

THESE

présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir le titre de **DOCTEUR**spécialité **Matière Condensée, Surfaces et Interfaces**

par

Carol GROSSIORD

Ingénieur ISTIL



Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite**Cas des additifs au molybdène**

soutenue le 21 janvier 1998

devant la Commission d'examen

Jury :	Sandrine BEC	
	Marcel BRENDLE	Rapporteur
	Yvette JUGNET	Rapporteur
	Philippe KAPSA	
	Jean-Michel MARTIN	
	Thierry PALERMO	
	Maurice ROMAND	Président

THESE

présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir le titre de **DOCTEUR**

spécialité **Matière Condensée, Surfaces et Interfaces**

par

Carol GROSSIORD

Ingénieur ISTIL

**Mécanismes tribochimiques de réduction du
frottement limite**

Cas des additifs au molybdène

soutenue le 21 janvier 1998

devant la Commission d'examen

Jury : Sandrine BEC
Marcel BRENDLE Rapporteur
Yvette JUGNET Rapporteur
Philippe KAPSA
Jean-Michel MARTIN
Thierry PALERMO
Maurice ROMAND Président

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier J.-M. Martin pour tout l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Ses encouragements constants, ses conseils m'ont été d'une aide précieuse. Ses idées avant-gardistes sur la tribochimie des additifs sont le fondement de cette étude.

Th. Palermo a su me convaincre d'entreprendre cette étude. Je le remercie de son accueil au sein de l'Institut Français du Pétrole et de la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années.

J'aimerais remercier Y. Jugnet, M. Brendlé, Ph. Kapsa, et M. Romand pour leur participation au jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. Merci à S. Bec qui quel que soit son sentiment envers la chimie et ses réactions, a su retenir l'essentiel.

Rien n'aurait pu être sans le concours du tribomètre multi-usages. Merci au tribomètre et merci à son créateur. M. Th. Le Mogne, je te remercie d'avoir fait les présentations. Mais s'il n'y avait que ça ! Merci aussi pour ta patience, pour ta rigueur, pour ta disponibilité, pour ton calme...

Un énorme merci à B. Vacher, pour son respect et sa générosité. Béatrice, je te serai éternellement reconnaissante de m'avoir permis de découvrir le pays de mes rêves ! G. Meille, la page 14 est la tienne. Merci de m'avoir initiée au polissage, à Pégase, à la décoration, au nettoyage des piscines... avec tant de patience. Merci à R. Vargiolu, efficace même dans l'urgence.

Merci à tous les membres de l'équipe Tribologie Analytique, à L. Ponsonnet, Ch. Guerret, Ch. Donnet, et M. Belin. Michel, j'espère que tu n'as pas trop été déçu par les dithiophosphates qui malgré les 72 heures continues de manip EXAFS n'ont pas révélés encore tous leurs secrets !

Je souhaite exprimer à I. Birken et B. Georges de l'entreprise Science et Surface, toute ma reconnaissance, en particulier pour la caractérisation XPS des standards.

Je remercie B. Delfort, J.-C. Hipeaux, et M. Born (IFP Rueil) pour la synthèse des additifs et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. P. Marchand m'a ouvert les portes de l'IFP Solaize. Grâce à ses interventions efficaces et à sa disponibilité les essais de frottement sur la Cameron-Plint ont été un jeu d'enfant. Merci Pierre, et donne le bonjour à Luc Alphan !

J'adresse tous mes remerciements aux membres du laboratoire qui chacun à leur tour ont été là pour moi. Avec un sentiment tout particulier pour ces thésards qui passent et laissent pourtant leur empreinte dans l'histoire du laboratoire.

D'abord les anciens : Manu V., Etienne, et Pierre-Emmanuel. Avec leur sens aigu de l'humour, de l'absurde et du ridicule, ils m'ont mis dans le bain dès mon arrivée. Merci à Isabelle, Luc, Manu R., et Jef, moins exubérants mais tout aussi accueillants.

Et les autres. Avec chacun des talents particuliers, ils sont la richesse de la recherche de demain :

- ♦ Celui qui ne teint pas en place. On l'appelle Matthieu. Il n'aime que la montagne, le vin d'Alsace et sa bretonne de femme ! Lui, c'est le sportif.
- ♦ Il y a son copain. Le genre grand baraqué mais doux comme un agneau. Elle l'appelle Lulu et il l'appelle poussin. Ils aiment la musique classique et ont fait le tour du monde.
- ♦ Il y a Monsieur Marc. Monsieur est un grand artiste. Il joue du piano comme pas deux et possède une imagination exceptionnelle lorsqu'il s'agit de faire des blagues. Sa femme Elisabeth est une danseuse hors paire.
- ♦ Il y a Karine, une artiste de la maille irlandaise, de la photo mexicaine et des glaces italienne.
- ♦ Julien, lui, est le recordman de tous les temps des accidents au volant du tribomètre UHV. Il faut dire qu'il a les DLC et la tête dans les étoiles.
- ♦ Juan-Carlos es un hombre feliz. Vive en un país maravilloso, en una ciudad de ensueño. ¿ Pero, qué haces en Francia ? Quizás, vino para mostrarnos que a pesar de lo que aprendimos en la escuela, el español del sur no se puede entender fácilmente. ¡ Por favor, vocaliza mejor !
- ♦ Voici maintenant Raphaële qui aurait très bien pu soutenir à ma place. Elle connaît tellement bien le sujet à force d'avoir lu et relu le manuscrit. Merci pour ton aide, mais s'il te plaît, n'interviens pas si je me brûle un jour !
- ♦ Et puis Seb, vous savez : le fils de Guy. Il est international de football, rugby, basket-ball, boxe, tennis, football américain, base-ball, et j'en oublie. Ne soyez pas jaloux. Pour en faire autant, il suffit d'avoir un abonnement à Canal+ !
- ♦ Philippe, le champion du monde de la mauvaise foi. Comme on dit à Nantes : il a tous les défauts du monde mais il fait pas pitié !
- ♦ Depuis que Patricia est arrivée dans le bureau des thésards, tout est propre, rangé et calme. Pourvu que ça dure !
- ♦ Michel a passé l'épreuve de résistance au stress dans une Safrane conduite par un fou du volant. Même s'il en a gardé des séquelles, nous sommes toujours contents de le voir arriver au laboratoire. Merci à Michel, Antoine et Stefan pour avoir égayer les cours de GSI.

Merci aussi à D. Mazuyer et J.-L. Loubet qui ont su me changer les idées, l'un avec un sens de la contradiction super développé, l'autre avec une réserve d'histoires drôles... euh, non pardon, drôles !

Je n'oublie pas Jean-Yves et Malu qui sont pour moi des repères dans une vie de plus en plus intense. Merci à Eric qui n'a exigé que du tiramisu contre une patience à toute épreuve et un humour personnalisé !

Enfin, merci à tous ceux qui ont pris soin de ma voiture, l'ont réparée, bichonnée, câlinée, admirée... et qui ont permis ainsi qu'elle m'accompagne tout au long de ces trois ans.

Sommaire

Introduction	5
---------------------------	----------

Chapitre I - Additifs anti-usure et modificateurs de frottement.....9

1. Introduction.....	10
2. La lubrification en régime limite.....	11
3. Les lubrifiants pour moteurs	12
3.1 Formulation d'une huile moteurs	12
3.2. Evaluation des performances des lubrifiants	13
4. Additifs anti-usure et modificateurs de frottement	15
4.1. Additifs de lubrification limite	15
4.2. Interactions entre additifs	20
4.3. Notion de réaction tribochimique	20
4.4. Techniques d'analyse physico-chimique des tribofilms	20
4.5. Conclusion	22

Chapitre II - Approche "instantanée" du frottement limite lubrifié par analogie avec le frottement sous vide23

1. Introduction: hypothèse fondamentale.....	24
2. Fabrication des films limites par frottement lubrifié	26
2.1. Le tribomètre Cameron-Plint TE77	26
2.2. Fabrication des films limite	28
2.3. Caractérisation des tribofilms en Microscopie Electronique à Transmission (MET)	28
3. Le tribomètre analytique sous ultravide.....	29
3.1. Coefficient de frottement	30
3.2. Pression de contact	31
3.3. Conditions expérimentales des essais tribologiques	33
4. Méthodologie	34

Chapitre III - Comportement tribochimique des systèmes Modtc, Modtp, Zndtp et Modtc/Zndtp.....37

1. Introduction.....	38
2. Formules chimiques des additifs.....	39
3. Composition des tribofilms	40
3.1. Structure des verres de phosphates	41
3.2. Analyse chimique de la surface des tribofilms	41
3.3. Structure des tribofilms en épaisseur	45
4. Comportement tribologique des tribofilms	47
5. Caractérisation du transfert	49
5.1. Caractérisation chimique de la période de transition et du régime établi	49
5.2. Structure chimique du molybdène dans le film de transfert	53
5.3. Interface film de transfert / substrat	55
6. Synthèse	55
7. Conclusions.....	58

Chapitre IV - Mécanismes de genèse du MoS₂ et du transfert sélectif Apport du principe de la dureté chimique.....	59
1. Introduction.....	60
2. Le MoS ₂ , lubrifiant solide.....	60
3. Rôle des sulfures.....	61
4. Rôle des phosphates	62
5. Mécanismes tribochimiques de transfert.....	62
5.1. Comportement tribologique des tribofilms	62
5.2. Application du principe de la dureté chimique (HSAB)	63
6. Prévisions à partir du modèle	65
7. Conclusion	66
Conclusion	69
Annexes	73
Annexe I : Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester	75
Annexe II : MoS ₂ single sheet lubrication by Molybdenum Dithiocarbamate (Modtc).....	85
Annexe III : <i>In situ</i> MoS ₂ formation and selective transfer from Modtp films	97
Annexe IV : UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates	107
Annexe V : Friction-reducing mechanisms of Modtc/Zndtp combination: New insights in MoS ₂ genesis	117
Annexe VI : Etude par XPS des standards Mo métal, MoO ₃ , MoS ₂	129
Annexe VII : Principe de la dureté chimique	141
Bibliographie.....	143

Introduction

Des pièces mécaniques des moteurs sont soumises à des conditions sévères de frottement et d'usure. Les conséquences sur les surfaces en vis-à-vis (came/patin et segment/chemise) sont néfastes tant pour le rendement du système tout entier que pour sa longévité. L'huile pour les moteurs a pour rôle de lubrifier les contacts entre les surfaces. Depuis les années cinquante, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de créer des additifs performants, capables d'apporter à l'huile des propriétés anti-usure et de réduction du frottement. Ces additifs agissent en formant sur les surfaces en contact, un film (appelé tribofilm) qui favorise le glissement des pièces l'une sur l'autre et les protège contre l'usure.

De plus en plus, des normes limitent l'utilisation de produits contenant des éléments pouvant dégrader l'environnement. Les industries pétrolières qui élaborent les additifs pour les huiles, cherchent le moyen de diminuer, voire de supprimer ces éléments. Dans le problème qui nous occupe, le phosphore est un de ces éléments. Parmi les additifs anti-usure les plus couramment utilisés dans les huiles pour les moteurs, viennent en tête les dithiophosphates de zinc (Zndtp). Des additifs à base de molybdène, les dithiocarbamates de molybdène (Modtc) sont connus pour leur grande capacité à réduire le frottement. Les dithiophosphates de molybdène (Modtp), sont un bon compromis entre les Zndtp et Modtc, agissant en limitant à la fois l'usure et le frottement. Pour diminuer la proportion de phosphore dans l'huile, l'idée a été d'utiliser, à la place du Modtp, additif complet, le mélange Modtc/Zndtp. Ce système a donné des résultats concluants et est déjà utilisé dans les huiles japonaises et américaines. Pour une même quantité d'additif, la proportion de phosphore est diminuée sans que les propriétés du lubrifiant soient altérées. Les deux additifs influent alors l'un sur l'usure, et l'autre sur le frottement.

L'expérience, les tests sur bancs d'essais ont prouvé l'efficacité de nombreuses familles d'additifs. Leurs conditions d'utilisation sont connues. Pourtant, leurs mécanismes d'action ne sont pas encore totalement élucidés. Les industries pétrolières veulent aujourd'hui connaître ces mécanismes pour pouvoir contrôler, améliorer leurs produits, et à long terme, créer des molécules sur mesure, suivant les besoins des systèmes mécaniques.

L'objet de cette étude, menée en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, est de comprendre l'origine des propriétés des additifs contenant du molybdène. La réduction du frottement par les additifs soufrés au molybdène découle de la formation, à partir des molécules complexes, d'un composé simple, très bon lubrifiant solide : le MoS_2 . Si la présence dans le contact a été mise en évidence par des techniques d'analyse traditionnelles, les mécanismes de sa formation sont encore mal connus. Le frottement de deux pièces en contact fait intervenir des pressions importantes. Il est difficile d'imaginer, et encore plus de prévoir les conséquences de telles pressions, en particulier sur la température et la chimie des molécules présentes dans le contact.

Le Chapitre I a pour objet de faire l'état d'avancement des travaux à partir d'une littérature abondante concernant le Zndtp mais déjà moins développée en ce qui concerne les additifs au molybdène. Nous montrerons les limitations des techniques d'analyse traditionnelles pour la compréhension des phénomènes tribochimiques.

Dans le Chapitre II, nous présenterons notre démarche expérimentale qui consiste à simuler le contact lubrifié par un contact sous vide et à caractériser le contact par des analyses de surface *in situ*. Des tribofilms, créés lors d'un test de frottement lubrifié, sont soumis au frottement d'un pion en acier, dans le tribomètre sous ultravide (UHV). Après le test de frottement, le film

transféré du tribofilm sur le pion est caractérisé *in situ* par Spectroscopie des Electrons Auger (AES) et des Photoélectrons (XPS). Notre objectif est de relier le comportement tribologique des tribofilms et les transformations chimiques dans le contact.

L'étude des tribofilms de Zn₂TP, MoDTP, MoDTC et du mélange MoDTC/Zn₂TP a fait l'objet d'une série de publications acceptées dans des revues scientifiques. Le Chapitre III fait la synthèse de ces observations en comparant la composition des tribofilms, leur comportement au frottement, et la nature du film de transfert du pion. Dans le cas des additifs au molybdène, nous montrerons le lien entre bas niveau de frottement et présence dans le contact d'un film fin de MoS₂.

Le Chapitre IV tente de dégager un schéma général des mécanismes d'action des additifs en fonction des fonctions chimiques qui le composent. Nous verrons en particulier le rôle des phosphates et des sulfures dans la réduction du frottement. Enfin, nous avancerons une explication du transfert et de la réaction tribochimique (réaction chimique induite par le frottement) en nous appuyant sur le principe de la dureté chimique.

Chapitre I

Additifs anti-usure et modificateurs de frottement

1. Introduction

Le lubrifiant moteurs possède de multiples spécificités destinées à augmenter le rendement du moteur, à lui éviter des dysfonctionnements et à lui assurer une longue durée de vie. Des additifs, ajoutés en faible quantité, lui permettent d'assurer chacune de ses fonctions. Dans cette étude nous nous intéressons à deux familles d'additifs : les additifs anti-usure et les additifs modificateurs de frottement.

Dans un moteur, il existe des zones où les pièces mécaniques sont soumises à des conditions sévères de frottement et d'usure (Figure I - 1). Dans ces zones, les surfaces antagonistes - de la came et du patin, par exemple - sont en mouvement l'une par rapport à l'autre, tout en étant très proches. Pour limiter l'usure et éviter l'adhésion catastrophique des surfaces en mouvement, le lubrifiant est capable de s'interposer et de favoriser le glissement des surfaces, l'une sur l'autre. L'action des additifs anti-usure et modificateurs de frottement consiste à former sur les surfaces un film protecteur, appelé tribofilm.

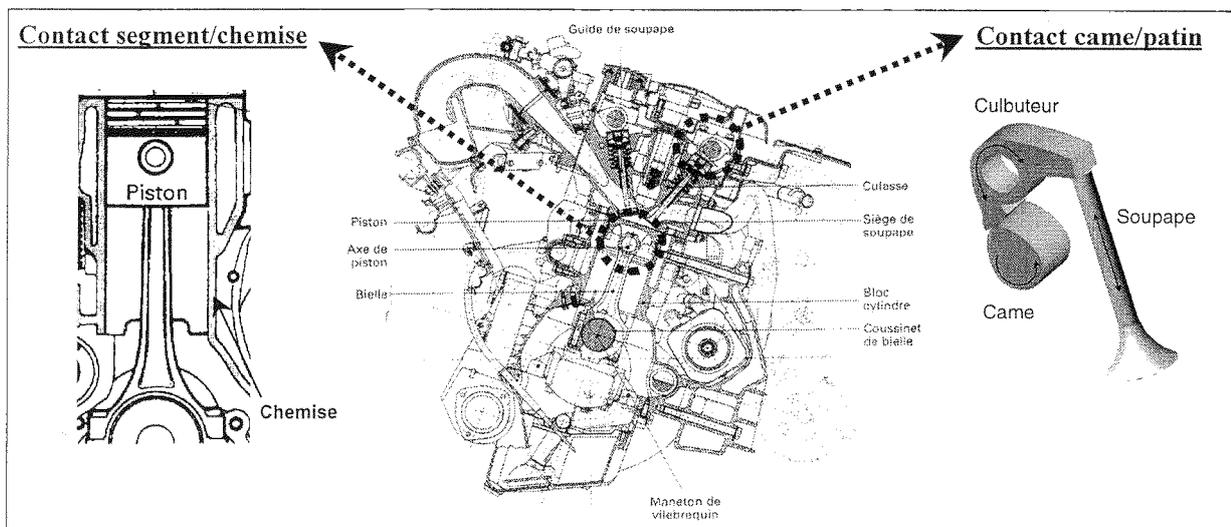


Figure I - 1 : Zones du moteur soumises à des conditions tribologiques sévères.

Dans ce premier chapitre, notre intérêt portera sur des additifs issus de trois familles : les organo-soufrés, les organo-phosphorés et les composés mixtes de soufre et de phosphore. De nombreuses recherches sont menées pour déterminer les mécanismes d'action de ces additifs. Nous nous intéresserons en particulier au dithiophosphate de zinc (Zndtp) et à deux additifs au molybdène : le dithiophosphate (Modtp) et le dithiocarbamate (Modtc) de molybdène. L'état d'avancement des recherches sur la compréhension des mécanismes d'action de ces additifs sera détaillé. Nous verrons en particulier qu'il est établi que les propriétés de réduction du frottement des additifs au molybdène découlent de la formation du composé simple MoS₂, très bon lubrifiant solide.

2. La lubrification en régime limite

Suivant l'épaisseur du film de lubrifiant présent entre les surfaces en vis-à-vis, on distingue trois régimes de lubrification.

En régime de lubrification fluide ou hydrodynamique (HD) (Figure I - 2 - (A)), le film d'huile à l'interface est assez épais pour qu'il n'y ait pas de contact entre les surfaces en vis-à-vis. Ce film supporte la charge et son épaisseur dépend de la viscosité du fluide.

Le régime mixte (B) apparaît lorsque les conditions opératoires deviennent plus sévères (augmentation de la charge, de la rugosité des surfaces, diminution de la vitesse...). L'épaisseur du film diminue et les aspérités de la surface partagent avec le film la charge du système.

On parle de régime de lubrification limite (C) lorsque la hauteur des aspérités des surfaces devient supérieure à l'épaisseur du film à l'interface. Cette situation engendre l'usure, augmente le frottement et peut provoquer la soudure des aspérités.

En régime limite, les propriétés rhéologiques du lubrifiant sont peu importantes. Le rôle prépondérant est joué par les additifs et leurs propriétés chimiques.

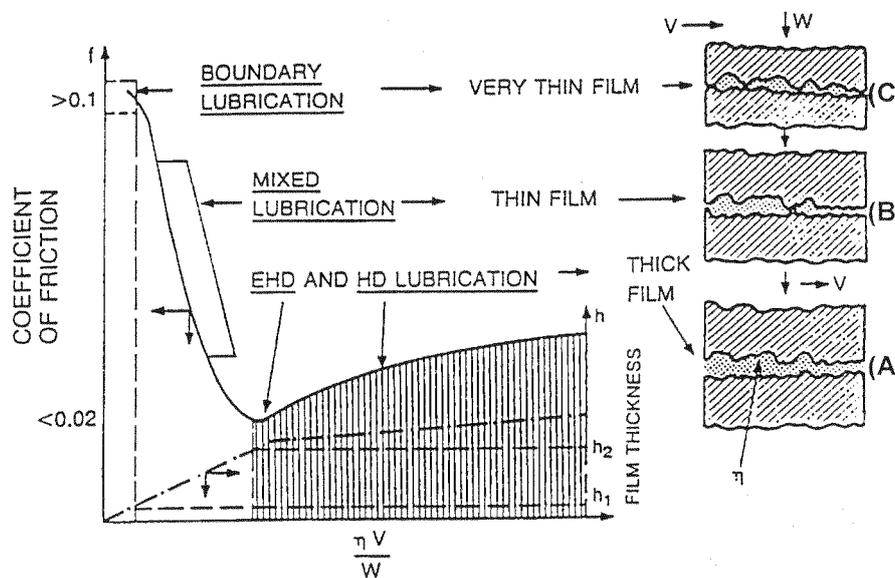


Figure I - 2 : Courbe de Stribeck, les régimes de lubrification, d'après Kajdas [KAJ-90]

Indépendamment du régime de lubrification, plusieurs autres paramètres influent sur le frottement et l'usure. Nous pouvons citer : la température, la charge, la vitesse, l'aire et la géométrie du contact, la distance de glissement, le milieu, les propriétés des matériaux, l'état des surfaces.

3. Les lubrifiants pour moteurs

3.1 Formulation d'une huile moteurs

Le rôle d'un lubrifiant est de s'interposer entre les surfaces des pièces mécaniques en mouvement l'une par rapport à l'autre. Les conséquences sont une réduction considérable de l'usure des pièces en contact. Les principales qualités et fonctions d'un lubrifiant sont de :

- ✓ réduire les frottements,
- ✓ refroidir les pièces en mouvement,
- ✓ limiter l'usure,
- ✓ maintenir le mécanisme à lubrifier dans un bon état de propreté,
- ✓ protéger contre la corrosion,
- ✓ permettre le fonctionnement à toutes températures.

Sur le plan technique, les qualités des lubrifiants évoluent sans cesse vers des niveaux de performance plus élevés, liés à l'évolution des moteurs, à leur utilisation, aux exigences des constructeurs, des utilisateurs et du législateur.

Les caractéristiques diffèrent d'un lubrifiant à l'autre. Leur seul point commun réside dans le fait qu'ils sont tous composés d'un constituant principal appelé base lubrifiante d'origine pétrolière ou synthétique. Les performances des bases sont ensuite améliorées par des composés de structures chimiques variées : les additifs. Un lubrifiant peut compter jusqu'à 15 familles d'additifs dont les principales sont :

- ✓ les additifs améliorant l'indice de viscosité,
- ✓ les additifs abaisseurs du point d'écoulement,
- ✓ les additifs dispersants,
- ✓ les additifs détergents,
- ✓ les additifs antioxydants,
- ✓ les additifs anti-usure,
- ✓ les additifs réducteurs de frottement,
- ✓ les additifs antirouille...

Ces additifs sont présents dans les huiles finies soit pour renforcer certaines propriétés de l'huile de base, soit pour apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement. Tous ces composés sont dosés de façon précise en tenant compte des interactions (synergie ou antagonisme) entre les additifs.

Le développement d'un produit demande plusieurs années (Figure I - 3). Pour être homologué, le lubrifiant devra passer avec succès des tests laboratoire et des tests sur moteurs, sur banc d'essais et sur flotte de véhicules.

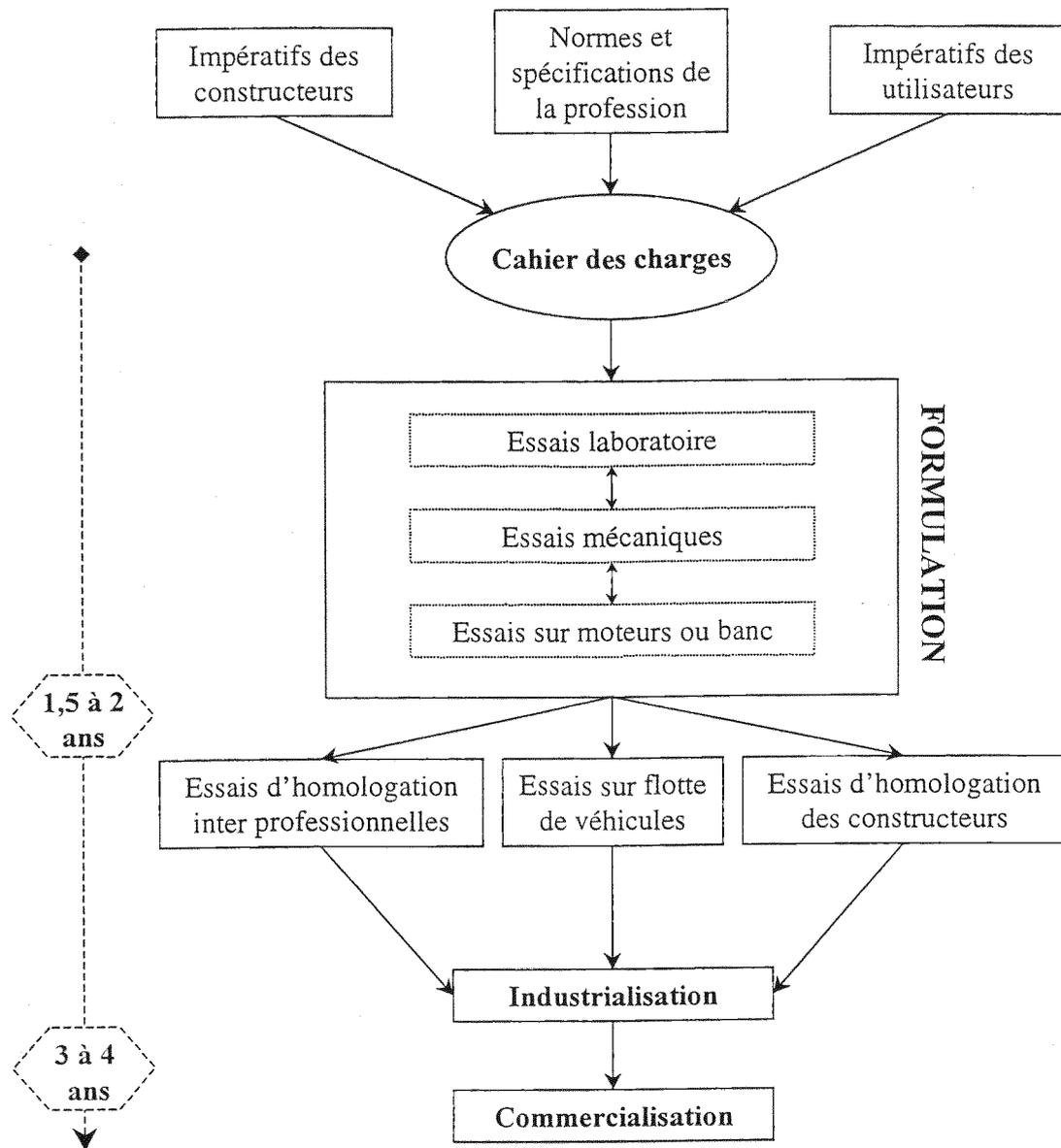


Figure I - 3 : Elaboration d'un lubrifiant.

3.2. Evaluation des performances des lubrifiants

Les bancs d'essai sont une représentation des systèmes réels (moteur, boîte de vitesse...). Ce sont des dispositifs encombrants utilisés essentiellement dans des laboratoires de recherche industriels. Pour simplifier la démarche expérimentale, on utilise des tribomètres qui permettent de simuler les contacts réels en régime mixte ou limite. Le Tableau I - 1 présente les tribomètres les plus couramment utilisés dans la littérature. Ils servent à déterminer les performances des lubrifiants et/ou des matériaux frottants.

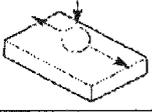
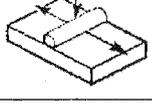
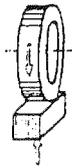
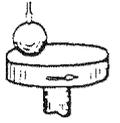
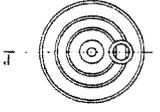
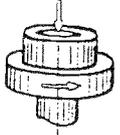
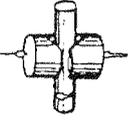
Contact	Tribomètre	Caractéristiques du test	Référence	
	tribomètre unidirectionnel alternatif pion/plan	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact ponctuel ✓ Test du lubrifiant et du matériau 	[KUO-88]	Evolution des performances d'additifs réducteurs de frottement en fonction de la température du test
	tribomètre unidirectionnel alternatif cylindre/plan	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact linéique ✓ Zone de frottement large ✓ Test du lubrifiant et du matériau 	[JOH-95]	Evolution des performances d'additifs réducteurs de frottement avec la température et la durée du test.
	tribomètre cylindre/cylindre	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact ponctuel ✓ Test du lubrifiant et du matériau 	[YAM-91]	Etude des performances de mélanges d'additifs.
	tribomètre Timken cylindre/plan	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Test anti-usure à charge constante ✓ Test extrême-pression avec montée en charge ✓ Test du lubrifiant et du matériau 	[WES-46]	Influence de la viscosité des huiles sur l'usure des pièces.
	tribomètre 4 billes	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact ponctuel à 3 points ✓ Test anti-usure à charge constante ✓ Test extrême-pression avec montée en charge 	[ROU-89]	Mesure de l'usure en fonction de la charge appliquée.
	Tribomètre rotatif pion/plan	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact ponctuel ✓ Test du lubrifiant et du matériau 	[JAM-71]	Etude de lubrifiants solides.
	Tribomètre rotatif plan/plan	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact surfacique ✓ Large zone de frottement 	[GEO-79]	Etude de l'usure en fonction du nombre de passage.
	tribomètre rotatif plan/plan (même axe)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact surfacique ✓ Tests à chaud 	[MIL-58]	Performance du MoS ₂ en fonction de la température du test.
	tribomètre Falex pion/blocs en vé	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contact linéique 4 zones de contact ✓ Test anti-usure à charge constante ✓ Test extrême-pression avec montée en charge 	[HOL-98]	Procédure anti-usure. Etude des lubrifiants pour le tréfilage.

Tableau I - 1 : Exemple de tribomètres utilisés pour mesurer les performances de lubrifiants.

4. Additifs anti-usure et modificateurs de frottement

4.1. Additifs de lubrification limite

Nous pouvons classer les additifs agissant en régime de lubrification limite en plusieurs familles. Le Tableau I - 2 présente les composés anti-usure et modificateurs de frottement usuellement étudiés dans la littérature.

	Familles d'additifs	Propriétés
Additifs soufrés	Oléfines sulfurées	Action extrême-pression. Formation de sulfure métallique.
	Soufre élémentaire (dissous dans l'huile)	
	Esters sulfurés	
	Thiocarbonates	
	Thiocarbamates	
Additifs phosphorés	Esters d'acide phosphoré	Action anti-usure. Formation de verres de phosphate ou de phosphure de fer.
	Phosphates	
	Phosphonates	
	Phosphures	
Additifs mixtes	Dithiophosphates métalliques (Co, Ni, Mo, Sb, Zn...)	Action anti-usure, antioxydant et anticorrosion (Zndtp) Action réducteurs de frottement, anti-usure (Modtp) Formation de polyphosphates et de sulfures métalliques.

Tableau I - 2 : Additifs anti-usure et modificateurs de frottement.

Il semble convenu que ces additifs agissent en formant, par réaction avec les surfaces métalliques, un tribofilm favorisant le glissement des pièces, en limitant leur usure. Les tribofilms sont de plusieurs natures :

- ✓ Des films extrême-pression formés à haute température dans des conditions de contact extrêmes. Les additifs extrême-pression, composés organo-soufrés et parfois à base de chlore, ont pour rôle d'éviter l'adhésion et le grippage des surfaces. Ils agissent dans des conditions de pression et de cisaillement importantes, en formant un film de sulfure par réaction avec les surfaces métalliques [FOR-73].
- ✓ Des films anti-usure formés dans des conditions de contact modérées. Les composés organo-phosphorés forment des verres de phosphate de fer, par réaction avec les oxydes présents sur les surfaces métalliques [MCF-97].

Dans des conditions de contact sévères, le film s'use et est régénéré au fur et à mesure par l'additif restant dans l'huile.

Les additifs mixtes ont l'avantage d'associer les deux fonctions précédentes et de posséder leurs propriétés. Ils forment un verre de phosphate contre l'usure et des sulfures métalliques agissant contre le grippage [MAR-96].

Une des difficultés qui apparaît lors de l'étude de ces additifs, est d'apprécier les conditions auxquelles les molécules sont soumises dans le contact. Si la température d'utilisation de l'huile est connue, la température au niveau du contact même est difficile à déterminer. Toutefois sous l'effet de pressions et de cisaillements importants, on peut penser qu'elles sont très élevées.

Nous avons vu que les surfaces métalliques jouent un rôle dans la réaction chimique qui conduit à la formation des tribofilms. Batchelor et al. [BAT-95] ont montré l'influence des surfaces métalliques dans la dégradation des lubrifiants. Sous l'effet de la pression, les surfaces peuvent être modifiées et leur réactivité accrue. Mori et al [MOR-88] ont étudié la réaction de plusieurs composés chimiques sur des surfaces nouvelles créées mécaniquement par le frottement.

La notion de réduction du frottement est liée à la formation du tribofilm qui favorise le glissement des surfaces. Néanmoins, on peut observer une échelle dans les performances des additifs. Les additifs contenant du molybdène montrent des qualités exceptionnelles de réduction du frottement. La Figure I - 4 présente les performances face à l'usure de divers dithiophosphates métalliques en fonction du cation présent dans la molécule [BOR-90].

