'écart $\Delta = v(t_i) - v(t_i + T)$ est égal à $4X\omega$, avec un déplacement $X = \mu_{\text{lin}} N/k$. D'un point de vue pratique, nous avons identifié la décroissance au cours de deux maxima successifs en affectant à la valeur trouvée la vitesse de glissement associé au maximum du deuxième pic. La Figure 5.6 illustre la mesure. Dans ce cas, le coefficient de frottement peut être estimé selon :

$$\mu_{\text{lin}} = \frac{k\Delta v_{3\text{pics}}}{8N\omega} \quad (5.34)$$

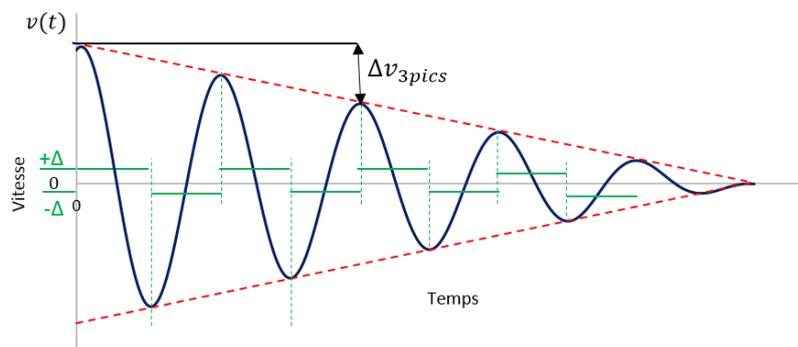


Figure 5.6 : Réponse d'un système oscillant avec un frottement constant

Le Tableau 5.2 synthétise la technique d'identification du coefficient de frottement par les deux méthodes de décréments.

	Méthode du décrémentation logarithmique	Méthode du décrémentation linéaire
Étape 1	Mesure de la réponse libre en vitesse	Mesure de la réponse libre en vitesse
Étape 2	Détection des pics	Détection des pics
Étape 3	Décrémentation logarithmique : δ	Décrémentation linéaire : $\Delta v_{3\text{pics}}$
Étape 4	Taux d'amortissement : ζ	Coefficient de frottement : μ_{lin}
Étape 5	Force de frottement : $2\zeta m \omega \dot{x}$	Force de frottement : $\mu_{\text{lin}} \text{sgn}(\dot{x})$

Tableau 5.2 : Synthèse de l'identification du coefficient de frottement instantané par le calcul du décrémentation logarithmique et linéaire

5.2.4.4 Exemples de résultats

À titre illustratif, la Figure 5.7 présente quatre résultats d'essais obtenus à l'aide du tribomètre oscillant. Plus précisément, nous avons reporté les réponses libres en vitesse en fonction du temps, les enveloppes correspondantes et les coefficients de frottement obtenus à partir des trois techniques décrites précédemment en fonction de l'amplitude de la vitesse de glissement. Pour les distinguer, on note les coefficients de frottement μ_{log} , μ_{lin} et μ obtenus selon les décréments logarithmique et linéaire et à partir de l'enveloppe complète, respectivement. Pour le traitement de l'enveloppe complète, l'estimation du coefficient de frottement est faite en retenant une loi quadratique, c'est-à-dire telle que $\mu(\dot{x}) = p_0 \text{sgn}(\dot{x}) + p_1 \dot{x} + p_2 \dot{x}^2 \text{sgn}(\dot{x})$, afin de décrire avec précision la forme de l'enveloppe. En prenant en compte cette loi, l'identification des paramètres de frottement a permis d'établir le Tableau 5.3.

	p_0	p_1	p_2
cas (a)	0.0738	-0.0021	0.0038
cas (b)	0.0007	-0.1287	0.0336
cas (c)	0.0315	0.0147	0.0130
cas (d)	0.0714	-0.1283	0.1104

Tableau 5.3 : Constantes de frottement calculées à partir de la loi de frottement quadratique des réponses de la Figure 5.4

On note en premier lieu une certaine variété de comportement que le tribomètre oscillant est capable de détecter : la réponse (a) est proche d'un comportement de type loi de Coulomb ; la réponse (b) plutôt d'une loi visqueuse ; la réponse (c) d'un mixte des deux ; et la dernière (d) d'un comportement atypique où le coefficient de frottement diminue puis augmente lorsque la vitesse diminue. L'approche introduite permet alors de quantifier par exemple les contributions de frottement dépendantes et indépendantes de la vitesse. Notons également, à la vue des valeurs obtenues, que la contribution associée à la dissipation intrinsèque du montage est parfaitement négligeable. Enfin, on constate aisément le gain de précision qui peut être obtenu en utilisant la technique de l'enveloppe complète (évaluation continue).

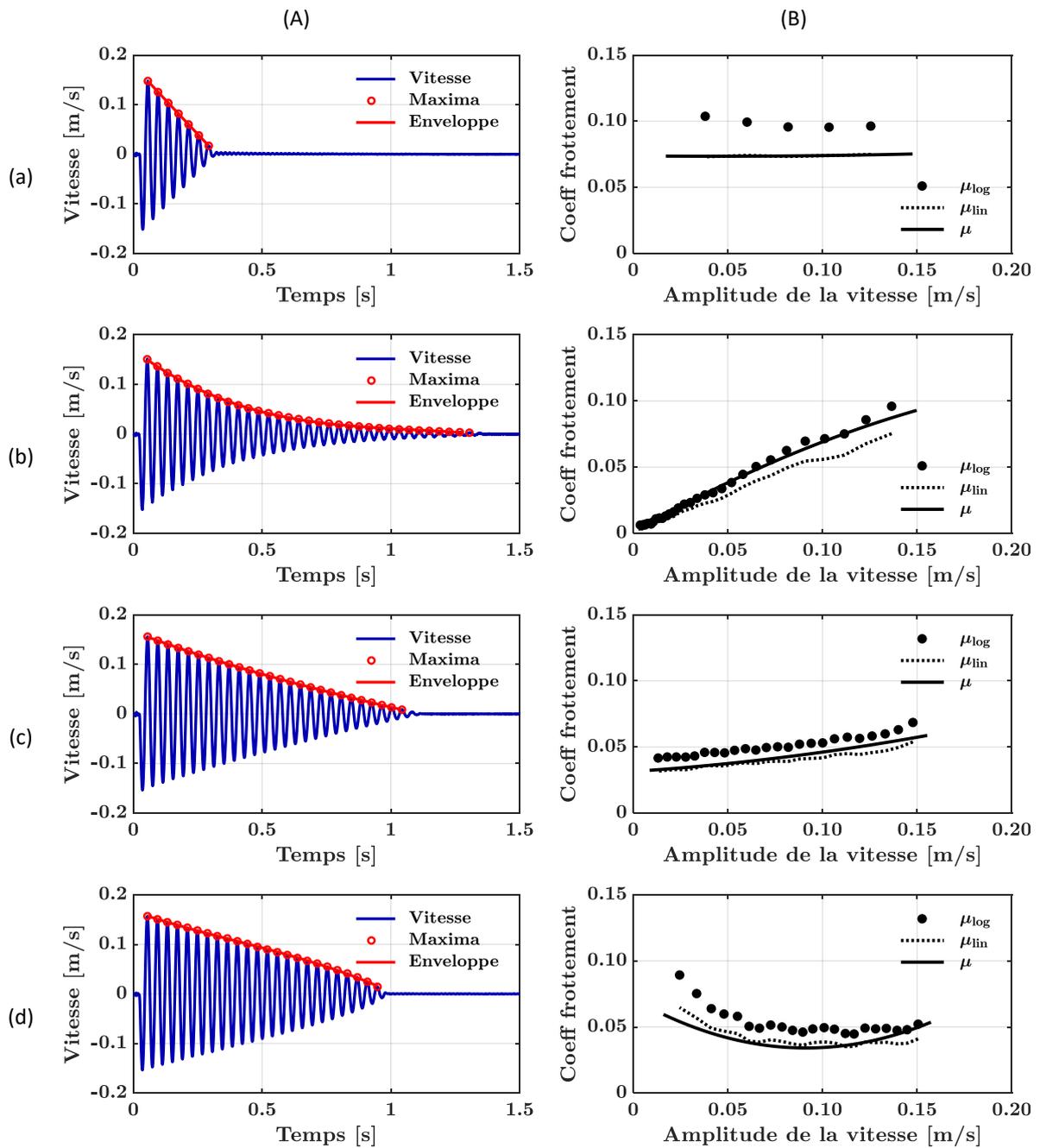


Figure 5.7 : (A) Évolution temporelle de la réponse libre en vitesse et (B) coefficient de frottement en fonction de l'amplitude de la vitesse de certains tribosystèmes

5.2.4.5 Frottement et décroissance de l'énergie mécanique

Afin de quantifier les contributions de frottement indépendantes et dépendantes de la vitesse, un autre moyen approprié est de considérer la décroissance d'énergie de la réponse libre amortie liée à la puissance vibratoire dissipée par frottement. En effet, la courbe de décroissance d'énergie contient toutes les informations sur les propriétés d'amortissement, donc sur les caractéristiques de frottement. Selon le théorème de l'énergie mécanique :

$$\Delta E \Big|_{t_i}^{t_f} = W_f < 0 \quad (5.35)$$

où $E = \frac{1}{2}(kx^2 + m\dot{x}^2)$ est l'énergie mécanique totale, $\Delta E|_{t_i}^{t_f}$ représente sa variation entre le temps t_i et le temps final $t_f > t_i$ et où W_f représente le travail des forces de frottement (et d'amortissement intrinsèque au montage). En remarquant que l'énergie potentielle élastique $E_p = 0$ sur chaque pic de la réponse libre oscillante, le travail dissipé W_f peut être directement estimé entre deux temps t_1 et $t_2 > t_1$ correspondant à deux pics successifs V_1, V_2 de même signe et tel que $V_2 < V_1$. Le travail, représenté par \widehat{W}_f , est alors obtenu comme suit :

$$\widehat{W}_f = \frac{1}{2}m(V_2^2 - V_1^2) < 0 \quad (5.36)$$

Ce travail peut être évalué également en considérant la loi de frottement, une loi quadratique par exemple, sans enlever à la généralité du propos. Dans ce cas, le travail, noté \widetilde{W}_f , est donné comme suit :

$$\widetilde{W}_f = -N \int_{t_1}^{t_2} (p_0 \dot{x} \operatorname{sgn}(\dot{x}) + p_1 \dot{x}^2 + p_2 \operatorname{sgn}(\dot{x}) \dot{x}^3) dt \quad (5.37)$$

par conséquent, comparer \widehat{W}_f mesuré à \widetilde{W}_f mesuré (qui doivent être égaux), permet de vérifier la pertinence de l'ordre d'expansion choisi pour décrire la loi de frottement pseudo-polynomiale. De plus, les contributions de frottement indépendante et dépendante de la vitesse peuvent être simplement quantifiées en subdivisant \widetilde{W}_f comme suit :

$$\widetilde{W}_f = \widetilde{W}_{ind} + \widetilde{W}_{dep} \quad (5.38)$$

avec :

$$\widetilde{W}_{ind} = -N \int_{t_i}^{t_f} p_0 \dot{x} \operatorname{sgn}(\dot{x}) dt \quad (5.39)$$

$$\widetilde{W}_{dep} = -N \int_{t_i}^{t_f} (p_1 \dot{x}^2 + p_2 \operatorname{sgn}(\dot{x}) \dot{x}^3) dt \quad (5.40)$$

\widetilde{W}_{ind} et \widetilde{W}_{dep} représentent respectivement les contributions de frottement indépendante et dépendante de la vitesse.

En considérant la totalité de la réponse oscillante du temps initial jusqu'à l'équilibre, le travail total réalisé par frottement a le même niveau que l'énergie potentielle élastique initiale, c'est-à-dire la même valeur $\frac{1}{2}kX^2$. Ainsi, appliquer la procédure sur la réponse totale permet de discriminer le poids respectif des deux contributions, certes, mais sans quantifier les niveaux absolus. Pour éviter ce manque d'informations, il est préférable de mesurer le travail, oscillation par oscillation, c'est-à-dire :

$$\widehat{W}_f^{(j)} = \frac{1}{2}m(V_{j+1}^2 - V_j^2) \quad (5.41)$$

où V_{j+1} et V_j sont deux amplitudes successives de la vitesse mesurées respectivement aux instants t_{j+1} et t_j . De même, nous pouvons mesurer :

$$\widetilde{W}_f^{(j)} = \widetilde{W}_{ind}^{(j)} + \widetilde{W}_{dep}^{(j)} \quad (5.42)$$

avec :

$$\widetilde{W}_{ind}^{(j)} = -N \int_{t_j}^{t_{j+1}} p_0 \dot{x} \operatorname{sgn}(\dot{x}) dt \quad (5.43)$$

$$\tilde{W}_{dep}^{(j)} = -N \int_{t_j}^{t_{j+1}} (p_1 \dot{x}^2 + p_2 \operatorname{sgn}(\dot{x}) \dot{x}^3) dt \quad (5.44)$$

Ces quantités varient au cours de la décroissance des oscillations en raison de l'évolution du comportement tribologique du système. Ainsi, pour suivre les contributions de frottement, nous avons introduit des valeurs moyennes de travail par nombre d'oscillations. Enfin, l'énergie dissipée moyenne, représentées ici par la lettre $\hat{\epsilon}_f$ et prise positive, peut être exprimée comme suit :

$$\hat{\epsilon}_f = \frac{-\tilde{W}_f}{2f_0(t_f - t_i)} = \frac{-m(V_f^2 - V_i^2)}{2f_0(t_f - t_i)} \quad (5.45)$$

où V_i est la première amplitude de vitesse observée au temps t_i , V_f est la dernière amplitude de vitesse observée au temps t_f .

Les différentes contributions du frottement peuvent être également exprimées :

$$\tilde{\epsilon}_{ind} = \frac{N \int_{t_i}^{t_f} p_0 \dot{x} \operatorname{sgn}(\dot{x}) dt}{f_0(t_f - t_i)} \quad (5.46)$$

$$\tilde{\epsilon}_{dep} = \frac{N \int_{t_i}^{t_f} (p_1 \dot{x}^2 + p_2 \operatorname{sgn}(\dot{x}) \dot{x}^3) dt}{f_0(t_f - t_i)} \quad (5.47)$$

$$\tilde{\epsilon}_f = \tilde{\epsilon}_{ind} + \tilde{\epsilon}_{dep} \quad (5.48)$$

De même, en comparant $\tilde{\epsilon}_f$ et $\hat{\epsilon}_f$, la pertinence de l'ordre d'expansion choisi pour la loi de frottement peut être vérifiée.

5.2.5 Formation du tribofilm : introduction d'une technique originale basée sur le tribomètre oscillant

Comme nous venons de le voir, le tribomètre oscillant permet de décrire de manière originale le comportement en frottement de tribosystèmes via la réponse dynamique libre amortie. Néanmoins, la durée de cette réponse est généralement très courte et s'avère insuffisante pour décrire le comportement après un certain temps de fonctionnement, comme lors de la formation de tribofilms pour des contacts lubrifiés par des huiles formulées. C'est pourquoi nous proposons une nouvelle technique à l'aide du tribomètre oscillant basée sur l'accumulation de réponses libres oscillantes, à même de former des tribofilms.

5.2.5.1 Principe de la technique

Afin de former un tribofilm dans un contact lubrifié, il est nécessaire d'assurer certaines conditions opératoires permettant la réactivité du lubrifiant avec les surfaces en contact. En particulier, une distance de glissement accumulée suffisante est requise. Le tribomètre oscillant permet des mesures très rapides, pratiquement de quelques secondes. En contrepartie, la distance de glissement reste très courte, typiquement de l'ordre de 20 mm si l'on observe 10 oscillations avant l'extinction de la réponse dynamique libre. Ainsi, un essai de réponse libre unique est insuffisant pour activer les composants lubrifiants et former un tribofilm. C'est pourquoi, nous proposons d'accumuler un nombre approprié de réponses dynamiques libres sur la même piste de friction, sans modifier les conditions opératoires de l'essai. L'accumulation de ces réponses permet ainsi d'augmenter la distance glissée nécessaire à la formation progressive du tribofilm. L'un des intérêts de l'approche introduite est que l'on conserve les avantages du tribomètre oscillant, comme celui de discerner la contribution du frottement

dépendante de la vitesse de glissement (dissipation visqueuse) de celle indépendante de la vitesse (dissipation de type Coulomb), et ce au fur et à mesure de la formation du tribofilm.

Notons qu'un premier montage expérimental, dit "bimode", décrit en Annexe C et basé sur la combinaison du tribomètre oscillant et d'une tribométrie linéaire classique (l'oscillateur est alors bloqué) ne s'est pas avéré concluant. En effet, nous avons constaté de nombreux problèmes de reproductibilité, vraisemblablement dû au blocage de l'oscillateur, que nous n'avons pas pu techniquement maîtriser. Dans la méthode que nous proposons ici, on s'affranchit justement du blocage de l'oscillateur. L'essai proprement dit, que nous appellerons dans la suite *essai cumulatif*, consiste donc simplement à réaliser un nombre de réponses libres autant que nécessaire, sans aucun démontage, ni aucune modification opératoire. Les systèmes de pilotage et d'acquisition du banc ont été modifiés en conséquence.