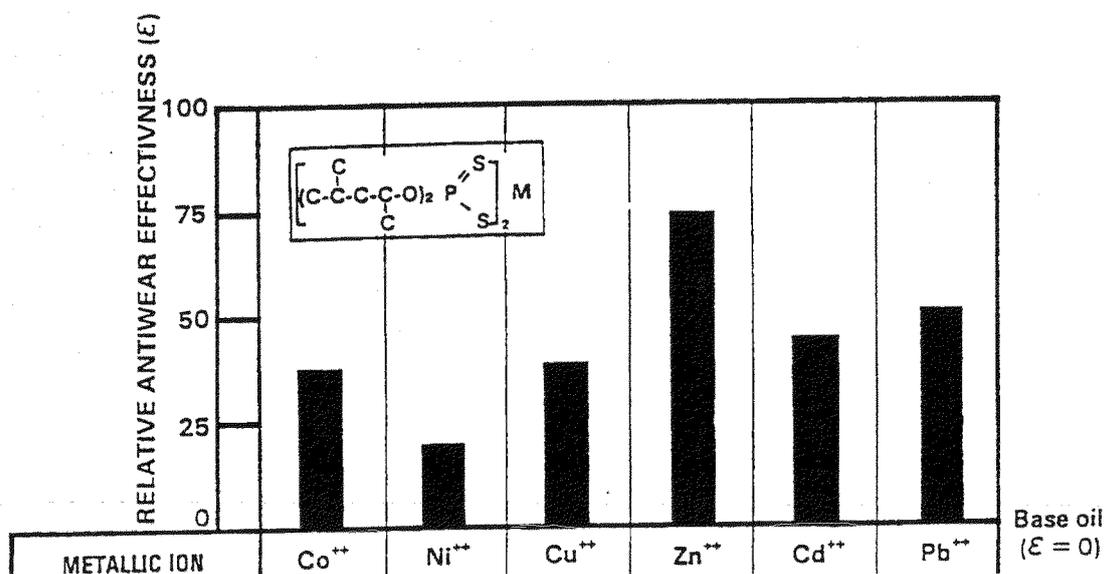
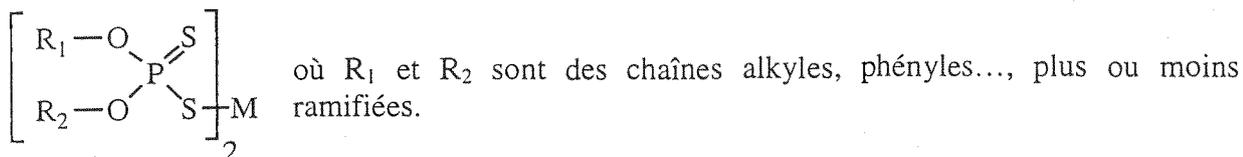


Figure I - 4 : Performances anti-usure de divers dithiophosphates métalliques (d'après [BOR-90]).

4.1.1. Le dithiophosphate de zinc (Zndtp)

Les dithiophosphates métalliques, suivant la nature du cation métallique, sont reconnus comme additifs antioxydant, anticorrosion, anti-usure et modificateurs de frottement. L'intérêt que nous leur portons remonte aux années cinquante. Pourtant comme nous le verrons par la suite, les mécanismes qui régissent leurs actions ne sont pas totalement élucidés.

Les dithiophosphates sont des molécules complexes de formule générale :



Une des méthodes de synthèse des dithiophosphates métalliques consiste à faire réagir un oxyde métallique et un acide dithiophosphorique, lui-même obtenu par réaction entre un alcool et le pentasulfure de phosphore.

Les dithiophosphates de zinc sont des composés relativement stables dont les propriétés anti-usure découlent de leur capacité à se décomposer dans l'huile [ROW-67] et à réagir avec les surfaces métalliques pour former des tribofilms [FEN-63].

✓ Décomposition de la molécule de Zndtp

Des tests d'adsorption ont été menés en immergeant le substrat métallique dans une solution (huile de base + Zndtp). La température du test est un facteur important. Jusqu'à 60°C, la molécule de Zndtp est physisorbée [DAC-82]. A partir de 60°C et dans un certain domaine de concentration, la molécule se décompose suivant un modèle de type Langmuir [OTT-86]. On observe alors la chimisorption des molécules et la formation d'un film d'épaisseur de l'ordre de la monocouche. Dacre et al. [DAC-83] ont montré que la nature du substrat avait aussi une influence sur l'adsorption. A une température supérieure à 80°C, les compositions du film thermique et de la molécule de Zndtp ne sont plus semblables [GEO-73]. Une réaction chimique entre le Zndtp et le substrat est à considérer. De manière générale, la molécule se décompose dans l'huile (à la température d'utilisation > 200°C), avant que ses produits de décomposition ne réagissent avec les surfaces métalliques. Trois modèles ont été avancés pour décrire la réaction de décomposition de la molécule de Zndtp :

- Rowe et al. [ROW-67] parlent de décomposition thermique qui produit des mercaptans et de l'H₂S. Les mercaptans réagissent ensuite avec le fer du substrat pour former des sulfures de fer.
- Spedding et al. [SPE-82] parlent de réaction hydrolytique. La présence d'eau accélérerait la décomposition de Zndtp. Ce système nécessite cependant des températures élevées.
- Willermet et al. [WIL-95] parlent de décomposition par oxydation grâce à l'oxygène dissout dans l'huile. Ils montrent que sous atmosphère inerte, les films formés sont moins riches en oxygène et en zinc et plus riches en fer. L'usure est alors plus importante. En ajoutant dans la solution des hydroxydes, l'usure redevient la même que sous air.

On obtient alors un film de phosphate et d'oxydes, de polymères, de polyphosphates [SIE-83].

✓ Composition du tribofilm de Zndtp

L'action anti-usure des additifs se traduit par la formation d'un film pendant le frottement. Ces films tribochimiques (ou tribofilms) sont fabriqués en soumettant au frottement un substrat immergé dans la solution huile + Zndtp. Pendant longtemps, des techniques d'analyse peu performantes, ont limité notre connaissance de ces tribofilms. Néanmoins, à l'heure actuelle il semble convenu que l'on forme un film amorphe de polyphosphates de zinc [WIL-91]. Dans des conditions de frottement sévères, Martin et al. trouvent la présence d'un phosphate mixte de fer et de zinc [MAR-85]. Le polyphosphate est un pyrophosphate [YIN-93] qui présente à la fois des

chaînes courtes et longues [WIL-95]. Récemment, Yin et al. [YIN-97] ont montré que le tribofilm de Zndtp est composé d'une couche de phosphates à courtes chaînes recouverte d'une couche de phosphates à longues chaînes. Bell et al. [BEL-93] donnent une représentation de la structure du tribofilm de Zndtp (Figure I - 5). Sur le film polymère est présente une zone riche en Zndtp. Cette couche servirait de réservoir d'additif pour la régénération du film au fur et à mesure de son usure. Du soufre est présent dans le film sous la forme de sulfure [SPE-82]. Toutefois la présence de soufre dans la structure du phosphate pour former un thiophosphate, n'est pas exclue.

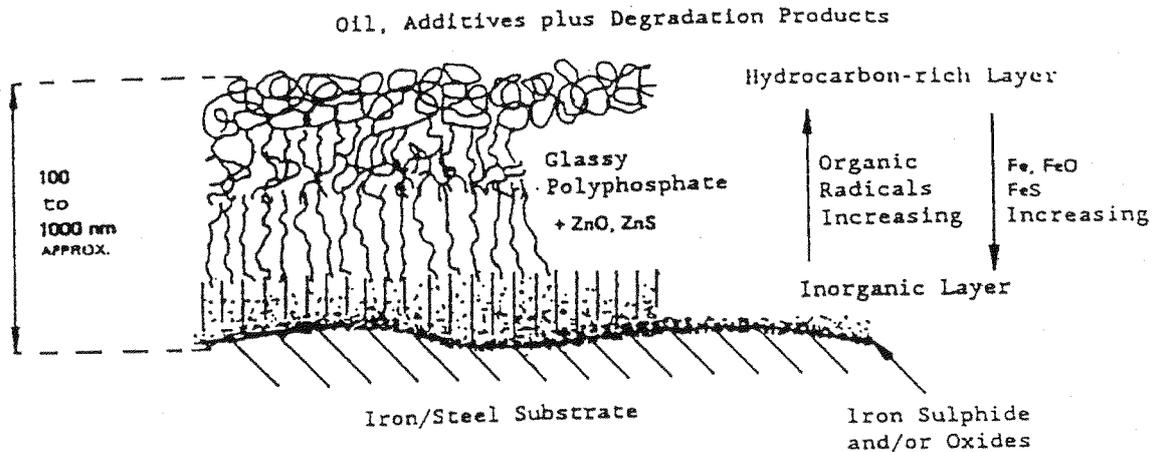


Figure I - 5 : Représentation schématique du tribofilm de Zndtp (d'après Bell et al. [BEL-93])

4.1.2. Le dithiophosphate de molybdène (Modtp)

Les mécanismes de formation du tribofilm de Modtp sont similaires à ceux concernant le Zndtp. Mitchell [MIT-84] décrit une phase de décomposition de la molécule dans l'huile, puis une phase de réaction des produits de décomposition avec les surfaces métalliques.

✓ Composition du tribofilm de Modtp

Suivant le même principe que pour le Zndtp, le Modtp forme un tribofilm de polyphosphates amorphes [ROU-75]. Sun et al. [SUN-90] montrent que la concentration en Modtp dans l'huile influe sur le taux de sulfuration et d'oxydation donc change les propriétés anti-usure du film. A 120 °C, le Modtp se décompose et donne du MoS₂ et un phosphate de fer FePO₄. A 200 °C le Modtp forme en plus du MoO₃ [YAM-89]. Yamamoto et al. [YAM-86] précisent que le tribofilm est formé d'un phosphate de fer recouvert de MoO₃ et de MoS₂.

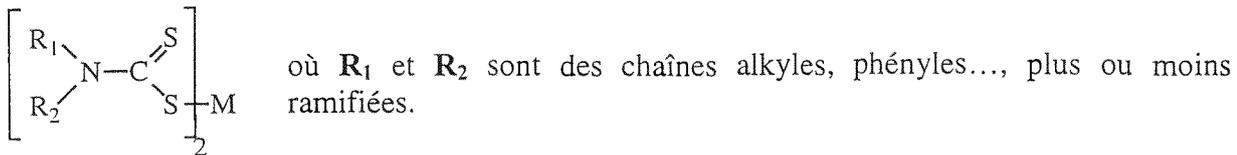
✓ Réduction du frottement

Ce sont les capacités du Modtp à réduire le frottement qui attirent l'intérêt des chercheurs. Le Modtp partage cette propriété avec les composés organo-soufrés au molybdène longuement étudiés par Mitchell [MIT-84]. La particularité de ces composés est qu'ils contiennent entre autres éléments, du molybdène et du soufre. Les propriétés de diminution du frottement sont associées à la formation de MoS₂ pendant le frottement. Yamamoto et al. [YAM-89] montrent la présence de MoO₃ sur une surface non frottée et de MoS₂ sur la surface frottée. Le MoO₃ est formé en premier lors de la décomposition thermique de la molécule de Modtp alors que le MoS₂ est

formé sous l'action du frottement, par décomposition dans le contact de produits adsorbés [YAM-91].

4.1.3. Le dithiocarbamate de molybdène (Modtc)

La formule générale d'un dithiocarbamate de molybdène (Modtc) est la suivante :



Le Modtc contient du soufre mais pas de phosphore. C'est un additif réducteur de frottement mais il ne possède pas de propriétés anti-usure [MIT-84]. Le Modtc est un produit plus stable que les dithiophosphates précédemment étudiés (Modtp et Zndtp) [WIL-95]. Ses propriétés sont très dépendantes de l'adsorption de la molécule sur les surfaces métalliques [STI-95]. Stipanovic et al. [STI-95] montrent qu'en dessous de 120°C le Modtc est peu efficace. La réduction du frottement est maximale à partir de 130°C puis reste constante ($\mu=0.04$).

✓ Composition du tribofilm de Modtc

Le tribofilm est composé en majorité de carbone sous la forme de thiocarbamates et de chaînes alkyles [STI-95], de MoS₂ [ISO-74] et de sulfates [KAS-97], de FeS [MIT-84], et de MoO₃ [YAM-91]. Kubo et al. [KUB-95] proposent un mécanisme de dégradation de la molécule de Modtc au niveau de la liaison MoS-S pour former de l'acide dithiocarbamique et du MoS₂. Comme pour le cas du Modtp les qualités de réduction du frottement sont associées à la formation de MoS₂.

4.1.4. Comportement tribologique

Le frottement en présence d'une huile de base sans ajout d'additifs atteint des valeurs de coefficient de frottement autour de 0.16. Dans la réduction du frottement, le Modtp et le Modtc montrent des meilleures qualités que le Zndtp (Figure I - 6). Yamamoto et al. [YAM-89] indiquent que le Modtc est le plus efficace car il possède une plus grande facilité à créer du MoS₂.

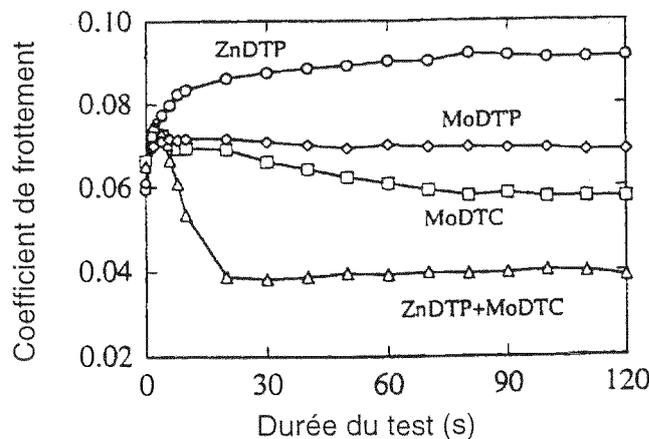


Figure I - 6 : Comparaison des propriétés de réduction du frottement de Zndtp, Modtp, Modtc et Modtc/Zndtp (d'après [MUR-93]).

4.2. Interactions entre additifs

L'huile formulée finie contient un grand nombre d'additifs. L'étude des additifs séparément permet d'identifier les mécanismes d'action. Pourtant, dans la plupart des cas, le mélange de deux additifs change les mécanismes. Il faut tenir compte d'interactions de synergie ou d'antagonisme qui peuvent jouer sur les propriétés de l'additif.

✓ Interaction Modtc/Zndtp

Dans un but écologique (diminution du taux de phosphore dans les huiles), les dithiophosphates sont remplacés par des mélanges d'additifs comme la combinaison Modtc/Zndtp. Dans un premier temps, Igarashi et al. [IGA-90] ont montré que l'adsorption sans frottement de Modtc décroît avec la présence de Zndtp. D'autres auteurs [KUB-88] ont confirmé que le Zndtp nuit aux propriétés du Modtc et expliquent cela par une adsorption compétitive des deux additifs sur les surfaces. En réalité, les propriétés du mélange sont dépendantes de la concentration relative des deux additifs [MUR-93]. A la concentration optimale (700 ppm de Mo et 200 ppm de Zn dans l'huile), le Zndtp augmente la résistance à l'usure et favorise l'adsorption et la décomposition de Modtc et donc la formation de MoS₂ [MUR-97]. Le Zndtp est adsorbé préférentiellement puis le Modtc se décompose et forme du MoS₂ sous l'effet du cisaillement [MUR-93]. Jensen et al. [JEN-P] ont mis en évidence le phénomène d'échange de cations entre le Modtc et le Zndtp pour former du Modtp et du Zndtc.

✓ Autres mélanges

D'autres mélanges ont été étudiés : le mélange Zndtp/dispersant [MAN-95], Zndtp/détergent [VAR-P]. L'étude de ces interactions n'est pas de notre propos. Pourtant, il faut noter que récemment, Willermet [WIL-98] a fait un résumé des résultats de la littérature.

4.3. Notion de réaction tribochimique

Le cas du Zndtp nous montre que le frottement n'est pas sans effet sur les espèces chimiques présentes dans le contact. La réaction tribochimique est une réaction chimique induite par le frottement. Mori [MOR-95] montre que des surfaces mises à nu pendant un test de frottement, réagissent préférentiellement avec certains gaz présents dans l'enceinte de frottement. Kajdas [KAJ-95] applique le principe de dureté chimique (HSAB) (Annexe VI) et décrit la réaction tribochimique comme une réaction acido-basique. Martin [MAR-P] applique ce principe à la formation des tribofilms de Zndtp.

4.4. Techniques d'analyse physico-chimique des tribofilms

On a vu précédemment que les caractéristiques tribologiques et chimiques étaient étroitement liées. La démarche courante pour identifier les mécanismes chimiques d'action des additifs est d'étudier le tribofilm après le test de frottement. Le Tableau I - 3 présente les techniques d'analyse les plus utilisées pour la caractérisation des tribofilms.

Technique	Information	Remarques
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Observation des surfaces usées et des débris d'usure <ul style="list-style-type: none"> ✓ Topographie ✓ Microstructure ✓ Taille et forme ✓ Composition (analyse X), cartographies chimiques 	
Microscopie électronique à transmission (MET)	Observation des surfaces usées, des débris d'usure et des molécules dans les lubrifiants <ul style="list-style-type: none"> ✓ Structure cristalline (orientation, défauts...) ✓ Taille et forme ✓ Composition (analyse X, EELS) 	✓ Préparation des échantillons lourde
Spectroscopie des photoélectrons (XPS)	Analyse des surfaces <ul style="list-style-type: none"> ✓ Structure élémentaire de la surface ✓ Liaisons chimiques ✓ Analyse quantitative ✓ Imagerie chimique 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Epaisseur analysée : 5 nm ✓ Possibilité de profil (couplage canon à ions) ✓ Traitement et interprétations difficiles
Spectroscopie des électrons Auger (AES)	Analyse des surfaces <ul style="list-style-type: none"> ✓ Structure élémentaire de la surface ✓ Analyse semi-quantitative 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Epaisseur analysée : 5 nm ✓ Zone d'analyse : de 1 cm à 1 μm ✓ Possibilité de profil (couplage canon à ions) ✓ Analyse des isolants difficile ✓ Pas d'analyse quantitative, peu d'informations sur la structure chimique
Microscopie Auger à balayage (SAM)	Analyse des surfaces <ul style="list-style-type: none"> ✓ Répartition spatiale des éléments ✓ Analyse semi-quantitative 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Analyse des isolants difficile ✓ Pas d'analyse quantitative, peu d'informations sur la structure chimique
Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)	Analyse de la surface <ul style="list-style-type: none"> ✓ Nature des liaisons 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Analyse destructive ✓ Quantification difficile
Fluorescence X (XRF, WDX, EDX)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Analyse élémentaire ✓ Informations structurales ✓ Analyse quantitative 	
Spectrométrie Raman	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Liaisons chimiques 	
Spectroscopie infrarouge (IR)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Liaisons chimiques ✓ Informations moléculaires 	

Tableau I - 3 : Principales techniques d'analyse physico-chimique des surfaces tribochimiques.

Ces techniques d'analyse physico-chimique traditionnelles sont utilisées depuis de nombreuses années. Leurs limitations viennent soit de leur sensibilité, soit de la nature des informations que l'on peut obtenir. Des auteurs ont trouvé le moyen d'aller encore plus loin dans la compréhension des phénomènes tribochimiques :

- ✓ En couplant des techniques complémentaires et en recoupant les informations. Varlot et al. [VAR-P] ont montré la complémentarité de l'XPS et de la MET et remontent à la fois à la composition chimique et à la microstructure du tribofilm obtenu à partir du mélange Znntp/borate de calcium.

- ✓ En utilisant des techniques basées sur le rayonnement synchrotron. Martin et al [MAR-93] progressent dans l'identification de la structure du tribofilm de Zn₂TP, en utilisant la Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS). Yin et al. [YIN-93], par la X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), détermine la longueur des chaînes du tribofilm de Zn₂TP.

Jusqu'à présent, la majorité des caractérisations physico-chimiques sont effectuées *post mortem*, sur des tribofilms fabriqués lors de tests lubrifiés traditionnels. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes tribochimiques, des systèmes sous vide couplant tribométrie et analyse se sont développés. En 1968, Buckley [BUC-68] utilise un tribomètre sous vide pour étudier l'influence de l'adsorption de molécules de gaz sur le frottement sur tungstène. Ces dispositifs intéressent ensuite l'industrie spatiale qui fait tester les performances et la durée de vie de lubrifiants solides [MIY-93]. Donnet et al. [DON-96] ont étudié l'influence de l'environnement sur le frottement du lubrifiant solide MoS₂. McFadden et al. [MCF-95] ont montré une réduction du frottement du contact cuivre/cuivre en présence d'une monocouche de trifluoroéthanol adsorbé sur le cuivre.

La démarche expérimentale progresse par la modélisation du contact lubrifié par un contact sous vide. Boehm [BOE-98] utilise un tribomètre sous vide pour simplifier le système tribochimique en modélisant les constituants d'un lubrifiant pour le laminage par des molécules contenant les mêmes fonctions chimiques. Martin et al. [MAR-96] soumettent des tribofilms au frottement sous vide. L'intérêt de l'étude consiste à caractériser *in situ* les cicatrices d'usure après le test de frottement sous vide. Le frottement est relié *in situ* à la chimie de surface.

4.5. Conclusion

Les additifs anti-usure et modificateurs de frottement forment, dans les zones de frottement limite, des tribofilms destinés à favoriser le glissement et à éviter l'adhésion des surfaces pendant le frottement.

Dans les zones de lubrification limite, le frottement est déterminé par les caractéristiques chimiques des molécules présentes dans le contact. Trois familles d'additifs sont utilisées pour leurs propriétés extrême-pression et anti-usure. Nous nous sommes intéressés particulièrement à deux dithiophosphates métalliques, le Zn₂TP et le ModTP, ainsi qu'à un dithiocarbamate de molybdène (ModTC).

Les dithiophosphates se décomposent dans l'huile et forment par réaction avec la surface métallique un verre de phosphate et des sulfures métalliques.

Les additifs au molybdène (ModTP et ModTC) tiennent leurs propriétés de réduction du frottement, de la formation de MoS₂ dans le contact, à la surface du tribofilm.

La compréhension des mécanismes d'action de ces additifs passe par l'analyse physico-chimique des surfaces frottées. Il semble indispensable d'adapter les techniques d'analyse traditionnelles ou de se tourner vers des nouvelles techniques pour progresser dans la compréhension des phénomènes tribochimiques.

Chapitre II

***Approche "instantanée" du frottement limite
lubrifié par analogie avec le frottement sous vide***

1. Introduction: hypothèse fondamentale

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les additifs anti-usure et réducteurs de frottement ont comme spécificité de former des tribofilms dans les zones de lubrification limite. Notre objectif est de mettre au point une méthodologie nous permettant d'étudier :

- ✓ les chemins réactionnels qui conduisent à la formation des tribofilms,
- ✓ le comportement tribologique des tribofilms, qui montre leur capacité à réduire le frottement et l'usure.

En frottement lubrifié, les molécules du milieu environnant (huile) s'adsorbent sur les surfaces et alimentent la zone de contact à la sortie du frottement. Même si une des surfaces frottantes n'est jamais en contact direct avec l'environnement, elle glisse sur la trace en vis-à-vis, qui elle, est réalimentée au fur et à mesure. Sous vide ce phénomène de régénération des traces d'usure n'a pas lieu.

Il peut alors paraître inadapté de modéliser les frottements dans un moteur, en présence d'un lubrifiant, par du frottement sous vide. En fait, on suppose qu'en régime de lubrification limite, les surfaces en vis-à-vis sont si proches l'une de l'autre qu'aucune molécule environnante ne peut entrer dans la zone de contact (cette hypothèse sera vérifiée postérieurement). Alors, les conditions du contact glissant lubrifié, prises à un instant donné, sont similaires aux conditions de contact sous vide (Figure II - 1). On simule alors le contact lubrifié "instantané" par un contact sous vide. L'avantage de travailler sous vide est que les surfaces des échantillons restent stables dans le temps, dans un environnement maîtrisé. Alors, l'analyse des surfaces n'est pas limitée par le temps et permet de remonter à la situation réelle dans le contact.

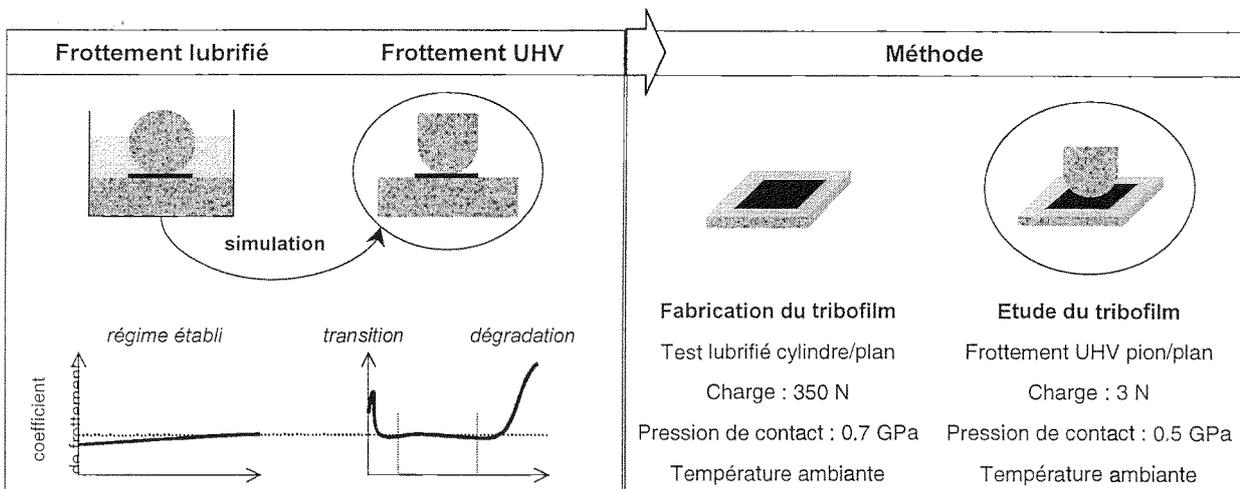


Figure II - 1: Représentation et conditions du contact lubrifié et du contact UHV correspondant.

Pour connaître les propriétés tribologiques intrinsèques des tribofilms, notre méthode consiste à les fabriquer (frottement lubrifié) et à les tester ensuite sous vide (Figure II - 1). Il faut noter que les essais de frottement effectués en milieu lubrifié correspondent au frottement en régime limite ou mixte. L'épaisseur du film hydrodynamique, calculée par la formule de Grubin* [BAT-93] est de l'ordre de 6 nm. Cette valeur est très inférieure à la rugosité des surfaces en contact, évaluée à plus de 20 nm par interférométrie (type Michelson). Il ne fait aucun doute au vu de Figure II - 2 qu'il existe des points de contact entre les surfaces frottantes. Nous sommes en régime de lubrification mixte.

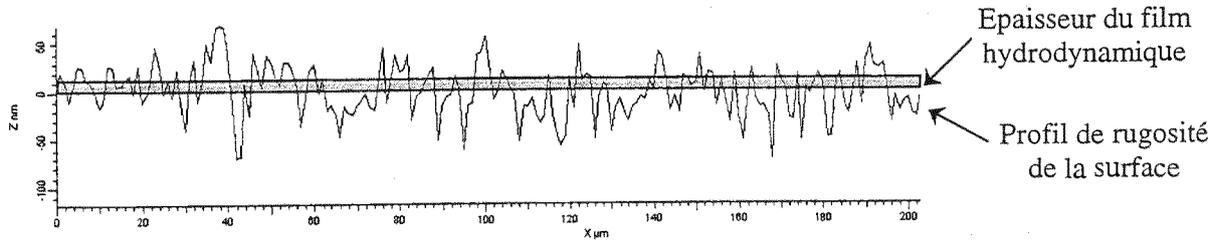


Figure II - 2 : Comparaison de l'épaisseur du film hydrodynamique calculée avec la rugosité des surfaces en contact.

Une étude récente effectuée au CEMEF dans le cadre d'un Contrat de Programme de Recherche [MAR-98] a montré que le frottement en régime mixte est donné par le frottement des zones limites du contact. Si notre hypothèse est correcte, nous devons alors retrouver des coefficients similaires en frottement lubrifié et en frottement sous vide. Nous avons effectivement observé ce phénomène (Figure II - 1). Nous notons toutefois en tout début de test la présence d'une période de transition qui correspond au rodage du pion neuf. Sa courte durée (quelques cycles) nous permet de dire qu'elle n'entraîne pas de changement conséquent dans l'épaisseur du film.

Une expérience préliminaire de frottement sous ultravide [MAR-96] nous permet de vérifier que les molécules présentes dans l'environnement du frottement lubrifié ne jouent aucun rôle dans le frottement. Il s'agit d'un test acier 100C6 sur acier 100C6 dont les conditions sont les suivantes : frottement pion/plan, pression de contact 0.54 GPa, vitesse de glissement 0.5 mm/s, longueur de trace 3mm, vide de la chambre 60 nPa. A la fin du test, des spectres AES ont été enregistrés à l'intérieur et à l'extérieur de la trace d'usure du plan.

* Pour un contact linéique cylindre/plan, la formule de Grubin s'écrit: $\frac{h}{R} = 1.657 \left(\frac{U \eta_0 \alpha}{R} \right)^{0.7273} \left(\frac{W}{LE'R} \right)^{-0.090}$ avec E' , le

module d'Young réduit obtenu par $\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$ où les E_i (en Pa) et ν_i sont respectivement les modules

d'Young et les coefficients de Poisson des surface antagonistes, R (en m), le rayon du cylindre, W (en N), la charge normale appliquée, L (en m), la longueur du cylindre, η_0 (en Pas.s), la viscosité dynamique, α (en Pa^{-1}), le coefficient de visco-pression, U (en m/s), la vitesse d'entraînement, et h l'épaisseur du film entre les deux surfaces. L'application numérique donne $h=5.5 \text{ nm}$.

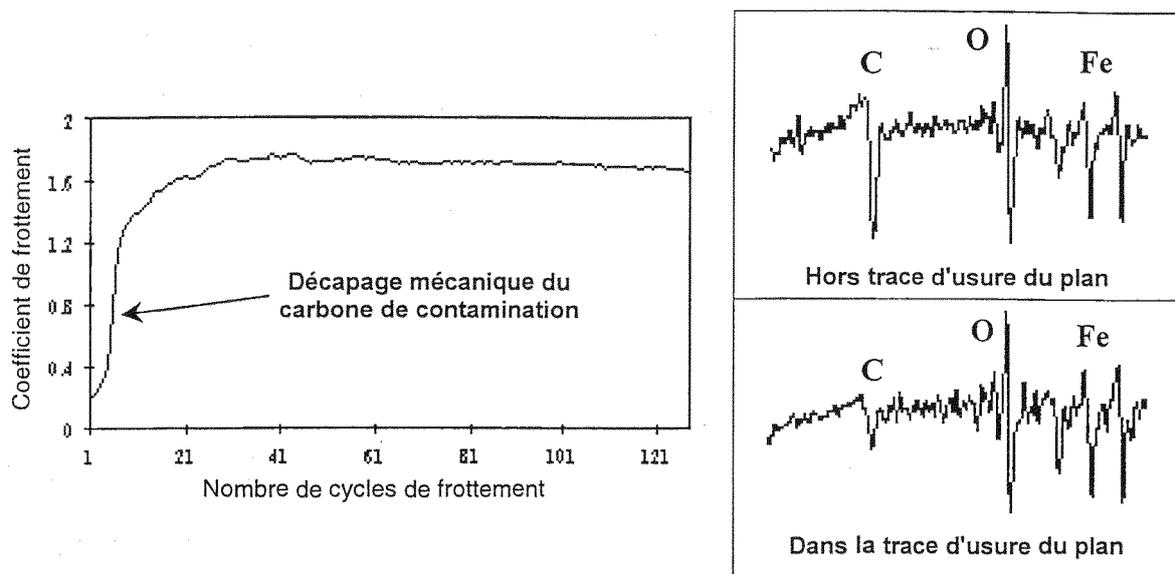


Figure II - 3 : Courbe de frottement sous vide d'un contact acier/acier. Analyses AES du plan avant et après frottement.

La courbe de frottement sous vide (Figure II - 3) couplée aux spectres AES montre que le carbone de contamination est chassé de la trace d'usure, durant les premiers cycles de frottement. Cette élimination est corrélée à une augmentation du coefficient de frottement. A la fin du test, les couches d'oxyde des deux surfaces (pion et plan) sont toujours présentes.

De cette expérience nous pouvons tirer une autre remarque. Le contact 100C6/100C6 est intéressant car il donne un coefficient de frottement sous vide très élevé (1.7) pour une usure faible. Les valeurs de frottement sur des tribofilms en milieu lubrifié sont beaucoup plus faibles (quelques centièmes), et cela devrait être le cas aussi sous vide. La mesure du coefficient de frottement est un moyen de savoir si nous testons le tribofilm ou non.

2. Fabrication des films limites par frottement lubrifié

2.1. Le tribomètre Cameron-Plint TE77

Le tribomètre Cameron-Plint TE77 (Figure II - 4) est un tribomètre du commerce, mis à notre disposition à l'Institut Français du Pétrole. Il s'agit d'un tribomètre alternatif à haute fréquence destiné au frottement sous air. Il est utilisé dans des applications pour :

- ✓ l'évaluation des propriétés extrême pression, et anti-usure des lubrifiants,
- ✓ des tests de frottement et d'usure de revêtements et de films minces,
- ✓ du frottement sec et lubrifié de différents matériaux : métaux, céramiques, composites, polymères...
- ✓ des tests de fretting...

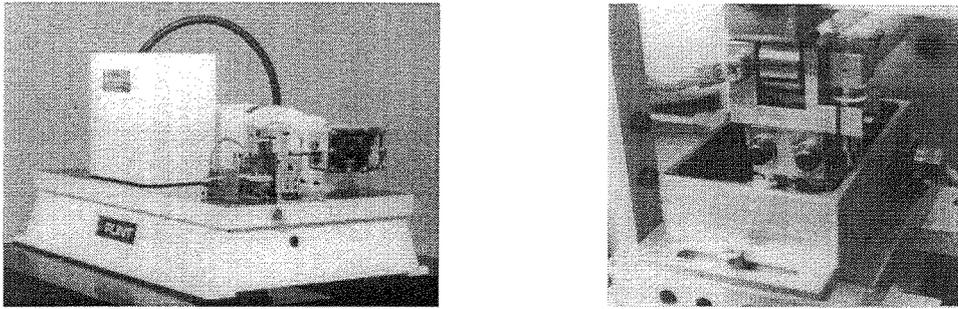


Figure II - 4 : Vue générale du tribomètre Cameron-Plint TE77 et vue du contact.

L'appareil possède des options permettant de jouer sur la géométrie du contact (Figure II - 5). Si la surface fixe est le plus souvent une plaquette, la surface mobile peut être pour du glissement pur, un cylindre (a), un plan (b) ou un pion (c), et pour simuler le contact segment/chemise, deux surfaces courbes (d). Un mouvement de rotation peut être imposé au cylindre (e) pour combiner glissement et roulement.

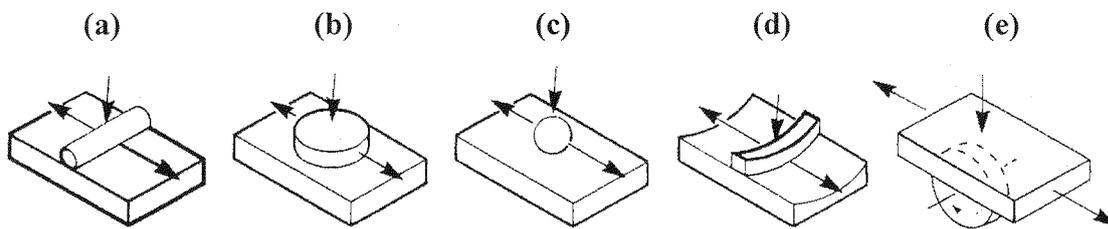


Figure II - 5 : Schémas des différents contacts possibles dans le tribomètre Cameron-Plint.

La plaquette est fixée dans un creuset. On effectue du frottement sec ou lubrifié en remplissant le creuset d'une solution. La charge est appliquée par un moteur pas-à-pas sur la surface mobile fixée au bout d'un bras. Le creuset peut être chauffé par induction et un thermocouple mesure la température de la solution. Les caractéristiques de l'appareil sont présentées dans le Tableau II - 1.

Charge	5 → 500 N
Vitesse de chargement max.	25 N/s
Température	ambiante → 600°C
Fréquence	2.5 → 50 Hz
Déplacement	0.05 → 15 mm
Dimensions	
✓ de la plaquette	38 x 58 x 4 (mm)
✓ de la bille	∅ = 6 mm
✓ du cylindre	∅ = 12 mm, L = 4 mm
✓ du disque	∅ = 12 mm, h = 4 mm

Tableau II - 1: Spécifications du TE77 standard.

Les montées en charge et en température peuvent être programmées. La fréquence du moteur est imposée et un oscilloscope permet de visualiser sa valeur. La charge appliquée, la force tangentielle et la température de la solution sont mesurées et enregistrées sur micro-ordinateur.

2.2. Fabrication des films limite

Les films générés par frottement dans le tribomètre Cameron-Plint TE77 sont appelés tribofilms et seront introduits dans le tribomètre UHV pour notre étude. Pour obtenir une zone frottée assez grande, nous avons choisi la géométrie de contact cylindre/plan. Le plan et le cylindre sont en acier 100C6, polis à l'aide d'une suspension diamantée de $3\mu\text{m}$. L'échantillon fixe est une plaquette de 10 mm x 8 mm x 2 mm. La plaquette est fixée au fond du creuset. Elle est ensuite recouverte de la solution composée d'une huile de base dans laquelle a été ajouté l'additif. Avant de commencer le test, on chauffe la solution. Le Tableau II - 2 présente les conditions expérimentales concernant chaque additif. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les additifs testés ainsi que leur concentration dans l'huile de base.

Charge appliquée	350 N après un palier à 50 N pendant 3 min
Pression de contact	0.7 GPa
Température du bain	353 K
Fréquence du mouvement	3 Hertz
Durée de l'essai	1 heure
Dimensions du film limite	8 mm x 4 mm
Apparence du film limite	Brun foncé ou jaune clair

Tableau II - 2 : Paramètres expérimentaux à la fabrication des films limite.

2.3. Caractérisation des tribofilms en Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Nous avons observé en MET les particules d'usure récoltées dans les huiles usées, après le test Cameron-Plint. Le fait que ces débris ne contiennent que peu de fer montre qu'ils sont des morceaux du film limite détachés pendant le test de frottement. Ils sont assez fins ($<100\text{ nm}$) pour être étudiés sans préparation préalable. Il suffit alors de déposer les particules d'usure sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone d'environ 5 nm d'épaisseur. La MET donne accès à :

- ✓ la morphologie et la taille des débris par l'intermédiaire de photographies en MET et la microstructure par les clichés de diffraction,
- ✓ la composition chimique des particules par l'intermédiaire de l'analyse X et EELS (résolution = 0.7 eV, taille de spot = 2.4 nm),
- ✓ la structure atomique par l'intermédiaire d'observations en MET à Haute Résolution.

3. Le tribomètre analytique sous ultravide

Le tribomètre analytique sous ultravide (UHV) a été entièrement développé au laboratoire. La principale caractéristique du dispositif est qu'il associe à un tribomètre pion/plan, une série d'outils pour l'analyse *in situ*. La présentation du tribomètre ainsi que ses possibilités analytiques ont fait l'objet d'une publication présentée en Annexe I.

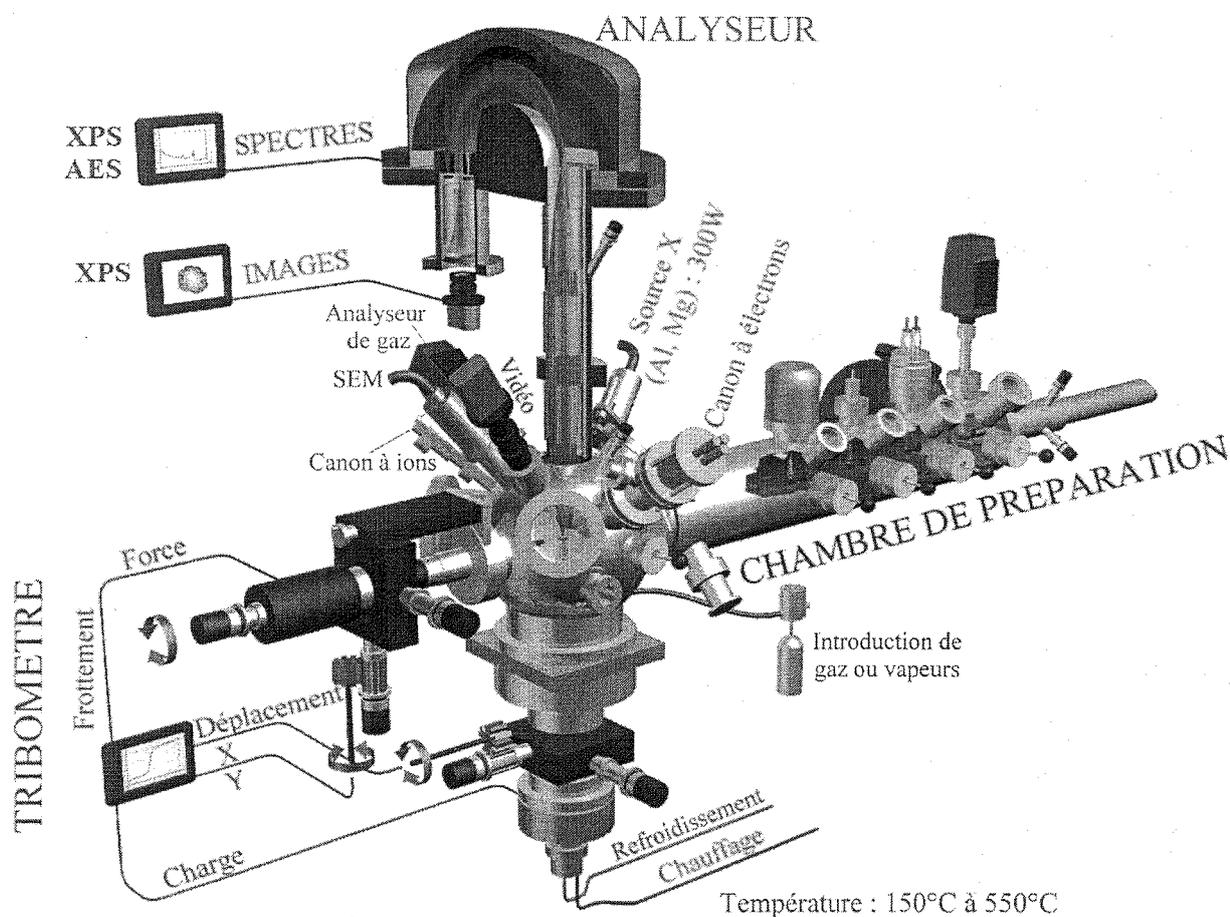


Figure II - 6 : Tribomètre analytique sous ultravide

Le tribomètre (partie inférieure du dispositif - Figure II - 1) est de type pion/plan. Le plan est fixé au bout d'une canne verticale et le pion, au bout d'une canne horizontale. L'installation des échantillons se fait entièrement sous vide grâce à un système de transfert qui permet de fixer les porte-échantillon sur les extrémités des cannes. Des manipulateurs XYZ permettent le déplacement des échantillons dans les trois directions de l'espace et la rotation autour de l'axe des cannes.

Autour de la partie tribométrie, des outils d'analyse de surface ont été installés pour la caractérisation *in situ* des films avant et après frottement, et des films de transfert sur le pion (Figure II - 6). Nous disposons de techniques d'extrême surface qui permettent d'analyser une profondeur variant de 0.5 à 5 nanomètres. Le Tableau II - 3 présente le principe et la résolution de chaque technique utilisée.

Technique	Source	Détecteur	Résolution latérale	Analyse quantitative
MEB	canon à électrons	détecteur d'électrons secondaires	0.5 μm	Non
AES	canon à électrons	spectromètre : détection des électrons Auger	< 1 μm	Non
Profil latéral AES (Line-scan)	position du canon à électrons contrôlé par ordinateur, le long d'un segment défini sur l'image MEB.	spectromètre : détection des électrons Auger	1 μm	Non
SAM (imagerie Auger)	canon à électrons (balayage de la surface)	spectromètre : détection des électrons Auger	1 μm	Non
Imagerie XPS	source X (balayage de la surface) anode : AlK α ou MgK α	spectromètre + système de lentilles électrostatiques pour générer l'image	15 μm	Non
XPS	source X anode : AlK α ou MgK α	spectromètre + lentilles de focalisation	Diamètre du spot de 4 mm à 60 μm	Oui
Abrasion ionique (nettoyage des surfaces, profil en épaisseur)	canon à ions (Ar ⁺)		Taille minimale du spot ~ 120 μm	

Tableau II - 3 : Principe et résolution des techniques d'analyse *in situ*.

3.1. Coefficient de frottement

Le comportement tribologique des échantillons est évalué à travers le coefficient de frottement enregistré pendant un test de frottement sous vide. Le schéma suivant présente le dispositif permettant la détermination du coefficient de frottement μ .

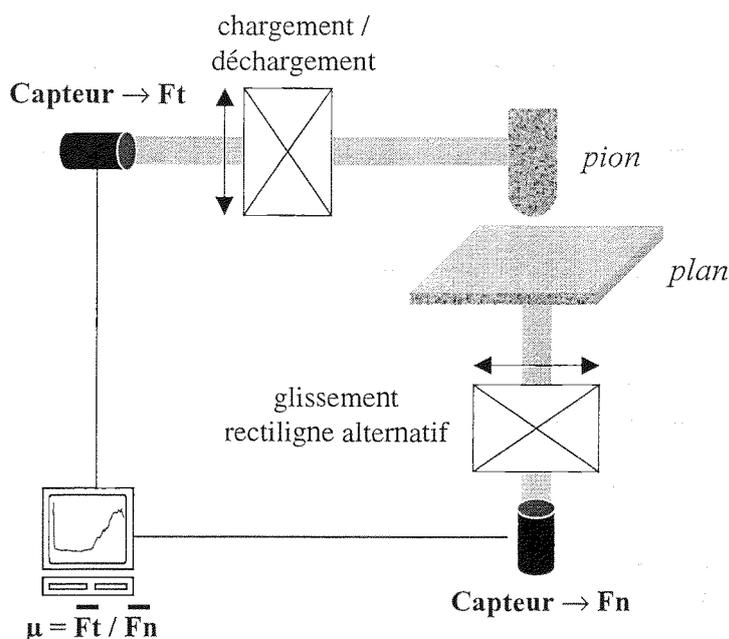


Figure II - 7: Dispositif de mesure de la force normale (F_n) et de la force tangentielle (F_t).

Les capteurs de déplacement à lames parallèles permettent de mesurer :

- ✓ la force normale F_n : la charge appliquée entre le pion et le plan,
- ✓ la force tangentielle F_t : la force de frottement qui s'oppose au déplacement du pion.

Le coefficient de frottement instantané est calculé par le rapport $\mu_{inst} = F_t/F_n$. Pour construire la courbe de frottement $\mu = f(\text{cycle})$ on utilise alors le coefficient de frottement moyen sur un cycle à partir de M mesures de F_n et F_t (en éliminant les valeurs proches du changement de sens). Dans notre configuration, pour une trace de frottement de 2 mm de longueur, on enregistre 256 valeurs de F_n et F_t en 1 cycle (1 aller-retour). Le coefficient de frottement moyen sur 1 cycle

$$\text{s'écrit alors } \mu_{moy} = \frac{\sum_{1}^{256} |F_t|}{\sum_{1}^{256} |F_n|}.$$

3.2. Pression de contact

Nous avons établi dans l'introduction les hypothèses de fondement de notre étude. Nous simulons le contact lubrifié instantané par un contact sous vide. Il s'agit maintenant de définir des conditions de frottement sous vide les plus proches possible de celles des essais lubrifiés. En régime de lubrification mixte, les contacts entre les deux surfaces en vis-à-vis se font au sommet des aspérités. La géométrie simple la plus appropriée semble être le contact ponctuel pion/plan. Il s'agit maintenant de reproduire les conditions de contact entre deux aspérités. La théorie de Hertz donne à partir de la géométrie du contact, la pression dans le contact et les dimensions de la zone de contact. En jouant sur la charge et le rayon de courbure du pion, nous pouvons nous rapprocher des conditions du contact lubrifié.

La théorie de Hertz qui s'applique à deux corps en contact statique permet d'apprécier les pressions réelles dans le contact. Le système doit remplir les conditions suivantes :

- ✓ les surfaces en contact sont totalement lisses,
- ✓ les dimensions du contact sont petites devant les rayons de courbure et la taille des corps,
- ✓ les matériaux sont homogènes, isotropes et parfaitement élastiques,
- ✓ les surfaces sont continues et non conformes,
- ✓ les deux corps sont en contact sous l'action seule d'une charge normale.

Dans le cas d'un contact cylindre/plan et pion/plan, les formules suivantes ont été rapportées dans la littérature [JOH-85] :

	cylindre/plan	pion/plan
Demi-largeur du contact	$b = \left(\frac{4WR^*}{\pi LE^*}\right)^{\frac{1}{2}}$	$a = \left(\frac{3WR^*}{4E^*}\right)^{\frac{1}{3}}$
Pression maximale dans le contact	$P_{\max} = \left(\frac{WE^*}{\pi LR^*}\right)^{\frac{1}{2}}$	$P_{\max} = \left(\frac{6WE^{*2}}{\pi^3 R^{*2}}\right)^{\frac{1}{3}}$

avec

✓ E^* , le module d'Young réduit obtenu par $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$ où les E_i (en Pa) et ν_i sont respectivement les modules d'Young et les coefficients de Poisson des surfaces antagonistes.

✓ R^* , le rayon de courbure équivalent obtenu par $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ où les R_i (en m) sont les rayons de courbure des corps antagonistes.

✓ W (en N), la charge normale appliquée.

✓ L (en m), la longueur du cylindre.

Les données numériques tirées de ces formules sont présentées dans le Tableau II - 4. Le diamètre des traces d'usure est un paramètre important. Pour pouvoir être analysée, la trace doit avoir une surface supérieure à la zone minimale d'analyse. Dans les conditions choisies, le diamètre de la trace d'usure est d'environ 120 μm ce qui est suffisant pour l'analyse XPS en particulier.

	Contact lubrifié	Contact UHV
Module d'Young (acier 100C6)	220.10 ⁹ Pa	
Coefficient de Poisson (acier 100C6)	0.3	
Rayon de courbure	cylindre 6.10 ⁻³ m	pion 8.10 ⁻³ m
Charge normale appliquée (<i>W</i>)	350 N	3 N
Pression maximale dans le contact (<i>P</i> _{max})	0.7 GPa	0.5 GPa
Demi-largeur de l'aire de contact	rectangle b = 74 μm	cercle a = 60 μm
Aire de contact	59.2 10 ⁻⁸ m ²	1.5 10 ⁻⁸ m ²
Pression moyenne de contact	0.6 GPa	0.2 GPa

Tableau II - 4 : Paramètres du contact obtenus par application de la théorie de Hertz.

3.3. Conditions expérimentales des essais tribologiques

Les paramètres expérimentaux choisis dans cette étude sont rappelés dans le Tableau II - 5. Chaque essai est effectué dans les mêmes conditions. Notons que la durée du test (nombre de cycles de frottement) est choisie par l'expérimentateur. L'essai de frottement peut être arrêté à tout moment.

Pion	acier 100C6, rayon de courbure de 8 mm
Plan	film limite sur substrat en acier 100C6
Vide dans la chambre	50 nPa
Température	ambiante
Charge appliquée	3 N
Pression de contact	0.5 GPa
Longueur de la trace d'usure	2 mm
Diamètre de la trace d'usure	120 μm
Vitesse de glissement	0.5 mm/s
Nombre de cycles	de 1 à 600
Durée du test	8 s/cycle

Tableau II - 5 : Conditions expérimentales des essais tribologiques.

4. Méthodologie

Le dispositif à notre disposition a permis de mettre au point une méthode originale de caractérisation tribochimique des films limites :

- ✓ Dans un premier temps, un test de frottement est mené jusqu'à la dégradation totale du film. L'essai est doublé pour vérifier la reproductibilité des mesures. La durabilité d'un tribofilm est déterminée par le nombre de cycles de frottement effectué avant sa rupture.
- ✓ A partir de la courbe de frottement enregistrée, des zones correspondant à un comportement tribologique différent sont sélectionnées.
- ✓ A partir de ces observations, plusieurs essais de frottement de durée différente sont effectués. Après chaque test, les surfaces sont séparées dans l'UHV, le pion est tourné d'un petit angle ($\sim 5^\circ$) et un endroit vierge du plan est choisi. Ainsi, avec un seul pion, on peut effectuer sur un plan jusqu'à 8 essais de frottement dans des conditions semblables.
- ✓ Les traces d'usure sur le plan et les films de transfert sur le pion sont caractérisés au moyen d'outils analytiques *in situ*, ce qui permet d'éviter toute contribution de la contamination.

Le plan d'expérience que nous avons suivi tout au long de cette étude est présenté dans la Figure II - 8. La publication en Annexe I présente l'application de notre méthode à l'étude d'un cas et l'apport de chaque technique à la compréhension des phénomènes tribochimiques.

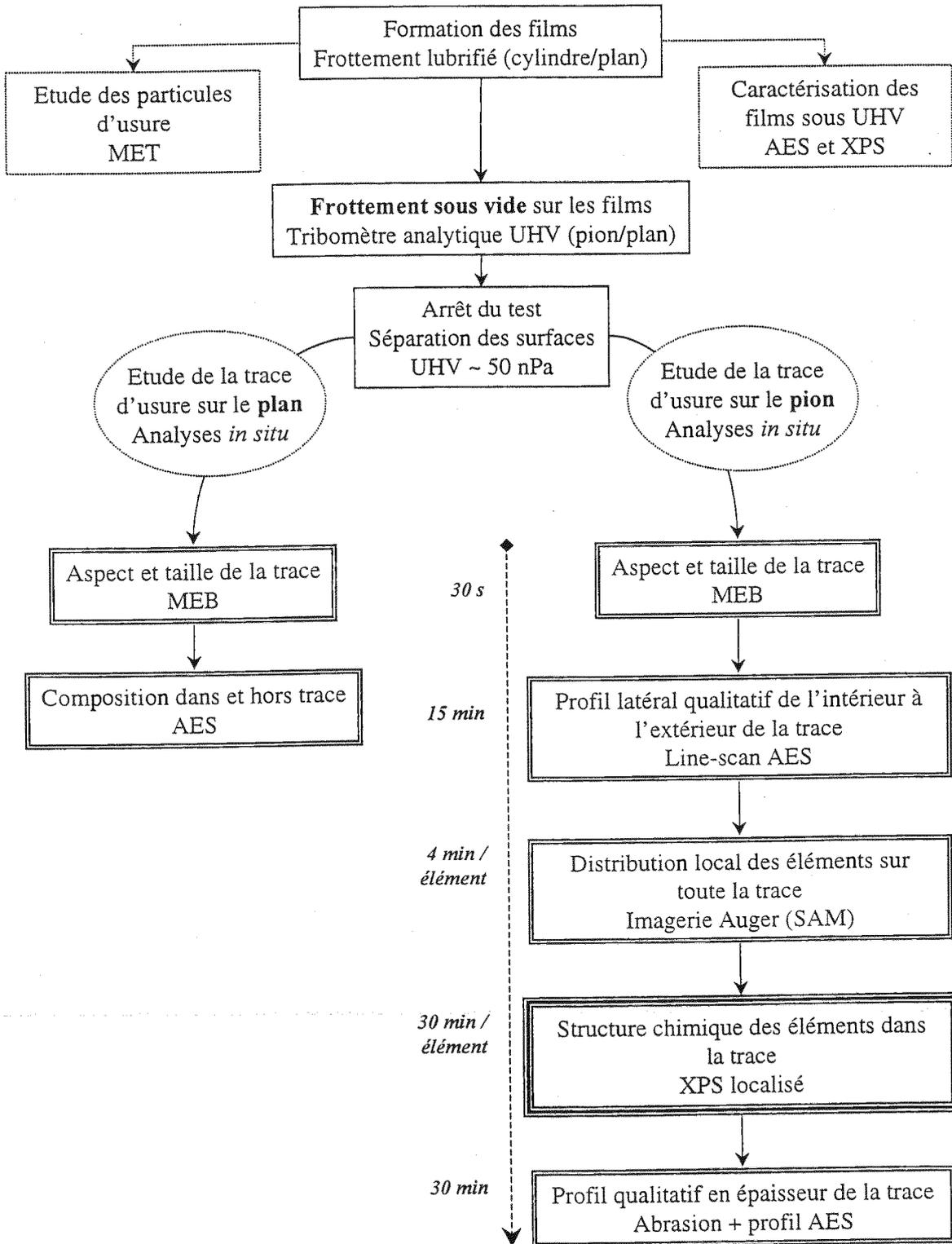


Figure II - 8 : Plan d'expérience - Caractérisation tribochimique des films limites.

Chapitre III

Comportement tribochimique des systèmes Modtc, Modtp, Zndtp et Modtc/Zndtp

1. Introduction

Nous avons vu au Chapitre I que les additifs anti-usure et réducteurs de frottement forment des films protecteurs sur les surfaces métalliques en frottement limite. Ces films, appelés tribofilms, favorisent le glissement des surfaces entre elles et sont régénérés au fur et à mesure de leur usure par l'additif présent dans l'huile.

Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux additifs à base de molybdène. Il est admis que leurs propriétés de réduction du frottement découlent de la formation du lubrifiant solide MoS₂ à l'interface des surfaces en contact. A ce jour, sa présence n'a pu être démontrée clairement et sa structure n'est pas déterminée. De même, les chemins réactionnels de sa formation à partir de molécules complexes n'ont pas été identifiés.

Pour comprendre les mécanismes tribochimiques des additifs, nous avons étudié les tribofilms correspondants suivant la méthodologie présentée au Chapitre II. L'originalité du dispositif utilisé réside dans le couplage du test tribologique et de l'analyse *in situ* de la trace d'usure. Dans un premier temps, nous avons fabriqué les tribofilms lors d'un test de frottement en présence d'un lubrifiant contenant l'additif choisi. Ensuite, nous avons soumis ces tribofilms à des tests de frottement sous vide. Nous avons reproduit les conditions du contact lubrifié, en utilisant une géométrie pion/plan. Le pion, en acier 100C6 poli miroir (Rt < 1µm) glisse sur le tribofilm qui représente le plan. Après chaque test, les cicatrices d'usure du pion et du plan sont caractérisées par AES, XPS, SAM.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à quatre systèmes. Le dithiophosphate de zinc (Zndtp), qui a fait l'objet de nombreuses études, a été étudié suivant la même méthodologie et a été pris comme référence pour notre étude. Les additifs au molybdène choisis sont :

- ✓ Un dithiophosphate de molybdène (Modtp), connu pour ses qualités à la fois anti-usure et de réduction de frottement.
- ✓ Un dithiocarbamate de molybdène (Modtc) qui possède de très bonnes qualités de réduction du frottement
- ✓ Un mélange Modtc/Zndtp, bon compromis en matière de performance et de teneur en phosphore.

Chaque produit et mélange a fait l'objet d'une étude détaillée. Les résultats sont présentés en annexe sous la forme d'une publication par produit.

Modtc	Annexe II
Modtp	Annexe III
Zndtp	Annexe IV
Modtc/Zndtp	Annexe V

Vu l'importance en nombre des phénomènes observés, nous nous bornerons dans ce chapitre à faire une synthèse des résultats et une comparaison des performances tribologiques de chaque additif. Lorsqu'il sera nécessaire d'illustrer nos observations par des résultats plus détaillés, nous ferons un renvoi aux annexes.

2. Formules chimiques des additifs

Cette étude porte sur trois additifs utilisés seuls ou en mélange :

- ✓ un méthyl-4 pentyl-2 dithiophosphate de thiomolybdyle (Modtp),
- ✓ un di-alkyl dithiophosphate de zinc (Zndtp),
- ✓ un di-sulfure-bis [oxo(dithiocarbamate)] de molybdène (Modtc).

Lors de la synthèse de ces additifs il est impossible d'obtenir un produit pur. Les formules chimiques générales des trois additifs présentées dans le Tableau III - 1 permettent d'avoir une idée sur la structure des molécules. Néanmoins, elles ne sont pas totalement fidèles à la réalité.

	Formule chimique	Rapport des concentrations S/Mo	Origine
Modtp	<p>où R est $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$</p>	2.3	Institut Français du Pétrole
Zndtp	<p>où R est un alkyl primaire, de chaîne C8 et/ou C13</p>	/	Asahi Denka Kogyo (Japon)
Modtc	<p>où R est un alkyl primaire, de chaîne C8 et/ou C13</p>	1.3	

Tableau III - 1: Formules chimiques des additifs étudiés.

Pour la fabrication des tribofilms nous nous servons d'une solution composée de l'additif mélangé à une huile de base. Les solutions de Modtc, Zndtp et du mélange Modtc/Zndtp ont été préalablement préparées par Nippon Oil Company. Pour ce qui est du Modtp, nous avons utilisé une huile de base HVI 60 125 N. En pratique, l'introduction de l'additif dans l'huile de base pose le problème de sa solubilité (molécule à longues chaînes). Alors, avant l'utilisation de la solution, il est nécessaire de la mélanger en chauffant à 40°C pendant quelques heures. Le Tableau III - 2 présente les caractéristiques des tests lubrifiés Cameron-Plint, dont le principe a été présenté au Chapitre II.

	Modtp	Modtc	Zndtp	Modtc/Zndtp
Solution	1% dans huile de base	950 ppm de Mo	950 ppm de P	750 ppm de Zn + 200 ppm de Mo
Charge appliquée	350 N après un palier à 50 N pendant 3 min			
Température du bain	353 K			
Fréquence du mouvement	3 Hz			
Durée de l'essai	1 heure			
Dimensions du tribofilm	8 mm x 4 mm			

Tableau III - 2: Paramètres expérimentaux à la fabrication des tribofilms.

La Figure III - 1 présente la photographie optique de chaque tribofilm obtenu après son rinçage à l'hexane. On distingue clairement la direction de frottement du cylindre sur le plan. Les stries foncées correspondent à une grande épaisseur de film, les plus claires, à une plus faible.

Le tribofilm de Modtp est brun foncé alors que celui de Zndtp est presque invisible. La couleur du tribofilm va dépendre de sa composition et aussi de son épaisseur. Le tribofilm de Modtc bien que peu coloré est facilement localisable grâce à une légère usure du substrat. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des autres additifs et rend compte des faibles qualités anti-usure du Modtc.

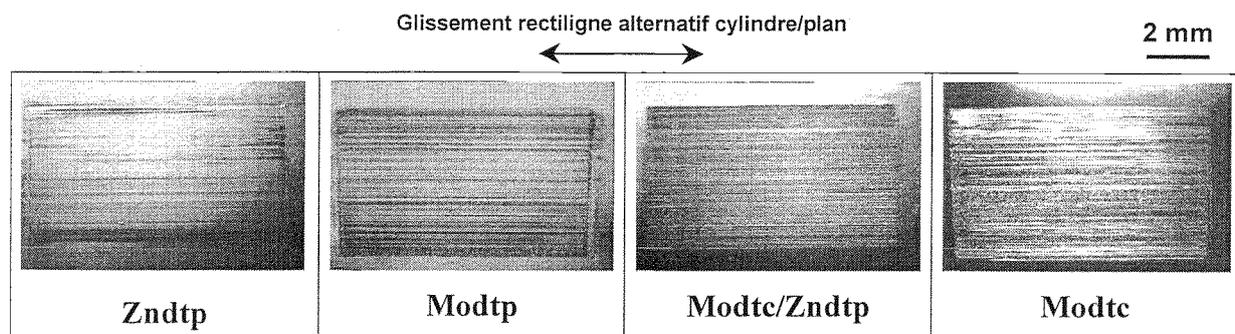


Figure III - 1 : Photographie optique des tribofilms.

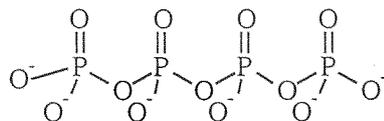
3. Composition des tribofilms

Nous avons vu au Chapitre I, que les tribofilms dérivés des dithiophosphates métalliques sont des verres de phosphate amorphe. Dans un premier temps, nous rappelons des résultats issus de la littérature qui montrent que la structure d'un verre de phosphate peut être déterminée par l'analyse XPS de sa surface.

Pour caractériser les tribofilms, nous avons utilisé plusieurs techniques d'analyse qui se sont révélées être complémentaires. D'un côté, nous avons récupéré les débris d'usure dans l'huile usée du test lubrifié. Nous avons observé ces particules par MET pour déterminer leur microstructure. Parallèlement, nous avons introduit le tribofilm dans le tribomètre UHV et nous avons analysé sa surface par XPS. Puis, nous avons effectué un profil AES en profondeur pour avoir des renseignements sur la structure du film en épaisseur.

3.1. Structure des verres de phosphates

✓ Considérons une chaîne de phosphate linéaire à n atomes de phosphore :



Cette chaîne contient des liaisons pontantes (P-O-P) et des liaisons non pontantes (P-O⁻ et P=O). Il est possible de distinguer la contribution de chaque liaison en étudiant le pic photoélectrique 1s de l'oxygène. Ces liaisons induisent une différence notable des énergies de liaison de cœur 1s.

✓ Considérons à présent un verre de phosphate métallique homogène. Il peut être défini du point de vue stœchiométrique comme une combinaison des phases x(oxyde métallique):(1-x)P₂O₅.

Pour tous les verres de phosphate étudiés en XPS, Gresch et al. [GRE-79] relie x au rapport des aires sous les pics des liaisons P-O-P et P-O⁻ par la relation P-O-P/P-O⁻ = 0.5(3-4x). Comme la chaîne précédente comprend (n-1) liaisons P-O-P et (2n+2) liaisons P-O⁻, on relie x à n par :

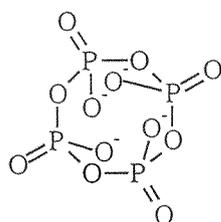
$$0.5(3-4x) = (n-1)/(2n+2)$$

➤ Bridge et al. [BRI-86] appliquent ce modèle structurel aux verres de phosphate de molybdène. Khattak et al. [KHA-97] valident la formule générale xMoO₃·(1-x)P₂O₅. Après décomposition du pic XPS O1s, ils associent une contribution vers 531.7 eV aux liaisons non pontantes (P=O, P-O⁻), et une contribution vers 533.5 eV aux liaisons pontantes (P-O-P).

La chaîne précédente à n atomes de phosphore, contient (3n+1) atomes d'oxygène, et pour la neutralité des charges électriques, (n+2)/6 atomes de molybdène. Un phosphate de molybdène s'écrit alors Mo_{(n+2)/6}[P_nO_{3n+1}]₆.

➤ Les verres de phosphates de zinc xZnO:(1-x)P₂O₅, ont été étudiés par Brow [BRO-96]. Pour n atomes de phosphore, la chaîne contient (n+2)/2 atomes de zinc. Un verre de phosphate de zinc s'écrit donc Zn_{(n+2)/2}[P_nO_{3n+1}]₂.

➤ **Remarque** : si la chaîne n'est pas linéaire mais cyclique.



Alors, pour une chaîne à m atomes de phosphore, on a m liaisons P-O-P et 2m liaisons P-O⁻. Le rapport P-O-P/P-O⁻ constant et égal à 0.5 quelle que soit la longueur de la chaîne.

3.2. Analyse chimique de la surface des tribofilms

Le Tableau III - 3 présente les contributions obtenues à partir de la décomposition des pics issus de l'analyse XPS des quatre systèmes. Pour associer les contributions trouvées aux formes chimiques, nous nous sommes appuyés sur plusieurs supports :

✓ En ce qui concerne le molybdène, le soufre et l'oxygène sous les formes MoS₂ et MoO₃, nous avons étudié des produits standards. Les résultats de cette étude sont présentés en Annexe VI.

- ✓ En ce qui concerne les phosphates, nous nous sommes référés à la littérature sur les verres de phosphate décrits dans la première partie du paragraphe.
- ✓ Les autres formes chimiques, plus courantes, ont été déduites de données issues de la littérature.

Pic	Energie de liaison (eV)	LMH (eV)	Concentration atomique (%) à la surface des tribofilms ($\Delta = 10\%$)				Liaison
			Modtc	Modtp	Zndtp	Modtc/Zndtp	
P2p	133.9 ± 0.3	1.9 ± 0.1	/	7.4	9.5	5.8	P-O
S2p	162.7 ± 0.2	2.4 ± 0.2	3.2	2.1	2.4	6.4	sulfure
	164.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	1.7	/	/	/	C-S
	168.7 ± 0.1	2.5 ± 0.2	0.6	0.4	/	/	sulfates
Mo3d	229.4 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.3	0.6	/	1.6	Mo(IV)
	230.3 ± 0.3	2.1 ± 0.2	1.1	0.7	/	/	Mo(V)
	232.6 ± 0.2	1.9 ± 0.1	1.3	0.6	/	/	Mo(VI)
C1s	284.8	1.8 ± 0.1	50.9	40.1	31.7	36.7	C-C, C-H
	285.9 ± 0.2	1.8 ± 0.2	18	6.3	26.3	16.9	C-O, C-S, C-N
	288.3 ± 0.2	1.8 ± 0.2	2.3	4.8	1.8	3.1	C=O, carbamates
O1s	530.3 ± 0.2	1.9 ± 0.1	6.8	13.5	/	/	Oxydes métalliques
	531.6 ± 0.4	1.9 ± 0.2	7.1	17.9	18.6	16.3	P=O, P-O', hydroxydes
	532.8 ± 0.4	1.9 ± 0.2	3.9	3.9	5.3	7.3	P-O-P, nitrates
Fe2p	707 ± 0.2	1.7 ± 0.1	0.2	/	/	/	Fe métal, Fe-S
	709-711	2.5 ± 0.3	0.7	1.8	/	/	oxydes
Zn2p	1022.3 ± 0.4	1.9 ± 0.1	/	/	4.4	5.8	Zn-O, Zn-S

Tableau III - 3 : Position des pics élémentaires obtenus après décomposition des pics XPS. Concentration des espèces à la surface des tribofilms.

Remarques

- Avant le traitement des spectres, on effectue un recalage de tous les pics par rapport au pic C1s correspondant au pic des hydrocarbures dont l'énergie de liaison est de 284.8 eV.
- Les proches énergies des niveaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du molybdène conduisent à une décomposition des spectres souvent délicate. La Figure III - 2 présente la décomposition d'un pic Mo3d typique de l'étude des tribofilms de Modtc ou Modtp. Par comparaison avec l'étude de MoS₂ et MoO₃ standards (Annexe VI), nous pouvons mettre en évidence la présence :

- de MoS₂ (Mo3d_{5/2} à 229.4 eV, accompagné du pic S2s). La différence des intensités relative des pics S2s et Mo3d par rapport au composé pur de MoS₂ (Annexe VI) montre que le tribofilme contient d'autres sulfures ou des thiophosphates.