5.2.5.2 Validation de la technique

Une question est essentielle : sommes-nous capables de former un tribofilm selon le protocole innovant proposé ? Afin de s'en assurer, nous avons réalisés, après les essais cumulés de réponses libres, différents tests de mesures sur les traces produites. Il s'agit tout d'abord d'observations optiques à l'aide d'un microscope permettant de visualiser l'aspect et la taille du tribofilm formé. En effet, l'observation peut être un bon indicateur de présence d'un tribofilm. Ce n'est cependant pas suffisant. Ces observations sont alors complétées par des analyses XPS. Ces dernières permettent de confirmer avec plus de certitude la formation d'un tribofilm. Les analyses XPS ont été réalisées dans la trace et à l'extérieur. Les résultats obtenus à l'intérieur de la trace doivent montrer l'existence du tribofilm via la présence d'éléments chimiques qui résultent de la réaction des additifs sous frottement. Les analyses effectuées à l'extérieur sont ajoutées en guise de référence, afin de distinguer les éléments formés après frottement dans la trace.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés ci-après, permettant de valider le protocole innovant introduit, d'une part, et d'autre part d'en démontrer sa pertinence au regard des mesures de tribométrie classique.

5.3 Résultats expérimentaux

Les essais cumulatifs choisis pour cette étude visent donc à mettre en évidence l'intérêt du tribomètre oscillant et à mettre en valeur l'efficacité du nouveau protocole en termes de formation du tribofilm et de caractérisation du frottement induit. Dans ce cadre, nous avons sélectionné quelques tribosystèmes parmi ceux étudiés par tribométrie classique (chapitres 3 et 4).

Tribosystèmes étudiés :

Deux types de contact sont étudiés, à savoir, un contact acier/acier type bille/PA et un contact acier/fonte type bille/EB2 (les échantillons sont décrits au (Chapitre 2). Les billes ont un diamètre de 6 mm, plus petit que celui des billes utilisées pour le tribomètre linéaire. La charge normale est alors ajustée (200 mN) afin d'obtenir des pressions de contact comparables à celles retenues lors des essais classiques (273 MPa pour le contact bille/PA et 240 MPa pour le contact bille/EB2). Les deux lubrifiants testés sont la MA7-B et la MA7-F, soit une huile de base et sa version formulée (Chapitre 3). La température retenue ici est de 80°C. La procédure de nettoyage des surfaces avant et après les essais de frottement est identique à celle adoptée pour le tribomètre linéaire. Enfin, le nombre de réponses libres cumulées au cours de chaque essai cumulatif est fixé à 1000. On vérifie a posteriori que ce nombre est suffisant pour permettre la formation du tribofilm. Par ailleurs, la répétabilité des mesures a été vérifiée et assurée. Ainsi, chaque essai cumulatif a été répété 3 fois pour chaque condition expérimentale. Les résultats concernent finalement 4 couples contact/lubrifiant, à savoir PA/MA7-B, PA/MA7-F, EB2/MA7-B, et EB2/MA7-F.

5.3.1 Résultats des essais cumulatifs

Pour chaque tribosystème, on collecte donc une série de 1000 réponses libres oscillantes. Dans ce qui suit, l'indice i représente les grandeurs mesurées associées à la i ème réponse libre cumulée. Par exemple, $\dot{x}_i(t)$ et μ_i représenteront respectivement la i ème réponse libre mesurée en vitesse et le coefficient de frottement extrait selon la procédure de l'enveloppe (section 5.2.4). Notons que le degré des lois pseudo-polynomiales introduit pour modéliser le frottement est vérifié a posteriori s'il est suffisant.

5.3.1.1 Réponses temporelles et enveloppes

Comme premier résultat d'essais, la Figure 5.8 montre les vitesses libres oscillantes amorties, soient $\dot{x}_i(t)$, obtenues avec l'huile de base MA7-B pour les 5 réponses au cumul $i = 1, 50, 100, 200$ et 1000. Les cas des contacts bille/PA et bille/EB2 sont présentés selon les deux colonnes. On adjoint sur chacune des réponses, l'enveloppe ajustée. La Figure 5.9 montre quant à elle le même type de résultats, mais obtenus à partir de l'huile formulée MA7-F. À partir de ces résultats, on peut dresser les points suivants :

- Comme on peut le constater, et en premier lieu, la fréquence des oscillations mesurée, égale à 25.4 Hz, ne varie pas avec l'amplitude décroissante de la réponse dynamique. On confirme ainsi que les termes de raideur sont linéaires, et que la seule non-linéarité correspond aux forces de frottement. Ce résultat permet de justifier le modèle dynamique retenu (équation (5.7)).
- En comparant les essais entre l'huile de base (Figure 5.8) et l'huile formulée (Figure 5.9), que ce soit pour le contact bille/PA ou bille/EB2, on note que la dissipation d'énergie est systématiquement plus élevée pour l'huile de base. En effet, le nombre d'oscillations amorties pour ce dernier cas est toujours plus faible, entre 7 et 8, contre jusqu'à 33 pour le contact bille/PA et 22 pour le contact bille/EB2 au 1000^{ème} essai cumulé.
- On ne constate aucune évolution des réponses libres en contact lubrifié avec l'huile de base MA7-B (Figure 5.8), vu le nombre d'oscillations quasi constant sur l'ensemble des essais cumulés jusqu'à 1000. On peut certainement en conclure aucune modification du contexte tribologique de chacune des réponses. L'huile de base n'a donc aucun effet au cours du temps sur la friction.
- À contrario, on observe une évolution significative du nombre d'oscillations libres dans le contexte d'une lubrification avec l'huile formulée MA7-F. Ce nombre augmente rapidement dès 50 réponses cumulées, ce qui permet d'affirmer que la présence de l'huile formulée favorise au cours des essais cumulés, et donc de la longueur glissée, un niveau de frottement plus faible. Comme nous pourrons le confirmer avec les analyses post essais, les additifs présents dans l'huile sont à même de réagir sur le plan tribochimique au cours des essais cumulés.
- En ce qui concerne l'huile de base (Figure 5.8), on observe une décroissance linéaire des oscillations. Ceci traduit d'un comportement indépendant de la vitesse, à la manière d'un frottement de Coulomb. Ce résultat reste vrai autant pour le contact bille/PA que le contact bille/EB2.
- Par contre, on observe dans le cas de l'huile formulée (Figure 5.9) une contribution croissante au cours de l'essai cumulatif d'une part visqueuse sur les contributions du frottement. En effet les enveloppes perdent leur caractère linéaire au profit d'une évolution convexe, à la manière d'une exponentielle. Par conséquent, les contributions de frottement dépendantes et indépendantes de la vitesse coexistent dans le contact.
- Enfin, si l'on compare les contacts bille/PA et bille/EB2 lubrifiés avec l'huile formulée (Figure 5.9), on peut noter une réduction plus forte de la dissipation dans le premier cas bille/PA. Ceci pourrait être lié aux différences au niveau de la cinétique de formation du tribofilm et/ou de la distribution de ce dernier sur la surface.

L'ensemble de ces premiers résultats complète et corrobore les études réalisées en tribométrie classique décrites au Chapitre 3. L'avantage ici, c'est de pouvoir appréhender les contributions au frottement dépendantes ou pas de la vitesse de glissement. Afin de confirmer ces tendances, les courbes de frottement extraites des enveloppes mesurées seront présentées dans ce qui suit.

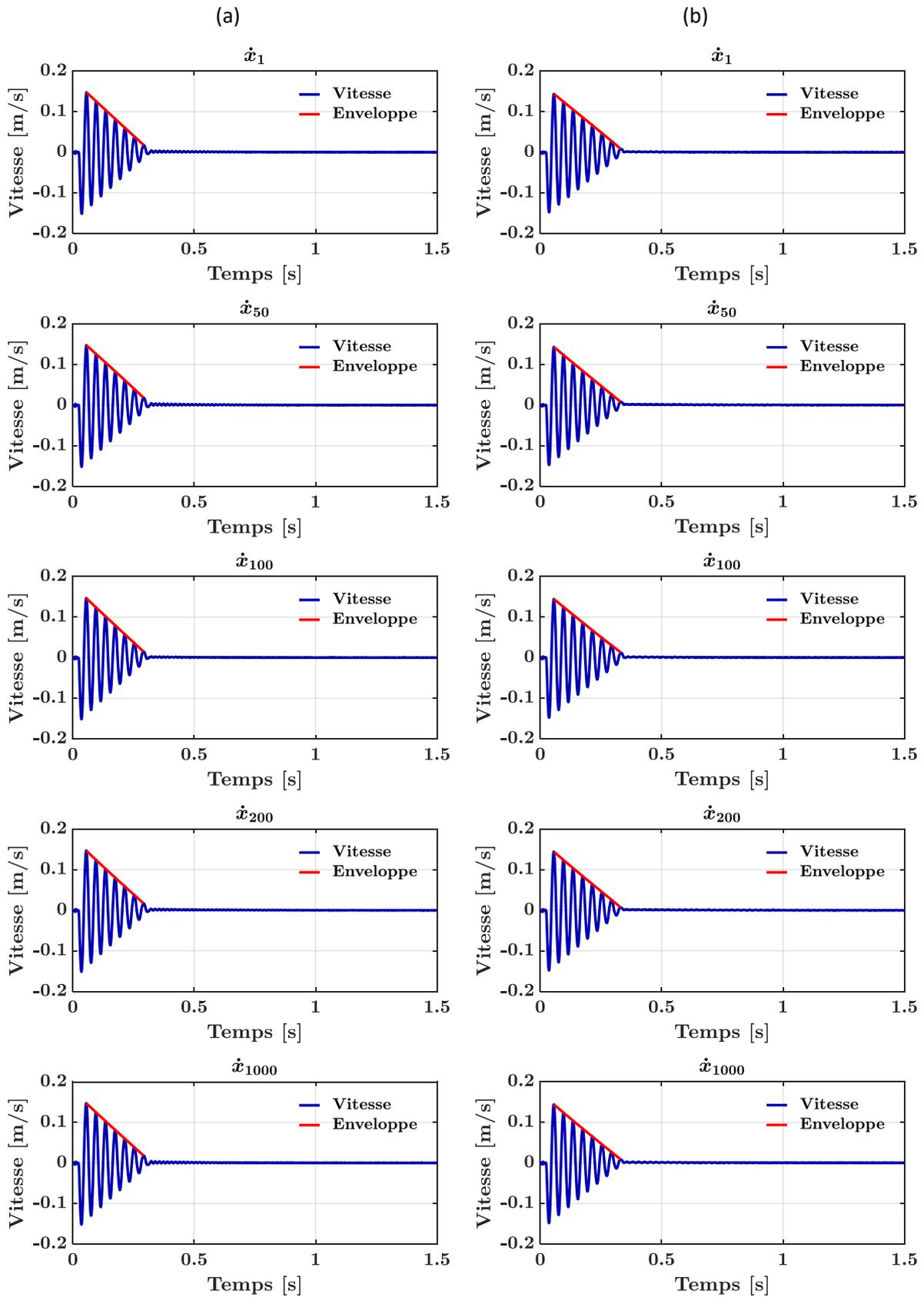


Figure 5.8 : Évolution temporelle de la réponse libre en vitesse des contacts (a) acier/acier(PA) et (b) acier/fonte(EB2), lubrifiés avec l'huile de base **MA7-B**, charge normale 200 mN, température 80°C, pour $i = \{1; 50; 100; 200; 1000\}$

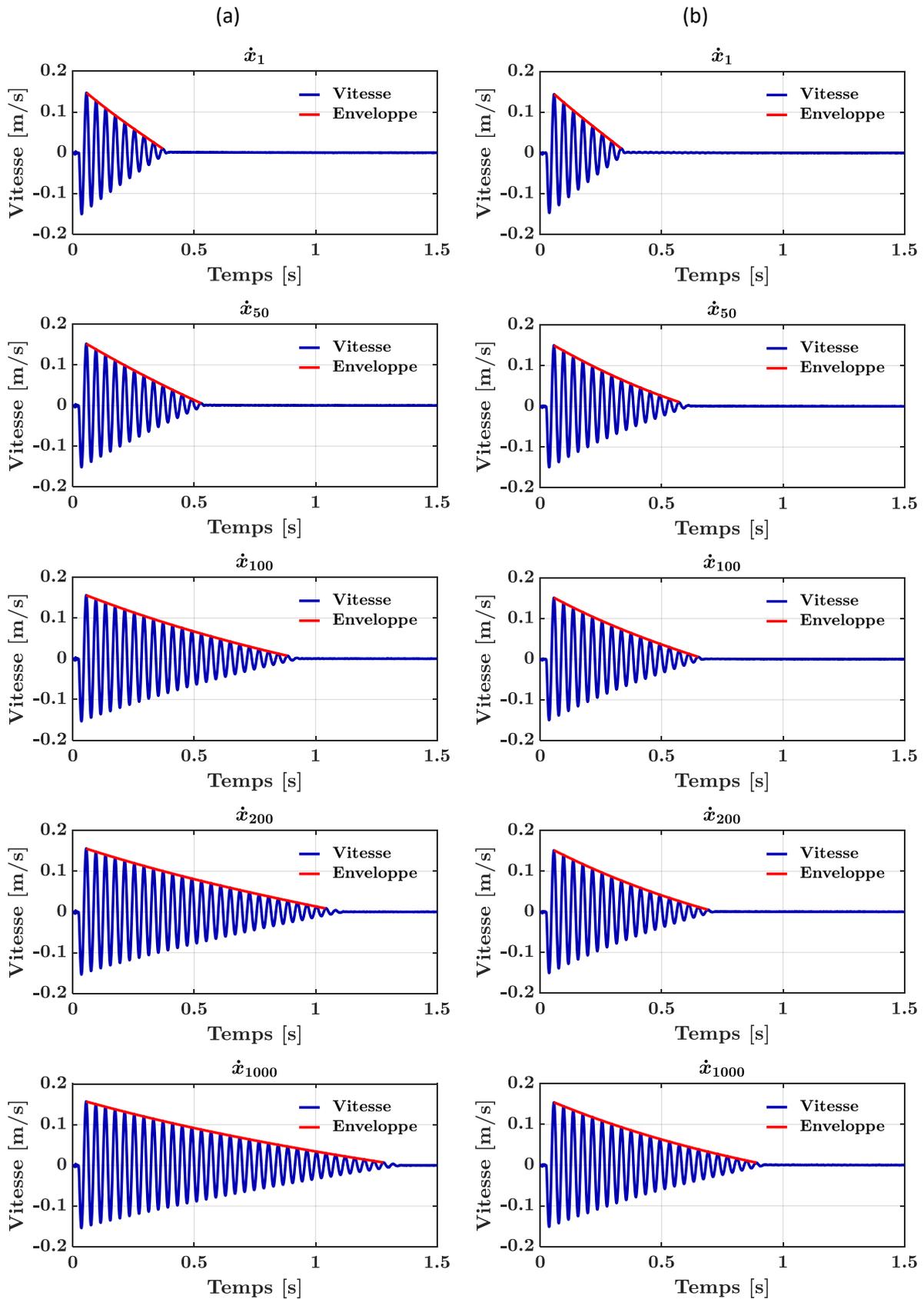


Figure 5.9 : Évolution temporelle de la réponse libre en vitesse des contacts (a) acier/acier(PA) et (b) acier/fonte(EB2), lubrifiés avec l'huile formulée **MA7-F**, charge normale 200 mN, température 80°C, pour $i = \{1; 50; 100; 200; 1000\}$

5.3.1.2 Loi pseudo-polynomiale et courbes de frottement

Afin de rendre plus explicites les observations qualitatives effectuées sur les réponses oscillantes, nous avons quantifié le coefficient de frottement, selon la procédure décrite à la section 5.2.4.1 permettant d'évaluer les coefficients p_k de la loi pseudo-polynomiale retenue (équation (5.5)). Il s'est avéré qu'un polynôme de degré 2 était suffisant pour une bonne description, soit l'identification des trois paramètres pour chaque réponse cumulée indicée i , $p_{0(i)}$, $p_{1(i)}$, et $p_{2(i)}$ telle que :

$$\mu_i(\dot{x}) = p_{0(i)} \operatorname{sgn}(\dot{x}) + p_{1(i)} \dot{x} + p_{2(i)} \dot{x}^2 \operatorname{sgn}(\dot{x}) \quad (5.49)$$

On rappelle que $p_{0(i)}$ correspond à la contribution indépendante de la vitesse et $p_{1(i)}$, $p_{2(i)}$ sont les composantes d'une contribution dépendante de la vitesse.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus avec l'huile de base. Ainsi, la Figure 5.10 montre l'évolution du coefficient de frottement μ_i en fonction de la vitesse de glissement pour un ensemble représentatif de vitesses libres cumulées \dot{x}_i , à savoir 11 courbes issues des réponses cumulées uniformément réparties de 1 à 1000.