- de MoO₃ (Mo3d_{5/2} vers 232.6 eV).

La contribution à 230.3 eV est associée au molybdène présent à l'état (V), dans les molécules de Modtc [TOH-95] et Modtp.

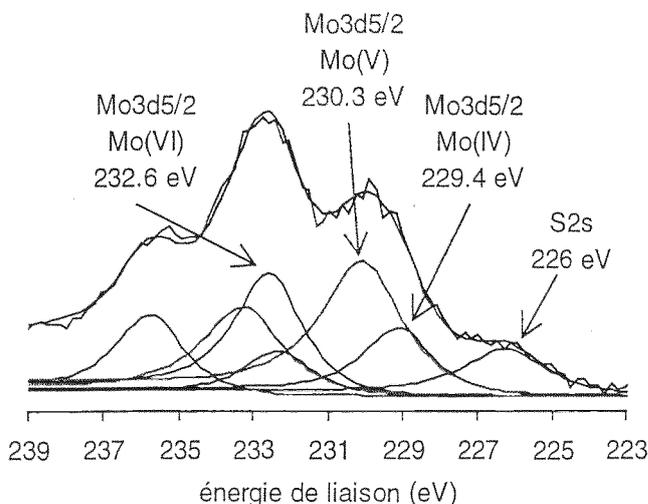


Figure III - 2: Décomposition du pic Mo3d typique en pics élémentaires.

➤ L'étude du pic 2p du zinc ne permet pas de faire la distinction entre un oxyde, un phosphate ou un sulfure de zinc. Il est possible de préciser les choses en étudiant le pic Auger Zn_{LMM}. Les liaisons Zn-O et Zn-S donnent des contributions éloignées de plus de 3 eV. La figure 9 présentée en Annexe V montre l'exploitation du pic Zn_{LMM}.

L'exploitation complète de ces résultats est donnée dans les annexes correspondant à chaque additif. Toutefois, nous pouvons faire quelques remarques complémentaires.

✓ Cas du tribofilme de Modtc

Le tribofilme de Modtc contient plus de 70% de carbone en surface. Une série d'abrasions du film montre qu'il semble homogène en épaisseur (Figure III - 3). Il contient plus de 50% de carbone sous les formes C-C et/ou C-H provenant des chaînes alkyles de la molécule de Modtc. L'azote est difficilement observable étant donné que la position N1s se confond avec le pic 3p du molybdène. Néanmoins, la forme chimique de l'oxygène correspondant au pic O1s vers 532.8 eV, présent dans tout le film, irait dans le sens de la présence de nitrates. La présence de soufre sous la forme de sulfates avant abrasion montre que le tribofilme est oxydé en surface. Par contre, dans le tribofilme, nous ne retrouvons le soufre que sous la forme de sulfures.

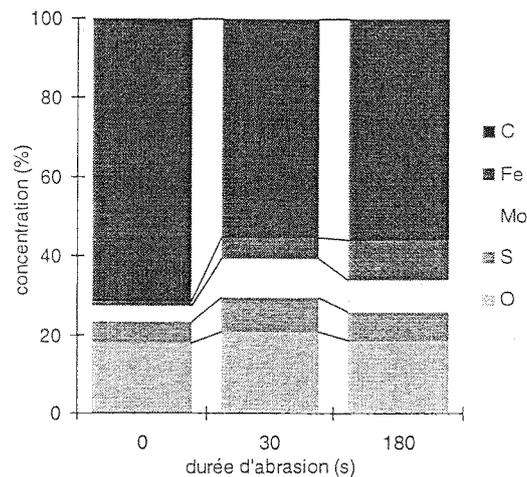


Figure III - 3 : Evolution en épaisseur de la composition du tribofilme de Modtc.

✓ Cas des tribofilms de Modtp et Zndtp

En surface les tribofilms montrent une grande quantité de carbone. A l'intérieur du film, le carbone est présent à une concentration inférieure à 15%.

La position du pic de phosphore montre que l'on est en présence d'un film de phosphates. Néanmoins, la position du pic P2p est supérieure de 0.4 eV dans le cas du Zndtp par rapport au Modtp. L'effet des longueurs de chaînes des phosphates sur la position du pic P2p a été relevé par Bird et al. [BIR-76].

Pour déterminer la structure du phosphate, on applique le modèle décrit au paragraphe précédent en calculant la longueur de chaîne n à partir de la décomposition du pic XPS O1s (Tableau III - 4). On fait l'hypothèse que les contributions à 531.6 eV et 532.8 eV correspondent uniquement aux liaisons P-O⁻ et P-O-P du phosphate.

Tribofilme	P-O-P/PO ⁻	x	Verre	n	O/P théorique (réel)	M/P théorique (réel)
Modtp	0.21 ± 0.05	0.64 ± 0.02	Mo _{n+2} [P _n O _{3n+1}] ₆	2.4 ± 0.8	3.4 (2.9 ± 0.5)	0.31 (0.09 ± 0.01)
Zndtp	0.29 ± 0.06	0.60 ± 0.03	Zn _{n+2} [P _n O _{3n+1}] ₂	3.8 ± 1.3	3.3 (2.5 ± 0.5)	0.76 (0.46 ± 0.1)

Tableau III - 4 : Détermination de la nature du verre de phosphate à partir de la décomposition du pic O1s.

L'incertitude sur la mesure des aires sous les pics XPS conduit à une incertitude de l'ordre de 30% sur la longueur de chaînes n . Néanmoins, le calcul montre que l'on est en présence de phosphates à longues chaînes. Ces résultats sont en accord avec les observations en XANES de Yin et al. [YIN-97]. Lorsque l'on calcule les rapports O/P et M/P, on observe par rapport aux valeurs théoriques un net défaut en cation métallique.

Ce calcul permet de se faire une idée sur la structure du phosphate. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que nous ne sommes pas en présence d'un phosphate idéal et homogène et que le

tribofilm contient d'autres espèces chimiques. En particulier, à partir des analyses XPS nous ne pouvons déterminer si le soufre est associé au phosphate ou non, et si l'on est en présence de thiophosphate.

Dans les deux cas, l'analyse XPS permet de mettre en évidence la présence de sulfure métalliques dans le tribofilm. On remarque aussi l'absence d'oxydation à la surface du tribofilm de Zndtp, ce qui confirme le caractère antioxydant bien connu du Zndtp.

✓ Cas du tribofilm du mélange Modtc/Zndtp

Comme pour le tribofilm de Zndtp, on remarque que la surface du film n'est pas oxydée. Le film est un phosphate mais il contient près de 40% de carbone. Il est difficile de déterminer par l'analyse XPS si les deux additifs ont interagi et si le film est homogène.

3.3. Structure des tribofilms en épaisseur

✓ Observation en MET

L'XPS donne des informations sur la chimie de surface mais pas sur la structure des films en épaisseur. Pour compléter l'étude des tribofilms, nous avons observé des débris d'usure du film récoltés après le test Cameron-Plint. La Figure III - 4 présente les observations en MET des débris d'usure correspondant aux quatre tribofilms.

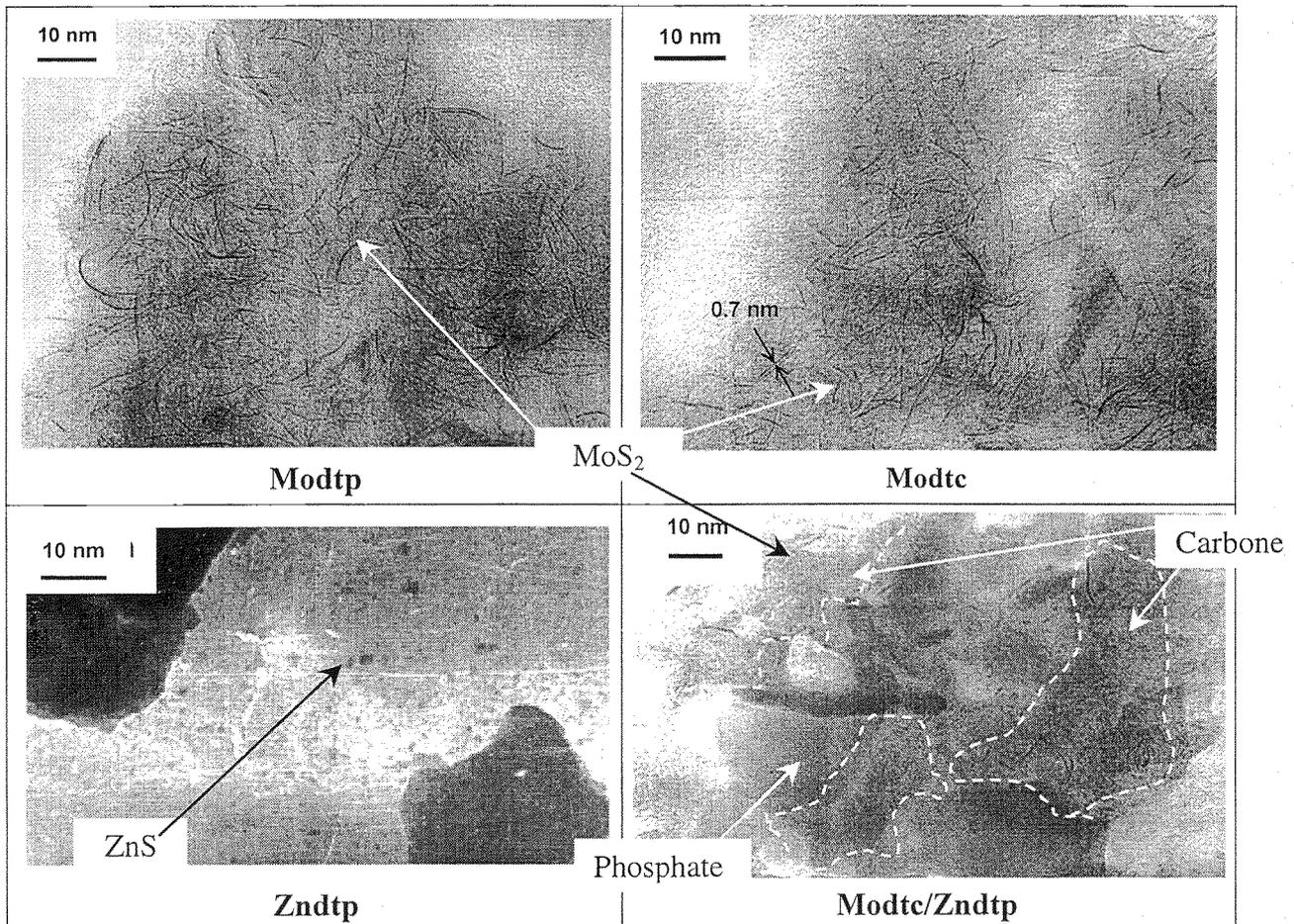


Figure III - 4 : Observations en MET des débris d'usure.

Pour tous les tribofilms contenant du molybdène, on remarque la présence de feuillets flexibles, dispersés dans la matrice. L'étude approfondie de ces feuillets est détaillée en Annexe II. L'utilisation couplée de la MET, MET en haute résolution, de l'analyse X, et de l'EELS a conduit aux observations suivantes :

- ✓ les feuillets sont des plans de MoS_2 vus sur la tranche.
- ✓ ce sont des feuillets bi-dimensionnels n'ayant pas d'orientation privilégiée. Il est rare d'observer deux plans accolés.
- ✓ dans le cas du Modtc, la matrice est une matrice carbone. Dans le cas du Modtp, il s'agit d'une matrice phosphate.

Les débris correspondant au film de Zndtp montrent des inclusions de ZnS dans une matrice phosphate. Les débris d'usure correspondant au mélange Modtc/Zndtp montrent des zones distinctes : des phosphates de zinc, et des plans de MoS_2 dans des zones riches en carbone. L'analyse X révèle qu'en fait ces zones distinctes contiennent tous les éléments : on observe aussi bien du molybdène dans le phosphate que du phosphore et du zinc dans les zones de carbone. Nous n'avons pas quantifié ces éléments dans les deux matrices.

L'analyse X révèle aussi la présence de fer à hauteur de 10% dans les particules d'usure provenant du tribofilm de Modtc. Dans les autres cas, la proportion de fer est inférieure à 3%. Ce résultat illustre les faibles propriétés anti-usure du Modtc et est en accord avec l'observation optique du tribofilm (Figure III - 1) montrant que le substrat a été usé lors du test lubrifié.

✓ **Profil AES en épaisseur du tribofilm de Modtp**

L'ordre de grandeur de l'épaisseur des tribofilms a été déterminé par abrasion ionique. Il est difficile par ce moyen d'obtenir des valeurs précises. Néanmoins, par comparaison avec l'abrasion de l'oxyde de fer présent initialement à la surface du substrat d'acier, on peut estimer cette épaisseur à 50 nm.

Tous les tribofilms étudiés ont été soumis à l'abrasion ionique. Mais à la suite d'instabilités du faisceau d'électrons, seul le profil AES en profondeur du tribofilm de Modtp a été enregistré. La Figure III - 5 rappelle ce profil commenté en Annexe III. L'analyse Auger ne permet pas de remonter aux concentrations élémentaires. Toutefois, l'évolution de la hauteur des pics Auger donne des indications sur l'homogénéité du tribofilm et sur sa composition.

Le tribofilm de Modtp semble relativement homogène en épaisseur. Cependant, il présente à partir de sa surface, une première zone dans laquelle le fer est totalement absent. A 15 nm d'épaisseur, le fer apparaît et est détecté sur une épaisseur de 30 nm. Sachant que la profondeur d'analyse AES est de 6 nm, on peut affirmer que le fer détecté n'est pas le fer du substrat mais qu'il est bien présent dans le tribofilm.

Il est important de noter qu'à l'interface entre le tribofilm et l'acier, la couche d'oxyde initialement présente sur le substrat a disparu. Sur le spectre AES d'une couche d'oxyde prise comme référence, la hauteur du pic de l'oxygène est environ 1.5 fois plus grande que la hauteur des pics du fer (Figure III - 8). Si l'oxyde du substrat était présent à l'interface nous devrions trouver ce point dans le profil.

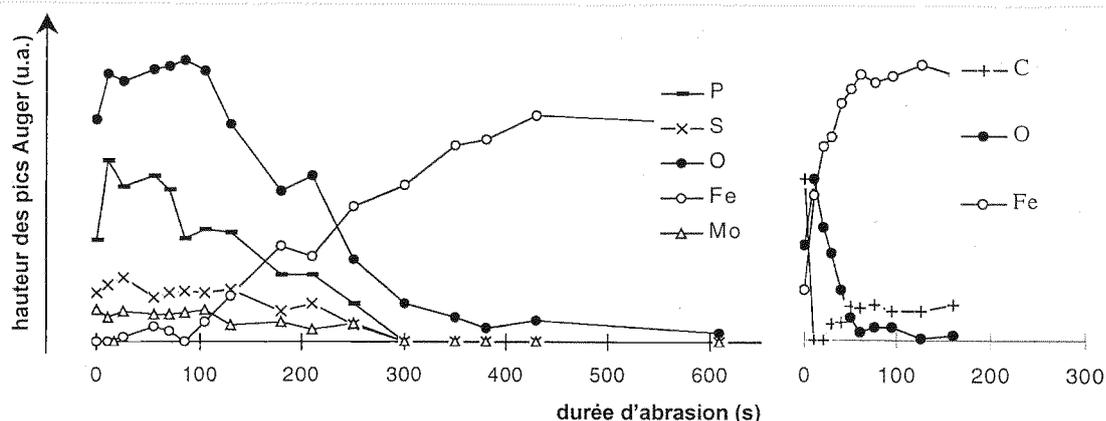


Figure III - 5 : Profil AES en profondeur (A) du tribofilms de Modtp, et (B) de l'oxyde de fer pris comme référence.

A partir des données obtenues en MET, AES et XPS, nous pouvons faire le schéma du tribofilms de Modtp, présenté Figure III - 6.

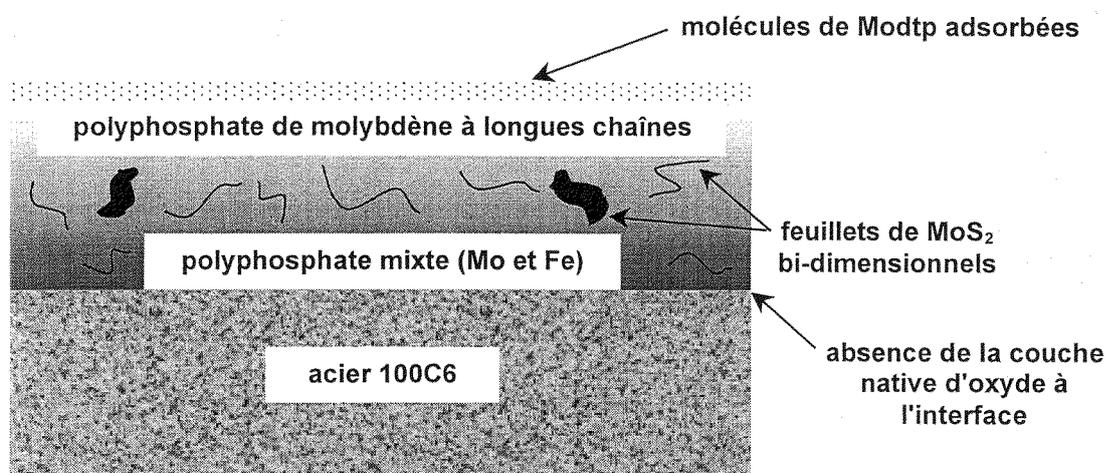


Figure III - 6 : Représentation schématique du tribofilms de Modtp.

4. Comportement tribologique des tribofilms

Pour déterminer le comportement tribologique des tribofilms, on les soumet à des tests de frottement sous vide. La Figure III - 7 présente les courbes de frottement enregistrées pendant le test lubrifié (Cameron-Plint) et le test sous vide (Tribomètre UHV). Les courbes de frottement sous vide présentent plusieurs comportements révélés par différents niveaux de frottement. Pour les quatre additifs, on observe une première période en tout début de test. Puis le coefficient de frottement diminue à des valeurs très faibles, de l'ordre du dixième, pour les additifs au molybdène. On observe alors une période stable qui résiste 30 cycles pour le tribofilms de Modtc, jusqu'à 300 cycles pour le mélange Modtc/Zndtp. Deux facteurs peuvent expliquer la durabilité du régime limite : la quantité de feuillettes de MoS_2 «en réserve» dans les tribofilms, ou la vitesse de consommation du MoS_2 . Nous verrons ultérieurement que la durabilité du régime limite va dépendre des mécanismes de transfert propres à chaque tribofilms.

Le tribofilm de Zndtp montre un comportement différent. La période de transition est moins marquée du fait que le frottement n'atteint pas un niveau très bas. Par contre, alors que la dégradation de tribofilms au molybdène est brutale, le tribofilm de Zndtp se dégrade lentement. Nous observons en effet, une lente augmentation du coefficient de frottement, de 0.15 à 0.40 en 150 cycles.

Ces essais de frottement sous vide nous permettent de classer les additifs suivant leur propriétés de réduction du frottement et durabilité (durée du régime établi) :

- ✓ Réduction du coefficient de frottement → Zndtp < Modtp et Modtc/Zndtp < Modtc
- ✓ Durabilité → Modtc < Zndtp < Modtp < Modtc/Zndtp

Dans les deux environnements (lubrifié et vide), les valeurs des coefficients de frottement en régime établi sont proches. Pour construire cette étude, nous avons proposé une hypothèse de travail longuement discutée dans le Chapitre II. En particulier, une conséquence directe de notre hypothèse est d'observer des valeurs de frottement similaires sous vide et en milieu lubrifié.

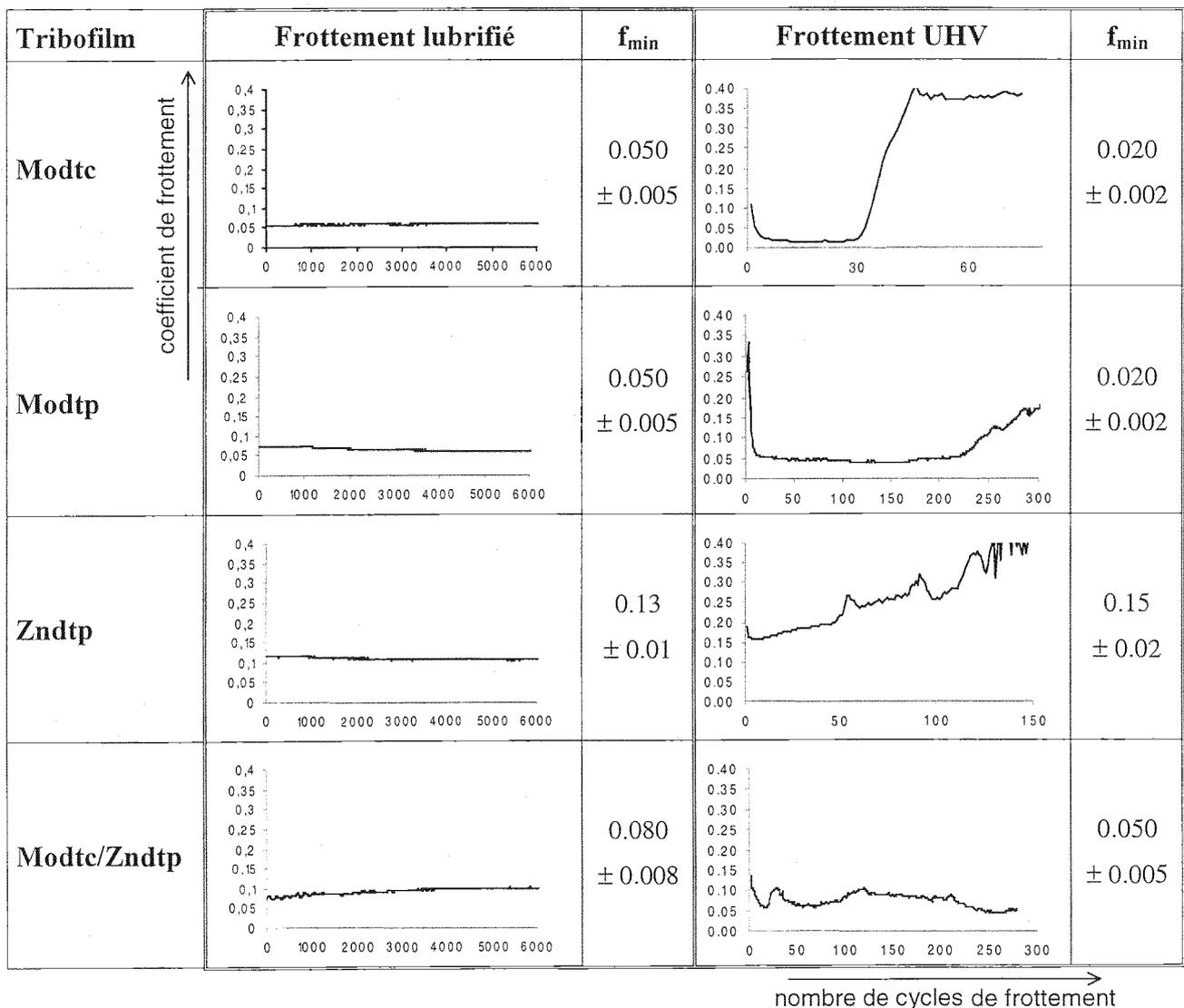


Figure III - 7 : Courbes de frottement enregistrée lors des test lubrifié et UHV.

5. Caractérisation du transfert

Le tribomètre analytique sous vide décrit au Chapitre II, permet l'analyse *in situ* des cicatrices d'usure juste après le test frottement. Or la compréhension des phénomènes tribochimiques passe par l'étude chimique du contact. Il suffit alors de séparer les surfaces du pion et du plan et de les analyser pour remonter à l'état chimique du contact (Figure III - 8).

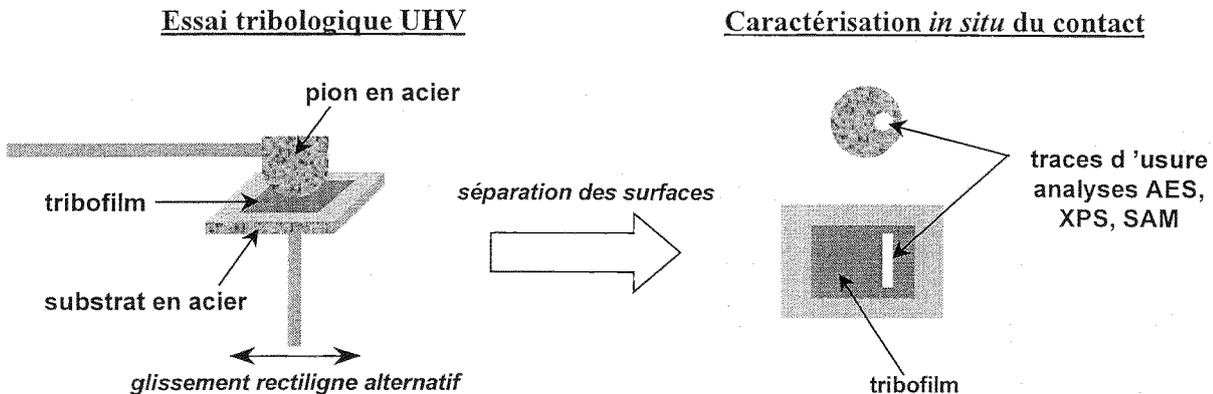


Figure III - 8 : Caractérisation *in situ* du contact après le test de frottement.

Nous avons vu au paragraphe précédent, que le frottement sous vide sur les tribofilms présentait plusieurs périodes. Pour caractériser la période de transition et le régime établi, nous avons effectué plusieurs tests de frottement dans les mêmes conditions, avec le même pion. La durée du test a été choisie en fonction de la période à étudier. La méthodologie est décrite en détails dans l'Annexe III. Le Tableau III - 5 présente le numéro du cycle et le coefficient de frottement correspondant lors de l'arrêt du test.

Tribofilm	Période de transition		Régime établi	
	N° du cycle	f	N° du cycle	f
Modtc	1	0.12	18	0.02
Modtp	3	0.33	20	0.04
Zndtp	1	0.26	7	0.15
Modtc/Zndtp	1	0.2	280	0.05

Tableau III - 5 : Paramètres tribologiques enregistrés lors de l'arrêt du test de frottement.

5.1. Caractérisation chimique de la période de transition et du régime établi

Pour caractériser l'état chimique du contact, nous avons enregistré une série de spectres et d'images Auger :

- ✓ sur le pion, avant le test de frottement,
- ✓ sur le tribofilm (plan) après le frottement, en dehors de la trace d'usure,

- ✓ sur le film de transfert correspondant à la période de transition,
- ✓ sur le film de transfert correspondant au régime établi.

Il faut noter que l'étude des traces d'usure sur les tribofilms apporte peu. Seule l'extrême surface du tribofilm est transformée sous l'effet du frottement. Il est difficile alors de séparer la contribution de l'extrême surface de celle du film massif.

La Figure III - 9 et la Figure III - 10 présentent les spectres correspondant au frottement sur les quatre tribofilms (Modtc, Modtp, Zndtp et Modtc/Zndtp).

Dans les quatre cas, les spectres AES enregistrés pendant la période de transition semblent similaires aux spectres enregistrés sur les tribofilms. Les films transférés pendant la période de transition semblent proches en composition des tribofilms.

En revanche, en régime limite, le transfert est limité à quelques éléments. Dans le cas des additifs au molybdène, le film de transfert est composé essentiellement de soufre et de molybdène. Le phosphore et l'oxygène sont absents du film de transfert.

Le substrat (pion sous le film) est détecté si l'épaisseur de la couche transférée est faible. On remarque que dans le cas du Modtp, elle est assez faible pour que du fer soit détecté à travers le film transféré. Il est important de noter que dans ce cas, le substrat est le fer et que l'on ne retrouve plus la couche d'oxyde initialement présente sur le pion. Cette absence montre qu'une réaction chimique s'est produite lors du transfert. Nous avons déjà noté précédemment l'absence de la couche d'oxyde à l'interface entre le tribofilm et le substrat d'acier. Dans le cas du Modtc, le substrat semble être de l'oxyde de fer. La spectroscopie Auger ne permet pas une analyse quantitative du matériau analysé. Néanmoins, lorsque que cela est détectable, la structure chimique d'un élément peut être précisée. Nous avons remarqué (Figure 4 de l'Annexe IV et Figure 6 de l'Annexe V), qu'il était possible de séparer dans le pic O_{KLL} la composante de la forme phosphate de l'oxygène et celle de la forme oxyde.

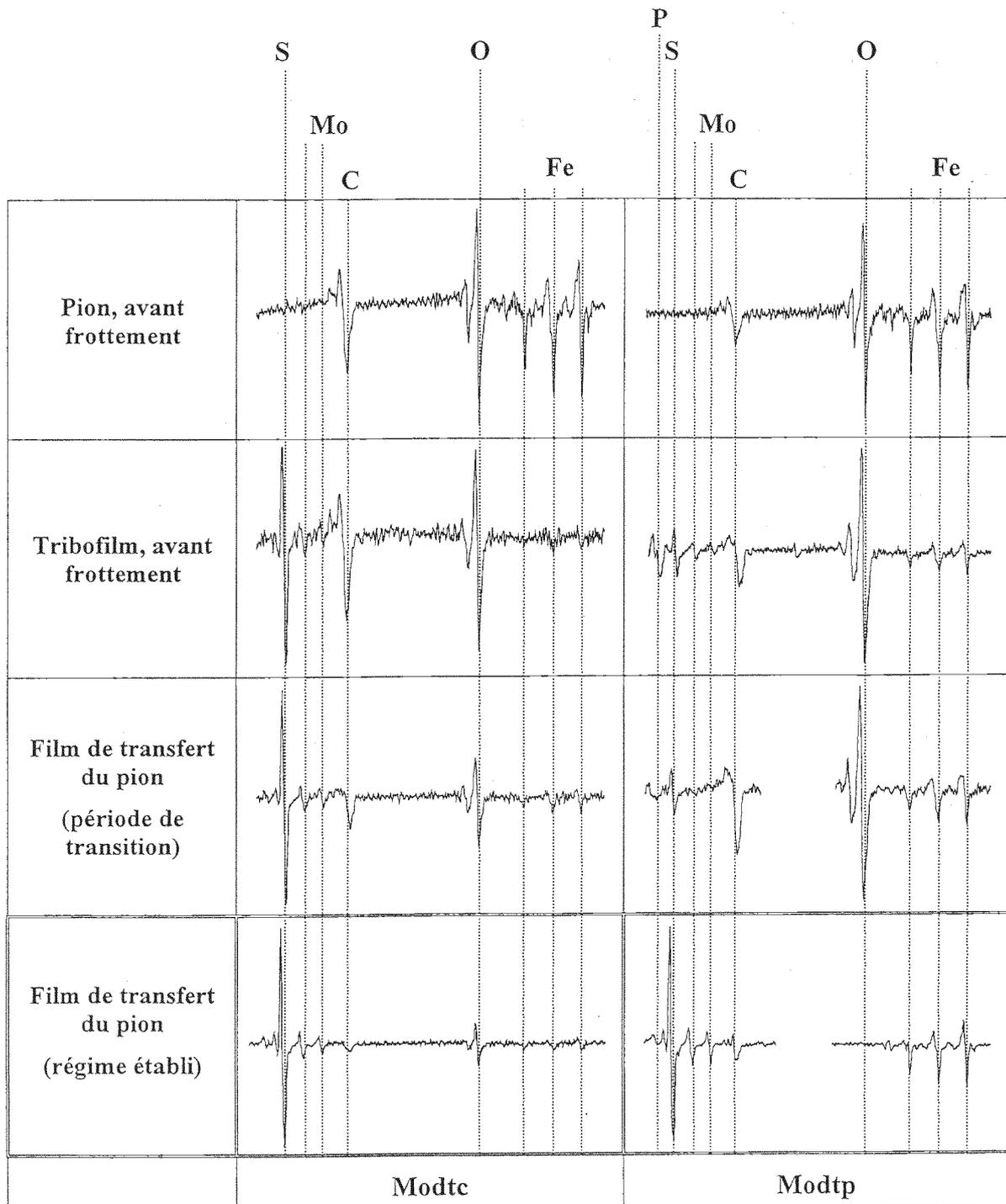


Figure III - 9 : Spectres AES enregistrés sur les tribofilms de Modtc et Modtp.

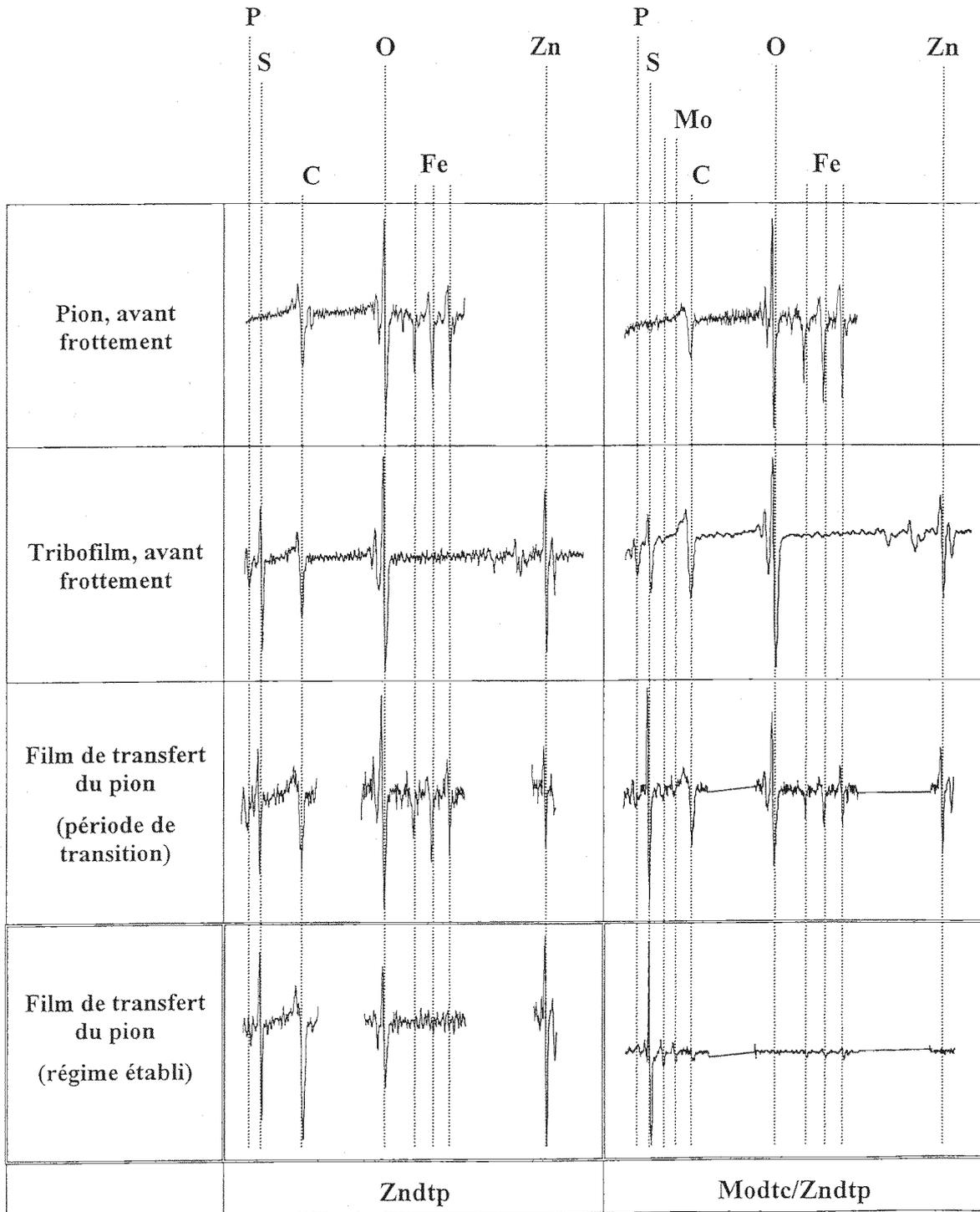


Figure III - 10 : Spectres AES enregistrés sur les tribofilms de Zndtp et Modtc/Zndtp.