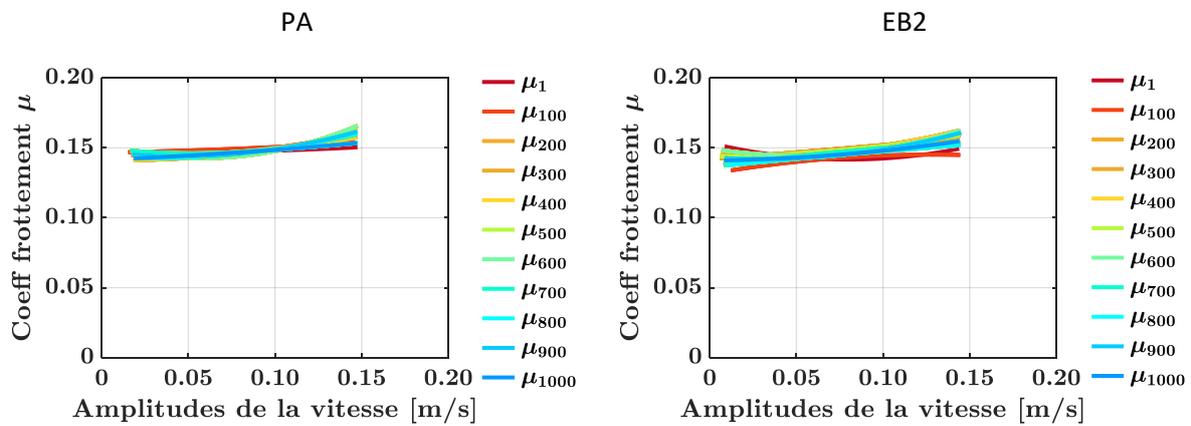


Figure 5.10 : Évolution du coefficient de frottement en fonction de l'amplitude de la vitesse des contacts (a) acier/acier(PA) et (b) acier/fonte(EB2), lubrifiés avec l'huile de base **MA7-B**, charge normale 200 mN, température 80°C

En premier lieu, on confirme aussi bien pour le contact bille/PA que le contact bille/EB2 une constance de la loi de frottement au cours du cumul des réponses. Ceci est cohérent du fait qu'avec l'huile de base MA7-B il n'y a pas de tribofilm formé. De plus le niveau du coefficient de frottement ne dépend quasiment pas de la vitesse de glissement, ce qui confirme un comportement type Coulomb. Notons également que le niveau est assez élevé, de l'ordre de 0.15. À ce titre, il est remarquable de constater des valeurs pour les deux cas de contact en parfait accord avec celles obtenues à partir du tribomètre linéaire.

La Figure 5.11 présente les résultats obtenus avec l'huile formulée MA7-F. On constate dans les deux cas de contact une évolution décroissante significative de la loi au cours des réponses cumulées, rapide sur les 100 premières puis plus lente ensuite. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation du nombre d'oscillations au cours de l'essai cumulatif. On confirme ainsi la modification des conditions du contact tribologique. Toujours pour les deux cas de contact, et au-delà de la 100^{ème} réponse, on remarque clairement une loi affine pour le coefficient de frottement. L'ordonnée à l'origine correspond à une contribution indépendante de la vitesse de glissement (type Coulomb) et la pente à une contribution linéaire en vitesse (type visqueux) que l'on n'observe pas pour le cas MA7-B. En outre, la diminution du coefficient de frottement résulte essentiellement de la contribution indépendante, alors que la contribution visqueuse reste identique (pente quasi constante au cours de l'essai

cumulatif). On en déduit donc que l'effet de l'huile formulée ne se limite pas à une diminution du coefficient de frottement, mais aussi à une modification du comportement de la friction. Ces phénomènes peuvent être raisonnablement imputés à la formation d'un tribofilm qu'il restera à caractériser ultérieurement par les analyses optiques et XPS. À titre complémentaire, on peut constater une contribution quadratique pour les deux contacts aux premières réponses libres, qui s'amenuise dès la vingtième réponse pour le contact bille/PA et dès la cinquantième pour le contact bille/EB2. Finalement, si l'on considère les valeurs du coefficient de frottement aux alentours d'une vitesse de glissement $v = 9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, on constate un bon accord avec celles obtenues avec le tribomètre linéaire.

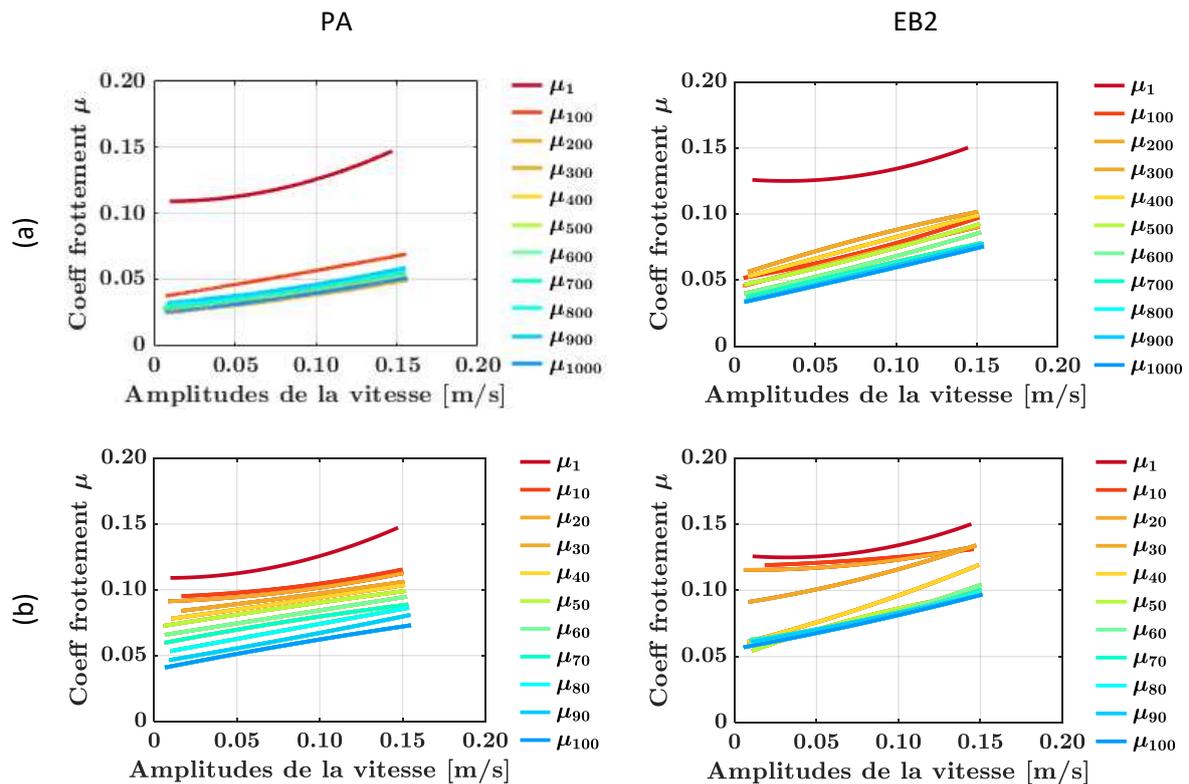


Figure 5.11 : Évolution du coefficient de frottement en fonction de l'amplitude de la vitesse des contacts acier/acier(PA) et acier/fonte(EB2), lubrifiés avec l'huile formulée MA7-F, charge normale 200 mN, température 80°C, (a) essai complet, (b) zoom sur les 100 premiers cycles.

5.3.1.3 Caractéristiques de la dissipation d'énergie

L'approche proposée relative à la décroissance d'énergie, selon les équations (5.46) et (5.47), doit permettre d'identifier clairement les contributions de frottement indépendante et dépendante de la vitesse de la vitesse de glissement. Il est aussi possible dans ce cadre de vérifier si le degré polynomial de la loi de frottement retenue est suffisant selon la comparaison des résultats issus des équations (5.45) et (5.48). Rappelons que nous avons ici choisi de décrire le frottement par une loi de frottement pseudo-polynomiale de degré 2. Ainsi, la Figure 5.12 montre l'évolution, en fonction du nombre d'oscillations des réponses libres cumulées, de l'énergie dissipée totale $\hat{\epsilon}_f$, de l'énergie dissipée évaluée à partir de la loi de frottement retenue $\tilde{\epsilon}_f$, et de sa contribution dépendante de la vitesse $\tilde{\epsilon}_{dep}$. La contribution indépendante $\tilde{\epsilon}_{ind}$ peut être visualisée comme le complément entre $\tilde{\epsilon}_{dep}$ et $\tilde{\epsilon}_f$.

Comme on peut le constater, et ce pour les deux cas de contact étudiés, il n'y a aucune différence entre les évaluations $\hat{\epsilon}_f$ et $\tilde{\epsilon}_f$. On peut donc conclure que le degré 2 retenu du polynôme pour modéliser la loi de frottement est approprié. Si l'on s'intéresse au cas de la lubrification avec l'huile de

base MA7-B, on peut observer que la contribution au frottement dépendante de la vitesse, $\tilde{\epsilon}_{dep}$, est quasi nulle. On confirme ainsi que les courbes de frottement, Figure 5.10, sont propres à un comportement de type Coulomb. On n'observe par ailleurs, en fonction des oscillations cumulées, aucune évolution de la dissipation ; résultat conforme à des conditions tribologiques inchangées tout au long de l'essai cumulé. Les valeurs sont de l'ordre de 60 μJ pour le contact bille/PA et de l'ordre de 50 μJ pour le contact bille/EB2.

En revanche, et toujours selon la Figure 5.12, on constate une diminution flagrante de la dissipation totale d'énergie pour le cas d'une lubrification avec l'huile formulée MA7-F, en adéquation avec l'hypothèse de formation d'un film tribochimique. Cette réduction de la dissipation par frottement est importante. En effet, l'énergie dissipée $\tilde{\epsilon}_f$, passe de 45 μJ à 15 μJ pour le cas du contact bille/PA et de 48 μJ à 19 μJ pour le cas du contact bille/EB2. Par ailleurs, on remarque que la contribution dépendante de la vitesse de glissement, $\tilde{\epsilon}_{dep}$ est quasi constante au cours de l'essai cumulé. Elle est de 5 μJ pour le contact bille/PA et de 8 μJ pour le contact bille/EB2. Par conséquent, cette réduction totale résulte essentiellement de la réduction de l'énergie dissipée, $\tilde{\epsilon}_{ind}$, associée à la contribution indépendante de la vitesse. Finalement, et sans surprise, l'huile formulée permet une réduction des pertes par frottement, après formation du tribofilm, d'environ 75% pour le cas bille/PA et d'environ 60% pour le cas bille/EB2. Le calcul énergétique quantitatif confirme encore une fois que le matériau interracial formé dans le cas du contact bille/EB2 dissipe plus d'énergie que celui formé dans le contact bille/PA.

La technique proposée permet non seulement de suivre la formation du tribofilm mais également de quantifier l'énergie dissipée dont les contributions du frottement dépendante et indépendante de la vitesse de glissement.

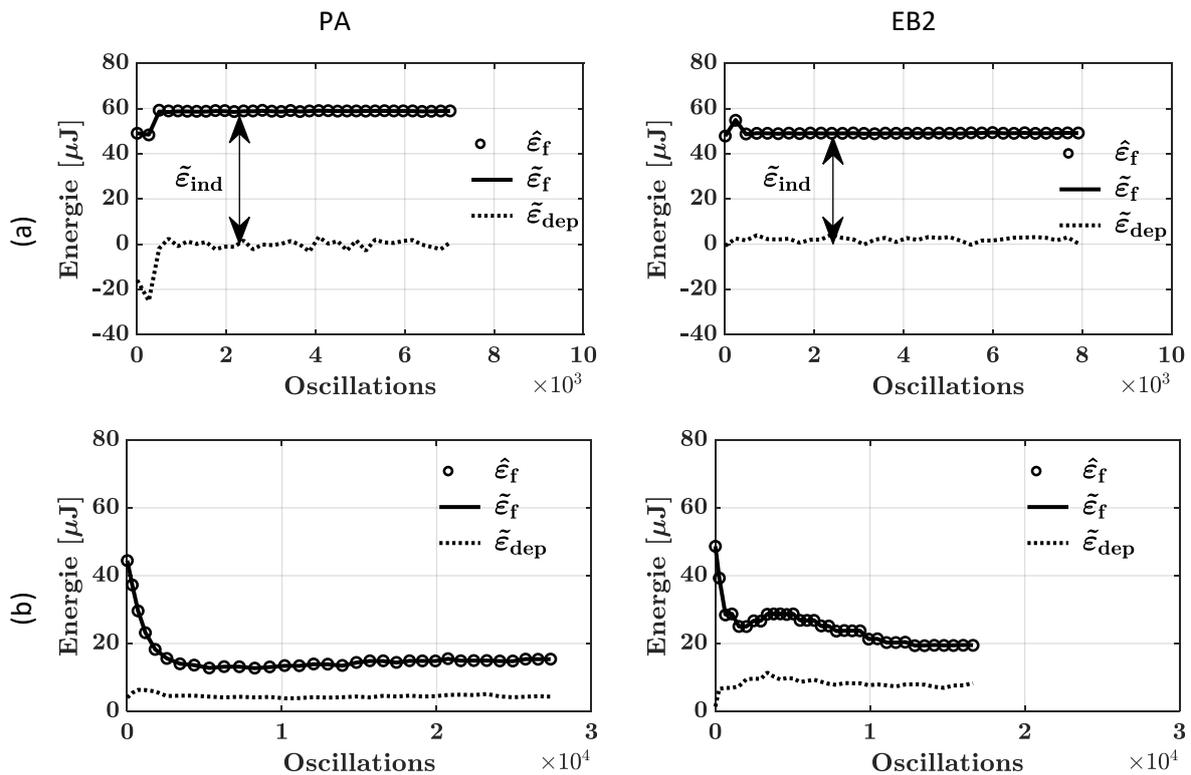


Figure 5.12 : Énergies dissipées moyennes par oscillation $\hat{\epsilon}_f$, $\tilde{\epsilon}_f$ et $\tilde{\epsilon}_{dep}$ en fonction des oscillations accumulées, dans les contacts acier/acier(PA) et acier/fonte(EB2), lubrifiés avec : (a) l'huile de base MA7-B, (b) l'huile formulée MA7-F, charge normale 200 mN, température 80°C

5.3.1.4 Cinétique de la formation du tribofilm

Sur le plan de la cinétique de formation du tribofilm, notons qu'elle est sensiblement la même pour les deux cas de contact bille/PA et bille/EB2. Elle est légèrement plus rapide pour le premier cas, avec une réponse libre moins amortie au 1000^{ème} cumul. Si l'on compare les essais cumulatifs avec ceux réalisés à l'aide du tribomètre linéaire, on remarquera qu'un ensemble de facteurs influents sont similaires : nature du lubrifiant formulé, température de contact, pression de contact... Cependant la cinématique des deux dispositifs est différente. On peut s'attendre donc à des différences de cinétique de formation du tribofilm. Pour comparer la cinétique des deux techniques, nous avons estimé la distance totale parcourue par la bille au cours des deux types d'essais. Ainsi, pour le tribomètre linéaire alternatif classique, la bille glisse sur la même distance à chaque aller-retour. Dans ce cas, la longueur totale parcourue d_{TL} est égale à :

$$d_{TL} = 2N_T L \quad (5.50)$$

où N_T est le nombre total de cycles et L la longueur de la piste de frottement. Pour le tribomètre oscillant, si X constitue le déplacement initial hors équilibre, la distance parcourue par la bille au cours d'un cycle diminue depuis une longueur maximale égale à $4X$ jusqu'à une longueur nulle. En effet, l'amplitude crête à crête de la réponse vaut à peu près $2X$ à la première oscillation. En supposant que la décroissance de l'enveloppe temporelle est linéaire, la distance totale parcourue d_{Tosci} peut-être alors estimée par :

$$d_{Tosci} \approx \frac{4X \sum_{j=1}^r n_j}{2} = 2X N_o \quad (5.51)$$

où r est le nombre cumulé de réponses libres, n_j est le nombre d'oscillations de la j -ème réponse libre et N_o est le nombre total d'oscillations au cours de l'essai cumulé complet. Les équations (5.50) et (1.1) permettent de comparer les longueurs glissées, conscients toutefois que les cinématiques sur les pistes ne sont pas les mêmes.

Considérons simplement le cas du contact bille/PA. Pour le tribomètre linéaire, le tribofilm est quasi formé au cycle 100 (Figure 3.8.(b)) et la longueur glissée d_{TL} est estimée égale à environ 0.6 m. Pour le tribomètre oscillant, si l'on considère que le tribofilm est quasi formé après 100 réponses libres (Figure 5.11), soit après décompte d'environ 1350 oscillations, la longueur glissée d_{Tosci} est estimée à 2.7 m, soit 4 à 5 fois plus que celle dans le cas du tribomètre linéaire. Ceci dit, si l'on considère les fréquences de chaque tribomètre, le temps nécessaire pour former le tribofilm avec le tribomètre linéaire est de 100 secondes (100 cycles à 1 Hz) et pour le tribomètre oscillant, il est de 53 secondes (1350 cycles à environ 25.4 Hz). Ainsi, bien que la distance parcourue par la bille du tribomètre oscillant soit supérieure à celle du tribomètre linéaire, le temps expérimental de formation du tribofilm est à peu près équivalent pour les deux techniques.

5.3.2 Caractérisation des tribofilms formés

Afin de s'assurer de la capacité de la technique proposée à former des tribofilms par l'accumulation de réponses libres, nous avons comme dans le cadre des essais classiques identifié leurs présences et caractérisé leurs propriétés.

5.3.2.1 Observations optiques des traces de frottement

À l'issue des tests de frottement, les traces de frottement obtenues avec l'huile formulée MA7-F ont été observées au microscope optique à la fois sur les billes et sur les surfaces antagonistes (PA et EB2). Ces observations sont présentées sur la Figure 3.4, elles confirment la présence d'un film à la fois sur la bille et le plan pour le cas du contact bille/PA. En revanche, pour le contact bille/EB2, le film formé n'est visible que sur la bille contrairement au cas observé en tribométrie classique (tribomètre linéaire) où le tribofilm est observé sur les deux contre parties (Chapitre 3, Figure 1.1Figure 3.8). Il s'agit maintenant d'en étudier la composition chimique via des analyses XPS.

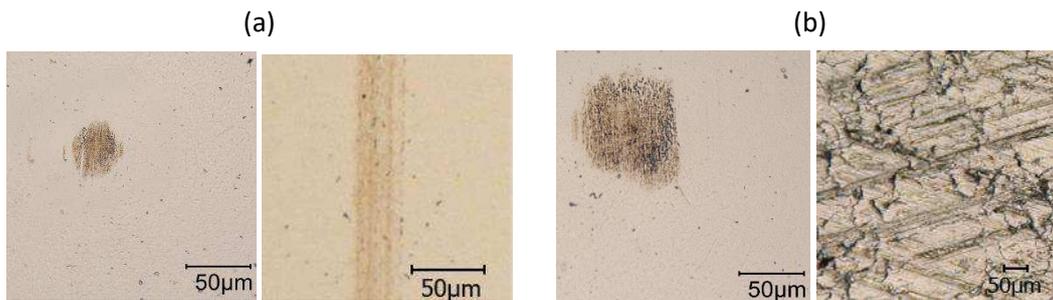


Figure 5.13 : Observations optiques des traces de frottement obtenues après 1000 réponses dynamique libres, (a) contact acier/acier(PA), (b) contact acier/fonte(EB2), lubrifiés avec l'huile formulée MA7-F, charge normale 200 mN, température 80 °C

5.3.2.2 Analyses XPS

À l'issue de tests de frottement ci-dessus, des analyses XPS ont été réalisées sur les traces de frottement. On rappelle que les échantillons à analyser sont préalablement nettoyés après les essais de frottement aux ultrasons pendant 15 minutes avec de l'heptane pur afin d'éliminer l'excès du lubrifiant. Comme indiqué par les observations optiques, le tribofilm n'est pas visible sur la chemise EB2, et par conséquent, il n'a pas été possible de l'analyser par XPS. Les analyses ont été réalisées uniquement sur la bille en acier pour ce couple. Pour le contact bille/PA, il était plus facile d'analyser la trace sur le plan plutôt que la bille. Pour les deux contacts étudiés, les analyses ont été effectuées dans et hors trace de frottement afin de mettre en évidence la différence entre les espèces présentes au niveau des tribofilms et des surfaces hors contact.

La Figure 5.14 présente respectivement les spectres généraux réalisés à l'intérieur et à l'extérieur des traces de frottement et la quantification des éléments chimiques, formées sur le plan PA et la bille ayant frottée sur la chemise EB2. La comparaison des spectres indique une présence importante de molybdène, soufre, phosphore, zinc, et calcium (Mo_{3d} , S_{2p} , P_{2p} , Zn_{2p3} , Ca_{2p}) dans la trace de frottement. Au contraire, hors trace, très peu d'éléments sont détectés essentiellement dû à l'adsorption. La présence de ces éléments dans la trace de frottement sur le plan PA confirme la formation du tribofilm, ce qui peut expliquer le comportement tribologique intéressant, faible dissipation d'énergie, observé lors des essais oscillants avec la MA7-F. Dans le cas du contact bille/chemise EB2, l'XPS n'a pu être réalisé que sur la bille.

À l'aide de ces premiers spectres, on renouvelle l'acquisition de manière plus précise afin de quantifier les éléments chimiques qui typiquement vont constituer le tribofilm.

On s'intéresse en particulier à l'analyse des éléments chimiques caractéristiques des additifs (Mo_{3d} , S_{2p} , P_{2p} , Zn_{2p3}), responsables de la réduction du frottement et de la protection des surfaces contre l'usure. Ainsi, la Figure 5.15 présente les contributions obtenues à partir de la décomposition des pics Mo_{3d} , S_{2p} , P_{2p} , Zn_{2p3} détectés à la surface des tribofilms des deux contacts. À part le pic S_{2p} , la déconvolution de ces pics est identique pour les deux contacts. En plus de la contribution sulfure, le pic S_{2p} présente une deuxième contribution à 168.7 eV pour le contact bille/PA correspondant à la liaison soufre oxygène de type sulfate. L'excès en oxygène pour ce contact pourrait provenir soit de la couche d'oxyde de fer natif de l'acier, soit de l'air ayant entraîné une oxydation du tribofilm. Le pic de molybdène Mo_{3d} révèle la formation du MoS_2 , un élément connu pour ses propriétés réductrices de frottement. Ce composé est formé en plus grande quantité pour le contact bille/PA ce qui est en bon accord avec la dissipation d'énergie dans ce cas.

Les analyses des signaux XPS des autres éléments chimiques présents dans le tribofilm, leurs états chimiques et leurs quantifications sont récapitulées dans le Tableau 5.4. On constate que les quantités des éléments à l'origine du tribofilm sont faibles par rapport au reste des éléments que contient le

lubrifiant (moins que 6%). On suggère donc que le tribofilm est alors d'une très faible épaisseur. En dépit de ces faibles quantités, l'effet de ces éléments sur la réduction du frottement reste important, comme le démontre les résultats de notre technique en comparant avec les résultats obtenus avec l'huile MA7-B.

Par ailleurs, la teneur en éléments constitutifs du tribofilm sont sensiblement plus faibles pour le contact bille/EB2. En plus de l'absence éventuelle du tribofilm sur la chemise EB2 (Figure 3.4), ce résultat peut contribuer à expliquer la dissipation d'énergie plus forte pour ce contact.

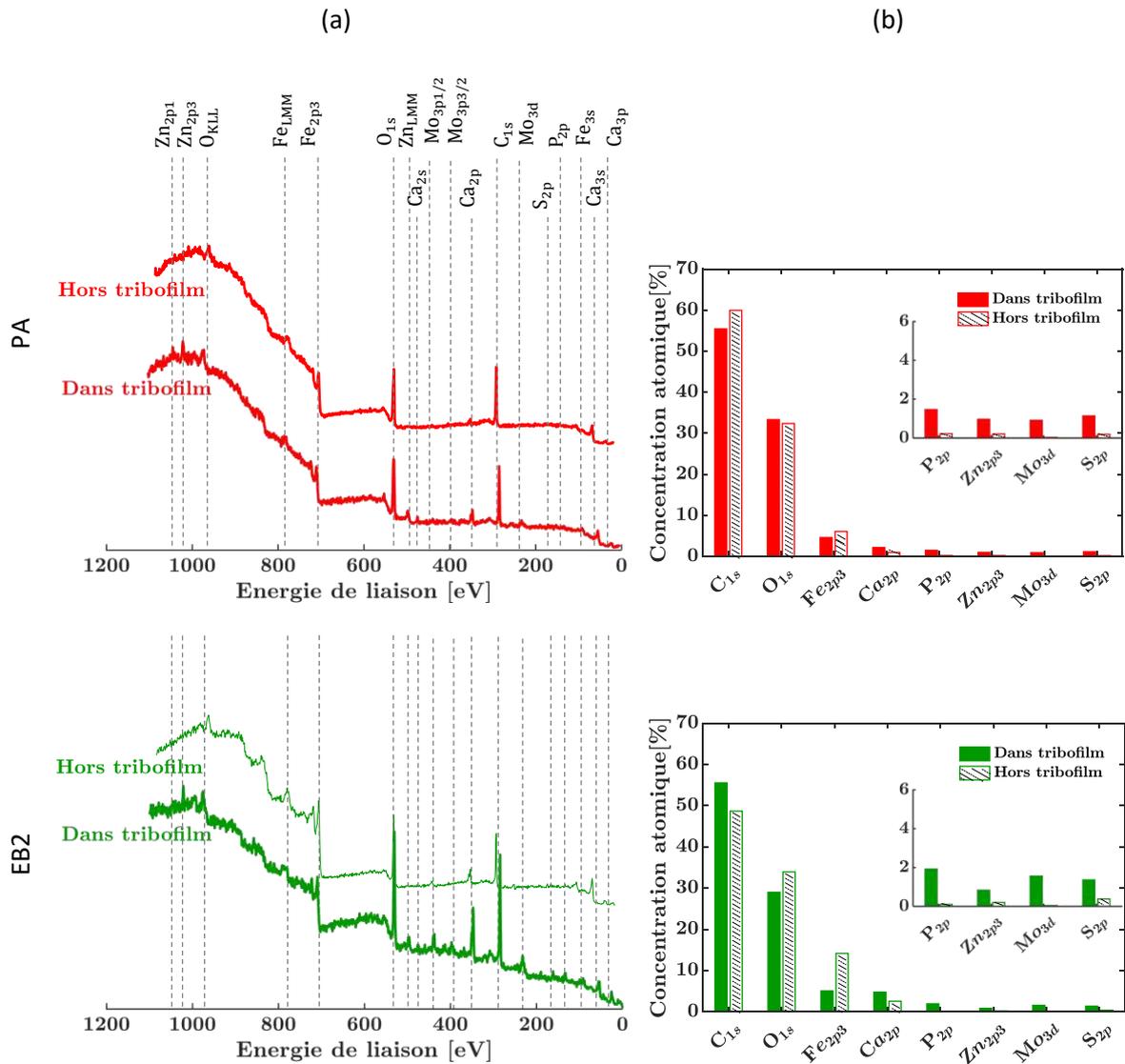


Figure 5.14 : (a) Spectres XPS enregistrés dans et hors traces de frottement formées avec le tribomètre dynamique oscillant en présence de l'huile formulée MA7-F, charge 200 mN, température 80°C, (b) la quantification des éléments chimiques

Si l'on compare maintenant les résultats XPS obtenus sur les tribofilms formés avec le tribomètre oscillant à ceux obtenus avec le tribomètre linéaire classique, on remarque que les quantités d'éléments sont plus faibles pour le tribomètre oscillant. Cela est vrai pour les deux types de contacts étudiés. On suppose que cette différence dans la quantité de tribofilm formé entre les deux approches peut être associée à leur cinématique différente. Enfin, que ce soit pour le tribomètre linéaire ou le tribomètre oscillant, on remarque que le tribofilm du contact bille/PA présente toujours une teneur plus importante en éléments chimiques que celui du contact bille/EB2. Pour conclure, ces analyses

confirment la formation des tribofilms par notre technique et une bonne cohérence avec les résultats de frottement.

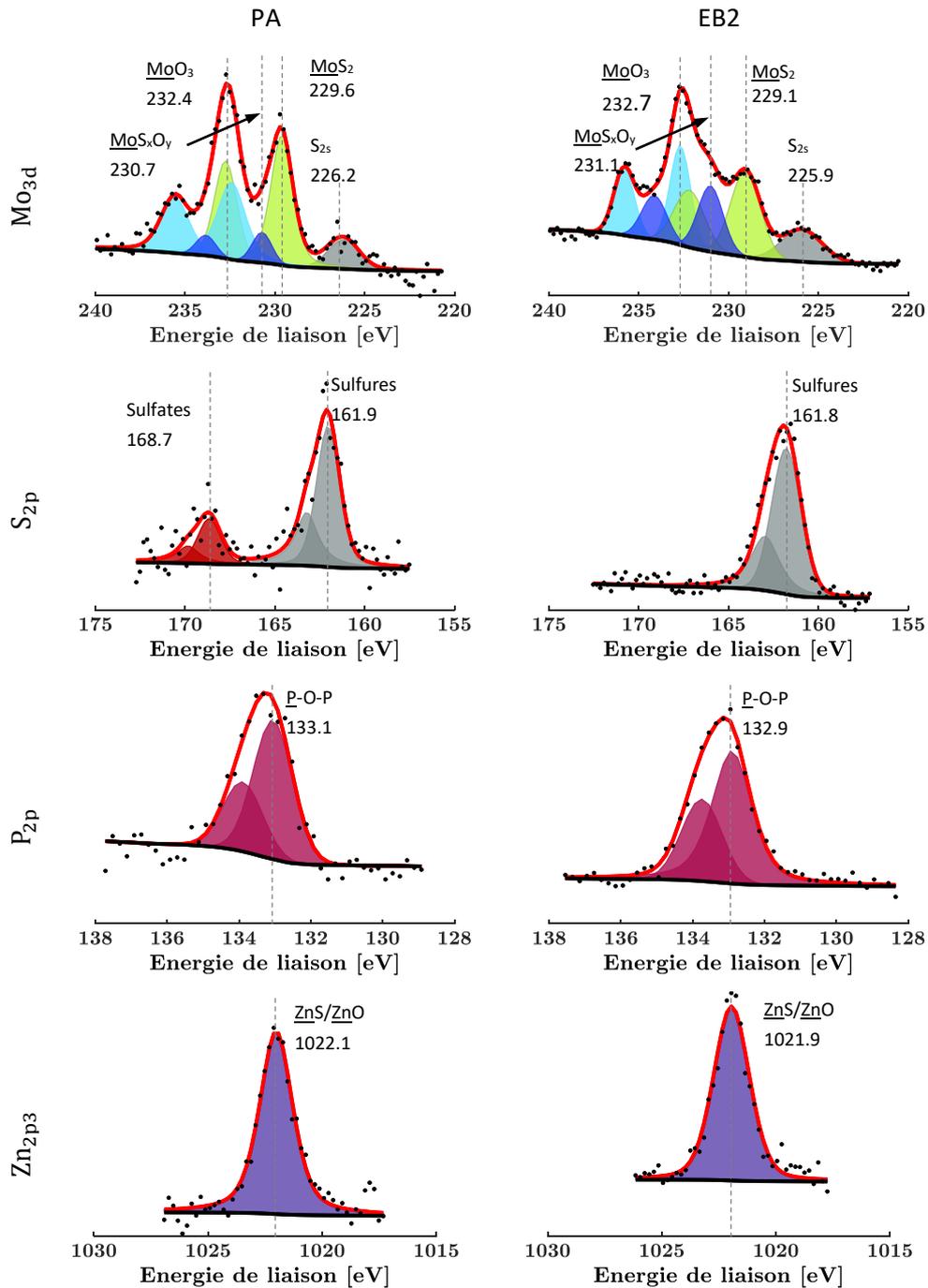


Figure 5.15 : Comparaison des spectres XPS de Mo_{3d}, S_{2p}, P_{2p} et Zn_{2p3} présents dans les tribofilms, formées avec le tribomètre dynamique oscillant en présence de l'huile formulée MA7-F, charge 200 mN, température 80°C, pour les deux contacts

Pics	Énergie de liaison [eV]	LMH [eV]	Concentration atomique à la surface des tribofilms [%]		Liaison
			Bille/PA	Bille/EB2	
			P2p	133±0.1	
S2p	161.8±0.1	1.7±0.2	0.9	1.6	sulfures
	168.7	1.4	0.3	-	sulfates
Mo3d	229.3±0.2	1.7±0.2	0.4	0.5	MoS2
	230.9±0.2	1.4±0.1	0.1	0.3	MoSxOy
	232.5±0.2	1.5±0.2	0.3	0.4	MoO3
C1s	284.8	1.4±0.1	47.9	52.9	C-C,C-H
	286.1	1.7	5.1	-	C-O
	288.7±0.2	1.5±0.1	2.7	2.8	C=O
Ca2p	347.3±0.1	1.5±0.1	2.1	4.7	CaCO3
O1s	529.6±0.1	1.2±0.1	10.6	7.6	Oxydes
	531.2	1.8±0.1	18.5	19.4	P=O, P-O, hydroxydes
	532.8±0.3	1.6±0.1	3.9	1.6	O=C, P-O-P
Fe2p	707.3±0.1	1.7±0.1	0.4	0.3	Fe-Fe
	708.8	1.8	-	1.7	FeO
	709.9±0.3	1.9±0.1	2.4	1.5	Fe(II)
	711.5±0.4	1.9±0.1	1.3	1.1	Fe(III)
	712.7	1.9	0.6	-	Fe
	714.4	2.1	-	0.6	hydroxydes FeOOH
Zn2p3	1022±0.1	1.7±0.1	1.1	1.0	Zn-O

Tableau 5.4 : Concentration et nature des espèces chimiques obtenus après décomposition des pics XPS, à l'intérieur des tribofilms formés avec l'huile formulée MA7-F, charge 200 mN, température 80°, pour les deux contacts

5.4 Conclusions et perspectives

L'un des points importants de ce travail de thèse a été de proposer une nouvelle technique expérimentale permettant d'étudier sous une nouvelle approche la formation de tribofilms. Pour ce faire et comme décrit dans ce chapitre, nous avons étendu l'utilisation d'un tribomètre dit oscillant, développé de manière originale au laboratoire, à la formation de ces tribofilms. L'idée est simple puisqu'il s'agit d'accumuler sur une même piste les réponses libres oscillantes amorties d'un système dynamique frottant initiées de manière successive. Nous parlons alors d'essais cumulatifs. L'intérêt de la technique est qu'il est ainsi possible de bénéficier des avantages du tribomètre susdit, largement démontré par ailleurs. On peut ainsi retenir les points suivants :

- mesure de la force de frottement sans capteur de force intrusif,

- mesure d'autant plus précise que le coefficient de frottement est faible et que le nombre d'oscillations amorties est grand, avec des perspectives possibles sur la quantification du supraglissement,
- analyse possible des contributions dépendante et indépendante de la vitesse de glissement au coefficient de frottement,
- quantification énergétique de ces contributions,
- rapidité de l'essai oscillant.