Les images Auger correspondant au régime établi sont présentées Figure III - 11. Pour les systèmes contenant du molybdène (Modtc, Modtp, Modtc/Zndtp), l'enrichissement en soufre et en molybdène est clairement visible. Le phosphore, l'oxygène et le zinc (cas du mélange), ne sont pas présents dans le contact mais ont été chassés dans les particules d'usure.

	C _{KLL}	O _{KLL}	P _{LMM}	Zn _{LMM}	S _{LMM}	Mo _{MNN}
Modtp						
Modtc						
Zndtp						
Modtc / Zndtp						

Figure III - 11 : Images Auger des films de transfert sur les pions (régime établi)

Remarque : Il faut noter que la technique SAM n'est pas quantitative. Nous ne pouvons pas définir une échelle de gris mais le contraste permet d'apprécier la concentration relative d'un élément.

5.2. Structure chimique du molybdène dans le film de transfert

Nous avons vu dans le Chapitre II que dans nos conditions de frottement, les traces d'usure créées sur le pion sont assez grandes pour pouvoir être observées en XPS. Toutefois, même si la majorité des électrons récoltés provient de la zone sélectionnée, nous récoltons aussi des électrons provenant, dans notre cas, de l'extérieur de la trace d'usure. La Figure III - 12 illustre le phénomène en présentant le pic 2p du fer enregistré dans et hors trace du pion après l'arrêt du test en régime établi sur le tribofilm de Modtp. L'analyse AES antérieure de la trace d'usure nous avait menés à penser qu'à l'interface film de transfert / substrat, la couche d'oxyde de fer avait disparu. On note sur la Figure III - 12 un rapport fer métal / fer oxyde supérieur à l'intérieur de la trace. Cependant, de l'oxyde de fer extérieur à la trace est clairement détecté lorsqu'on analyse le film de transfert. L'exploitation des pics de l'oxygène et du fer doit être faite avec prudence. En ce qui concerne le soufre et le molybdène, nous savons qu'ils proviennent uniquement du film de transfert. L'exploitation des pics S2p et Mo3d va nous donner des informations sur la structure du film de transfert.

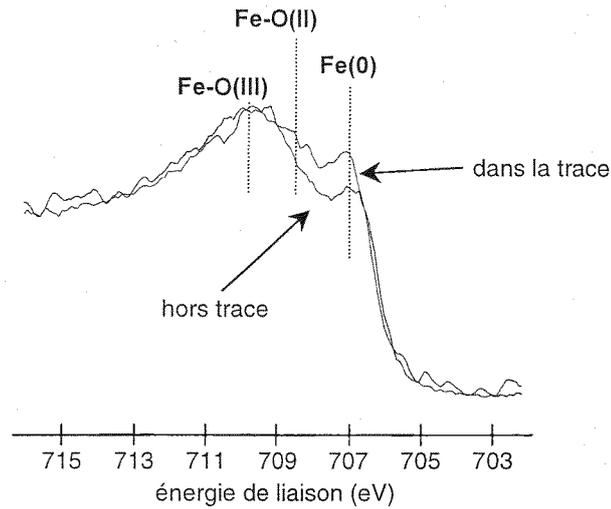


Figure III - 12 : Pic 2p du fer enregistré dans et hors trace d'usure après frottement sur le tribofilms de Modtp.

Dans le cas des composés au molybdène (Modtc, Modtp et même mélange Modtc/Zndtp), les différentes techniques d'analyse de surface nous révèlent que le Mo-S présent dans les traces d'usure du pion à bas frottement possède la stœchiométrie du MoS₂.

En XPS, on trouve dans la trace d'usure du pion la présence de molybdène à une énergie de liaison plus basse d'environ 1 eV par rapport au standard (Annexe VI). Un décalage plus faible (~0.5 eV) est observé aussi sur le pic S2p. C'est le cas lors du frottement sur les tribofilms de Modtp et du mélange Modtc/Zndtp. Par contre, dans le cas du Modtc, le pic Mo3d est exactement calé sur celui du MoS₂ pur. La Figure III - 13 montre ces décalages dans le cas du Modtp.

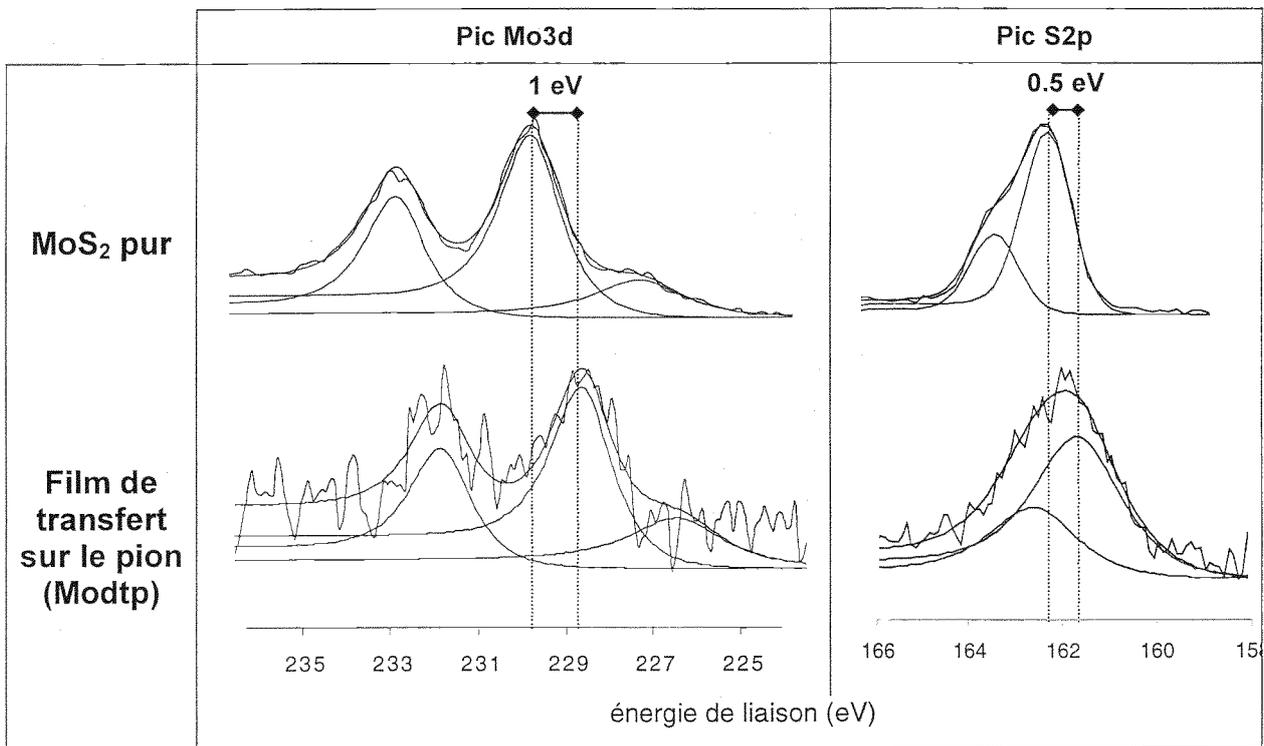


Figure III - 13 : Position des pics Mo3d et S2p par rapport aux pics enregistrés sur du MoS₂ pur.

Le rapport des aires corrigées sous les pics ($S/Mo=2.1$) en XPS et le rapport des hauteurs de pics ($S/Mo=9$) en AES ne laissent aucun doute sur la stœchiométrie MoS_2 du film de transfert. Le décalage des pics $Mo3d$ et $S2p$ ne peut alors pas s'expliquer par la présence d'un composé Fe-Mo-S. Dans le domaine de la catalyse, Rodriguez et al. [ROD-97] ont montré le rôle du fer dans la formation de MoS_2 , à partir d'un système soufre S8 adsorbé sur du molybdène métal. Ils tirent de leurs expériences des conclusions qui nous intéressent :

- ✓ Le fer est très réactif vis-à-vis du soufre,
- ✓ Le mécanisme se fait par transfert d'électrons du fer (donneur d'électrons) au molybdène en passant par le soufre.

On fait alors l'hypothèse que le décalage des énergies est induit par une liaison entre le MoS_2 et le fer du substrat. On a alors le système suivant : Fe / S-Mo-S où la liaison entre le soufre et le fer n'est pas covalente. La liaison se fait alors par transfert de charge entre le fer et le molybdène par le soufre. Le fer donne un électron des couches externes au molybdène. Du point de vue du fer on n'observe aucun décalage. Par contre, la position du pic du $Mo3d$ va se déplacer du côté des degrés d'oxydation plus faibles, c'est-à-dire du côté des plus basses énergies de liaison. Pour ce qui est du soufre, on observe le même phénomène. Ce décalage serait dû alors à l'extrême minceur du film de transfert (1 ou 2 monocouches).

5.3. Interface film de transfert / substrat

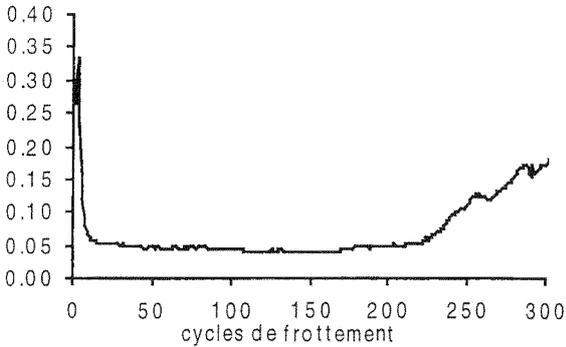
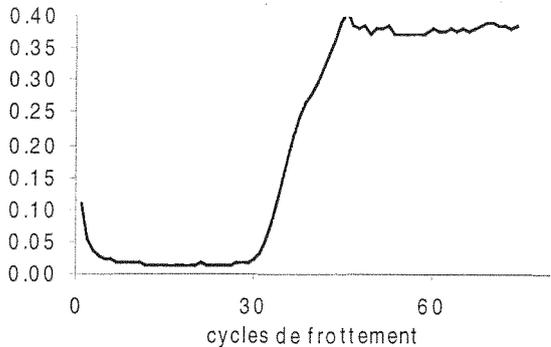
La figure 5 de l'Annexe III présente un profil AES du film de transfert dans la période de transition et de régime limite, dans le cas du Modtp. Des problèmes expérimentaux (stabilité du canon à ions et du canon à électrons) ne nous ont pas permis d'obtenir des courbes de qualité pour les autres additifs. Néanmoins, nous avons étudié de près l'interface film de transfert / substrat. Nous avons tiré des conclusions différentes suivant l'additif étudié :

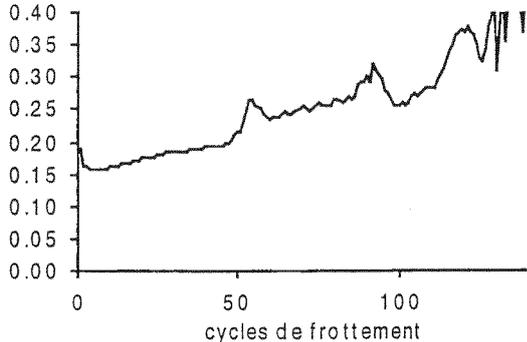
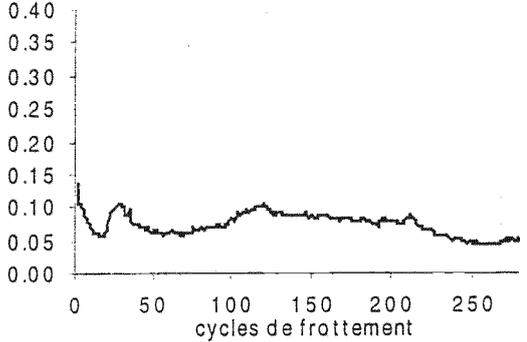
- ✓ Dans le cas du Modtp, du Zndtp et du mélange, la couche d'oxyde initialement présente sur le pion disparaît dès la période de transition. Elle est totalement absente en régime établi. Le film de transfert est directement lié au fer du pion.
- ✓ Dans le cas du Modtc, la couche d'oxyde est présente à l'interface film / substrat. Le film de MoS_2 repose sur l'oxyde de fer du pion.

L'analyse simultanée de l'oxyde de fer à l'extérieur de la trace nous permet de déterminer l'épaisseur du film de transfert. Nous classons les films en épaisseur : $1 \text{ nm} < \text{Modtc} < \text{Modtp} < \text{Zndtp} < \text{Modtc/Zndtp} < 4 \text{ nm}$. Le film de transfert est composé de quelques feuillettes de MoS_2 (épaisseur d'un feuillet $\sim 0.3-0.4 \text{ nm}$).

6. Synthèse

Les tableaux suivant ont pour objet de récapituler l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude des films d'additifs. A partir de ces résultats, nous tenterons de donner dans le chapitre suivant une explication tribochimique des propriétés de chaque additif.

Modtp	Modtc
<p>✓ <i>Tribofilm</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Film homogène d'environ 40 nm d'épaisseur (<i>AES</i>). ♦ Polyphosphate, cils de MoS₂ indépendants, flexibles et dispersés (<i>TEM</i>). ♦ Proche de l'interface film/substrat, présence de fer dans le film. A l'interface couche d'oxyde absente (<i>AES</i>). ♦ A la surface du film, présence de Modtp adsorbé (<i>XPS</i>). <p>✓ <i>Frottement UHV</i></p>  <p>✓ <i>Films de transfert sur le pion</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Après 3 cycles ($\mu=0.33$) = tribofilm (P, S, Mo, C, O + Fe) (<i>AES</i>). ♦ Après 20 cycles ($\mu=0.04$) = transfert sélectif sur le pion de Mo-S de stœchiométrie MoS₂ (<i>AES et XPS</i>). P et O (sous forme phosphate) sont dans les particules d'usure (<i>SAM</i>). Dans la trace Mo3d est à 228.6 eV. Pas d'oxyde de fer à l'interface film/substrat. 	<p>✓ <i>Tribofilm</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Cils de MoS₂ indépendants, flexibles et dispersés dans une matrice carbone. ♦ Présence de fer (10%) dans les particules d'usure (<i>TEM</i>). ♦ A la surface présence de Modtc adsorbé (<i>XPS</i>). <p>✓ <i>Frottement UHV</i></p>  <p>✓ <i>Films de transfert sur le pion</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Après 1 cycle ($\mu=0.12$) = déjà transfert de S et Mo avec beaucoup de C (<i>AES</i>). ♦ Après 18 cycles ($\mu=0.02$) = transfert sélectif sur le pion de Mo-S de stœchiométrie MoS₂ (<i>AES et XPS</i>). Du C dans les particules d'usure (<i>SAM</i>). Pic Mo3d bien calé sur MoS₂ pur à 229.4 eV (<i>XPS</i>). Présence d'oxyde de fer sous le film (<i>AES</i>).

Zndtp	Modtc / Zndtp
<p>✓ <i>Tribofilm</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Polyphosphate, inclusions de ZnS (<i>TEM</i>). ♦ Surface du film non oxydée. ♦ Absence de la couche d'oxyde à l'interface tribofilm / substrat d'acier. <p>✓ <i>Frottement UHV</i></p>  <p>✓ <i>Films de transfert sur le pion</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Après 1 cycle ($\mu=0.26$) = tribofilm (P, S, Zn, C, O + Fe) (<i>AES</i>). ♦ Après 7 cycles ($\mu=0.15$) = transfert d'un film riche en S et Zn avec peu d'oxygène sous forme phosphate (<i>AES</i>). Peu de particules d'usure riches en Zn, P et O (sous forme phosphate) (<i>SAM</i>). Pas d'oxyde de fer à l'interface film/substrat (<i>AES</i>). 	<p>✓ <i>Tribofilm</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Zones distinctes de polyphosphate de zinc, et de cils de MoS₂ indépendants, flexibles et dispersés dans une matrice carbone (<i>TEM</i>). ♦ Mais présence de Mo dans le phosphate et de P et Zn dans la matrice carbone (<i>EELS</i>). ♦ A la surface du film présence de Modtp adsorbé (<i>XPS</i>). Surface du film non oxydée. <p>✓ <i>Frottement UHV</i></p>  <p>✓ <i>Films de transfert sur le pion</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Après 1 cycle ($\mu=0.2$) = tribofilm (P, S, Mo, C, O, Zn + Fe) (<i>AES</i>). ♦ Après 280 cycles ($\mu=0.05$) = transfert sélectif sur le pion de Mo-S de stœchiométrie MoS₂ (<i>AES et XPS</i>). P, Zn et O (sous forme phosphate) sont dans les particules d'usure (<i>SAM</i>). Dans la trace Mo3d est à 228.8 eV (<i>XPS</i>). Pas d'oxyde de fer à l'interface film/substrat (<i>AES</i>).

7. Conclusions

De l'étude des propriétés tribochimiques des additifs Modtp, Modtc, Zndtp, Modtc/Zndtp, nous pouvons tirer les observations suivantes :

✓ Sous l'action du frottement, des sulfures métalliques (MoS_2 et ZnS) sont formés à partir de molécules complexes.

Nous avons montré que lors d'un essai de frottement lubrifié, à partir des molécules d'additifs, on forme des tribofilms de 50 nm d'épaisseur environ. Ces tribofilms sont composés de sulfures métalliques dispersés dans une matrice :

Tribofilm	Matrice	Sulfure
Modtp	Phosphates ou thiophosphates à longues chaînes	MoS_2
Modtc	Matrice carbone	MoS_2
Zndtp	Phosphates ou thiophosphates à longues chaînes	ZnS
Modtc/Zndtp	Zonés de phosphates et de carbone	MoS_2 , ZnS

Le MoS_2 se présente sous la forme de cils flexibles, indépendants et non orientés, dispersés dans la matrice.

✓ Sous ultravide, on retrouve des valeurs de frottement proches de celles obtenues lors du frottement lubrifié.

Les tribofilms ont été soumis à des tests de frottement sous vide. Les courbes de frottement mesurées lors de ces tests montrent qu'après une période de transition de quelques cycles de frottement, on atteint un régime établi dont la durée dépend de la nature du tribofilm. Les valeurs du coefficient de frottement correspondent aux valeurs du régime établi mesurées lors du test lubrifié. Notre hypothèse qui consiste à dire qu'un contact sous vide est similaire à un contact lubrifié à un instant donné est validée.

✓ Une corrélation entre le comportement tribologique des tribofilms et la chimie dans le contact peut être envisagée.

La courbe de frottement sous vide montre une période de transition de quelques cycles pendant laquelle le coefficient est élevé. Ensuite le coefficient de frottement diminue jusqu'à une valeur stable : c'est le régime établi. L'étude du film de transfert sur le pion après l'arrêt du test permet de caractériser le contact pendant la période étudiée.

La période de transition correspond au transfert d'un film très proche (en composition) du tribofilm du plan. Pendant le régime stable, le transfert est devenu sélectif. Le contact s'est enrichi en sulfures. Pour les additifs au molybdène, on observe le transfert d'un film très fin de MoS_2 , associé à un coefficient de frottement de l'ordre du centième.

Chapitre IV

Mécanismes de genèse du MoS₂ et du transfert sélectif

Apport du principe de la dureté chimique

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement tribochimique de différents tribofilms suivant la méthodologie décrite au Chapitre II. Pour cela, nous avons effectué sur ces tribofilms des tests de frottement sous vide à l'aide d'un pion en acier 100C6. L'analyse du film transféré sur le pion, nous permet de remonter à l'état chimique du contact au moment de l'arrêt du test.

Nous avons identifié pendant les tests de frottement sous vide deux périodes que nous avons caractérisées par l'analyse du film de transfert sur le pion :

- ✓ Une période de transition de quelques cycles, associée au transfert sur le pion d'un film semblable au tribofilm du plan.
- ✓ Un régime établi, associé au transfert sélectif d'un film de MoS_2 .

Ce chapitre a pour objet de relier comportement tribologique et chimie du contact. Il s'agit de montrer que chaque espèce chimique présente dans le contact à un moment donné influe directement sur le niveau de frottement. Nous donnerons ensuite une explication des mécanismes de transfert en nous appuyant sur le principe de la dureté chimique. Nous verrons si ce principe peut être généralisé et peut en particulier servir à prévoir le comportement tribologique d'un additif en fonction de son environnement.

2. Le MoS_2 , lubrifiant solide

Le MoS_2 est un lubrifiant solide performant. Nous avons vu au Chapitre I que sa structure cristallographique lui donne des propriétés de réduction du frottement. Il possède une structure où un plan d'atomes de molybdène est en sandwich entre deux plans d'atomes de soufre. Ce motif se répète ensuite et la faiblesse des liaisons interplans conduit à une faible résistance au cisaillement. On imagine alors aisément le phénomène des plans glissant les uns sur les autres (Figure IV - 1).

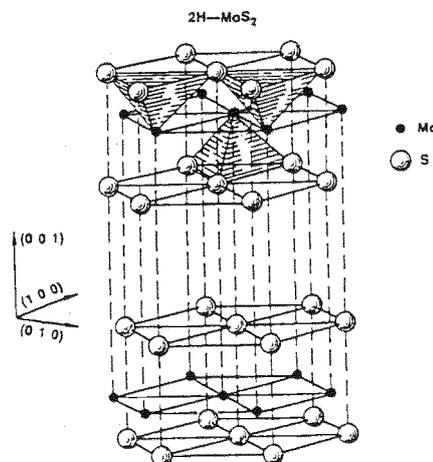


Figure IV - 1 : Structure du MoS_2 d'après Fleischauer [FLE-87]

Des tests de frottement sous vide, acier sur film de MoS_2 ayant vu l'air, donnent des coefficients de frottement de l'ordre du centième. Donnet et al. [DON-96] ont testé juste après son élaboration un dépôt mince (100 nm) de MoS_2 . Ce film, n'ayant jamais été mis à l'air, a montré des

coefficients de frottement de l'ordre du millième. Sous vide, le taux d'usure étant très faible, la durabilité d'une telle couche est très grande (plusieurs centaines de milliers de cycles). On comprend alors l'intérêt de l'industrie spatiale pour ce genre de revêtement.

Cependant, la surface du MoS₂ est très réactive. Les propriétés tribologiques des films de MoS₂ vont alors dépendre fortement de l'environnement. A l'air ambiant, le coefficient de frottement augmente de plusieurs décades et peut atteindre 0.1. Des études [GAR-95] ont montré aussi que l'humidité joue un rôle néfaste sur les qualités et la durée de vie des revêtements. L'oxygène s'adsorbe sur la surface et s'intercale entre les plans pour former du MoO₃. Le MoO₃, sous l'effet du frottement, se détache alors de la surface et forme des îlots qui vont jouer un rôle abrasif.

3. Rôle des sulfures

Dans un tout autre domaine, plusieurs additifs ou mélanges d'additifs à l'état liquide ont montré de bonnes qualités anti-usure et modificateur de frottement. Sous l'effet du frottement, ils se décomposent dans l'huile et forment un film protecteur sur les surfaces métalliques. L'étude des additifs a montré une similitude des comportements tribochimiques. L'ensemble des travaux nous permet de dire que :

- ✓ du MoS₂ est formé par réaction tribochimique, à partir des molécules complexes composant ces additifs.
- ✓ le film obtenu par frottement est un réservoir de MoS₂. Le MoS₂ se présente sous la forme de feuillets non orientés, indépendants les uns des autres. Ils sont dispersés dans une matrice qui les protège de l'oxydation.
- ✓ quelques feuillets, c'est-à-dire quelques couches atomiques de MoS₂ sont suffisantes pour lubrifier et réduire le frottement dans le même ordre de grandeur qu'une couche mince de MoS₂.

Le premier additif qui a fait l'objet de notre étude a été le dithiophosphate de molybdène (Modtp). De cette étude, nous avons dégagé le mécanisme d'action général du Modtp. L'étude des autres additifs, le dithiocarbamate de molybdène (Modtc), le dithiophosphate de zinc (Zndtp) et le mélange des deux (Modtc/Zndtp), a confirmé et complété nos premières hypothèses. Ces produits ont une structure proche mais différent dans leur concentration en soufre, molybdène et phosphore. Nous avons focalisé notre intérêt sur les additifs contenant du molybdène. Le Zndtp sert alors de référence.

La méthodologie a déjà été présentée précédemment (Chapitre II). Rappelons que pratiquement, nous avons effectué des tests de frottement sous ultravide en faisant glisser un pion en acier 100C6 sur un plan lui aussi en acier 100C6 mais recouvert du tribofilm préalablement formé sous frottement lubrifié (huile + additif). Les courbes de frottement sous ultravide ne sont pas monotones mais présentent plusieurs comportements. On remarque au début du test de frottement et pendant une période de transition de quelques cycles que le coefficient de frottement augmente avant de diminuer et d'atteindre un régime stable. Ce régime stable est observé jusqu'à la dégradation complète du tribofilm, corrélé à une augmentation rapide du coefficient de frottement. Il faut noter que la très bonne reproductibilité des tests nous a permis de caractériser les étapes du frottement en effectuant plusieurs tests de durées différentes. Les techniques d'analyse de surface *in situ* dont nous disposons nous permettent d'étudier les traces d'usure du pion et du plan juste après l'arrêt du test et après la séparation des surfaces. Une partie du mécanisme d'action des additifs contenant du molybdène a été établi en reliant

propriétés tribologiques et transformations chimiques des films. L'analyse des surfaces antagonistes (pion et plan) conduit aux observations suivantes :

- ✓ En tout début de test, le coefficient de frottement est élevé. Cette période de transition correspond au **transfert sur le pion d'un film très mince, proche en composition du tribofilm initial.**
- ✓ Lorsque le frottement est bas, on observe sur le pion le transfert sélectif d'un film très fin de sulfures. Pour les additifs au molybdène ce film est composé de quelques couches de MoS₂. Pour le Zndtp, on observe aussi dans le contact un enrichissement en ZnS.

La formation du MoS₂ dans le contact n'est pas facile à expliquer. Pourtant on comprend bien que c'est cette formation qui apporte les qualités de réducteur de frottement auxquelles nous nous intéressons. La présence conjointe de soufre et de molybdène est suffisante ici à la formation du MoS₂. Dans le cas du Zndtp, on observe dans le contact un enrichissement en ZnS. On remarque que de la même façon, on a tendance à former des sulfures dans le contact. Cependant, le ZnS possède des faibles pouvoirs de lubrification. Cela semble être la cause des faibles capacités du Zndtp à réduire le frottement.

4. Rôle des phosphates

De tous les additifs étudiés, seul le Modtc ne contient pas de phosphore. Or, si on observe une forte réduction du frottement, le tribofilm de Modtc n'est que peu résistant à l'usure. Par contre, les tribofilms de phosphate formés à partir de Modtp, Zndtp et du mélange Modtc/Zndtp et soumis au frottement, montrent une plus grande durée de vie. Le caractère anti-usure des phosphates est bien connu. On remarque aussi ici leur pouvoir antioxydant. En effet, dans le tribofilm les feuillets de MoS₂ sont dispersés dans la matrice et en même temps, protégés de l'oxydation.

Nous avons mis en évidence que :

- ✓ **les phosphates ont un effet anti-usure et antioxydant,**
- ✓ **le rôle des sulfures est de réduire le frottement.**

Les tribofilms Modtp contiennent les deux espèces et leur efficacité ne fait aucun doute. Nous avons vu aussi que le mélange Modtc/Zndtp donne de bons résultats. On observe une interaction entre les deux additifs. L'échange des cations métalliques a été mis en évidence [JEN-P]. On obtient alors des propriétés de réduction du frottement et de l'usure très proches de celles du Modtp. Ces propriétés ont été obtenues par l'action complémentaire des deux additifs.

5. Mécanismes tribochimiques de transfert

5.1. Comportement tribologique des tribofilms

A partir des courbes de frottement UHV nous définissons :

- ✓ le niveau de frottement,
- ✓ la cinétique de la réaction de transfert qui correspond à la durée de la période de transition (en cycles) avant l'établissement du régime stable,
- ✓ la durabilité du tribofilm qui correspond à la durée du régime stable, c'est-à-dire au nombre de cycles pendant lesquels le tribofilm résiste sans régénération avant sa rupture.

Le Tableau IV - 1 récapitule les résultats de frottement obtenus lors de l'étude de chaque tribofilm. L'hypothèse qui fonde le choix du dispositif (Chapitre II) est validée. En effet, sous ultravide, les valeurs du coefficient de frottement (en régime établi) sont similaires à celles obtenues lors du test lubrifié. Pour comparaison, le comportement tribologique du contact acier/acier [MAR-97] a été inclus dans le Tableau IV - 1. Le coefficient de frottement dans ce cas est bien supérieure ($\mu > 1.5$) et n'est en aucun cas comparable aux valeurs observées en présence de tribofilms ($\mu < 0.2$). On mesure alors bien les propriétés du tribofilm sans que le substrat en acier n'ait d'influence. Cette deuxième remarque renforce la validité de notre méthode d'étude.

Pour les tribofilms contenant du molybdène, la durabilité est facilement déterminée. La dégradation du tribofilm est rapide et le coefficient de frottement atteint 0.8 en quelques dizaines de cycles. Dans le cas du Zndtp, le film ne cesse de se dégrader lentement et le coefficient de frottement passe de 0.15 à 0.3 en une centaine de cycles. La durabilité du tribofilm peut être associée à sa résistance à l'usure. Elle est liée aussi à la vitesse et à la vitesse de consommation de l'additif dans l'huile lors de la régénération du tribofilm.

Tribofilm (épaisseur ~50 nm)	Surface frottante	Cinétique de la réaction de transfert	μ en régime établi : test UHV/test lubrifié	Durabilité du tribofilm
Acier 100C6	Pion 100C6 (oxydé)	/	1.7 (UHV)	/
Modtp	Pion 100C6 (oxydé)	5 cycles	0.04 / 0.05	200 cycles
	Pion abrasé (sans oxyde)	2 cycles	0.01 (UHV)	1000 cycles
Modtc	Pion 100C6 (oxydé)	2 cycles	0.02 / 0.05	30 cycles
Zndtp	Pion 100C6 (oxydé)	4 cycles	0.15 / 0.13	100 à 150 cycles
Modtc/Zndtp	Pion 100C6 (oxydé)	4 cycles	0.05 / 0.08	280 cycles

Tableau IV - 1 : Caractéristiques tribologiques des tribofilms et du contact acier/acier.

5.2. Application du principe de la dureté chimique (HSAB)

Nous avons mis en évidence une action distincte des phosphates et des sulfures présents dans les tribofilms de thiophosphates (Modtp, Zndtp, Modtc/Zndtp). Leur action n'est pas simultanée mais est distincte dans le temps. En effet, nous avons observé des transferts de différente nature selon les étapes du frottement. Nous avons mis en évidence une série de réactions chimiques successives, induites par le frottement et semblant suivre le principe des acides et bases dures et molles (HSAB), élaboré par Pearson et présenté en Annexe VII. Ce principe établit que **les acides durs ont tendance à réagir avec les bases dures et les acides mous avec les bases molles**. Ce principe s'applique pour des gaz et des liquides mais aussi pour deux solides en contact. Pearson donne une classification de complexes suivant leur nature. Nous avons reporté dans le Tableau IV - 2 la nature des espèces présentes dans les tribofilms et leur classification.

	Acide	Base
Dur	Fe ³⁺ , Mo ⁶⁺	PO ₄ ³⁻
Frontière	Fe ²⁺ , Zn ²⁺	
Mou	Fe ⁰	R ₂ S, S ²⁻ , RNC

Tableau IV - 2: Classification selon Pearson des espèces présentes dans les tribofilms.

Conformément au principe HSAB, on observe suivant les espèces présentes dans le contact :

- ✓ La réaction (a) : une réaction préférentielle entre les phosphates du tribofilm et l'oxyde de fer recouvrant le pion.
- ✓ La réaction (b) : réaction entre la surface du métal mise à nu et les sulfures créés lors du frottement.

Le Tableau IV - 3 présente pour chaque additif les chemins réactionnels reliant frottement et réactions chimiques suivant les hypothèses précédentes. En présence de phosphates (tribofilms de Modtp, Modtc/Zndtp), la réaction (a) précède la réaction (b) et est associée à un coefficient de frottement élevé (Tableau IV - 1). Dans la courbe de frottement elle correspond à la période de transition. La réaction (b) qui ne peut exister que si la surface du pion est débarrassée de son oxyde (par abrasion ou action des phosphates), donne à l'additif ses propriétés de réduction du frottement.

Tribofilm	Surface frottante	Réactions chimiques dans le contact (HSAB) plan / pion	Chemins réactionnels proposés
Modtp	Pion 100C6 (oxydé)	(a) phosphate / oxyde (b) sulfure / métal	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Réaction (a) très rapide, phosphates éliminés dans les particules d'usure, mise à nu du métal (surface neuve), ♦ Réaction (b) régénérée jusqu'à usure complète du tribofilm.
	<i>Pion abrasé (sans oxyde)</i>	(b) sulfure / métal	♦ Réaction directe entre le métal sans oxyde et le MoS ₂ présent dans le tribofilm.
Modtc	Pion 100C6 (oxydé)	pas de réaction chimique	<p>L'oxyde du pion n'est pas éliminé, Du MoS₂ est créé dans le contact mais adhère peu à l'oxyde, Le tribofilm s'use rapidement.</p>
Zndtp	Pion 100C6 (oxydé)	(a) phosphate / oxyde (b) sulfure / métal	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Même principe que pour le Modtp, <p>Le ZnS transféré est un réducteur de frottement moyen.</p>
Modtc/Zndtp	Pion 100C6 (oxydé)	(a) phosphate / oxyde (b) sulfure / métal	<p>L'échange de cations amène la formation de Modtp,</p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Même principe que pour le Modtp.