Dans ce contexte, il s'agissait de démontrer la pertinence de la technique proposée et d'apporter des éléments nouveaux aux contacts étudiés. Pour ce faire, nous avons considéré les cas de tribosystèmes étudiés de manière plus classique et dont les résultats ont fait l'objet des chapitres précédents. Il s'agissait notamment de l'étude des deux cas que sont le contact bille/PA et bille/EB2 lubrifiés dans deux contextes, à savoir par l'huile de base MA7-B et l'huile formulée MA7-F, soit 4 cas au total. Les résultats de nos mesures expérimentales, couplés à des analyses optiques et chimiques des traces de frottement permettent de conclure sur les points suivants :

- l'accumulation des réponses libres oscillantes sur une même trace de glissement permet la formation des tribofilms, conformes d'un point de vue physico-chimique à ce que nous pouvons observer lors d'essais conventionnels mettant en œuvre le tribomètre linéaire,
- bien que la distance glissée doit être plus grande vis-à-vis du tribomètre linéaire, le temps de l'essai cumulatif reste du même ordre de grandeur du fait des fréquences de cycle plus élevés pour le cas du tribomètre oscillant,
- les valeurs des coefficients de frottement obtenues sont tout à fait comparables à celles déduites des essais conventionnels,
- l'identification précise des contributions au frottement dépendante et indépendante de la vitesse de glissement lors de la formation progressive du tribofilm est clairement démontrée,
- Il est également possible d'identifier ces contributions sous l'angle de l'énergie dissipée, et permet d'appréhender l'effet du tribofilm sur la consommation d'énergie,
- à la lumière des résultats, le tribofilm a pour conséquence de diminuer drastiquement la composante indépendante de la vitesse de glissement (à la manière d'un frottement de Coulomb).

Au regard de ces éléments, l'approche innovante que nous proposons apparaît comme une technique très efficace et adaptée à de futures études sur les performances de nouvelles formulations de lubrifiants, et ce dans la perspective des énergies non polluantes. Enfin, l'étude de la résistance électrique entre les surfaces en frottement, possible sur le tribomètre oscillant, mais non exploité dans le cadre ce travail de thèse, pourrait être mis en œuvre pour apporter des éléments de compréhension physique aux problèmes posés.

Conclusions et perspectives

Synthèse et conclusion

Le secteur automobile est l'un des domaines impactant fortement l'environnement et les ressources énergétiques. Les questions relatives à l'amélioration du rendement des moteurs sont donc d'une importance capitale. L'un des axes à étudier pour augmenter l'efficacité énergétique des moteurs est la réduction des pertes liés au frottement mécanique. Le contact segments-piston-chemise (SPC) du moteur constitue l'une des principales sources de frottement et d'usure, d'où l'intérêt des recherches portant sur l'amélioration de son fonctionnement.

Le comportement tribologique du contact SPC est étudié dans le cadre de ce travail afin de comprendre les mécanismes de réduction de frottement et d'usure. On s'intéresse plus particulièrement aux effets du couplage surface/lubrifiant (topographie/additifs) sur le frottement en régime de lubrification mixte/limite où les sollicitations sont très sévères.

Les matériaux et lubrifiants utilisés dans le cadre de cette étude ont été définis en fonction des besoins industriels. Quatre surfaces de topographies différentes ont été choisies pour représenter la chemise : deux d'entre-elles sont issues de vraies chemises utilisées dans les moteurs actuels (moteurs essence et diesel) et les deux autres sont des surfaces de référence. Les lubrifiants utilisés sont des huiles moteurs de dernière génération : une huile complètement formulée et l'huile de base correspondante servant de référence pour mettre en évidence l'effet des additifs de lubrification. L'étude du comportement tribologique des surfaces en présence de lubrifiants a été basée sur la combinaison d'essais de frottement et d'analyses physico-chimiques de traces d'usure. Les essais de frottement ont été réalisés dans un premier temps à l'aide de tribomètre linéaire conventionnel. On s'est intéressé à l'évolution du coefficient de frottement et de l'usure en fonction de plusieurs paramètres (température, pression, durée d'essai) simulant des conditions de fonctionnement réelles du contact SPC.

On a procédé tout d'abord à la caractérisation de l'état topographique initial des surfaces et de la composition chimique des lubrifiants. La caractérisation topographique a montré la diversité d'états de surface et de texturations. Les échantillons issus de chemises disposent de texturations avec des stries croisées de différentes tailles et profondeurs et une rugosité importante. Quant aux surfaces de référence, une d'elles est une surface fabriquée au laboratoire sans texturation spécifique et avec une rugosité modérée. La deuxième surface de référence se caractérise par une finition poli-miroir et se distingue par une très faible rugosité. En ce qui concerne la composition chimique des lubrifiants, les analyses XPS ont montré la présence de plusieurs éléments, dont ceux liés aux additifs modificateurs de frottement (type MoDTC) et anti-usure (type ZDDP) dans l'huile formulée. Bien évidemment, ces composés sont absents de l'huile de base servant de référence.

Comme attendu, par rapport à une huile de base, les essais effectués avec une huile formulée présentent de meilleures performances en termes de frottement et d'usure dans les conditions étudiées. Ces performances sont attribuées à la formation d'un tribofilm sur les surfaces en contact, facilitant leur glissement l'une par rapport à l'autre. Le tribofilm se forme grâce à l'adsorption des additifs de lubrification sur les surfaces en contact puis décomposition et réaction sous cisaillement. La texturation des surfaces peut être un élément favorable à la formation rapide du tribofilm en améliorant l'activation des additifs de lubrification si cette dernière n'induit pas une rugosité trop importante qui devient rapidement critique pour l'usure. Cela a été mis en évidence pour la surface provenant de la chemise utilisée dans les moteurs essence. En effet, les propriétés topographiques de cette surface permettent une réactivité rapide des additifs et accélèrent la formation du tribofilm. Cela mène à une courte période d'accommodation et une stabilisation plus rapide du frottement.

L'amélioration du frottement n'est pas toujours synonyme de la réduction de l'usure. Certes la résistance à l'usure est plus remarquable dans le cas de la lubrification avec l'huile formulée, mais elle reste également sensible à l'état de surface. La surface de la chemise utilisée dans des moteurs diesels (de rugosité importante) a montré une usure plus importante (volume usé 3 fois supérieur à celui mesuré sur la surface lisse dans les mêmes conditions). On rappelle que l'usure se concentre essentiellement sur les surfaces antagonistes (billes) qui frottent contre les chemises texturées, il n'y a pas d'usure mesurable sur les chemises elles-mêmes. Ainsi, la formation du tribofilm et les réponses en frottement et en usure sont pilotées par la topographie des surfaces dans les conditions de contact étudiées.

Une formation rapide du tribofilm est fortement souhaitable. La cinétique de formation est impactée par les conditions de fonctionnement en plus de l'état de surface. En effet, une température suffisamment élevée favorise l'adsorption et la décomposition thermique des additifs sur les surfaces. Une pression locale effective plus grande peut être également favorable à leur décomposition tribochimique. Tous ces paramètres mènent dans le cas d'une huile formulée à de bonnes performances tribologiques. Les conditions de fonctionnement requises pour une bonne cinétique de formation de tribofilm ne sont pas les mêmes pour toutes les surfaces. Les échantillons provenant d'un moteur essence montrent par exemple de bonnes performances, même à des températures plus basses que pour les autres surfaces. En revanche, une augmentation de la température dans le cas de l'huile de base entraîne une augmentation de l'usure sans affecter le frottement, et ce, pour tous les types de surfaces.

Une étude complémentaire sur l'effet de la pression et de la durée d'essai a été effectuée dans le cas de la chemise essence qui a montré les meilleures performances tribologiques. Une pression élevée permet de réduire la période d'accommodation probablement grâce à une activation plus efficace des additifs de lubrification. Cependant, après la formation d'un tribofilm suffisamment couvrant, il n'y a plus d'effet de la pression. Concernant la durée de l'essai de frottement, les résultats ont montré qu'après la période d'accommodation correspondant à la formation du tribofilm, la durée de l'essai n'a pas d'effet significatif sur le niveau de frottement. Concernant l'usure, elle continue à augmenter doucement jusqu'à atteindre un équilibre entre les cinétiques de formation et de consommation du tribofilm.

Les essais tribologiques ont mis en évidence des performances tribologiques très différentes pour les essais effectués avec une huile de base et une huile formulée, ceci à cause de la formation d'un tribofilm efficace dans ce dernier cas. La caractérisation de ce tribofilm a fait l'objet d'une analyse physico-chimique approfondie afin d'identifier les éléments chimiques qui le constituent et de compléter la compréhension de leur mécanisme d'action. Les tribofilms caractérisés sont obtenus à 80 °C, température à partir de laquelle les additifs de lubrification sont plus réactifs. Les analyses XPS ont montré que la composition chimique des tribofilms obtenus sur les différentes surfaces en présence de l'huile formulée est similaire mais les éléments sont présents en proportions différentes. Étrangement, le tribofilm formé dans le contact bille/EB2 (échantillons de moteurs essence) apparaît légèrement moins riche en additifs (Mo, S, P, ...) mais également significativement moins riche en oxygène. L'appauvrissement en oxygène signifie que les composés du tribofilm sont moins oxydés et potentiellement plus efficaces pour améliorer le comportement tribologique, notamment la réduction du frottement plus efficace qui est attribuée généralement aux sulfures/oxydes de molybdène. Ceci pourrait expliquer la réponse en frottement observée pour ce contact bille/EB2 (échantillons de moteurs essence). Pour compléter les connaissances sur la nature et la structure de ce tribofilm qui se montre intéressant, des images en ToF-SIMS sont réalisées permettant d'avoir des informations sur la répartition spatiale des composés moléculaires détectés. Ces images montrent que les composés chimiques se localisent principalement sur les aspérités portantes où la pression locale effective est plus importante, elles confirment également la présence d'espèces de types $\text{MoS}_2/\text{MoS}_x\text{O}_y$ et la formation d'un film à base de polyphosphates/poly(thio)phosphates.

Des analyses couplant FIB, MET et EDX ont été utilisées par la suite pour étudier la structure du tribofilm et déterminer son épaisseur. Cette dernière varie selon les endroits observés sur la lame FIB. Elle varie entre 5 et 45 nm pour le tribofilm formé sur la surface en acier, alors que pour celui formé sur la fonte, son épaisseur varie entre 20 et 40 nm. Les tribofilms semblent composés essentiellement d'une gangue amorphe de phosphate et/ou poly(thio)phosphate de zinc avec des feuillets de MoS₂/MoS_xO_y. Les feuillets de MoS₂ apparaissent localisés préférentiellement à la surface des tribofilms et sont alignés dans la direction du glissement alors que les autres éléments, phosphore et zinc, sont localisés principalement au cœur du tribofilm. Il est à noter que le tribofilm formé sur le substrat en fonte, matériau utilisé pour la chemise moteur, est assez semblable à celui formé sur acier AISI 52100 .

L'approche expérimentale utilisée jusqu'ici pour évaluer le comportement tribologique est basée sur un tribomètre linéaire conventionnel. Cette technique classique donne l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance glissée. Cependant, elle ne permet pas de quantifier la dépendance du frottement à la vitesse. Pour surmonter ces limites, une approche originale a été proposée dans le cadre de ce travail. Elle consiste à accumuler sur la même piste de frottement plusieurs réponses dynamiques libres d'une manière successive à l'aide d'un tribomètre dit "oscillant" (ou en relaxation). Cette nouvelle technique permet de suivre la formation progressive du tribofilm, tout en bénéficiant des avantages du tribomètre oscillant. Ce tribomètre a une grande précision pour la mesure des faibles coefficients de frottement sans avoir recours à un capteur de force. Le post-traitement des résultats obtenus avec ce tribomètre permet de plus de distinguer et quantifier les contributions du frottement dépendante et indépendante de la vitesse.

Cette nouvelle approche expérimentale a été utilisée pour étudier deux états de surface : la première est celle de la chemise moteur EB2 (moteur essence) et la seconde est la surface lisse de référence. Les résultats obtenus avec les tribomètres classiques sont pris comme données de comparaison. La cinétique de formation du tribofilm sur les surfaces lubrifiées avec l'huile formulée est étudiée et comparée à celle obtenue avec l'huile de base.

La tribométrie oscillante proposée mène à la formation d'un tribofilm de nature chimique comparable à celui produit en tribométrie classique avec l'obtention de coefficients du frottement similaires. Elle nous a permis de constater que les deux surfaces testées ont le même type de comportement tribologique. Avec l'huile de base, le frottement est indépendant de la vitesse et il n'y a pas de formation de tribofilm. Avec l'huile formulée, on a noté que la diminution du frottement résulte essentiellement de la contribution indépendante de la vitesse, alors que la contribution visqueuse reste identique au cours de l'essai dès que le tribofilm est formé. L'analyse des résultats des différentes réponses en frottement permet de déduire que la formation du tribofilm ne se limite pas à réduire le coefficient de frottement, mais elle est responsable également de l'apparition d'une contribution fonction de la vitesse. Cependant, on ne constate pas de différences majeures entre les deux surfaces étudiées, surface texturée EB2 et surface lisse. La conclusion qui semble s'imposer est que la texturation utilisée confère à la chemise EB2 des lois de frottement comparables à celles d'une surface lisse.

Les contributions dépendante et indépendante de la vitesse peuvent de plus être interprétées en terme d'énergie dissipée par un post-traitement des résultats. Cela permet d'appréhender l'effet du tribofilm sur la consommation de l'énergie. En effet, le tribofilm permet une réduction de l'énergie dissipé par frottement d'environ 75% pour le cas de la surface lisse et d'environ 60% pour le cas de la chemise EB2.

Au regard de ces éléments, l'approche innovante que nous proposons apparaît comme une technique très efficace et adaptée à de futures études de performances de nouvelles formulations de lubrifiants. Elle permet d'accéder à des effets liés à la cinématique, inaccessibles par la tribométrie classique.

Perspectives

L'approche couplant tribométrie oscillante et analyses physico-chimiques proposée dans ce travail pourrait être complétée par l'étude de la résistance électrique entre les deux surfaces en frottement. Cela est possible sur le tribomètre oscillant utilisé mais cette possibilité n'a pas été exploitée dans le cadre de cette thèse. L'étude de la résistance électrique permet d'extraire des informations sur l'épaisseur du film de lubrifiant et d'apporter des éléments de compréhension physique aux problèmes posés, étude des lois de frottement en fonction de la formation et la nature du matériau interfacial formé.

Il serait intéressant aussi d'introduire une nouvelle loi de frottement dépendant non seulement de la vitesse de glissement, mais également d'autres variables, afin de mieux décrire le frottement, notamment dans le cas d'un contact lubrifié. Un modèle est en cours de développement dans ce contexte. Il consiste à introduire l'épaisseur instantanée du film lubrifiant comme variable d'état. Cette dernière est une clé pour interpréter la transition entre le régime de lubrification en film complet et le régime limite. La mesure de la résistance électrique serait dans ce cas une information d'importance capitale.

Les tribomètres utilisés dans ce travail utilisent un contact bille/chemise. Nous avons admis que ce contact est assez représentatif de la réalité de la zone SPC, il serait cependant intéressant de remplacer la bille par des échantillons provenant de vrais segments afin d'obtenir des conditions de contact plus réalistes.

Annexes

Annexe A : Calcul de l'épaisseur du film lubrifiant

L'épaisseur minimum h_{min} du film lubrifiant est déduite par la relation de Hamrock et Dowson [164].

$$\frac{h_{min}}{R^*} = 3.63 (\alpha E^*)^{0.49} \left(\frac{U\eta_0}{E^* R^*} \right)^{0.68} \left(\frac{W}{E^* R^*} \right)^{-0.073} (1 - e^{-0.68k})$$

où R^* est le rayon de courbure équivalent : $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$, E^* est le module de Young équivalent : $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$ et k est le paramètre d'ellipticité égal à $1.03 \left(\frac{R_x}{R_y} \right)^{0.64}$ avec R_x et R_y les rayons de courbure équivalents dans les directions respectives x et y .

Annexe B : Caractéristiques des contacts étudiés

- Caractéristiques géométriques, topographiques et mécaniques des billes et des surfaces PA, PF, EB2, DV6

	R (mm)	S _a (nm)	E(GPa)	ν
Bille acier	6.35	25	205	0.3
PA	∞	20.8	210	0.3
PF	∞	105.3	115	0.26
EB2	37.5	311.8	115	0.26
DV6	37.5	576.7	115	0.26

- Caractéristiques des régimes de lubrification et tailles de contact étudiées au cours de ce travail

MA7-B à 50 °C

Surface	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
PA	410	273	3.01 => régime EHL	76.8	71.6
PF	322	215	1.18 => régime mixte	80.1	80.7
EB2	358	240	0.43 => régime limite	74.5	76.6
DV6	358	240	0.24 => régime limite		

MA7-B à 80 °C

Surface	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
PA	410	273	1.99 => régime mixte	50.9	71.6
PF	322	215	0.78=>régime mixte/limite	53.0	80.7
EB2	358	240	0.28=> régime limite	49.3	76.6
DV6	358	240	0.16=> régime limite		

MA7-B à 120 °C

	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
PA	410	273	0.27 => régime limite	7.0	71.6
PF	322	215	0.10=> régime limite	7.3	80.7
EB2	358	240	0.04 => régime limite	6.8	76.6
DV6	358	240	0.023 => régime limite		

MA7-F à 50 °C

Surface	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
PA	410	273	3.61 => régime EHL	92.1	71.6
PF	322	215	1.42=> régime mixte	96.1	80.7
EB2	358	240	0.52 => régime limite	89.3	76.6
DV6	358	240	0.29 => régime limite		

MA7-F à 80 °C

Surface	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
PA	410	273	2.35 => régime EHL	60.0	71.6
PF	322	215	0.92 => régime mixte	62.6	80.7
EB2	358	240	0.34 => régime limite	58.2	76.6
DV6	358	240	0.19=> régime limite		

MA7-F à 120 °C

surface	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
PA	273	410	0.058 => régime limite	1.5	71.6
PF	322	215	0.023 => régime Limite	1.5	80.7
EB2	358	240	0.008 => régime limite	1.4	76.6
DV6	358	240	0.005 => régime limite		

- Caractéristiques des régimes de lubrification et tailles de contact étudiées dans la section 3.2.4

MA7-F à 80 °C

Diamètre de la bille (mm)	Pression max (MPa)	Pression moyenne (MPa)	Ratio λ	Epaisseur du film h (nm)	Diamètre du contact de Hertz (μm)
25.4	250	164	0.44 => régime limite	75.4	92.3
12.7	358	240	0.34 => régime limite	58.2	76.6
6	560	373	0.25 => régime limite	42.6	61.3

Annexe C : Description du tribomètre dynamique oscillant "bimode"

Le tribomètre dynamique "**bimode**" est développé à la fois pour suivre l'évolution du comportement tribologique des tribo-systèmes au cours du temps et pour mesurer les faibles coefficients de frottement d'une manière robuste et précise sans mesure de la force tangentielle à l'interface. Il est également capable de distinguer les différentes contributions du frottement : une contribution constante et une contribution dépendante de la vitesse de glissement.