Tableau IV - 3 : Réactions tribochimiques établies selon le principe HSAB.

6. Prévisions à partir du modèle

Dans un contact lubrifié, les surfaces frottantes subissent l'influence des autres additifs présents dans l'huile ainsi que des composants de l'huile elle-même. Prenons le cas de l'oxygène moléculaire présent dans l'huile. Dans la classification de Pearson, l'oxygène est considéré comme une base molle. Suivant le principe HSAB défini dans le paragraphe précédent, l'oxygène, comme les sulfures, réagit préférentiellement avec le fer métal de la surface mise à nu. On peut prévoir alors une compétition entre la réaction sulfure/métal et la réaction oxygène/métal. Or l'oxygène, du fait de sa plus petite taille et de sa plus grande électronégativité est considéré comme un acide plus réactif que les sulfures [PEA-97] Si la réaction sulfure/métal contribue à la réduction du frottement par la formation de MoS₂ dans le contact, au contraire, la réaction oxygène/métal va régénérer l'oxyde. Les réactions phosphate/oxyde et oxygène/métal vont se succéder jusqu'à usure complète du tribofilm.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué sur un tribofilm de Modtp :

- ✓ un essai de frottement sous ultravide (50 nPa),
- ✓ un essai sous pression d'oxygène (2.5 mPa).

Ces essais ont été fait l'un après l'autre, en tournant le pion entre les deux expériences. Les tests de frottement et les analyses de surface ont été effectués suivant la méthodologie décrite au Chapitre II.

La Figure IV - 2 montre l'influence négative de l'oxygène sur le coefficient de frottement.

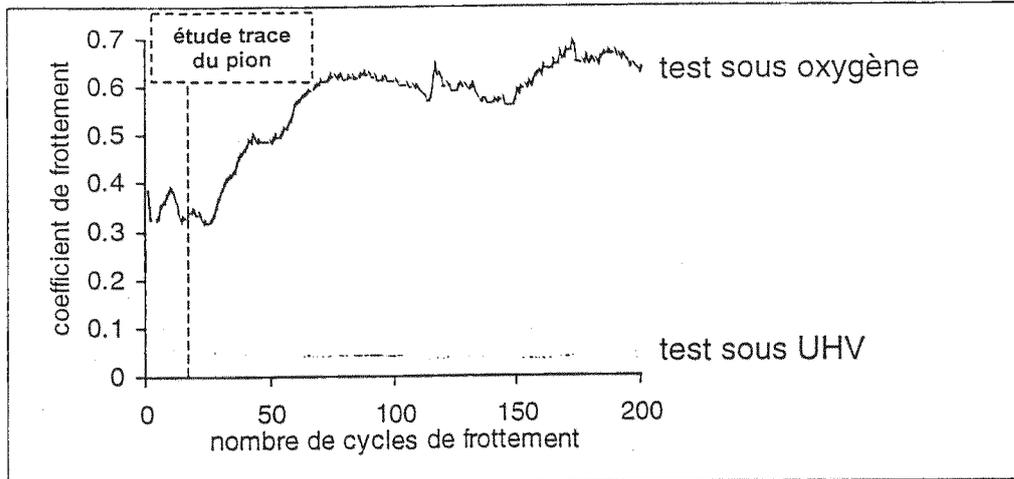


Figure IV - 2: Courbes de frottement sous UHV et sous pression partielle d'oxygène, obtenues sur le même tribofilm de Modtp.

Les spectres AES enregistrés dans la trace d'usure du pion après un test de frottement de 15 cycles sont présentés Figure IV - 3. Dans les deux situations, les films de transfert ont une composition différente. Lors du test sous oxygène (B) et contrairement au test sous UHV (A), on détecte de l'oxygène et du phosphore. Le transfert sélectif de MoS₂ n'a pas eu lieu.

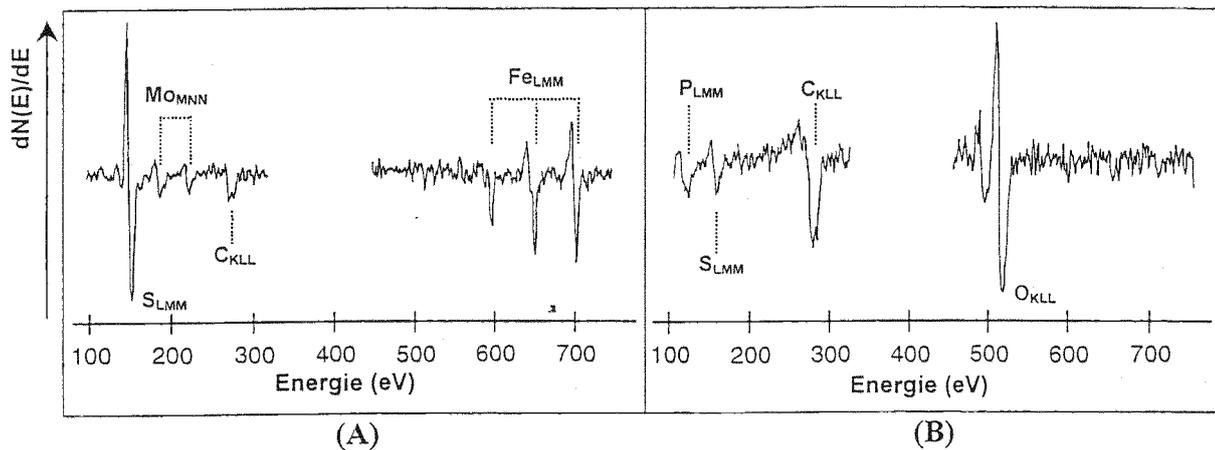


Figure IV - 3 : Spectres AES dans la trace d'usure du pion dans le cas (A) du frottement UHV et (B) du frottement sous oxygène.

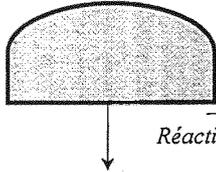
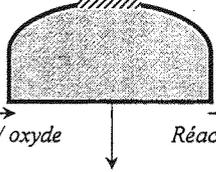
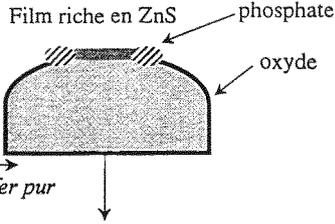
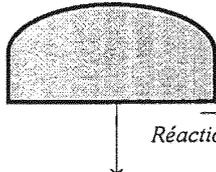
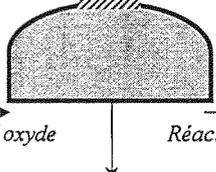
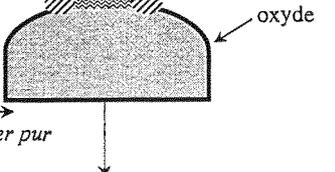
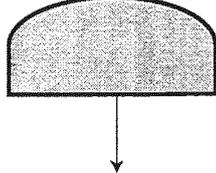
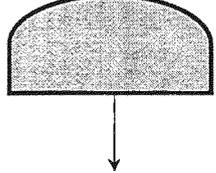
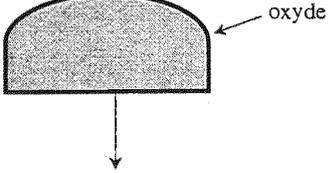
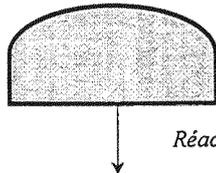
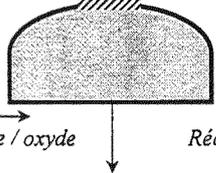
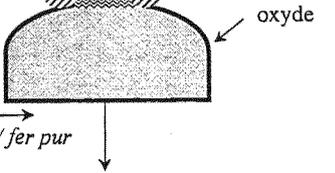
A une telle pression d'oxygène, une monocouche d'oxygène peut être formée sur les surfaces, en quelques secondes. Dans cette situation, à la sortie du frottement, l'oxygène se chimisorbe aussitôt sur la surface du film et entre dans le contact au passage suivant du pion sur la surface. Dans ce cas, le principe HSAB permet de prévoir les réactions dans le contact. On peut imaginer qu'à des plus faibles pressions partielles d'oxygène, sans la chimisorption de l'oxygène sur la surface frottée, la formation de MoS_2 dans le contact puisse se faire, sans que l'oxygène n'ait d'influence.

7. Conclusion

Les propriétés de réduction du frottement des additifs au molybdène découlent de la formation dans le contact du lubrifiant solide MoS_2 . Ce phénomène implique l'existence d'une réaction tribochimique dans le contact. L'étude tribochimique sous vide de tribofilms nous a permis de mettre en évidence des étapes de cette réaction. Nous avons corrélé aux propriétés tribologiques des films, une réaction de transfert entre le tribofilm et le pion servant au frottement.

En nous appuyant sur le principe de la dureté chimique, nous avons montré le rôle des phosphates et des sulfures dans la réduction du frottement. Le tableau page suivante, présente les mécanismes de transfert pour chaque additif.

Le principe HSAB nous a permis de prévoir l'influence de l'oxygène sur le frottement des films.

Additif	Mécanismes du transfert d'après le principe de la dureté chimique		
Zndtp	<p>oxyde de fer</p>  <p>Pion acier Couche d'oxyde</p>	<p>film de phosphate</p>  <p>Transfert du tribofilm (phosphates) Formation de ZnS Frottement élevé $\mu=0.26$</p>	<p>Film riche en ZnS phosphate</p>  <p>oxyde</p> <p>Transfert de ZnS Le ZnS est peu performant pour réduire le frottement $\mu=0.15$</p>
Modtp	<p>oxyde de fer</p>  <p>Pion acier Couche d'oxyde</p>	<p>film de phosphate</p>  <p>Transfert du tribofilm (phosphates) Formation de MoS₂ Frottement élevé $\mu=0.33$</p>	<p>feuillettes de MoS₂ phosphate</p>  <p>oxyde</p> <p>Transfert de MoS₂ Quelques feuillettes suffisent pour obtenir $\mu=0.04$</p>
Modtc	<p>oxyde de fer</p>  <p>Pion acier Couche d'oxyde</p>	<p>film de carbone</p>  <p>Transfert du tribofilm (carbone) sur l'oxyde du pion Formation de MoS₂ Frottement élevé $\mu=0.12$</p>	<p>feuillettes de MoS₂ carbone</p>  <p>oxyde</p> <p>Transfert de MoS₂ sur l'oxyde du pion Quelques feuillettes suffisent pour obtenir $\mu=0.02$</p>
Modtc/Zndtp	<p>oxyde de fer</p>  <p>Pion acier Couche d'oxyde</p>	<p>film de phosphate</p>  <p>Transfert du tribofilm (phosphates) Formation de MoS₂ Frottement élevé $\mu=0.2$</p>	<p>feuillettes de MoS₂ phosphate de Zn</p>  <p>oxyde</p> <p>Transfert de MoS₂ Quelques feuillettes suffisent pour obtenir $\mu=0.05$</p>

Conclusion

Les additifs anti-usure et modificateurs de frottement agissent dans les zones de frottement limite en formant des tribofilms qui facilitent le glissement des surfaces l'une sur l'autre, en les protégeant contre l'usure. Si les performances des additifs au molybdène en terme de réduction du frottement sont reconnues, leurs mécanismes d'action ne sont pas encore totalement élucidés. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes, nous avons mis au point une démarche expérimentale fondée sur la **simulation du contact lubrifié traditionnel "instantané" par un contact sous vide**. Dans un premier temps, le tribofilm est formé au cours d'un test de frottement, en présence d'une huile contenant l'additif. Dans un deuxième temps, des essais de frottement d'un pion en acier sur le tribofilm sont effectués dans le tribomètre analytique sous ultravide. Après l'essai, les surfaces sont séparées et les traces d'usure du pion et du plan sont caractérisées par AES, XPS et SAM.

L'étude des tribofilms s'est faite sous vide. Cependant, l'huile finie contient de nombreuses molécules pouvant créer des interactions avec les additifs. Le tribomètre analytique UHV permet l'introduction de gaz dans l'enceinte pendant le frottement. Dans le même esprit que le travail de Boehm [BOE-98], la compréhension des phénomènes d'interaction peut progresser grâce à une simplification des mécanismes. En effet, Boehm a montré qu'il était possible de simuler les espèces chimiques présentes dans les huiles finies, par des molécules possédant les mêmes fonctions chimiques.

L'étude couplée de la MET et de l'XPS montre que **pendant le test lubrifié, des sulfures métalliques : MoS₂ et ZnS, sont formés**. Les additifs au molybdène forment du MoS₂ se présentant sous la forme de cils flexibles, indépendants et non orientés, dispersés dans la matrice.

Tribofilm	Matrice	Sulfure
Modtp	Phosphates ou thiophosphates à longues chaînes	Feuillets de MoS ₂ bi-dimensionnels, dispersés
Modtc	Matrice carbone	Feuillets de MoS ₂ bi-dimensionnels, dispersés
Zndtp	Phosphates ou thiophosphates à longues chaînes	Inclusions de ZnS sous la forme de billes
Modtc/Zndtp	Zones de phosphates et de carbone	Feuillets de MoS ₂ bi-dimensionnels, dispersés

Par l'action du frottement, on fabrique des tribofilms qui sont des réservoirs de feuillets de MoS₂, protégés de l'oxydation, en particulier par l'action des phosphates antioxydants. Le phénomène de régénération par l'additif présent dans l'huile en milieu lubrifié, n'est pas possible en frottement sous vide. Pourtant, on observe que ces films réduisent le frottement pendant un certain nombre de cycles. En optimisant ces propriétés, on peut imaginer traiter des surfaces en fabriquant préalablement des films capables de lubrifier à sec.

Sous vide, le frottement sur le tribofilm atteint un régime stable de même niveau que le frottement en milieu lubrifié. Pour les additifs au molybdène, le **bas niveau de frottement est associé au transfert sur le pion d'un film de quelques monocouches de MoS₂**. Pour le

mélange Modtc/Zndtp, on observe une combinaison des effets avec un niveau de frottement bas, typique du Modtc, et une durabilité élevée du film, associée au Zndtp.

Les mécanismes de transfert, liés au comportement tribologique des tribofilms, sont expliqués à l'aide du **principe de la dureté chimique**. L'acidité ou la basicité, la dureté ou la mollesse des espèces présentes dans les tribofilms déterminent la chimie du contact et donc le comportement de l'additif face au frottement. Les performances sous vide du Modtp et du mélange Modtc/Zndtp découlent de la présence conjointe dans le tribofilm, de phosphates et de MoS₂. Les phosphates réagissent avec la couche native d'oxyde sur le pion, créant une surface de fer très réactive par rapport au MoS₂.

Le principe de la dureté chimique peut être utilisé comme un outil de prévision des réactions tribochimiques. Dans notre étude, il a été possible de prévoir l'effet néfaste de l'oxygène sur le comportement tribologique du film de Modtp. C'est une première approche qu'il faudrait développer pour connaître la puissance et les limitations de cet outil.

A long terme, la compréhension de la relation qui existe entre fonction chimique et comportement tribologique montre la voie à la synthèse "sur mesure" de molécules complexes suivant l'application à laquelle elles sont destinées.

Annexes

Annexe I

Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester

Recueil des Conférences du Symposium Leeds-Lyon, Lyon, 1998.

Imaging the chemistry of transfer films in the AES/XPS analytical UHV tribotester

Th. Le Mogne, J.-M. Martin, and C. Grossiord

Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, CNRS UMR 5513, 36 avenue Guy de Collongue, BP 163, 69131 Ecully cedex, France

Increasing demands in the mechanisms of lubricant additives and thin films have resulted in the development of new tribometers coupled with surface analysis techniques. In this paper, is presented the so-called AES/XPS analytical tribotester. *In situ* surface analysis inside and outside wear scars, just after the friction test are possible thanks to a tribometer directly installed in the UHV analytical chamber.

In previous works, the spatial resolution of the analysis did not allow the wear scars to be analysed by XPS specifically. Recently, we have improved the performance of our analytical tribotester by installing a new electron spectrometer which now permits both micro-spot XPS and XPS imaging to be performed in the wear scars of a pin-on-flat tribometer. Moreover, the good spatial resolution of Auger analysis (about 0.5 micrometer) and XPS (about 60 micrometers) allows the tribochemical reactions to be studied accurately in a classical Hertzian sphere-on-plane contact. For studying transfer material distributions, line-scan AES spectra as well as AES and XPS mappings are available with the possibility of chemical bond specific imaging. In the state of our knowledge, this new machine has unsurpassed possibilities to study fundamentals of tribochemistry.

In this work, we report the first data generated by our instrument, concerning the tribochemical reactions of lubricant additives. Molybdenum dithiophosphate (Modtp) is known to possess good friction-reducing properties which are due to MoS₂ formation, a well-known lamellar solid lubricant. Thanks to AES mapping and XPS, the presence of molybdenum sulphide is evidenced in the film transferred onto the pin during friction.

1. INTRODUCTION

Since the forties, metal dithiophosphates, and particularly zinc dithiophosphates (Zndtp) have been used in motor oils because of their ability to reduce friction and wear. They are known to act by building up a protective layer (so-called tribofilm) on the surfaces, composed of an amorphous phosphate glass [1]. The use of organo-molybdenum compounds has developed because of their good antiwear and friction-reducing properties [2]. Among these compounds, molybdenum

dithiophosphate (Modtp) has been extensively studied [3, 4]. Data have revealed the formation of molybdenum sulphide (Mo-S) species inside wear scars whereas molybdenum oxides were found outside [5].

The reduction of friction appears to be correlated with the presence of molybdenum sulphide chemical species. But there is no information on the crystal structure of the Mo-S formed, on its mechanisms of formation and on the transfer mechanisms of the species between the two counterparts.

Our method, already described elsewhere [6], uses the ultra-high vacuum (UHV) analytical tribometer, so the films can be studied in the absence of any contaminant. In this study, our strategy is to perform friction tests on previously formed tribofilms in order to get a simplification of the phenomena [6]. After the friction test, the wear scars on both the pin and the flat can be studied by *in situ* analyses : Auger Electron Spectroscopy (AES), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) , AES and XPS imaging). Your objective is to identify the origin of the friction-reducing properties of Modtp additive and to rely these properties to chemical transformations of the tribofilm under friction.

2. THE AES/XPS ANALYTICAL UHV TRIBOTESTER

This tribometer (see **Figure 1**) associates friction experiment with very well controlled environment and surface analytical tools with a few nanometers depth sensitivity. This device consists in two chambers in which a pressure lower than 10^{-9} hPa can be achieved. One chamber is called the main chamber, the other one, the preparation chamber. The main chamber is a sphere with the sample in the centre, the surface analytical tools on the top, and the tribometer in the lower part. The preparation one is a cylindrical chamber with stages for surface treatments.

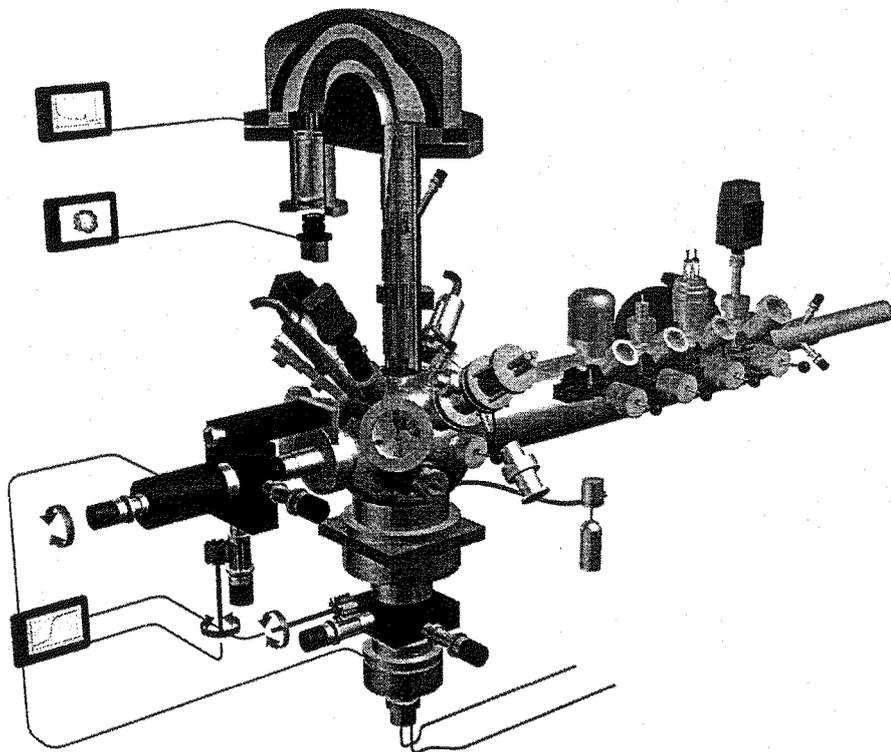


Figure 1 : The UHV analytical tribometer.

The tribometer has a pin-on-flat geometry (see **Figure 2**). The flat is fixed on a vertical shaft attached to a XYZ manipulator. The X axis is motorised for linear reciprocating motion. A special transducer has been developed to measure the force on the vertical probe. This transducer can measure a normal force from 0.01 to 5 Newtons. The temperature of the probe can be controlled from -192°C to 550°C . The pin is held on a rotating horizontal probe attached to another XYZ manipulator. Another transducer has been developed to measure the force in the horizontal direction. The range of the measure is also 0.01 to 5 Newtons. The X axis of the manipulator is motorised and can be used to apply a load between the pin and the flat. The motors are computer controlled and the signals of forces are recorded in the same computer [7]. A software has been developed to class the data for several kinds of representation and particularly for triboscopic images [8].

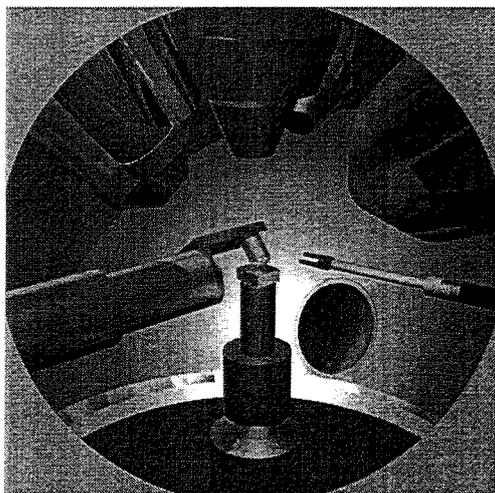


Figure 2 : Inside the main chamber.

Partial pressures of pure gases can be introduced in the main chamber with a leak valve to modify the environment surrounding the friction experiment. The pressure can move from 10^{-9} to 100 hPa. At

low partial pressure, the purity of the gases is monitored by a residual gas analyser.

Tools for surface analysis are attached on the top of the main chamber. The samples can be irradiated by 3 kinds of radiations :

1) ions, from an ion gun (VG EXO5), for surface etching, used for cleaning or for depth profiles. The spot can be scanned and has a size near $120\ \mu\text{m}$.

2) electrons, from an electron gun (VG LEG200), for Auger Electron Spectroscopy (AES). The beam has a spot size of about $0.5\ \mu\text{m}$ and is scanned. The energy can be adjusted from 0.5 keV to 10 keV.

3) photons, from an X-ray source (VG XR2), for X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The source is not monochromatized and has a dual anode for $\text{Mg}_{K\alpha}$ and $\text{Al}_{K\alpha}$ irradiation. The size of the spot is around $1\ \text{cm}^2$.

Two detectors are present in this chamber :

1) a secondary electron detector associated with the electron gun or the ion gun for SEM images recording. This facility is very efficient to align the electron and the ion beams, and to locate precisely the analysis zone in AES.

2) a spectrometer (VG ESCALAB 220i) including a set of inlet and outlet lenses and an energy analyser. The electrons emitted by the surface of the sample during electron (AES) or photon (XPS) irradiation, are collected by the inlet lenses, energy filtered in the analyser, and detected by 6 channeltrons at the outlet. The solid angle and the aperture of the inlet lenses can be changed with two diaphragms. By this way, it is possible to reduce the analysed zone to a size lower than $100\ \mu\text{m}$. Then, small XPS areas can be recorded for micro-spot analysis. The detection spot is localised with an optical camera after alignment.

So, the top surface chemistry can be reach by recording AES or XPS spectra on different parts of the sample, even in the case of insulators. For instance, analysis

inside and outside wear scars can allow surface chemistry modifications induced by *in situ* friction experiments to be checked.

In addition to these analyses, there are several possibilities to image the sample surface:

- by Secondary Electron Microscopy (SEM), using the electron gun and the secondary electron detector, with a lateral resolution near 0.5 μm .

- by Scanning Auger Microscopy (SAM), using the electron gun and the spectrometer. These images are built by scanning the electron gun and recording Auger electrons after filtering with the spectrometer. Therefore, chemical elemental map is obtained with a lateral resolution lower than 1 μm . Another way is to recorded only one line with a spectrum at each point (line-scan), to make lateral profile of elements, with the same resolution (<1 μm).

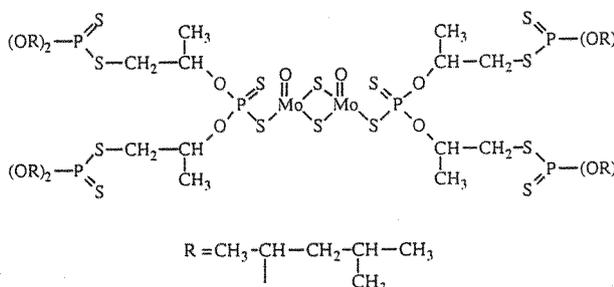
- by XPS, by using special inlet lenses to focus the image of the sample at the entrance of the analyser [9]. After energy filtering, the image is rebuilt by the outlet lens and recorded by an imaging detector. So, chemical map is recorded with a lateral resolution lower than 15 μm in better cases.

All these facilities are computer controlled with the VG Eclipse software. The analyses and imaging are possible on the flat specimen, but also on the pin, by rotating the pin holder. Both samples (pin and flat), can be transferred into the preparation chamber with special transfer mechanisms. This chamber has also ultra-high vacuum facilities. Some surface treatments are feasible as annealing to 1000°C, thin film deposition by a thermal evaporator or Magnetron sputtering source. Finally, both samples can be exchanged by transferring to a fast entry locked, without breaking vacuum in both chambers.

3. MECHANISMS OF FRICTION-REDUCTION BY Modtp ADDITIVE

3.1 Modtp tribofilm formation

The additive used in this study is a molybdenum thiomolybdyl dithiophosphate (Modtp), synthesised at the Institut Français du Pétrole. The chemical formula is :



The friction films were generated by sliding a cylindrical pin on a flat in a Cameron-Plint friction machine (TE77). The AISI 52100 steel flat, polished with a 3 μm diamond paste, was immersed in a solution of Modtp at a concentration of 1 wt% in a PAO synthetic lubricant base. The test was performed at 353 K under a load of 350 N for 1 hour. It was reproduced five times to obtain several tribofilms in the same conditions. At the end of the test, the samples were cleaned in hexane and propanol. The antiwear film formed (called Modtp tribofilm below) covered an area of about $8.10^{-3} \text{ m} \times 4.10^{-3} \text{ m}$. The UHV friction test was directly performed on this tribofilm.

3.2 UHV friction on Modtp tribofilm

Friction experiments were conducted on these tribofilms in the analytical UHV tribometer. The AISI 52100 steel pin was polished with a 3 μm diamond paste. The conditions of the test are :

- length of track = 2 mm,
- speed = 0.5 mm/s,
- mean Hetz pressure = 0.5 GPa.

Typical UHV friction curve is presented in **Figure 3**. After an induction period of a few cycles, the friction coefficient reaches a steady-state value near 0.04. The induction period corresponds to the establishment of a transfer film on the pin, formed from the initial tribofilm [10].

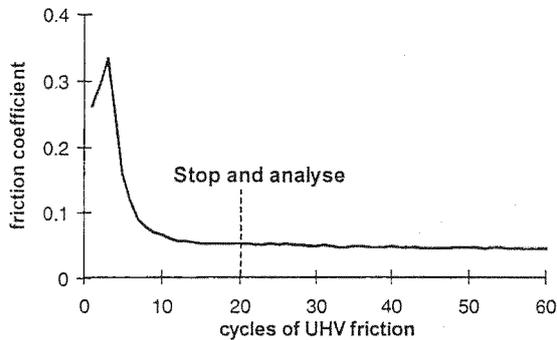


Figure 3 : UHV friction curve recorded on the Modtp tribofilm.

To find the relation between the friction-reducing properties of Modtp and surface film chemistry, several friction tests were performed and stopped at different stage of the curve. Just after the friction test, the surface of the pin wear scar was observed by the various analytical tools at hand :

- SEM imaging,
- AES line-scans,
- SAM and XPS elemental maps,
- XPS micro-spot analysis,
- AES depth profiles.

In this paper, the results are focussed on the nature of the transfer film on the pin, after 20 cycles of friction, when the friction coefficient was the lowest ($\mu=0.04$).

3.3 *In situ* analyses on the pin wear scar

SEM imaging

Figure 4 presents the optical and SEM images of the pin wear scar observed after a friction test of 20 cycles.

In the optical image no wear and no film are visible inside the wear scar. Wear debris are present, surrounding the wear scar. The SEM image confirms the presence of wear debris, but no contrast reveals the wear scar.

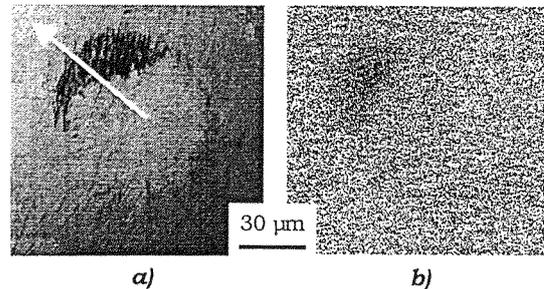


Figure 4 : a) Optical and b) SEM image of the pin wear scar. The optical image was made ex situ after all the analyses.

AES line-scan

20 AES spectra were recorded every 2-3 microns, from the centre to the outside of the wear scar, following the white arrow in **Figure 4** (acquisition time = 15 mn). The 20 spectra are superimposed in **Figure 5**.

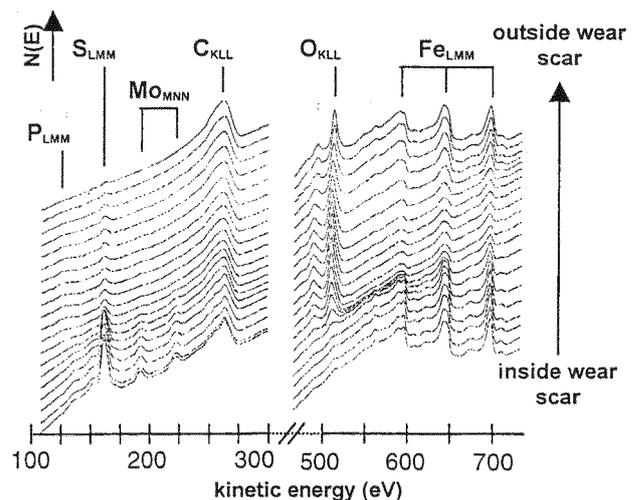


Figure 5 : AES spectra recorded from the inside to the outside of the wear scar.

The peak height of each element is calculated to build the profile presented in **Figure 6**. Three zones are revealed :

- inside wear scar : corresponding to the transfer film mainly composed of sulphur, molybdenum, and iron. No phosphorous and practically no oxygen are detected. The ratio between the peak height of sulphur on molybdenum (S/Mo) is about 9. This value corresponds to the one obtained when analysing pure h-MoS₂ [11].

- surrounding wear scar : the wear debris, containing mainly phosphorous and oxygen. Iron and sulphur are also detected.

- outside wear scar : corresponding to the native oxide layer of the steel pin.

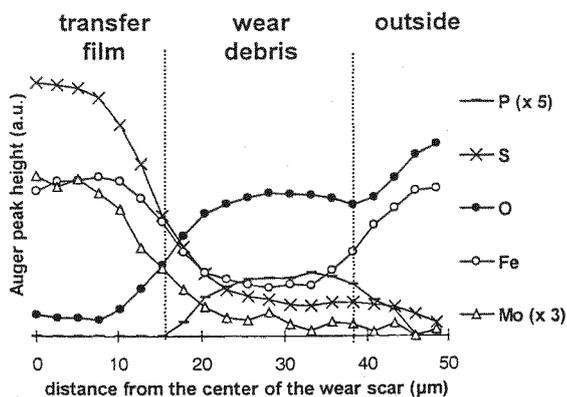


Figure 6 : AES line-scan recorded from the centre to the outside of the pin wear scar.

Accurate observation of the O_{KLL} AES spectra from the line-scan shows a shift from 508.5 eV to 512 eV (**Figure 7**). The position of the O_{KLL} peak gives information on the chemical state of oxygen. O_{KLL} near 508.5 eV corresponds to oxygen in phosphate molecules, which are localised in the wear debris. Iron oxide outside the wear scar gives a O_{KLL} peak near 512 eV. It is very convenient to distinguish oxide form from phosphate form of oxygen.

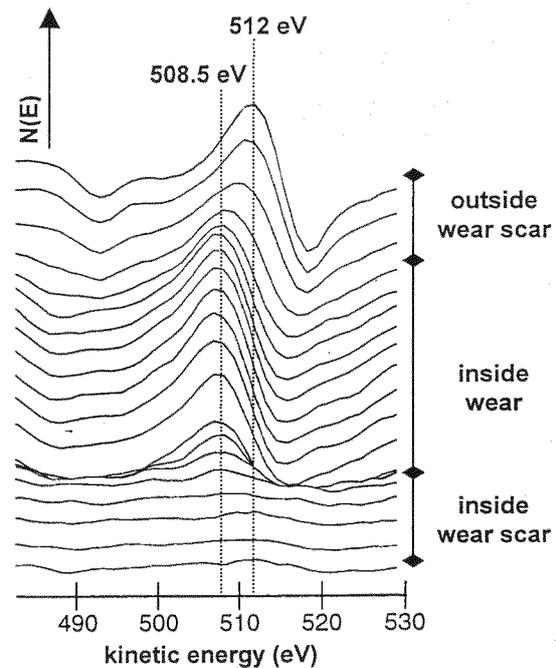


Figure 7 : Pile of O_{KLL} peaks from the line-scan.

SAM and XPS mapping

SAM gives the local distribution of the elements. **Figure 8** presents the AES maps of the pin wear scar for various elements (acquisition time ~ 4 min for each map). The presence of molybdenum and sulphur inside the wear scar is clearly evidenced. Oxygen and phosphorous are mainly detected in the wear debris.

SAM is a powerful tool, but it can not be used for insulating materials. To analyse insulators, XPS mapping is used, despite of its lower resolution and of the longer time of acquisition (about 20 min for a map). **Figure 9** presents the XPS Mo3d maps of the pin wear scar and confirm that molybdenum is localised inside the pin wear scar.

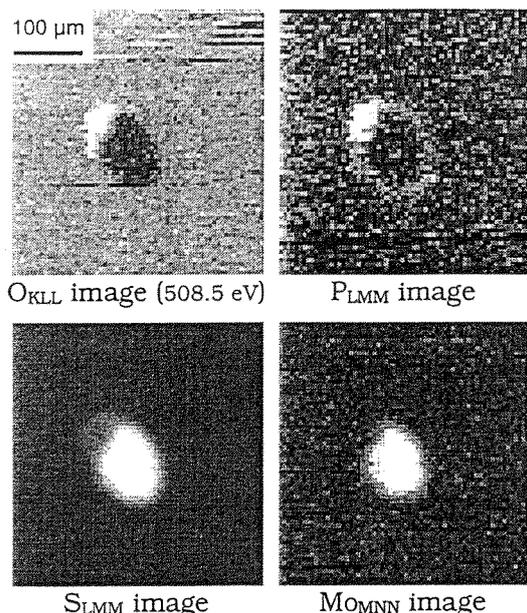


Figure 8 : AES elemental maps of the pin wear scar.

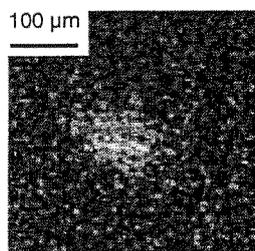


Figure 9 : XPS Mo3d map of the pin wear scar.

Micro-spot XPS analysis

To determine the chemical form of molybdenum, micro-spot XPS analysis was performed inside wear scar. A crystal of pure h-MoS₂ was also studied. The Mo3d peak of pure h-MoS₂ and the one recorded on the wear scar are shown in **Figure 10** (acquisition time ~ 30 min).

No molybdenum in oxide or phosphate form is present inside the wear scar. The position of the Mo3d peak recorded inside the transfer film is closed from the one recorded on pure h-MoS₂. But we observe a shift of about 1 eV to the lower binding energy.

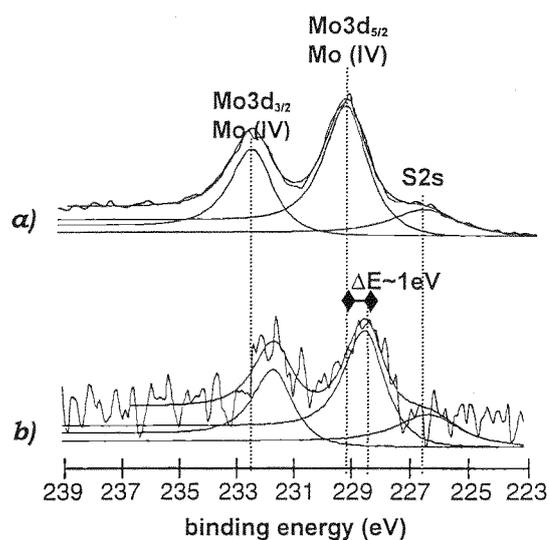


Figure 10 : Micro-spot XPS analysis a) on pure h-MoS₂, and b) inside pin wear scar.

AES depth profile

To determine the thickness of the transfer film, AES depth profile of the pin wear scar was performed. To have an idea of the etching speed, the same depth profile was recorded inside and outside the wear scar, simultaneously (acquisition time ~ 30 min).

Figure 11 presents the profiles of the transfer film and of the native oxide layer of the pin. The film thickness in the wear scar is three times lower than the native oxide layer which is evaluated to 3 nm from the detection of the metallic XPS Fe2p peak trough the oxide layer. So, the transfer film is very thin, in the nanometer range. The entire film is composed of sulphur and molybdenum. It is very important to notice that no oxygen is observed at the interface. The native oxide layer has been completely removed and the transfer film is linked directly to pure iron.

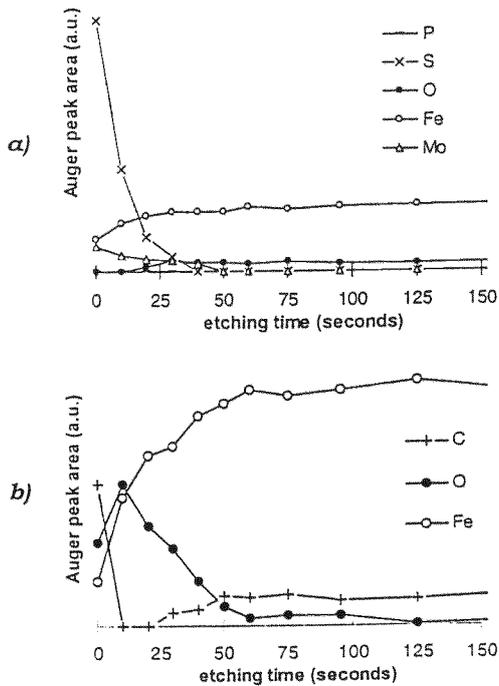


Figure 11 : AES depth profile of a) the pin wear scar, and b) the pin oxide layer.

4. DISCUSSION

The study of the pin wear scar by various analytical tools gives complementary results.

SEM and optical microscopies revealed the presence of wear debris surrounding the wear scar. However, no contrast is seen between inside and outside the wear scar.

The presence of a transfer film is evidenced by AES and SAM. The transfer is found to be selective. Indeed, the transfer film is composed of molybdenum, sulphur and iron, whereas wear debris contain mainly phosphorous and oxygen. AES profile reveals that the transfer film is very thin, typically 1 nm and the native oxide layer was removed.

The stoichiometry of the Mo-S compound in the wear scar, is very closed to pure h-MoS₂. This AES observation is in favour of the presence of pure MoS₂ trough which, iron is detected. This MoS₂ layer

can explain the low friction value. However, XPS analysis inside the wear scar shows that Mo3d peak is not at the position of pure h-MoS₂ but is shifted from about 1 eV. This phenomenon can be due to a change of transfer charges of molybdenum atoms with its neighbours. Indeed, literature [12] reports this effect in the study of Fe-Mo-S compounds. The transfer film would be a Fe-Mo-S compound, induced by chemical reaction between Mo-S species and pure iron of the steel pin.

In a previous paper [10], the authors have studied the first cycles of friction corresponding to the induction period. The action of phosphates to remove the native oxide layer on the pin surface was explained by the chemical hardness approach.

5. CONCLUSION

The friction-reducing properties of Modtp additive were studied thanks to a new UHV analytical tribometer. Recent improvement of this device has permit to go further in the understanding of the mechanisms. Several points need to be notice :

(1) Friction-reducing properties of Modtp additives were evidenced to be associated to the presence of a MoS₂ layer of about 1 nm thick. To be able to observe and characterise such a thin layer, powerful and sensible analytical tools are needed. AES and micro-spot XPS were used successfully.

(2) The UHV environment is an important parameter to be sure of the chemical stability of the studied surfaces. So, we can take time to carry out analyses on the surfaces after friction experiments. In contact with air, this layer would immediately oxidised.

(3) Imaging allows the localisation of the transfer and of the wear debris to be evidenced. As SAM and XPS imaging are sensitive at the depth nanometer scale, they reveal a contrast which can not be seen by optical or SEM imaging.

(4) Coupled with ion gun, depth profiles permit to study transfers in the thickness of the films and the vanishing of the native oxide layer on the steel pin.

The association of friction experiments in UHV and powerful analytical tools appears to be very efficient to highlight the mechanisms of friction-reducing effect of Modtp.

REFERENCES

- [1] M. Belin, J.-M. Martin, and J.-L. Mansot, *STLE Trans.*, 32 (1989) 410.
- [2] P.C.H. Mitchell, *Wear*, 100 (1984) 281.
- [3] R. Sarin, D.K. Tuli, A.V. Sureshbabu, A.K. Misra, M.M. Rai, and A.K. Bhatnagar, *Trib. Int.*, 27, 6 (1994) 379.
- [4] Y.M. Sun, S.J. Jang, L.Q. Zheng, K.L. Tang, and D.D. Wu, *Trib. Int.*, 23, 6 (1990) 438.
- [5] Y. Yamamoto and S. Gondo, *Trib. Trans.*, 32, 2 (1989) 251.
- [6] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, *Trib. Let.*, 2 (1996) 313.
- [7] J.-M. Martin, C. Donnet, and Th. Le Mogne, *Phys. Rev. B*, 48, 14 (1993) 10583.
- [8] M. Belin and J.-M. Martin, *Wear Particles*, (1992) 437.
- [9] P. Coxon, J. Krizek, M. Humpherson, and I.R.M. Wardell, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 51-51 (1990).
- [10] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, and Th. Palermo, *Surf. Coat. Techn.*, in the press.
- [11] P.D. Fleischauer and R. Bauer, *Trib. Trans.*, 31 (1988) 239.
- [12] J.A. Rodriguez, S.Y. Li, J. Hrbek, H.H. Huang, and G.A. Xu, *Surf. Sci.*, 370 (1997) 85.

Annexe II

MoS₂ single sheet lubrication by Molybdenum Dithiocarbamate (Modtc)

Acceptée dans Tribology International

Résumé

Le dithiocarbamate de molybdène (Modtc) est connu pour ses hautes capacités à réduire le frottement. Dans cet article nous montrons que la formation de MoS₂ et l'obtention d'un coefficient de frottement de l'ordre du centième, sont étroitement liés.

Dans un premier temps, nous avons étudié le tribofilm obtenu par un test SRV en présence de lubrifiant. Nous avons utilisé l'XPS et la MET, deux techniques d'analyse qui se sont révélées complémentaires. L'analyse XPS montre la présence de MoS₂ et de MoO₃ dans la zone où a été effectué le test SRV. Par contre, dans la zone hors du tribofilm où le substrat a simplement été immergé dans l'huile, on n'observe que la présence de MoO₃. La MET montre que le tribofilm contient un grand nombre de cils flexibles dispersés dans une matrice de carbone. Ces cils sont des feuillettes indépendants, qui n'ont pas d'orientation préférentielle dans la matrice. Sur les clichés de diffraction de MET on observe deux anneaux semblables aux réflexions (100) et (110) du MoS₂ hexagonal. L'absence de la réflexion (002) montre que la structure de ces cils n'est pas tridimensionnelle.

Dans le but de montrer que le MoS₂ observé est formé lors du frottement, nous avons soumis le tribofilm à un test de frottement sous vide. La courbe de frottement sous vide atteint une valeur constante faible, de l'ordre de 0.02, après une période de transition de 3 cycles. Les traces d'usure correspondantes ont été étudiées suivant la procédure décrite Chapitre II-3. En XPS, on observe sur le pion la présence d'un film de transfert composé de molybdène et de soufre dans une stœchiométrie proche de MoS₂ (S/Mo=1.8). De plus, l'énergie de liaison du pic 3d du molybdène du composé est semblable à celle observée lors de l'étude de l'échantillon standard de MoS₂ (Annexe VI).

MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate (Modtc)

C. Grossiord*, K. Varlot *, J.-M. Martin*, Th. Le Mogne*, C. Esnouf**, and K. Inoue***

* Ecole Centrale de Lyon, LTDS, UMR 5513, BP 163, 69131 Ecully, France,
Tel : +33 4 72 18 62 67, Fax : +33 4 78 43 33 83, e-mail : Carol.Grossiord@ec-lyon.fr.

** INSA de Lyon, GEMPPM, 69621 Villeurbanne Cedex, France.

*** Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co. Ltd., Yokohama 231, Japan.

The mechanisms by which Modtc reduces friction in the centirange under boundary lubrication have been investigated using analytical tribometry. First the SRV friction test was coupled with Energy-Filtering TEM on wear fragments and spatially-resolved XPS inside the wear scars. Second, we performed UHV friction tests on Modtc tribofilms previously created on large area. The overall data demonstrate that the mechanisms of friction-reduction by Modtc is attributed to the effect of sliding between single layers of MoS₂ only, and not to intra-sliding in MoS₂ 3-D crystal. Highly-dispersed MoS₂ sheets are present in a carbon matrix in the tribofilm material. The growth of the 2-D MoS₂ single sheets is thought to be formed by degradation of the Modtc molecule by electron transfer mechanisms activated by the friction process. The lubrication of the uncoated, stationary counterface is attributed to successive transfer of individual sheets towards the friction surface. Practically, in these conditions only a few per cent of dispersed MoS₂ is sufficient to lubricate at the same level as pure MoS₂.

Keywords: Modtc, tribochemistry, MoS₂, ultra-low friction, boundary lubrication

1. INTRODUCTION

It is generally accepted that the mechanism by which molybdenum dithiocarbamate (Modtc) reduces friction under boundary lubrication is attributed to MoS₂ formation [1], a well-known lamellar solid lubricant with a hexagonal crystal structure. But the mechanisms of formation of MoS₂ as well as the nature of the intermediate products in the tribochemical reaction are not known. Although the presence of molybdenum disulfide is

probable, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) which is often used for that purpose [2, 3] does not prove that hexagonal MoS₂ has been generated because the presence of both MoO₂ and FeS gives very similar XPS Mo3d/S2s photopeak. As a rule and in this particular case, the interpretation of XPS profiling is also limited by the fact that chemical species may be reduced by the ion bombardment, and particularly molybdenum sulfide species [4]. Raman Spectroscopy can be very useful to identify hexagonal MoS₂ [5]. It has been theoretically shown, however,

that the MoS₂ Raman signature can be obtained from a single sheet only [5], but no information is available on the exact crystal structure at the medium-range order. High resolution TEM (HRTEM) is a very powerful technique to investigate the atomic scale structure of MoS₂ [6]. It has been shown that even a single MoS₂ sheet can be resolved at the atomic scale in a TEM image and that the S-Mo-S sequence can be clearly observed in a particular crystal orientation [6]. Both crystal structure and short-range order can be investigated by TEM. Moreover, Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) can be associated with HRTEM to confirm the chemical bonding and the presence of oxygen at the nanometer level.

In this study, we used a dual analysis approach which consists of a spatially-resolved XPS analysis of the Modtc tribofilm coupled with HRTEM/EELS analyses of wear fragments originating from the same location of the wear scar. In this way, the determination of the exact nature of MoS₂ produced by Modtc action can be obtained with better confidence. Moreover, a new approach that we recently developed [7] has been used in this work : UHV friction on a Modtc tribofilm has been performed to give evidence for mechanism of single sheet lubrication by highly-dispersed MoS₂ phase.

2. EXPERIMENTAL

The Modtc additive that we used here is mainly composed of di-sulfide-bis [oxo(dialkyldithiocarbamate)] molybdenum obtained from Asahi Denka Kogyo (Japan). It contains impurity consisting of 10% atomic thiuram disulfide. The alkyl chains are C8 (2-ethylhexyl) and C13. The ratio S/Mo (mass %) is equal to 1.3. The lubricant was composed of a solution of the Modtc additive in a base oil.

A steel on steel combination was tested in a alternative industrial tribometer (Optimol

of SRV GmbH) with pure Modtc in the base oil (Mo 950 ppm in oil), at a temperature of 60°C. The friction counterfaces were made of AISI 52100 steel. Hardness was evaluated by indentation on the steel flat. The Vickers hardness value is about 860 daN/mm². The tribological conditions were : contact pressure 0.26 GPa, frequency 50 Hz, stroke length 15 mm and duration of the test 30 min.

In order to better understand the fundamentals of friction reduction by molybdenum dithiocarbamate and to relate it to chemical changes and transfer phenomena of the tribofilm, we used the UHV analytical tribometer which has been already described elsewhere [8]. Recently, the installation of a new electron spectrometer has improved the imaging performance and has permitted spatially-resolved XPS analyses to be directly obtained inside wear scar. Fast micro-spot XPS and AES imaging can now be performed inside the wear scars of both pin and flat. The good spatial resolution of Auger analysis (about 0.5 micron) and XPS analysis (about 40 microns) allows the tribochemical reactions to be studied in a Hertzian contact area. Moreover, for studying transfer material distributions, line-scan AES is available with the possibility of chemical bond specific imaging.

The Modtc tribofilms were obtained on a flat originating from the Cameron-Plint tribotester in order to have a large area Modtc available. Indeed, the SRV surface film is not large enough to perform UHV friction tests which length track is about 2.10⁻³ m. The sample was introduced in the vacuum chamber and first analyzed by AES and XPS before the friction tests. *In vacuum*, a friction test was then carried out by sliding a hemispherical pin against the oscillating flat covered by the tribofilm. The AISI 52100 steel pin surface was covered with its native iron oxide film. The vacuum state was 50

nPa, the maximum contact pressure was 0.5 GPa for a normal load of 1 N (at room temperature) and the linear sliding speed was $5 \cdot 10^{-4}$ m/s (length of track = $2 \cdot 10^{-3}$ m). After UHV friction on tribofilms, SEM image of the wear scar on the pin and on the flat were recorded to locate the wear scar. *In situ* Scanning Auger Microscopy (SAM) was performed to obtain elemental maps of the wear scar on the pin. The elemental images show the composition and the spatial distribution of the transfer film and the chemical changes induced by friction. AES spectra were also recorded to avoid wasting time in multiple acquisition sequences. *In situ* XPS analysis was performed inside the pin wear scar when the friction coefficient was at its lowest value. Both the pin and the flat can be analyzed inside the wear scar just after a stop of the test. As references for the XPS Mo3d peak, we previously have analyzed standard materials such as MoO₃ powder and a MoS₂ basal plane surface by cleaving a molybdenite crystal just before the analysis.

2.1. Analytical TEM on selected wear particles and wear scar micro-spot XPS

Wear debris were collected at the end of the SRV test and observed in the analytical TEM (JEOL 2010F TEM operating at 200 kV accelerating voltage). The observation mainly consists in examining wear debris collected inside the wear scar of the flat specimen. We used a holly carbon film mounted on a copper grid, covered by a very thin carbon film (approximately 5 nm thick) which is particularly suitable for high resolution TEM and EELS analysis. There was no cleaning procedure for the flat sample before collecting particles. The grid was gently deposited in the middle of the rectangular wear track, directly in the residual oil present on the wear scar. Afterwards, the grid was immersed in pure hexane for ten minutes in order to eliminate the residual oil

from the carbon film. Solid small particles were found to remain stuck on the very thin carbon film and can be examined directly in the TEM. With this collection technique, there is practically no perturbation of the flat specimen.

After the collection of wear particles, the tribofilm was examined by micro-spot X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Before XPS analysis, the flat was degreased by immersion several times in pure hexane with ultrasonic cleaning, in order to eliminate all the residual oil and the remaining wear debris. When using micro-spot XPS on the flat specimen, the size of the X-ray probe was 100 x 800 microns so that the spatially-resolved analysis can be specifically obtained inside the wear scar. Before etching, such a surface is generally contaminated with carbon and possibly oxygen but this does not hinder the detection of the elements of the additive. After 30 seconds of argon etching (Ar⁺, 3 keV) the XPS analysis corresponds approximately to the removal of a 1 nm thick layer of material from the surface. Special attention has been paid to the Mo3d photopeak. After 180 seconds of etching, approximately 10 nm have been removed from the original surface.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SRV friction test

The SRV tribological test in presence of Modtc as a lubricant additive gave a very low steady-state friction coefficient, about 0.04 with a good reproducibility (see **Figure 1**). In the base oil alone (solid line), the friction coefficient is approximately 0.1. At the very beginning of the test (about 30s), Modtc friction curve (dotted line) is very similar to that of the base oil ; but there is afterwards a significant reduction of friction which can be attributed to the presence of Modtc.

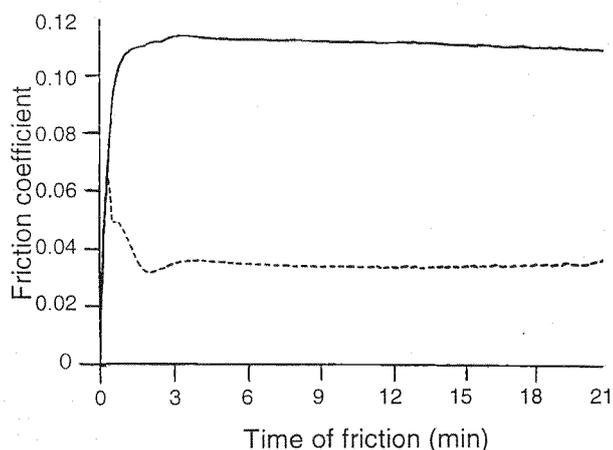


Figure 1 : SRV friction curve of the base oil (solid line) and of Modtc (dotted line). The friction coefficient in the steady-state is about 0.1 for the base oil, and only 0.04 for Modtc. At the very beginning of the test (30s), Modtc friction curve is similar to that of base oil, but there is afterwards a significant reduction of friction which can be attributed to the presence of Modtc.

XPS results indicate that the tribofilm has a composite structure and is mainly composed of a carbon-based material (more than 50 atomic percent of carbon is present in the film material) and the composition seems to be homogeneous in thickness. The top surface of the film is oxidized, as evidenced by the presence of sulfates and oxides. From the study of both Mo3d and S2p photopeaks, molybdenum sulfide might be present in the whole film in a relatively small proportion (a few atomic percent). The decomposition of the Mo3d photopeak of the top surface analysis is compared with pure MoS₂ and MoO₃ in **Figure 2**. It is also interesting to compare with the outside wear scar analysis. Results show that a third contribution is needed to fit the experimental spectrum of the Modtc tribofilm. This new contribution is located between Mo(IV) and Mo(VI) and can be attributed either to Mo(V) which is effectively present in the Modtc molecule, or to oxisulfide species MoS_xO_(2-x). It appears more reasonable that some residual Modtc is present in the tribofilm. No nitrogen is

detected from the N 1s photopeak, and we note that interferences exist between the N1s and the Mo3p lines, so that a few percent of nitrogen would be hardly visible in these conditions.

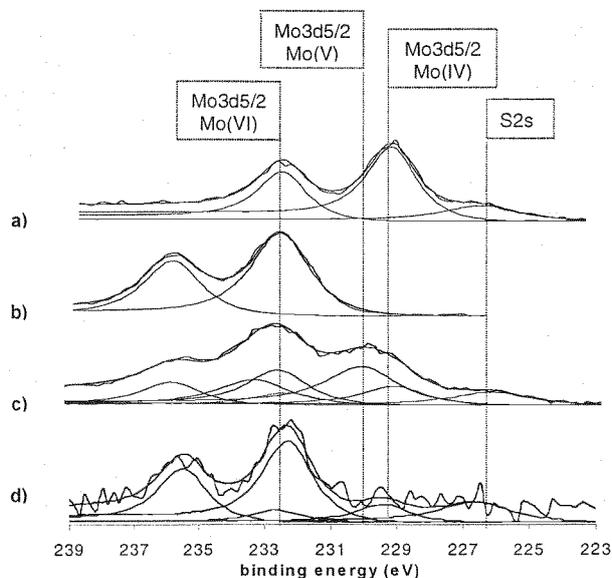


Figure 2 : Friction-induced MoS₂ in the SRV friction test. XPS Mo3d peak recorded a) on pure cleaved MoS₂ crystal, b) on pure MoO₃ powder, c) on the Modtc tribofilm on the flat, and d) outside the Modtc tribofilm area. The tribofilm is composed of MoS₂, MoO₃ and Mo in the Modtc molecule, in the oxidation state Mo(IV), Mo(VI) and Mo(V), respectively. Outside the sliding area, where the Modtc molecule has just been adsorbed on the substrate, mainly MoO₃ is observed, evidencing that MoS₂ has been triboformed.

The presence of some nitrates (a few %) may be deduced from a specific O1s contribution. Iron is present in the film up to 10 % atomic in both metal and oxidized forms. This is certainly the result of an active wear process in the case of Modtc alone, which is known not to be a good antiwear agent. Another species present in the film is attributed to MoO₃ (a few percent also). The abrasive action of moly trioxide

could be envisaged here to explain the poor anti-wear action of Modtc.

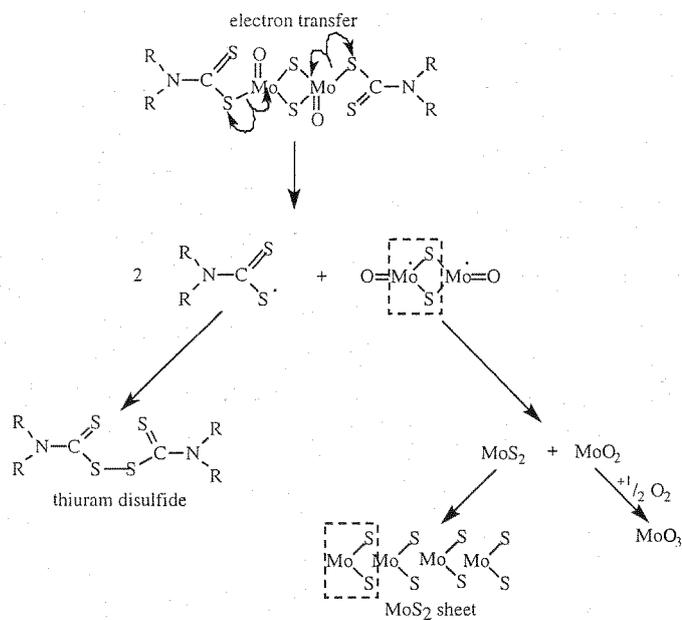


Figure 3 : Chemical process of the formation of MoS₂ from Modtc. First phase corresponds to electron transfer on Mo-S chemical bondings, leading to the formation of free radicals. Second phase represents the recombination of two radicals with formation of thiuram disulfide, whereas the other radical decomposes into MoS₂ and MoO₂.

The comparison of XPS of Mo3d inside and outside wear scar definitely demonstrates that molybdenum sulfide has been *in situ* generated by the friction process (tribochemical reaction). From a chemical point of view, the formation of MoS₂ from Modtc could be explained by a two step process, see **Figure 3**. Electron transfer occurs on Mo-S chemical bonding in Modtc, which leads to the formation of three free radicals, one corresponding to the core of the Modtc molecule and the others to the chain ends. Chain end radicals then recombine to form thiuram disulfide, whereas the core radical decomposes into MoS₂, which

crystallizes into sheets, and MoO₂, which can oxidize in the presence of O₂. Alternatively, if the rupture occurs only at one end of the Modtc molecule, the resulting fragment can undergo MoS₂ units by bimolecular reactions. We speculate that the chevron-like shape of the MoS₂ units liberated can allow the sheet to grow in a bi-dimensional structure.

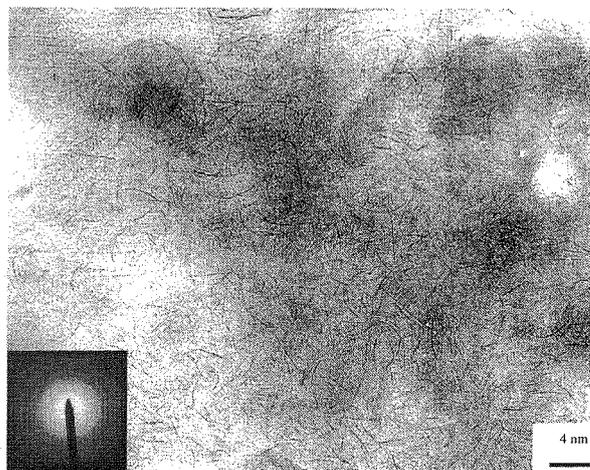


Figure 4 : Transmission electron micrograph of wear debris showing the presence of MoS₂ "eyelashes". The SAD electron diffraction reveals two faint rings corresponding to (100) and (110) reflections of hexagonal MoS₂. The absence of the (002) ring means that no long-range three-dimensional order exists in MoS₂ sheets.

As far as wear debris are concerned, we present EFTEM data on particles collected in the same location on the flat wear scar where XPS analysis have been performed (a so-called dual analysis concept). Wear debris have all the same morphology which is very particular : a fractal structure is visible and the size of the unit wear particles are about 50 nm. The TEM image (**Figure 4**) gives particular interesting insights in the MoS₂ short-range organization. Before interpreting this image, we note that basal planes of MoS₂ sheets are only visible in the TEM when the c-axis is normal to the electron

beam, *i.e.* in Bragg diffraction position [9]. As it is clearly seen, a lot of highly-dispersed and very flexible bonded MoS₂ single sheets are produced by friction and interestingly, the length of the sheets is variable but not above 10 nm. The corresponding SAD electron diffraction pattern in **Figure 4** shows two fainted but well visible rings corresponding to (100) and (110) reflections of hexagonal MoS₂, respectively. Remarkably, the (002) reflection is completely absent in the diffraction pattern, meaning that no long-range three-dimensional order exists in the MoS₂ material. Indeed, it is very difficult to find a three-dimensional crystal structure stacking which contains more than two adjacent sheets. The X-ray analysis and EELS analysis (not shown) confirm the XPS data : the presence of moly sulphide and the presence of oxygen in the MoO₃ form and a clear contribution of iron (L-edge), indicating some wear of the steel substrate.

It is difficult to ascertain here if the MoS₂ sheets are only bent planes (like in crumpled paper for example) or if there is some curvatures of the sheets. Two TEM images were taken by tilting the specimen from -12° to +12° in order to examine this particular point. Results are presented in **Figure 5** and show that tilting the specimen permits other sheets to appear in the Bragg diffraction position whereas other ones disappear. Therefore, the data suggest that twisted MoS₂ sheets are more probable in this case. HRTEM with a field emission gun was then used to further investigate the atomic-scale structure of some of individual MoS₂ single sheets. The chevron-like structure of the S-Mo-S sandwich is imaged when the electron beam is parallel to the [001] crystal direction [10], which is the case in the electron micrograph in **Figure 6a**. An image simulation and the atomic-scale structure of a MoS₂ crystal are also displayed for comparison, respectively in **Figure 6a** and **6b**. This is another confirmation of the existence of MoS₂ single sheets.

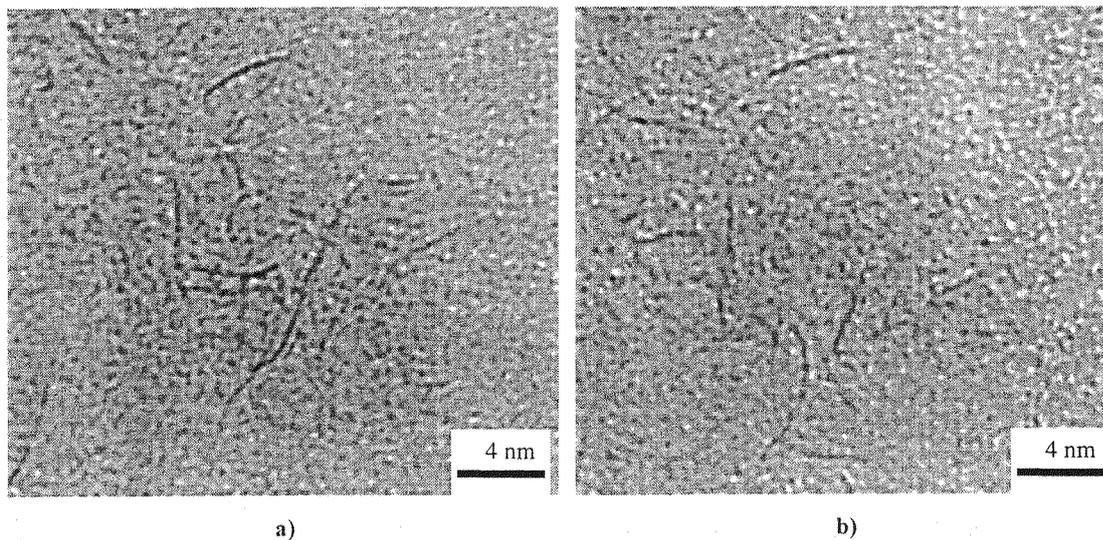


Figure 5 : TEM images of the wear debris obtained by tilting the specimen from -12° (a) and +12° (b) along the vertical axis. Tilting the specimen causes some sheets to appear (Bragg diffraction position) whereas others are extincted. This suggests that MoS₂ are more probably winded.

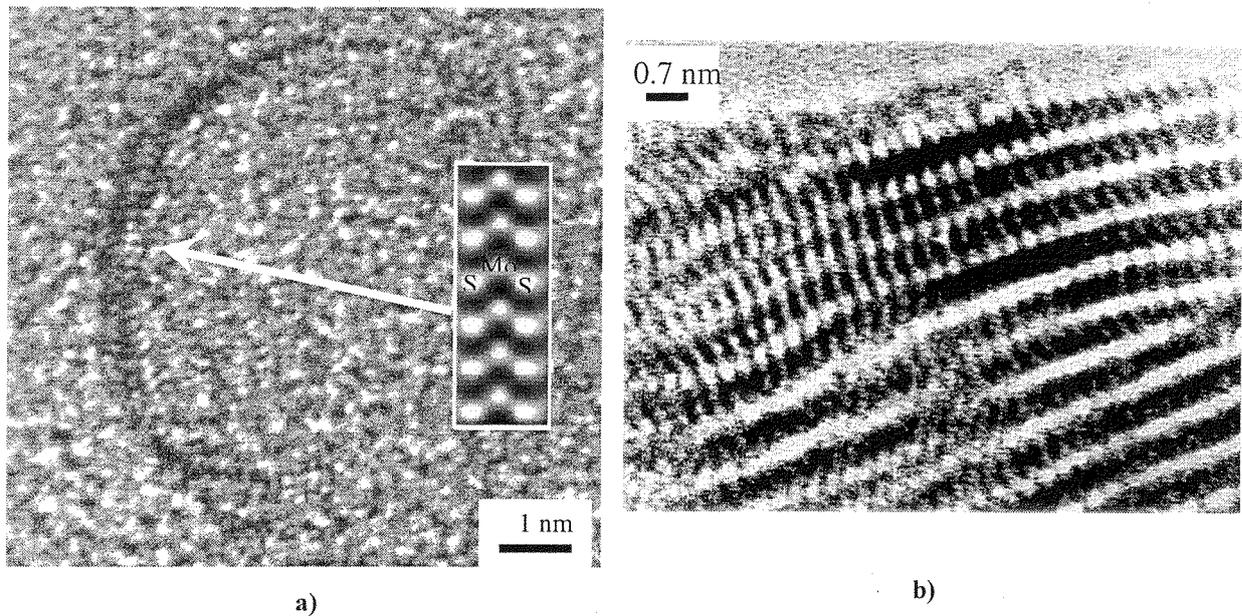


Figure 6 : a) HRTEM image of the wear debris revealing the chevron-like structure of MoS₂ sheets. A simulation of the image is also displayed for comparison. b) HRTEM image of a pure MoS₂ crystal.

3.2. UHV friction test

The friction curve recorded for the Modtc tribofilm in the UHV tribometer is presented in **Figure 7**. After an induction period corresponding to a few cycles only, the friction coefficient recorded on the tribofilm reaches a steady-state value of 0.02 which is very close to friction obtained in the lubricated test. Note that after 30 cycles, the friction drastically increases because of the degradation of the tribofilm. The fact that the friction coefficient of the tribofilm in UHV is close to that in the presence of the lubricant gives us confidence for fundamental investigation of the origin of the ultralow friction in the analytical tribometer.