La Figure C.1.(a) montre un schéma de ce nouveau dispositif. Il correspond à un système mécanique à configuration sphère-plan et il combine les modes de fonctionnement d'un tribomètre linéaire alternatif et d'un tribomètre oscillant dynamique. Le premier mode de fonctionnement, appelé mode "**grand débattement**", permet de suivre l'évolution de la réponse tribologique de l'interface sur de grandes distances cinématiques, conduisant à la formation de tribofilm. Le second mode de fonctionnement est tout spécialement adapté à la mesure précise du frottement ultra-faible et à l'identification des contributions dépendante et indépendante de la vitesse. Ce dernier est appelé "**mode oscillant**". En effet, à tout stade d'évolution en mode "grand débattement" et sur les mêmes traces de frottement, on peut arrêter le moteur linéaire et activer l'électro-aimant pour faire fonctionner le tribomètre dans le mode "oscillant". Ce tribomètre permet également de mesurer la résistance électrique de contact entre les deux surfaces glissantes, information complémentaire intéressante pour suivre l'évolution du matériau à l'interface.

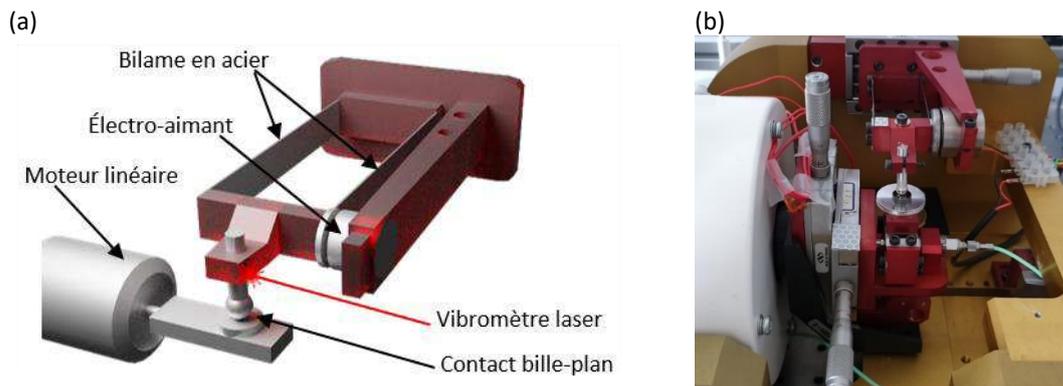


Figure C.1 : Tribomètre dynamique "bimode", (a) Schéma, (b) photographie

• Mode de fonctionnement "grand débattement"

Le principe de fonctionnement du mode "grand débattement" est similaire à celui d'un tribomètre linéaire alternatif classique comme le montre la Figure C.2. Le contact étudié est de type bille-plan. La bille est reliée à un support monté sur un bilame, lui-même monté sur un support rigide. Le mouvement alternatif du bras est généré par un moteur linéaire lorsque le bilame est bloqué par l'électro-aimant. La course est réglable entre 0.1 et 6.0 mm, à une fréquence qui peut être fixée entre 0.01 et 1 Hz. La charge normale est appliquée à partir du déplacement micrométrique vertical du plan, elle reste constante pendant le test de frottement. Le déplacement vertical peut être compris entre 0 et 0.5 mm permettant une variation de la charge normale comprise entre 0 à 0.5 N. La force tangentielle est mesurée par un capteur de force piézoélectrique et elle est ensuite filtrée en utilisant un filtre passe-bas avec une fréquence de coupure de 40 Hz. Le nombre de cycles peut atteindre 10^6 .

Ce mode de fonctionnement permet de créer de longues distances glissées, conduisant à la formation de tribofilm, avec une durée typique de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures. La précision typique de la valeur calculée du coefficient de frottement est de l'ordre de 10^{-2} .

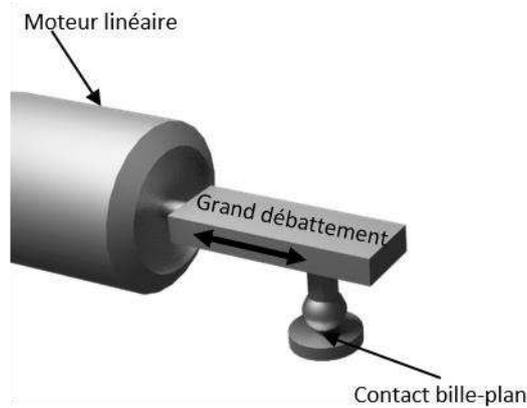


Figure C.2 : Schéma d'un tribomètre linéaire alternatif

- **Mode "oscillant"**

Le mode "oscillant" consiste à évaluer le frottement sans mesurer la force tangentielle à l'interface, à partir de l'analyse de la réponse libre amortie en vitesse d'une bille impliquée dans le contact tribologique. La Figure C.3 présente le principe du dispositif expérimental.

Dans la configuration du mode oscillant, le mode "grand débattement" est à l'arrêt. La position initiale du bilame, et par conséquent de la bille, est imposée à l'aide d'un électro-aimant. Quand l'électro-aimant est désactivé, la bille se met à osciller librement jusqu'à l'arrêt atteint suite à la dissipation d'énergie par les forces de frottement. Le déplacement initial est réglable entre 10 et $10^3 \mu\text{m}$. La masse mobile fait 34 g et la rigidité du bilame est égale à 864 N/m, conduisant à une fréquence propre de 25.4 Hz

La charge normale est appliquée et contrôlée comme dans le mode "grand débattement" et elle reste constante pendant l'essai puisque la bille a des petits mouvements parallèles au plan. La réponse instantanée libre en vitesse est mesurée à l'aide d'un vibromètre laser avec une résolution égale à $0.015 \mu\text{m/s}$.

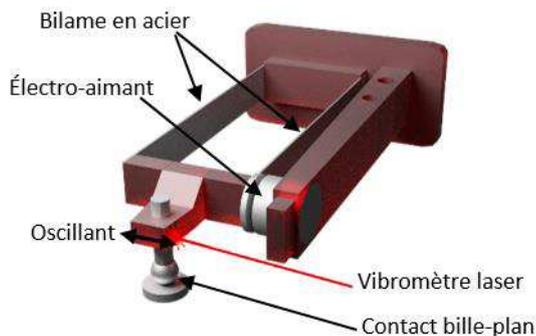


Figure C.3 : Schéma du tribomètre oscillant

Annexe D : Principe de la technique du décrétement logarithmique

La méthode du "décrétement logarithmique" considère que l'atténuation des amplitudes de la réponse dynamique en vitesse (ou en position) au cours du temps est exponentielle. Ce type de décroissance traduit un amortissement de type visqueux avec une force dissipative proportionnelle à la vitesse. Dans le cas de ce modèle, l'amortissement global en contact noté c est pris en considération. Le mouvement du système oscillant libre est alors régi dans ce cas par l'équation suivante :

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = 0 \quad (\text{D.1})$$

où x représente le déplacement de la masse m , \dot{x} la vitesse et \ddot{x} l'accélération correspondante.

Considérons la pulsation propre du système libre non amortie $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ et le paramètre $\frac{c}{m} = 2\zeta\omega_0$, avec ζ est le taux d'amortissement. L'équation (D.1) s'écrit :

$$\ddot{x} + 2\zeta\omega_0\dot{x} + \omega_0^2x = 0 \quad (\text{D.2})$$

De manière classique, la solution de l'équation différentielle s'écrit :

$$x(t) = e^{-\zeta\omega_0 t} [A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)] \quad (\text{D.3})$$

où $\omega = \omega_0\sqrt{1 - \zeta^2}$ représente la pulsation libre amortie.

Les constantes A et B sont déterminées à partir des conditions initiales de l'expérience :

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0 \\ \dot{x}(t=0) = 0 \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

L'expression de $x(t)$ devient :

$$x(t) = x_0 e^{-\zeta\omega_0 t} \cos(\omega t) \quad (\text{D.5})$$

Et on déduit la vitesse en dérivant $x(t)$ par rapport à t et on obtient :

$$\dot{x}(t) = v(t) = x_0 e^{-\zeta\omega_0 t} [\zeta\omega_0 \cos(\omega t) + \omega \sin(\omega t)] \quad (\text{D.6})$$

À partir de cette expression de la vitesse, on peut finalement calculer de manière classique le décrétement logarithmique à chaque oscillation, à savoir :

$$\delta_i = \ln \left(\frac{v(t_i)}{v(t_i+T)} \right) = 2\pi \frac{\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \quad (\text{D.7})$$

où T est la période et $v(t_i)$ et $v(t_i + T)$ représentent les amplitudes des oscillations aux instants t_i et $t_i + T$. Ces deux instants sont généralement choisis comme correspondant aux deux maxima successifs. Cette approche est illustrée par la Figure D.1.

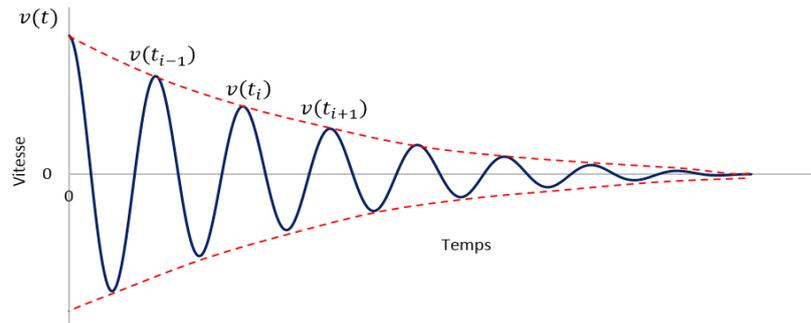


Figure D.1 : Réponse d'un système oscillant avec un frottement visqueux

Par ailleurs, si le taux d'amortissement est bien inférieur à 1, l'expression du décrétement logarithmique peut être approchée par la forme simplifiée suivante :

$$\delta = 2\pi \cdot \zeta \text{ si } \zeta \ll 1 \quad (\text{D.8})$$

soit une estimation du taux d'amortissement et de l'amortissement fournit ci-après :

$$\zeta_{log} = \frac{\delta}{2\pi} \quad (\text{D.9})$$

$$c = 2m\zeta\omega_0 \quad (\text{D.10})$$

On calcule également dans cette approche la force dissipative F_{dissip_log} à partir de la réponse dynamique en vitesse :

$$F_{dissip_log} = c\dot{x} \quad (\text{D.11})$$

On en déduit, connaissant la force normale (pour $N \neq 0$), le coefficient du frottement :

$$\mu_{log} = \frac{F_{dissip_log}}{N} \quad (\text{D.12})$$

Annexe E : Principe de la technique du décrétement linéaire

La méthode du "décrétement linéaire" consiste à décrire la décroissance de la réponse dynamique en position ou en vitesse comme étant linéaire et supposer qu'elle est constante sur un intervalle étroit, ce qui traduit un frottement de type "Coulomb". L'équation régissant la réponse dynamique dans ce cas est une équation différentielle du second ordre s'écrivant comme suit :

$$m\ddot{x} + kx = -F \quad (\text{E.13})$$

Considérons une position initiale hors équilibre telle que la vitesse devient négative au départ, à savoir, les conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0 \\ \dot{x}(t=0) = 0 \end{cases} \quad (\text{E.14})$$

Le système est régi dans un premier temps par l'équation différentielle suivante :

$$m\ddot{x} + kx = F \quad (\text{E.15})$$

ou encore, avec $X = F/k$:

$$m\ddot{x} + k(x - X) = 0 \quad (\text{E.16})$$

soit, en remarquant que $\ddot{X} = 0$:

$$(\ddot{x} - \ddot{X}) + \omega_0^2(x - X) = 0 \quad (\text{E.17})$$

dont on obtient facilement la solution :

$$\begin{cases} x(t) = (x_0 - X)\cos(\omega t) + X \\ \dot{x}(t) = v(t) = -(x_0 - X)\omega\sin(\omega t) \end{cases} \quad (\text{E.18})$$

Cette solution reste valide tant que la vitesse reste négative, soit pour $t \in [0, \frac{T}{2}]$.

À $t = \frac{T}{2}$, le système est sous les nouvelles conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} x\left(\frac{T}{2}\right) = x_1 = 2X - x_0 \\ \dot{x}\left(\frac{T}{2}\right) = 0 \end{cases} \quad (\text{E.19})$$

La vitesse devient alors positive, et le système est maintenant régi par l'équation différentielle du mouvement suivante :

$$m\ddot{x} + kx = -F \quad (\text{E.20})$$

Avec la même démarche, on obtient la réponse pour $t \in [T/2, T]$:

$$\begin{cases} x(t) = (x_0 - 3X)\cos(\omega t) - X \\ v(t) = \omega(3X - x_0)\sin(\omega t) \end{cases} \quad (\text{E.21})$$

et à T , la position est $x_2 = x_0 - 4X$, et ainsi de suite.

En définitive, le mouvement est représenté par des arcs de sinusoïde se joignant à chaque demi période. Les amplitudes des positions décroissent linéairement entre ces instants de $2X$.

Pour la vitesse, les amplitudes décroissent linéairement de $4X\omega$ par cycle. La Figure E.1 illustre le phénomène. À partir de ces décroissances en position ou en vitesse, c'est-à-dire :

$$\Delta x_{3\text{pics}} = 8X, \quad \Delta v_{3\text{pics}} = 8X\omega \quad (\text{E.22})$$

on obtient la force dissipative F :

$$F = F_{\text{dissip_lin}} = kX = \Delta v_{3\text{pics}} \frac{\sqrt{km}}{8} \quad (\text{E.23})$$

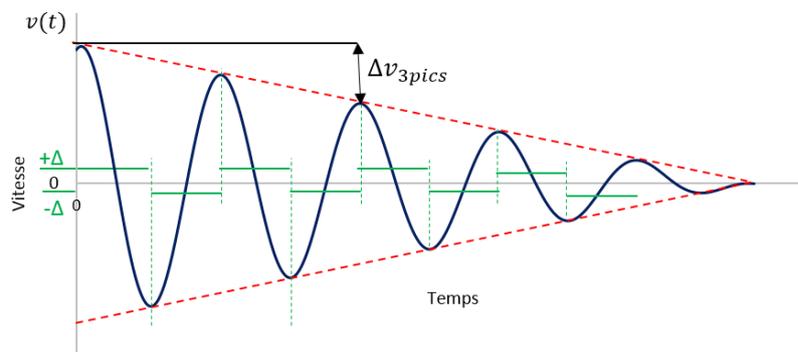


Figure E.1 : Réponse d'un système oscillant avec un frottement constant

On en déduit, connaissant la force normale (pour $N \neq 0$), le coefficient de frottement :

$$\mu_{\text{lin}} = \Delta v_{3\text{pics}} \frac{k}{8N\omega} = \Delta v_{3\text{pics}} \frac{\sqrt{km}}{8N} \quad (\text{E.24})$$

Par ailleurs et à titre indicatif, on peut aussi extraire un amortissement visqueux équivalent c_{lin} de la force dissipative $F_{\text{dissip_lin}}$, à partir de sa pente locale.

Annexe F : Communications et publications

Hriouech, A., Belin, M., Perret-Liaudet J., De Barros Bouchet, M.-I., Diaby, M. (2017) An original tribometer coupling a free-oscillation dynamic tribotest with a conventional linear reciprocating tribometer. World Tribology Conference WTC2017, 17-22 septembre, Beijing, Chine. (**Poster, résumé étendu, 4 pages**)

Hriouech A., Belin, M., Perret-Liaudet, J., De Barros Bouchet, M.-I., Diaby, M. (2018) Tribomètre innovant couplant mesures dynamiques à oscillations libres et mesures en grand débattement. Journées Internationales Francophones de Tribologie JIFT2017, 17-19 mai, Saint-Ouen, France. Pages 45-53. (**Publié dans *La tribologie dans l'innovation mécanique* ISBN 978-2-35671-517-3**)

Hriouech, A., Perret-Liaudet, J., De Barros M. I., Belin, M., Diaby M. (2018) Mutual influence of cylinder liner surface and lubricant properties on friction. 45th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 4-7 septembre, Leeds, Royaume-Uni. (**Communication sans acte, 1 résumé**)

Hriouech, A., Perret-Liaudet J., De Barros M. I., Belin, M., Charles, P. (2019) A heuristic friction model for describing the friction trends of a lubricated sliding contact under free dynamic oscillation. Int. Tribology Conf. ITC2019, 17-21 sept., Sendai, Japon. (**2 pages cédérom**)

Hriouech, A., Diaby, M., Perret-Liaudet, J., De Barros, M.I., Belin, M. (2020). Huile de trempage additivée et procédé de traitement superficiel de pièces en acier l'utilisant. (**Brevet National**, n° FR1908672, 21 avril 2020).

Hriouech, A., Perret-Liaudet, J., de Barros Bouchet, M. I., Belin, M., & Charles, P. (2021). An original experimental method for measuring friction coefficient during tribofilm formation by accumulating free sliding oscillating responses. (**soumis à *Tribology International***, en cours de relecture, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03180360>)

Références bibliographiques

1. Holmberg, K., Andersson, P., Erdemir, A.: Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribol. Int.* 47, 221–234 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>
2. GANESAN: Internal Combustion Engines. MC GRAW HILL INDIA (2012)
3. Beulshausen, J., Pischinger, S., Nijs, M.: Drivetrain Energy Distribution and Losses from Fuel to Wheel. *SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst.* 6, 1528–1537 (2013). <https://doi.org/10.4271/2013-01-9118>
4. Boretti, A.: Improving the Efficiency of Turbocharged Spark Ignition Engines for Passenger Cars through Waste Heat Recovery. Presented at the SAE 2012 World Congress & Exhibition April 16 (2012)
5. Zhou, L., Tan, G., Guo, X., Chen, M., Ji, K., Li, Z., Yang, Z.: Study of Energy Recovery System Based on Organic Rankine Cycle for Hydraulic Retarder. Presented at the SAE 2016 World Congress and Exhibition April 5 (2016)
6. Ghanaati, A., Said, M.F.M., Mat Darus, I.Z., Andwari, A.M.: A New Approach for Ignition Timing Correction in Spark Ignition Engines Based on Cylinder Tendency to Surface Ignition. *Appl. Mech. Mater.* 819, 272–276 (2016). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.819.272>
7. Noutary, M.-P.: A robust Reynolds solver for textured surfaces in the piston ring cylinder liner contact, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02067941>, (2017)
8. Stribeck, R.: Die wesentlichen eigenschaften der gleit-und rollenlager. *Z. Vereines Dtsch. Ingenieure.* 46, 1341–1348 (1902)
9. Zabala, B., Igartua, A., Fernández, X., Priestner, C., Ofner, H., Knaus, O., Abramczuk, M., Tribotte, P., Girot, F., Roman, E., Nevshupa, R.: Friction and wear of a piston ring/cylinder liner at the top dead centre: Experimental study and modelling. *Tribol. Int.* 106, 23–33 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.005>
10. Nagar, P., Miers, S.: Friction between Piston and Cylinder of an IC Engine: a Review. Presented at the SAE 2011 World Congress & Exhibition April 12 (2011)
11. Söderfjäll, M., Herbst, H.M., Larsson, R., Almqvist, A.: Influence on friction from piston ring design, cylinder liner roughness and lubricant properties. *Tribol. Int.* 116, 272–284 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.07.015>
12. Clague, A.D.H., Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M.: A comparison of diesel engine soot with carbon black. 13 (1999)
13. Taylor, C.M.: Automobile engine tribology—design considerations for efficiency and durability. *Wear.* 221, 1–8 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00253-1)
14. Organisciak, M.: Optimisation de la microgéométrie des chemises de moteurs à combustion interne, (2007)
15. Huang, W., Jiang, L., Zhou, C., Wang, X.: The lubricant retaining effect of micro-dimples on the sliding surface of PDMS. *Tribol. Int.* 52, 87–93 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.03.003>
16. Pascovici, M.D., Cicone, T., Fillon, M., Dobrica, M.B.: Analytical investigation of a partially textured parallel slider. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 223, 151–158 (2009). <https://doi.org/10.1243/13506501JET470>
17. Kovalchenko, A., Ajayi, O., Erdemir, A., Fenske, G.: Friction and wear behavior of laser textured surface under lubricated initial point contact. *Wear.* 271, 1719–1725 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.12.049>

18. Pawlus, P.: A study on the functional properties of honed cylinders surface during running-in. *Wear*. 176, 247–254 (1994). [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)90153-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)90153-8)
19. HAASIS, G., WEIGMANN, U.-P.: NEW HONING TECHNIQUE REDUCES OIL CONSUMPTION. *IDR Ind. Diam. Rev.* 59, (1999)
20. Bordes, J.M., Andres, D.: Procédé de rodage de la surface d'un fut de carter cylindres par électro-érosion par enfonçage, véhicule correspondant, (2012)
21. Graham, E., Park, C.I., Park, S.S.: Fabrication of micro-dimpled surfaces through micro ball end milling. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 14, 1637–1646 (2013). <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0221-9>
22. Caciù, C.: Analyse et optimisation des surfaces des chemises de moteurs thermiques, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002512>, (2006)
23. Pettersson, U., Jacobson, S.: Textured surfaces for improved lubrication at high pressure and low sliding speed of roller/piston in hydraulic motors. *Tribol. Int.* 40, 355–359 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.11.024>
24. Costa, H.L., Hutchings, I.M.: Hydrodynamic lubrication of textured steel surfaces under reciprocating sliding conditions. *Tribol. Int.* 40, 1227–1238 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.01.014>
25. Wang, S., Hu, Y., Wang, W., Wang, H.: Effects of Surface Roughness on Sliding Friction in Lubricated-Point Contacts: Experimental and Numerical Studies. *J. Tribol.* 129, 809–817 (2007). <https://doi.org/10.1115/1.2768081>
26. Costa, H.L., Hutchings, I.M.: Effects of die surface patterning on lubrication in strip drawing. *J. Mater. Process. Technol.* 209, 1175–1180 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.026>
27. Spencer, A., Almqvist, A., Larsson, R.: A numerical model to investigate the effect of honing angle on the hydrodynamic lubrication between a combustion engine piston ring and cylinder liner. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 225, 683–689 (2011)
28. Mezghani, S., Demirci, I., Zahouani, H., El Mansori, M.: The effect of groove texture patterns on piston-ring pack friction. *Precis. Eng.* 36, 210–217 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2011.09.008>
29. Yousfi, M.: Etude tribo-fonctionnelle des textures bas frottement des cylindres de moteurs générées par le procédé de rodage, <http://www.theses.fr/2014ENAM0053>, (2014)
30. Brunetière, N., Tournier, B.: Numerical analysis of a surface-textured mechanical seal operating in mixed lubrication regime. *Tribol. Int.* 49, 80–89 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.01.003>
31. Ren, N., Nanbu, T., Yasuda, Y., Zhu, D., Wang, Q.: Micro Textures in Concentrated-Conformal-Contact Lubrication: Effect of Distribution Patterns. *Tribol. Lett.* 28, 275–285 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9271-4>
32. Larsson, R.: Modelling the effect of surface roughness on lubrication in all regimes. *Tribol. Int.* 42, 512–516 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.07.007>
33. Demirci, I., Mezghani, S., Yousfi, M., Zahouani, H., Mansori, M.E.: The Scale Effect of Roughness on Hydrodynamic Contact Friction. *Tribol. Trans.* 55, 705–712 (2012). <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.694990>
34. Sanda, S., Someya, T.: The effect of surface roughness on lubrication between a piston ring and a cylinder liner. Presented at the Proc. IMechE, Int. Conf. Trib., London (1987)
35. Sui, P.C., Ariga, S.: Piston Ring Pack Friction and Lubrication Analysis of an Automotive Engine Using a Mixed Lubrication Model. SAE International, Warrendale, PA (1993)

36. Caciu, C., Decenière, E., Jeulin, D.: Parametric Optimization of Periodic Textured Surfaces for Friction Reduction in Combustion Engines. *Tribol. Trans.* 51, 533–541 (2008). <https://doi.org/10.1080/10402000802065337>
37. Tala-Ighil, N., Fillon, M., Maspeyrot, P.: Effect of textured area on the performances of a hydrodynamic journal bearing. *Tribol. Int.* 44, 211–219 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.003>
38. Zhu, D., Nanbu, T., Ren, N., Yasuda, Y., Wang, Q.J.: Model-based virtual surface texturing for concentrated conformal-contact lubrication. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 224, 685–696 (2010). <https://doi.org/10.1243/13506501JET739>
39. Robertson, J.: Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 37, 129–281 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
40. Bewilogua, K., Hofmann, D.: History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. *Surf. Coat. Technol.* 242, 214–225 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031>
41. Scharf, T.W., Prasad, S.V.: Solid lubricants: a review. *J. Mater. Sci.* 48, 511–531 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7038-2>
42. Cho, Y., Park, J., Ku, B., Lee, J., Park, W.-G., Lee, J., Kim, S.H.: Synergistic effect of a coating and nano-oil lubricant on the tribological properties of friction surfaces. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 13, 97–102 (2012). <https://doi.org/10.1007/s12541-012-0013-7>
43. Braithwaite, E.R.: GRAPHITE AND MOLYBDENUM DISULPHIDE. In: *Solid Lubricants and Surfaces*. pp. 120–169. Elsevier (1964)
44. Sliney, H.E.: Solid lubricant materials for high temperatures—a review. *Tribol. Int.* 15, 303–315 (1982). [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(82\)90089-5](https://doi.org/10.1016/0301-679X(82)90089-5)
45. Donnet, C., Martin, J.M., Le Mogne, Th., Belin, M.: Super-low friction of MoS₂ coatings in various environments. *Tribol. Int.* 29, 123–128 (1996). [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(95\)00094-K](https://doi.org/10.1016/0301-679X(95)00094-K)
46. Prasad, S.V., Zabinski, J.S.: Tribology of tungsten disulphide (WS₂): characterization of wear-induced transfer films. *J. Mater. Sci. Lett.* 12, 1413–1415 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF00591592>
47. Ayel, J.: Lubrifiants - Additifs à action chimique. *Tech. Ing. BM5343*, 21 (2001)
48. Ayel, J.: Lubrifiants - Constitution. *Tech. Ing. BM5341*, 40 (1997)
49. Rudnick, L.R.: *Lubricant additives: chemistry and applications*. CRC press (2017)
50. Smith, G.C.: Surface analytical science and automotive lubrication. *J. Phys. Appl. Phys.* 33, R187–R197 (2000). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/20/201>
51. Grossiord, C., Varlot, K., Martin, J.-M., Le Mogne, T., Esnouf, C., Inoue, K.: MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate. *Tribol. Int.* 31, 737–743 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00094-2)
52. Graham, J., Spikes, H., Korcek, S.: The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Additives: Part I — Factors Influencing Friction Reduction. *Tribol. Trans.* 44, 626–636 (2001). <https://doi.org/10.1080/10402000108982504>
53. Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J.H.: ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance — tribofilm characteristics and its evolution. *Tribol. Lett.* 24, 243–256 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9123-7>
54. Mitchell, P.C.H.: Oil-soluble MO-S compounds as lubricant additives. *Wear.* 100, 281–300 (1984). [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90017-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90017-6)
55. Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J.H.: ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance — tribofilm characteristics and its evolution. *Tribol. Lett.* 24, 243–256 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9123-7>

56. Taylor, L., Dratva, A., Spikes, H.A.: Friction and Wear Behavior of Zinc Dialkyldithiophosphate Additive. *Tribol. Trans.* 43, 469–479 (2000). <https://doi.org/10.1080/10402000008982366>
57. Njiwa, P., Minfray, C., Le Mogne, T., Vacher, B., Martin, J.-M., Matsui, S., Mishina, M.: Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive: Comparison with ZDDP. *Tribol. Lett.* 44, 19 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9822-6>
58. Morina, A., Green, J.H., Neville, A., Priest, M.: Surface and Tribological Characteristics of Tribofilms Formed in the Boundary Lubrication Regime with Application to Internal Combustion Engines. *Tribol. Lett.* 15, 443–452 (2003). <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000003065.37526.84>
59. Yamamoto, Y., Gondo, S.: Friction and Wear Characteristics of Molybdenum Dithiocarbamate and Molybdenum Dithiophosphate. *Tribol. Trans.* 32, 251–257 (1989). <https://doi.org/10.1080/10402008908981886>
60. Unnikrishnan, R., Jain, M.C., Harinarayan, A.K., Mehta, A.K.: Additive–additive interaction: an XPS study of the effect of ZDDP on the AW/EP characteristics of molybdenum based additives. *Wear.* 252, 240–249 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00865-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00865-1)
61. Loeser, E.H., Wiquist, R.C., Twiss, S.B.: Cam and Tappet Lubrication III — Radioactive Study of Phosphorus in the EP Film. *E Trans.* 1, 329–335 (1958). <https://doi.org/10.1080/05698195808972348>
62. Tang, Z., Li, S.: A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present). *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 18, 119–139 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.02.002>
63. Washburn, W.N.: Generation of bicyclo [3.1. 0] hexatriene. Reactive intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1615–1616 (1975)
64. Harmer, M.A., Halbert, T.R., Pan, W.-H., Coyle, C.L., Cohen, S.A., Stiefel, E.I.: Ligand and induced internal redox processes in Mo- and W-S systems. *Polyhedron.* 5, 341–347 (1986). [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84931-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84931-1)
65. Martin, J.-M., Grossiord, C., Le Mogne, T., Igarashi, J.: Transfer films and friction under boundary lubrication. *Wear.* 245, 107–115 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00471-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00471-3)
66. De Barros Bouchet, M.I., Martin, J.M., Le Mogne, Th., Bilas, P., Vacher, B., Yamada, Y.: Mechanisms of MoS₂ formation by MoDTC in presence of ZnDTP: effect of oxidative degradation. *Wear.* 258, 1643–1650 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.11.019>
67. Grossiord, C., Varlot, K., Martin, J.-M., Le Mogne, T., Esnouf, C., Inoue, K.: MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate. *Tribol. Int.* 31, 737–743 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00094-2)
68. Khaemba, D.N., Neville, A., Morina, A.: New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkyldiThioCarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study. *RSC Adv.* 6, 38637–38646 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA00652C>
69. Mahrova, M., Conte, M., Roman, E., Nevshupa, R.: Critical Insight into Mechanochemical and Thermal Degradation of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alkyl and Monomethoxypoly(ethylene glycol) Side Chains. *J. Phys. Chem. C.* 118, 22544–22552 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp504946h>
70. Adams, H.L., Garvey, M.T., Ramasamy, U.S., Ye, Z., Martini, A., Tysoe, W.T.: Shear-Induced Mechanochemistry: Pushing Molecules Around. *J. Phys. Chem. C.* 119, 7115–7123 (2015). <https://doi.org/10.1021/jp5121146>
71. Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J.H.: ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio. *Tribol. Int.* 39, 1545–1557 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.03.001>

72. El-Assami, Y., Raman, V., Drissi-Habti, M.: Numerical Modeling of Delamination Resistance Improvement Through The Use of CNT-Reinforced Bonding Layers. 10 (2017)
73. Onodera, T., Morita, Y., Suzuki, A., Koyama, M., Tsuboi, H., Hatakeyama, N., Endou, A., Takaba, H., Kubo, M., Dassenoy, F., Minfray, C., Joly-Pottuz, L., Martin, J.-M., Miyamoto, A.: A Computational Chemistry Study on Friction of h-MoS₂. Part I. Mechanism of Single Sheet Lubrication. *J. Phys. Chem. B.* 113, 16526–16536 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp9069866>
74. Fleischauer, P.D.: Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS₂ films. *Thin Solid Films.* 154, 309–322 (1987). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90375-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90375-0)
75. Yamamoto, Y., Gondo, S.: Friction and Wear Characteristics of Molybdenum Dithiocarbamate and Molybdenum Dithiophosphate. *Tribol. Trans.* 32, 251–257 (1989). <https://doi.org/10.1080/10402008908981886>
76. Graham, J., Spikes, H., Korcek, S.: The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Additives: Part I — Factors Influencing Friction Reduction. *Tribol. Trans.* 44, 626–636 (2001). <https://doi.org/10.1080/10402000108982504>
77. Komaba, M., Kondo, S., Suzuki, A., Kurihara, K., Mori, S.: The Effect of Temperature on Lubrication Property with MoDTC-Containing Lubricant: —Temperature Dependence of Friction Coefficient and Tribofilm Structure—. *Tribol. Online.* 13, 275–281 (2018). <https://doi.org/10.2474/trol.13.275>
78. Rowe, C.N., Jr, J.J.D.: The Relation of Antiwear Function to Thermal Stability and Structure for Metal: O,O-Dialkylphosphorodithioates. *E Trans.* 10, 85–90 (1967). <https://doi.org/10.1080/05698196708972168>
79. Feng, I.-M., Perilstein, W.L., Adams, M.R.: Solid Film Deposition and Non-Sacrificial Boundary Lubrication. *E Trans.* 6, 60–66 (1963). <https://doi.org/10.1080/05698196308971999>
80. Willermet, P.A., Dailey, D.P., Carter, R.O., Schmitz, P.J., Zhu, W.: Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkyldithiophosphates. *Tribol. Int.* 28, 177–187 (1995). [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(95\)98965-G](https://doi.org/10.1016/0301-679X(95)98965-G)
81. Yin, Z., Kasrai, M., Fuller, M., Bancroft, G.M., Fyfe, K., Tan, K.H.: 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, 172–191 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07272-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07272-9)
82. Fuller, M., Yin, Z., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Yamaguchi, E.S., Ryason, P.R., Willermet, P.A., Tan, K.H.: Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy. *Tribol. Int.* 30, 305–315 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(96\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(96)00059-X)
83. Martin, J.M.: Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach. *Tribol. Lett.* 6, 1–8 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1019191019134>
84. Hutchings, I., Shipway, P.: *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.* Butterworth-Heinemann (2017)
85. Spikes, H.: The History and Mechanisms of ZDDP. *Tribol. Lett.* 17, 469–489 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>
86. Pearson, R.G.: *Chemical hardness: applications from molecules to solids* Chemical hardness. Wiley-VCH (1997)
87. Vogel, W.: *Glass Chemistry.* Springer-Verlag (1985)
88. Gorbachev, O.: Etude des nouveaux modificateurs de frottement à base de molybdène pour la lubrification moteur, <https://www.theses.fr/2014ECDL0020>, (2014)
89. De Feo, M.: Impact of thermo-oxidative degradation of MoDTC additive on its tribological performances for steel-steel and DLC-steel contacts, (2015)

90. Al kharboutly, M.: Formation of MoS₂ sheets from molybdenum dithiocarbamate-based molecules in a severe lubricated contact: toward a better understandingv, (2020)
91. Bec, S., Tonck, A., Georges, J.M., Roper, G.W.: Synergistic Effects of MoDTC and ZDTP on Frictional Behaviour of Tribofilms at the Nanometer Scale. *Tribol. Lett.* 17, 797–809 (2004). <https://doi.org/10.1007/s11249-004-8088-7>
92. Graham, J.F., McCague, C., Norton, P.R.: Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates. *Tribol. Lett.* 6, 149–157 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1019124026402>
93. Ye, J., Kano, M., Yasuda, Y.: Evaluation of Local Mechanical Properties in Depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP Tribochemical Reacted Films Using Nanoindentation. *Tribol. Lett.* 13, 41–47 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1016559807453>
94. Aktary, M., McDermott, M.T., McAlpine, G.A.: Morphology and Nanomechanical Properties of ZDDP Antiwear Films as a Function of Tribological Contact Time. *Tribol. Lett.* 12, 155–162 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1014755123184>
95. Piras, F.M., Rossi, A., Spencer, N.D.: Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) Study of the ZnDTP-Iron Surface Interaction. *Tribol. Lett.* 15, 181–191 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1024800900716>
96. Martin, J.M., Grossiord, C., Le Mogne, T., Bec, S., Tonck, A.: The two-layer structure of ZnDTP tribofilms: Part I: AES, XPS and XANES analyses. *Tribol. Int.* 34, 523–530 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(01\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(01)00029-9)
97. Heuberger, R., Rossi, A., Spencer, N.D.: XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition. *Tribol. Lett.* 25, 185–196 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9166-9>
98. Nicholls, M.A., Do, T., Norton, P.R., Kasrai, M., Bancroft, G.M.: Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribol. Int.* 38, 15–39 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.05.009>
99. Martin, J.M., Belin, M., Mansot, J.L., Dexpert, H., Lagarde, P.: Friction-Induced Amorphization with ZDDP—An EXAFS Study. *E Trans.* 29, 523–531 (1986). <https://doi.org/10.1080/05698198608981716>
100. Georges, J.M., Martin, J.M., Mathia, T., Kapsa, Ph., Meille, G., Montes, H.: Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate. *Wear.* 53, 9–34 (1979). [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(79\)90212-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(79)90212-6)
101. Suominen Fuller, M.L., Rodriguez Fernandez, L., Massoumi, G.R., Lennard, W.N., Kasrai, M., Bancroft, G.M.: The use of X-ray absorption spectroscopy for monitoring the thickness of antiwear films from ZDDP. *Tribol. Lett.* 8, 187 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1019195404055>
102. Heuberger, R., Rossi, A., Spencer, N.D.: Pressure Dependence of ZnDTP Tribochemical Film Formation: A Combinatorial Approach. *Tribol. Lett.* 28, 209–222 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9267-0>
103. De Barros Bouchet, M.I., Martin, J.M., Le Mogne, Th., Bilas, P., Vacher, B., Yamada, Y.: Mechanisms of MoS₂ formation by MoDTC in presence of ZnDTP: effect of oxidative degradation. *Wear.* 258, 1643–1650 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.11.019>
104. Iwasaki, H.: TOF-SIMS analysis of MoS₂ formed on the rubbing surface for MoDTC and ZnDTP synthesized by using ³⁴S isotope. Presented at the Proceedings of Japanese Society of Tribologists Tribology Conference Takamatsu (1999)
105. Kasrai, M., Cutler, J.N., Gore, K., Canning, G., Bancroft, G.M., Tan, K.H.: The Chemistry of Antiwear Films Generated by the Combination of ZDDP and MoDTC Examined by X-ray

- Absorption Spectroscopy. *Tribol. Trans.* 41, 69–77 (1998). <https://doi.org/10.1080/10402009808983723>
106. Green, J.H., Morina, A., Priest, M., Neville, A.: Evolution of tribofilms under lubrication conditions experienced in engine valve trains. In: Dalmaz, G., Lubrecht, A.A., Dowson, D., and Priest, M. (eds.) *Tribology Series*. pp. 97–108. Elsevier (2003)
 107. Kasrai, M., Cutler, J.N., Gore, K., Canning, G., Bancroft, G.M., Tan, K.H.: The Chemistry of Antiwear Films Generated by the Combination of ZDDP and MoDTC Examined by X-ray Absorption Spectroscopy. *Tribol. Trans.* 41, 69–77 (1998). <https://doi.org/10.1080/10402009808983723>
 108. Muraki, M., Wada, H.: Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in Presence of ZnDTP under Sliding Conditions (Part 1): Frictional Properties of MoDTC and MoDTP. *Jpn. J. Tribol.* 38, 1347–1360 (1993)
 109. Muraki, M., Yanagi, Y., Sakaguchi, K.: Synergistic effect on frictional characteristics under rolling-sliding conditions due to a combination of molybdenum dialkyldithiocarbamate and zinc dialkyldithiophosphate. *Tribol. Int.* 30, 69–75 (1997). [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(96\)00025-4](https://doi.org/10.1016/0301-679X(96)00025-4)
 110. Johnson, M.D., Jensen, R.K., Korcek, S.: Base Oil Effects on Friction Reducing Capabilities of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Containing Engine Oils. *SAE Trans.* 106, 1054–1064 (1997)
 111. Grossiord, C., Martin, J., Varlot, K., Vacher, B., Le Mogne, T., Yamada, Y.: Tribochemical interactions between Zndtp, Modtc and calcium borate. *Tribol. Lett.* 8, 203–212 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1019155822710>
 112. Kapsa, Ph., Martin, J.M., Blanc, C., Georges, J.M.: Antiwear Mechanism of ZDDP in the Presence of Calcium Sulfonate Detergent. *J. Lubr. Technol.* 103, 486–494 (1981). <https://doi.org/10.1115/1.3251714>
 113. Yin, Z., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Fyfe, K., Colaianni, M.L., Tan, K.H.: Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP Part II: the effect of detergents and dispersants. *Wear.* 202, 192–201 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07273-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07273-0)
 114. Yamaguchi, E.S., Ryason, P.R., Yeh, S.W., Hansen, T.P.: Boundary Film Formation by ZnDTPs and Detergents Using ECR. *Tribol. Trans.* 41, 262–272 (1998). <https://doi.org/10.1080/10402009808983747>
 115. Wan, Y., Suominen Fuller, M.L., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Fyfe, K., Torkelson, J.R., Hu, Y.F., Tan, K.H.: Effects of detergent on the chemistry of tribofilms from ZDDP: studied by X-ray absorption spectroscopy and XPS. In: Dowson, D., Priest, M., Dalmaz, G., and Lubrecht, A.A. (eds.) *Tribology Series*. pp. 155–166. Elsevier (2002)
 116. Willermet, P.A., Dailey, D.P., Carter, R.O., Schmitz, P.J., Zhu, W., Bell, J.C., Park, D.: The composition of lubricant-derived surface layers formed in a lubricated cam/tappet contact II. Effects of adding overbased detergent and dispersant to a simple ZDTP solution. *Tribol. Int.* 28, 163–175 (1995). [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(95\)98964-F](https://doi.org/10.1016/0301-679X(95)98964-F)
 117. Forbes, E., Groszek, A., Neustadter, E.: Adsorption studies on lubricating oil additives. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 629 (1970)
 118. Harrison, P.G., Brown, P., McManus, J.: ³¹P NMR study of the interaction of a commercial succinimide-type lubricating oil dispersant with zinc(II) bis(O,O'-di-iso-butyldithiophosphate). *Wear.* 156, 345–349 (1992). [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90227-Y](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90227-Y)
 119. Ninove, F.P.: Texturation de surface par LASER femtoseconde en régimes de lubrification Limite et ÉlastoHydroDynamique, (2011)
 120. Tomanik, E.: Friction and wear bench tests of different engine liner surface finishes. *Tribol. Int.* 41, 1032–1038 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.019>

121. Abbott, E.J., Firestone, F.A.: Specifying surface quality: a method based on accurate measurement and comparison. *Mech. Eng.* 55, 569–572 (1933)
122. Guibert, M., Nauleau, B., Kapsa, P., Rigaud, E.: Design and manufacturing of a reciprocating linear tribometer. In: *Tribologie et couplages multiphysiques: actes des Journées internationales de tribologie (JIFT 2006)*. pp. 55–64. PPUR presses polytechniques, Lille (2006)
123. Bomben, K.D., Moulder, J.F., Sobol, P.E., Stickle, W.F.: *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data*. Phys. Electron. Eden Prairie MN. (1995)
124. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database Main Search Menu, https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx
125. Shirley, D.A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B.* 5, 4709–4714 (1972). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
126. Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylor, J.A., Raymond, R.H., Gale, L.H.: Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surf. Interface Anal.* 3, 211–225 (1981). <https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
127. Saleem, M., Galla, H.-J.: Surface view of the lateral organization of lipids and proteins in lung surfactant model systems—a ToF-SIMS approach. *Biochim. Biophys. Acta BBA-Biomembr.* 1798, 730–740 (2010)
128. http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html
129. Giannuzzi, L.A., Kempshall, B.W., Schwarz, S.M., Lomness, J.K., Prenitzer, B.I., Stevie, F.A.: FIB Lift-Out Specimen Preparation Techniques. In: Giannuzzi, L.A. and Stevie, F.A. (eds.) *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. pp. 201–228. Springer US, Boston, MA (2005)
130. Martin, J.M., Le Mogne, Th., Grossiord, C., Palermo, Th.: Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films. *Tribol. Lett.* 2, 313–326 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00173135>
131. Michail, S.K., Barber, G.C.: The Effects of Roughness on Piston Ring Lubrication—Part II: The Relationship between Cylinder Wall Surface Topography and Oil Film Thickness. *Tribol. Trans.* 38, 173–177 (1995). <https://doi.org/10.1080/10402009508983394>
132. Mezghani, S., Demirci, I., Yousfi, M., El Mansori, M.: Mutual influence of crosshatch angle and superficial roughness of honed surfaces on friction in ring-pack tribo-system. *Tribol. Int.* 66, 54–59 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.04.014>
133. Howell-Smith, S., Rahnejat, H., King, P.D., Dowson, D.: Reducing in-cylinder parasitic losses through surface modification and coating. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.* 228, 391–402 (2014). <https://doi.org/10.1177/0954407013512626>
134. Yousfi, M., Mezghani, S., Demirci, I., El Mansori, M.: Smoothness and plateauness contributions to the running-in friction and wear of stratified helical slide and plateau honed cylinder liners. *Wear.* 332–333, 1238–1247 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.11.011>
135. Hoen, T., Schmid, J., Stumpf, W.: Less wear and oil consumption through helical slide honing of engines by Deutz. *MTZ Worldw.* 70, 46–51 (2009). <https://doi.org/10.1007/BF03226945>
136. Abe, E., Delyle, S.G., Alvarez, J.C.: Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés. *Ann. Toxicol. Anal.* 22, 51–59 (2010). <https://doi.org/10.1051/ata/2010018>
137. Hertz, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper. *J. Für Reine Angew. Math.* 92, (1882)
138. Johnson, K.L.: *Contact Mechanics*. Cambridge University Press (1985)
139. Williams, J.A.: *Engineering Tribology*. Oxford University Press (1994)
140. W.Stachowiak, G., W.Batchelor, A.: *Engineering tribology*, (2001)

141. Morina, A., Neville, A.: Understanding the composition and low friction tribofilm formation/removal in boundary lubrication. *Tribol. Int.* 40, 1696–1704 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.02.001>
142. Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J.H.: ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio. *Tribol. Int.* 39, 1545–1557 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.03.001>
143. Martin, J.M.: Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach. 8
144. Ayel, J.: *Lubrifiants - Additifs à action chimique*. 21 (2001)
145. Khaemba, D.N., Neville, A., Morina, A.: New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkylthioCarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study. *RSC Adv.* 6, 38637–38646 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA00652C>
146. Spevack, P.A., McIntyre, N.S.: A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 2. Reactions with hydrogen sulfide. *J. Phys. Chem.* 97, 11031–11036 (1993). <https://doi.org/10.1021/j100144a021>
147. De Feo, M., Minfray, C., De Barros Bouchet, M.I., Thiebaut, B., Le Mogne, Th., Vacher, B., Martin, J.M.: Ageing impact on tribological properties of MoDTC-containing base oil. *Tribol. Int.* 92, 126–135 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.014>
148. Gresch, R., Müller-Warmuth, W., Dutz, H.: X-ray photoelectron spectroscopy of sodium phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 34, 127–136 (1979). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90012-7)
149. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20, <http://srdata.nist.gov/xps/>
150. Evans, R.D., More, K.L., Darragh, C.V., Nixon, H.P.: Transmission Electron Microscopy of Boundary-Lubricated Bearing Surfaces. Part II: Mineral Oil Lubricant with Sulfur-and Phosphorus-Containing Gear Oil Additives. *Tribol. Trans.* 48, 299–307 (2005). <https://doi.org/10.1080/05698190590965602>
151. Rigaud, E., Perret-Liaudet, J., Belin, M., Joly-Pottuz, L., Martin, J.-M.: An original dynamic tribotest to discriminate friction and viscous damping. *Tribol. Int.* 43, 320–329 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.06.011>
152. Belin, M., Kakizawa, M., Rigaud, E., Martin, J.M.: Dual characterization of boundary friction thanks to the harmonic tribometer: Identification of viscous and solid friction contributions. *J. Phys. Conf. Ser.* 258, 012008 (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/258/1/012008>
153. Reynolds, O.: On the theory of lubrication and its application to Mr. Beauchamp tower's experiments, including an experimental determination of the viscosity of olive oil. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 177, 157–234 (1886). <https://doi.org/10.1098/rstl.1886.0005>
154. Anderson, J.R., Ferri, A.A.: Behavior of a single-degree-of-freedom system with a generalized friction law. *J. Sound Vib.* 140, 287–304 (1990). [https://doi.org/10.1016/0022-460X\(90\)90529-9](https://doi.org/10.1016/0022-460X(90)90529-9)
155. Majdoub, F., Belin, M., Martin, J.M., Perret-Liaudet, J., Kano, M., Yoshida, K.: Exploring low friction of lubricated DLC coatings in no-wear conditions with a new relaxation tribometer. *Tribol. Int.* 65, 278–285 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.03.013>
156. Feeny, B.F., Liang, J.W.: A DECREMENT METHOD FOR THE SIMULTANEOUS ESTIMATION OF COULOMB AND VISCOUS FRICTION. *J. Sound Vib.* 195, 149–154 (1996). <https://doi.org/10.1006/jsvi.1996.0411>
157. Liang, J.W., Feeny, B.F.: Identifying Coulomb and Viscous Friction from Free-Vibration Decrements. 11
158. Liang, J.-W.: Identifying Coulomb and viscous damping from free-vibration acceleration decrements. *J. Sound Vib.* 282, 1208–1220 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2004.04.034>

159. Ko, P.L., Taponat, M.-C., Pfäifer, R.: Friction-induced vibration — with and without external disturbance. *Tribol. Int.* 34, 7–24 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00122-5)
160. Majdoub, F., Perret-Liaudet, J., Belin, M., Martin, J.M.: Decaying law for the free oscillating response with a pseudo-polynomial friction law: Analysis of a superlow lubricated friction test. *J. Sound Vib.* 348, 263–281 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2015.03.019>
161. Bogoliubov, N.N., Mitropol'skii, I.A., Mitropol'skij, J.A., Mitropolsky, Y.A.: *Asymptotic Methods in the Theory of Non-linear Oscillations*. CRC Press (1961)
162. Nayfeh, A.H., Mook, D.T.: *Nonlinear Oscillations*. John Wiley & Sons (2008)
163. Langley, R.S.: On various definitions of the envelope of a random process. *J. Sound Vib.* 105, 503–512 (1986). [https://doi.org/10.1016/0022-460X\(86\)90175-6](https://doi.org/10.1016/0022-460X(86)90175-6)
164. Hamrock, B.J., Dowson, D.: Isothermal Elastohydrodynamic Lubrication of Point Contacts: Part III—Fully Flooded Results. *J. Lubr. Technol.* 99, 264–275 (1977). <https://doi.org/10.1115/1.34530>

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande du directeur de thèse

Madame M-I. DE BARROS BOUCHET et Monsieur J. PERRET-LIAUDET

et les rapports de

M. N. BRUNETIERE

Directeur de Recherche CNRS - Institut Pprime, UPR 3346, CNRS-Université de Poitiers
ISAE ENSMA, 11 Boulevard Marie et Pierre Curie, 86360 Chasseneuil du Poitou

et de

M. N. PEYRET

Maître de Conférences, HDR - Lab. QUARTZ, EA 7393, ISAE-Supméca,
Inst. sup.de mécanique de Paris, 3 rue Fernand Hainaut, 93407 Saint-Ouen cedex

Madame HRIOUECH Amal

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique

Fait à Ecully, le 4 novembre 2021

P/Le directeur de l'E.C.L.
Le directeur des Formations



Grégory VIAL

Amal HRIOUECH

"Étude de surfaces texturées pour chemise moteur : physico-chimie des tribofilms et lois de frottement associées"

Novembre 2021