To find any relationship between origin of friction reduction and film chemistry, we made several identical UHV friction tests but we stopped the experiment when the friction coefficient was the lowest level *i.e.* after 18

cycles for Modtc ($\mu=0.02$). In **Figure 8**, we present images of the wear scar on the pin, just after the stop of the test : the optical image shows that the tribofilm seems homogeneous, and very thin since almost no contrast was found in the scar. Impurities are found at the periphery. The SEM image is far more contrasted. SAM images are also displayed to map the spatial distribution of sulfur, molybdenum, carbon and oxygen. The wear scar is then very smooth and composed of molybdenum and sulfur, whereas the presence of some wear debris (carbon oxygen) is visible at the periphery of the scar.

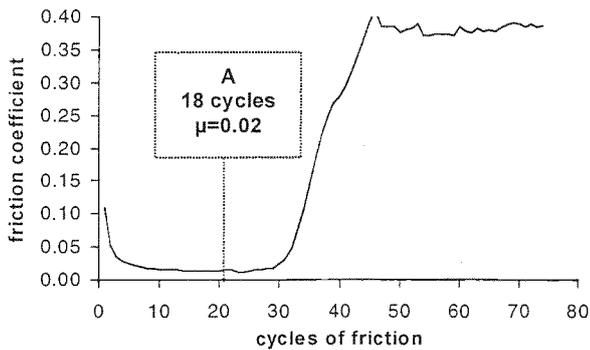


Figure 7 : Friction curve recorded in the UHV tribometer for a steel pin sliding on the Modtc tribofilm. The friction coefficient decreases to a very low value near 0.02 after an induction period of 5 cycles. The tribofilm resists 30 cycles of friction and then degrades quickly. After a complete test of friction, we stopped the test after 18 cycles (A) when the friction coefficient is low, and performed AES and XPS analyses inside the wear scars on both the pin and the flat (see **Figure 9**).

In situ Auger and XPS analyses were performed in the center of the pin wear scar and compared with the outside of the friction area. **Figure 9** shows Auger and XPS spectra together with those of pure cleaved MoS₂ (molybdenite). First, transfer films are well detected by both Auger and XPS and chemical composition seem spatially homogenous in the contact zone in the limit of the resolution of the technique (about 1 micron). Both AES and XPS inside wear scar are consistent with the MoS₂ stoichiometry (S/Mo_(XPS) = 1.8) and chemical bonding in h-MoS₂. However, the fact that iron oxide is also visible in the AES spectrum and that the optical image of the pin is almost not contrasted suggest that the MoS₂ film thickness is in the nanometer scale (practically a couple of superimposed single sheets).

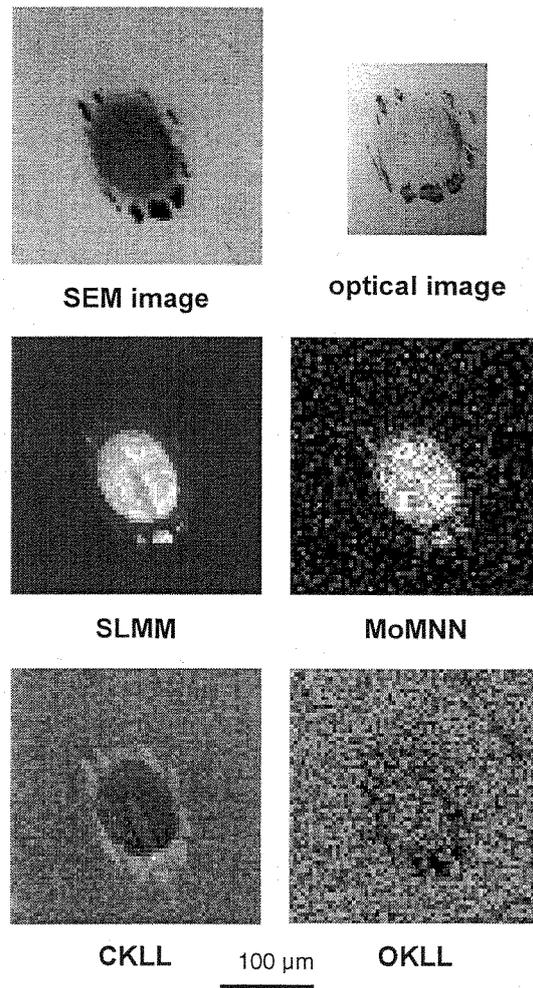


Figure 8 : SEM image, optical image and SAM elemental maps on the pin wear scar after 18 cycles of friction. The transfer film, homogenous, is composed of molybdenum and sulfur. The wear debris surrounding the scar contain as well sulfur as molybdenum and carbon. The optical image shows that the MoS₂ transfer film in the contact area is very thin, and even not visible in some places.

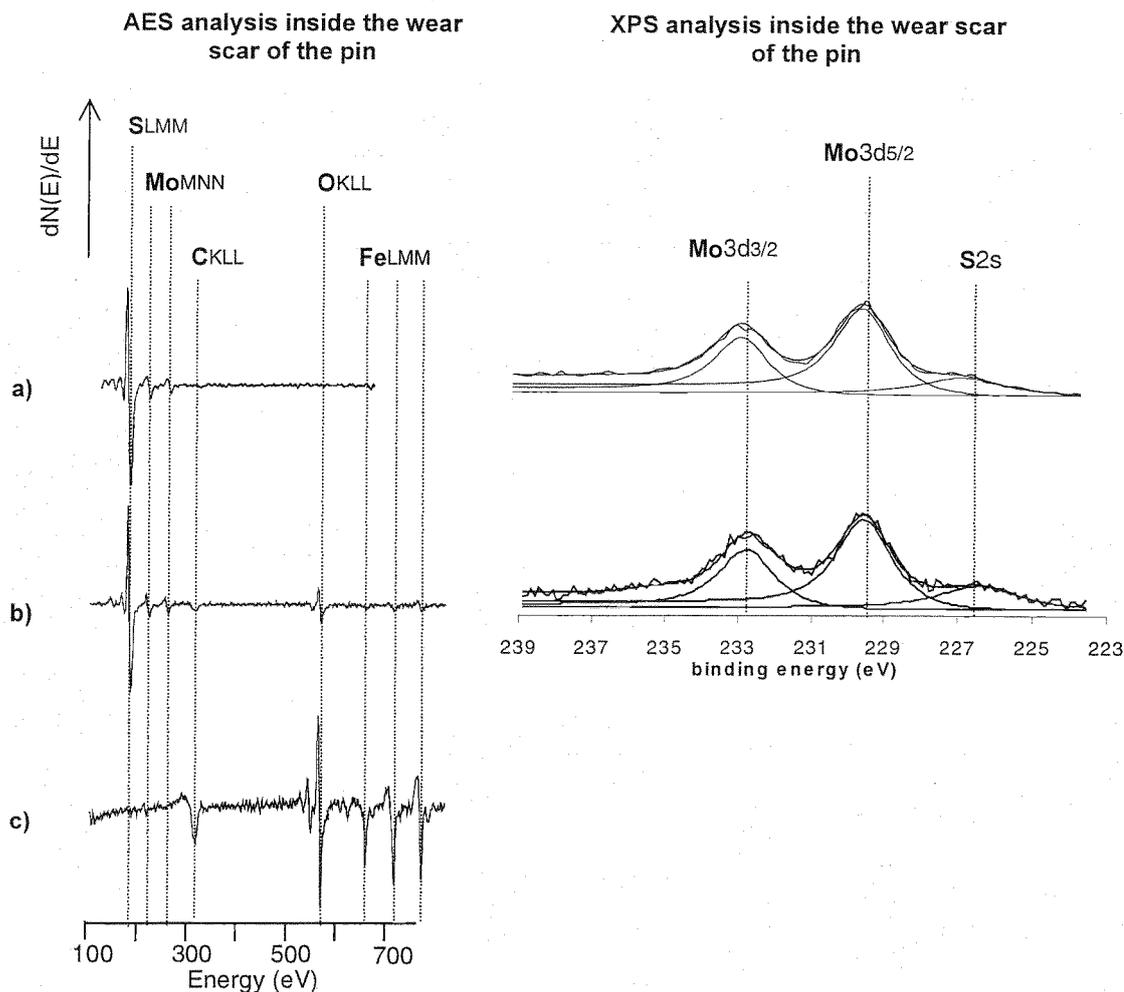


Figure 9 : UHV friction on Modtc tribofilm and in situ analyses. AES and XPS analyses a) of pure cleaved MoS_2 crystal, b) inside the wear scar of the pin after 18 cycles of friction (see **Figure 7**), and c) outside the wear scar of the pin. The film transferred on the pin during friction (AES spectrum b) is mainly composed of sulfur and molybdenum with a ratio $\text{S}/\text{Mo} = 9$ corresponding to pure MoS_2 . The XPS spectra show that the position of Mo3d peak, when analyzing inside the wear scar, is similar to the Mo3d peak of pure MoS_2 . As the native iron oxide layer (oxygen and iron) can be seen through the transfer film (AES spectrum b), we can deduce that the transfer film is very thin, typically 2 to 4 individual MoS_2 layers.

The above evidence affirms that one MoS_2 sheet is sufficient to lubricate the contact. The friction reduction due to the presence of Modtc is attributed to MoS_2 formation by the tribochemical reaction. Moreover we have demonstrated that even two-dimensional

MoS_2 arrangements can lubricate efficiently. It is very remarkable to observe that a few per cent of highly-dispersed MoS_2 , in a carbon-based material, is as efficient as pure crystallized MoS_2 thin film.

4. CONCLUSION

Molybdenum dithiocarbamate (Modtc) is a friction modifying additive which is widely used in motor oil. In this work we used analytical tribology to study the mechanisms of formation of MoS₂ as well as the origin of the easy glide in the MoS₂ material. Results are as follows :

(1) The Modtc tribofilm is a carbon-based composite material containing a few per cent of highly dispersed MoS₂ (in the form of individual sheets of less than 10 nm length). The film thickness is several ten nanometers.

(2) The individual MoS₂ sheets have the same crystal structure and electron binding energy as pure MoS₂ (molybdenite), as studied by high Resolution TEM and XPS.

(3) The ultra-low friction regime of Modtc is attributed to the adhesion of these MoS₂ sheets onto the friction counterface by a transfer process, ensuring the easy glide between two MoS₂ sheets only. An advantage of this friction mechanism by MoS₂ is the large specific area available as well as the very flexible character of the individual sheets. This mechanisms is then possible at the nanoscale in micro-junctions.

(4) The use of multi-technique analysis together with the UHV analytical tribotester is a powerful combination for investigating additive mechanisms under boundary lubrication.

REFERENCES

- [1] Y. Yamamoto and S. Gondo, Trib. Trans, 31, 2 (1989), 251-257.
- [2] R.K. Jansen, M.D. Johnson, S. Korcek, M.J. Rokosz, Lub. Sci., in the press.
- [3] Y. Yamamoto and S. Gondo, Wear, 112 (1986), 79-87.
- [4] M. Tohyama, T. Ohmori, Y. Shimura, K. Akiyama, T. Ashida, and N. Kojima, Proc. Int. Trib. Conf. Yokohoma, 2 (1996), 739-744.
- [5] T.J. Wieting and J.L. Verble, Phys. Rev. B, 3, 12 (1971), 4286-4292.
- [6] N. Takahashi, M. Shiojiri, and S. Enomoto, Wear, 146 (1991), 107-123.
- [7] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, and Th. Palermo, Surf. Coat. Techn., in press.
- [8] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, Trib. Let., 3 (1997), 87-94.
- [9] J.-M. Martin, C. Donnet, and Th. Le Mogne, Phys. Rev. B, 48, 14 (1993), 10583-10586.
- [10] N. Takahashi and M. Shiojiri, Wear, 167 (1993), 163-171.

Annexe III

In situ MoS₂ formation and selective transfer from Modtp films

Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998), 352.

Résumé

L'étude porte sur un additif synthétisé par l'Institut Français du Pétrole : le dithiophosphate carré de molybdène (Modtp). Le tribofilm de Modtp a été obtenu dans le tribomètre Cameron-Plint décrit au Chapitre II-3.

Comme lors de l'étude du Modtc, les débris d'usure ont été caractérisés. La MET couplée à l'analyse X, met alors en évidence la présence d'un grand nombre de cils de MoS₂ dispersés dans une matrice de phosphates. Parallèlement, nous avons caractérisé le tribofilm en épaisseur. Le profile AES montre que la tribofilm paraît homogène en ce qui concerne la concentration en éléments. Il est tout de fois assez épais pour que dans une première zone le fer du substrat ne soit pas détecté. Son épaisseur est estimé à 40 nm.

Le frottement sous vide d'un pion en acier sur le tribofilm donne une courbe de frottement reproductible, présentant une période de transition de typiquement 10 cycles qui conduit à un coefficient de frottement stable autour de 0.04. Ces deux périodes ont été caractérisées par l'étude AES des traces de frottement après arrêt des test à 3 et 20 cycles.

Après 3 cycles de frottement, on observe sur le pion un film de transfert semblable au tribofilm du plan. Le profile Auger de ce film montre déjà l'absence de la couche native d'oxyde à l'interface entre le film et le pion. Après 20 cycles de frottement, le coefficient de frottement est autour de 0.04. Le film de transfert ne contient plus alors que du molybdène, du soufre et du fer. Le profile AES en épaisseur montre que ce film est très fin (<4nm). On a confirmation que la couche d'oxyde a été complètement éliminée.

Pour déterminer le rôle de l'oxyde présent sur le pion, nous avons effectué des tests de frottement avec un pion préalablement débarrassé de sa couche d'oxyde. La courbe de frottement montre alors une période d'induction très courte (3 cycles), puis un coefficient de frottement inférieur au centième. De plus, le film résiste plus de 1000 cycles de frottement. On observe alors sur le pion après seulement un cycle, un film de transfert ne contenant que du soufre, du molybdène et du fer. Plus on avance dans le test et plus le films de transfert est pur, c'est-à-dire que le carbone et le fer disparaissent. Dans les traces d'usure du plan, c'est le soufre et le molybdène qui ont tendance à diminuer.

***In situ* MoS₂ formation and selective transfer from Modtp films**

C. Grossiord*, J.M. Martin*, Th. Le Mogne* and Th. Palermo**

* Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513, BP 163, F-69131 Ecully (France).

** Institut Français du Pétrole, F-92506, Rueil-Malmaison (France).

UHV friction tests and complementary analyses using AES, XPS, TEM and EELS give a global view of the friction reduction mechanisms of MoDTP antiwear and friction-reducing additive. The study was performed with MoDTP tribofilms composed mainly of an amorphous phosphate glass containing flexible and highly-dispersed MoS₂ single sheets. The transfer films created under UHV friction were studied by AES. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle was used to exploit the data. We observed that relatively high friction ($\mu \sim 0.3$) was associated with the transfer of the whole tribofilm from the flat to the pin by a chemical reaction between the phosphates present in the tribofilm and the native oxide layer on the pin. When the oxide layer was removed, the MoS₂ sheets reacted with the nascent metal surface of the pin. The transfer film observed on the pin is very thin (4 nm) and it can clearly be seen that only a few single sheets of MoS₂ are needed to achieve friction at the centirange.

1. INTRODUCTION

Since the forties, metal dithiophosphates have been used in motor oils because of their ability to reduce friction and wear. They are known to act by building up a protective layer (so-called tribofilm) on the surfaces. Willermet et al. [1] made a survey of the work already carried out on the action of zinc dithiophosphate (ZnDTP). It is now recognized that the tribofilm is composed of an amorphous, inorganic polyphosphate glass containing some embedded sulfide species, covered by a ZnDTP-rich zone which regenerates the film removed under friction and wear. One point of disagreement is the presence or not of iron as a phosphate cation. Willermet et al. [2] found no presence of iron using reflectance-absorbance infrared, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

and Auger Electron Spectroscopy (AES). On the other hand, studying the wear particles by EXAFS, Martin et al. [3] concluded that polyphosphates accept iron as well as zinc as cations. It appears that iron phosphate is formed when tribological conditions are more severe.

The use of organo-molybdenum compounds has developed because of their good antiwear and friction reducing properties [4]. Among these compounds, molybdenum dithiophosphates (MoDTP) have been extensively studied [5, 6, 7]. Data have revealed the formation of molybdenum sulfide (Mo-S) species inside wear scars whereas molybdenum oxides were found outside.

Recently, Kasrai et al. [8] have studied the interaction between ZnDTP and molybdenum dithiocarbamate (MoDTC) by X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

(XANES). Their conclusions indicate that adding MoDTP to ZnDTP improves the friction-reducing properties. Furthermore, using ZnDTP prevents the film from surface oxidation. Moreover, there is some evidence of ligand exchange between the cations to form MoDTP [9].

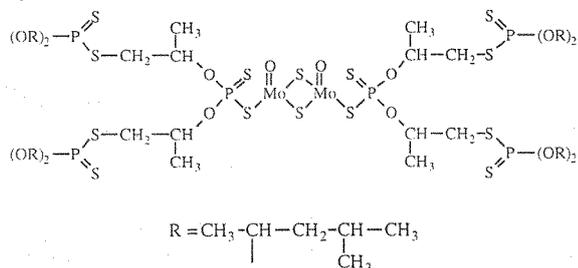
XPS analyses show that the reduction of friction appears to be correlated with the presence of molybdenum sulfide chemical species. But there is no information on the crystal structure of the Mo-S formed, on its mechanisms of formation and on the transfer mechanisms of the species between the two counterparts.

Our method, already described elsewhere [10], uses an ultra-high vacuum (UHV) analytical tribometer, so the films can be studied in the absence of any contaminant. In this study, our strategy is to perform friction tests on previously formed tribofilms in order to get a simplification of the phenomenon [10]. The tribochemical reactions and transfer mechanisms can be accurately studied by *in situ* AES inside the friction scars on both the pin and the flat.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MoDTP tribofilms preparation

The additive used in this study is a molybdenum thiomolybdyl dithiophosphate (MoDTP), synthesised at the Institut Français du Pétrole. The chemical formula is :



Characterised by X-ray fluorescence, the compound contains 9.3 wt% of

phosphorous, 7.2 wt% of molybdenum and 21.5 wt% of sulfur.

The friction films were generated by sliding a cylindrical pin on a flat in a Cameron-Plint friction machine. The AISI 52100 steel flat, polished with a 3 μm diamond paste, was immersed in a solution of MoDTP at a concentration of 1 wt% in a PAO synthetic lubricant base. The wear test was then performed at 353 K under a load of 350 N for 1 hour. The friction curve (not shown) shows that after a transient period, a steady-state friction coefficient close to 0.06 is observed. The test was reproduced five times to obtain several tribofilms in the same conditions. The antiwear film formed (called the MoDTP tribofilm below) covered an area of about $8 \cdot 10^{-3} \text{ m} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. The UHV friction test was directly performed on this tribofilm.

After the Cameron-Plint test, the sample was cleaned in hexane and in propanol. The wear particles were picked up with care from the used oil. They were centrifuged, rinsed in hexane and deposited on a carbon grid for the TEM study.

2.2. UHV friction and analysis tools

In order to understand the friction mechanisms of the MoDTP additive and to relate them to the chemical changes and transfer phenomena of the tribofilm, we used the UHV analytical tribometer already presented elsewhere [11]. Here, we give details of the test procedure :

(1) *In vacuo*, friction tests were carried out by sliding a hemispherical pin against an oscillating flat (pin-on-flat geometry). The vacuum state was 50 nPa, the contact pressure was 0.5 GPa for a normal load of 1 N (at room temperature) and the linear sliding speed was $5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ (length of track = $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$). To investigate the importance of the native iron oxide layer present on the pin surface, we also performed some friction tests with a pin whose oxide had previously been removed by ion etching (Ar^+ at 3 keV).

(2) *In situ* AES surface analysis was performed. After the UHV friction test, both the pin and the flat were analyzed, inside and outside the wear track, respectively. Coupled with an argon ion gun, AES depth profiles of wear scars and tribofilms were carried out: etching was performed on an area large enough to contain more than the wear scars, so that depth profiles could be carried out inside and outside the scars, in the same experiment (etching speed and thickness can be compared).

(3) Because the *in situ* X-ray source diameter is too large, we could not carry out XPS directly inside the wear scars with the equipment at hand. Spatially-resolved XPS will soon be available.

The wear particles collected after the Cameron-Plint test were studied on a TEM-STEM Philips EM420 electron microscope. The apparatus and results already obtained on wear particles are presented elsewhere [12].

3. RESULTS

3.1. Tribofilms chemical composition

The AES depth profile (**Figure 1a**) shows that the tribofilm is homogenous in depth as far as the elemental composition is concerned. At the beginning of the AES profile of the tribofilm, iron is not detected. We can notice that molybdenum and sulfur are present in the whole film thickness which is approximately 40 nm.

The interface between the tribofilm and the steel substrate does not show the presence of the native oxide film only because oxygen is always associated with phosphorous in the profile. For comparison the AES profile of the pristine steel surface is presented in **Figure 1b**. The thickness of the native oxide film is about 3 nm.

From the chemical point of view, the XPS data show that inside the tribofilm sulfur is present as sulfide (S_{2p} at 162.3 eV). The presence of phosphates (or thiophosphates) in the whole film is supported by the similar behavior of the O and P profiles (**Figure 1a**) and the XPS peaks at 133.2 eV for P_{2p} and 531.6 eV for O_{1s} . From XPS quantification, Mo-S species are shown to be present in the tribofilm in a very low proportion, typically a few atomic per cent.

The TEM micrograph (**Figure 2**) presents a typical fragment of the tribofilm, which is nearly 100 nm wide. X-ray analysis (not shown) indicated that phosphate, sulfur, and molybdenum are present. Inside the phosphate matrix, we can observe a few MoS_2 single sheets which have already been formed. These sheets are recognized as MoS_2 because of the basal plane distance (0.7 nm) which can be observed in some places and which corresponds to the h- MoS_2 crystal lamellar structure. The length of the sheets is very variable, from 2 to 10 nm. MoS_2 appears in a very disperse and diluted form.

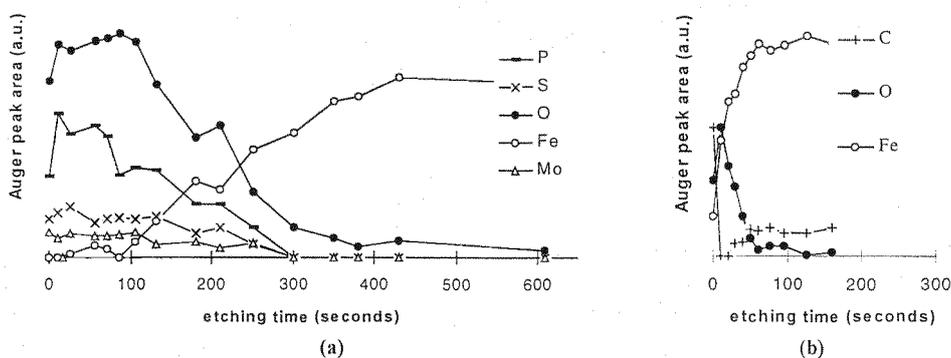


Figure 1 : AES depth profiles of a) the MoDTP tribofilm, b) the native iron oxide layer. Note the tribofilm homogeneity in depth and the absence of the native oxide layer at the interface between the substrate and the tribofilm.

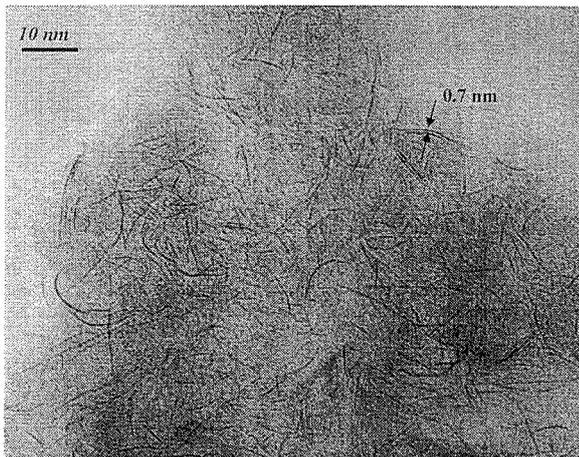


Figure 2 : TEM micrograph of wear particles obtained after the Cameron-Plint friction test. Highly-dispersed MoS_2 single sheets appear clearly inside the phosphate glass matrix. In some places, the basal-plane distance (0002) is observed (0.7 nm).

3.2. UHV friction on MoDTP tribofilms

To understand the friction behavior of the MoDTP tribofilms, in **Figure 3** we compare the friction curve of MoDTP tribofilms to other cases already studied by the authors : steel on steel [11], steel on

magnetron-deposited polycrystalline molybdenite MoS_2 film [13], and steel on oxygen-contaminated $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ film [14].

All the friction curves show an induction period before a steady-state regime. Remarkably, the friction level of the MoDTP tribofilm (which is known to contain only a few per cent of highly dispersed MoS_2) is very similar to that of the $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ microcrystalline film. However, the pure molybdenite film gives lower friction.

3.3. In situ AES analyses

To find any relation between friction reduction and the film chemistry, we recorded AES spectra inside the wear scars on both the pin and the flat by stopping the friction test after 3 cycles in a friction test (induction period **A**) and 20 cycles in a second identical test (low friction steady-state period **B**) (see **Figure 3**). In **Figure 4** we present the different AES spectra (pin and flat) and in **Figure 5**, the corresponding depth profiles recorded on the pin.

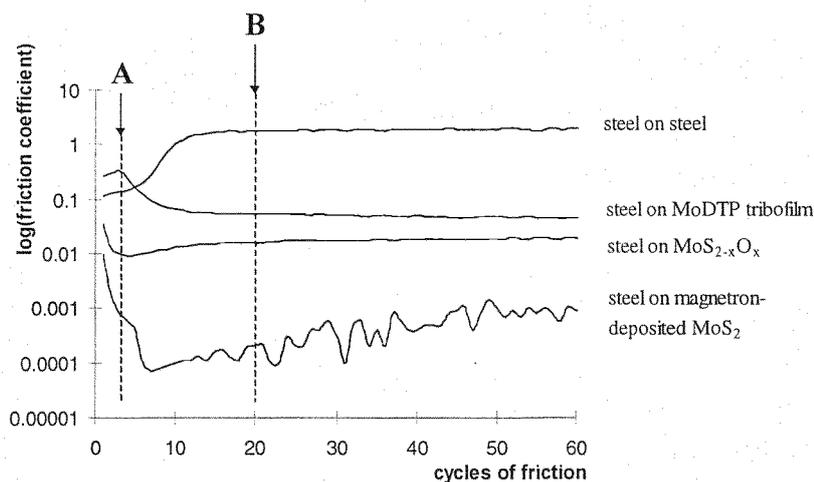


Figure 3 : Friction coefficient in vacuum for steel on steel, steel on MoDTP film, steel on magnetron-deposited MoS_2 and partially oxidized $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ film. We can notice the induction period in all cases. It's remarkable to see that the MoDTP tribofilm friction level is similar to the commercial MoS_2 film friction level (at very low values of the friction coefficient, we see the limits of the measuring device). Friction tests were stopped after 3 cycles (**A**) and 20 cycles (**B**) and wear scars were studied by AES.

After 3 cycles of friction (**A**) we clearly observe a transfer film from the MoDTP tribofilm to the surface of the pin. The composition of the transfer film seems similar to that of the MoDTP tribofilm but is very thin (iron is detected through it). The AES depth profile on the pin (**Figure 5A**) is very similar to the AES depth profile of the initial tribofilm on the flat (**Figure 1a**) indicating that all the MoDTP tribofilm material has been transferred. The transfer film is a few nanometers thick and the native oxide film is not present in the interface (as in **Figure 1a**).

Although the surface wear scar of the flat is not strongly modified, we observe in **B** ($\mu=0.04$) a transfer film essentially composed of sulfur and molybdenum in a MoS_2 stoichiometry (some carbon and iron are visible but no oxygen or phosphorous). The Mo/S ratio is equal to 9 which correspond to the case of pure h- MoS_2 spectrum [15]. The corresponding depth profile (**Figure 5B**) shows the film to be very thin. At the interface, iron oxide has been totally removed. According to our calibration on the native oxide film on steel, the Mo-S film thickness is estimated to be about 4 nm.

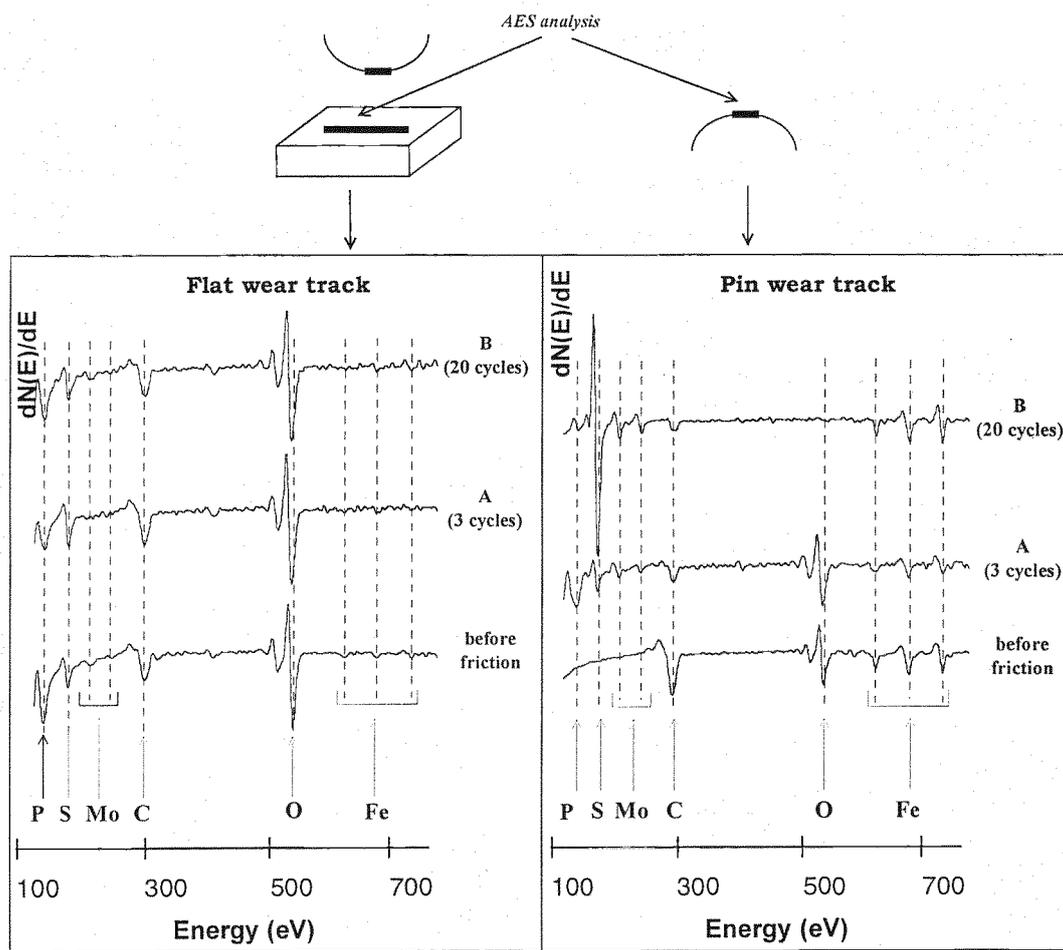


Figure 4 : In situ Auger spectra prior to friction, (A) after 3 cycles of friction, (B) after 20 cycles of friction recorded in the wear scar on both the pin and the flat. The composition of the film transferred onto the pin after 3 cycles of friction (A) is very similar to the initial MoDTP tribofilm. After 20 cycles (B), the transfer film is mainly composed of molybdenum and sulfur.

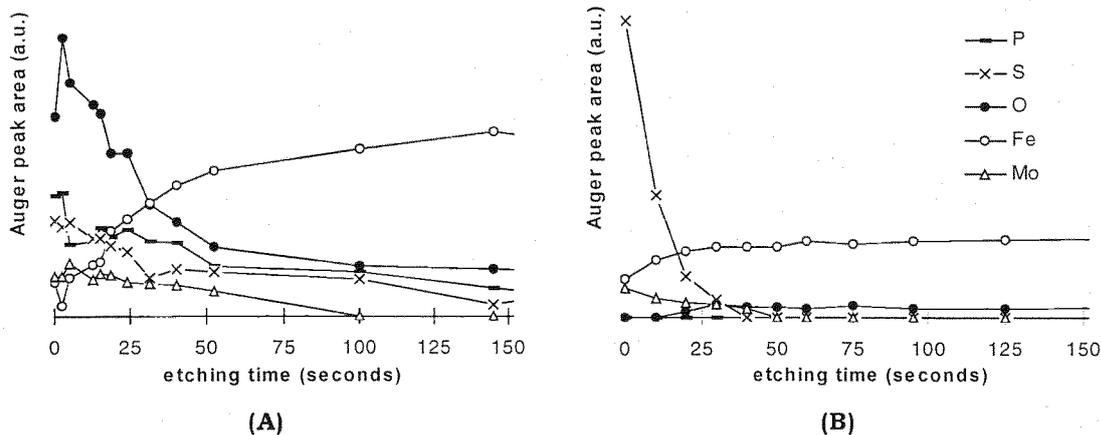


Figure 5 : AES depth profiles of the transfer film on the pin after the UHV friction test (A) after 3 cycles, during the induction period, (B) after 20 cycles when the friction coefficient is very low. We observe first (A) the transfer of a film similar in composition to the MoDTP tribofilm, and then (B), the transfer of a 4 nm thick Mo-S film. Note that the native oxide layer is no longer visible at the interface between the pin surface and the transfer film.

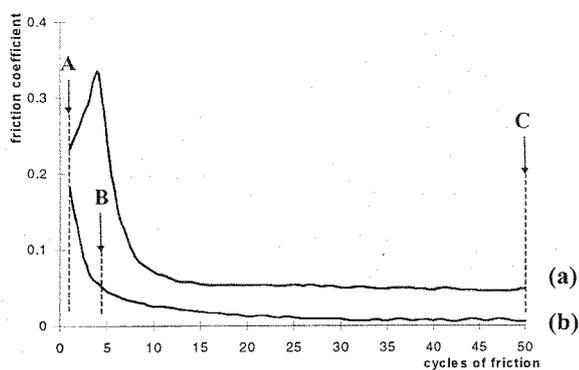


Figure 6 : Friction coefficient in vacuum obtained with a) an oxidized pin and b) an oxide-removed pin, rubbing on a MoDTP tribofilm. In the case of the oxide-removed pin, the induction period is absent and the friction coefficient reaches a very low value below 0.01. Friction tests were stopped after 1 cycle (A), 4 cycles (B) and 50 cycles (C) and wear scars were studied by AES.

3.4. UHV friction with an oxide-removed pin

When rubbing the MoDTP tribofilm with a previously oxide-removed pin (**Figure 6**) the induction period is absent and the friction coefficient reaches a very low value below 0.01. In **Figure 7**, we can see that an Mo-S film has immediately transferred to the pin. It is interesting to observe that

superlow friction is associated with high purity of the MoS₂ transfer film. Superlubrication of pure molybdenite in UHV has already been observed [13].

4. MECHANISMS OF MoS₂ SELECTIVE TRANSFER

From the chemical point of view, the results can be explained on the basis of the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle (acid/base reaction between solid surfaces). The role of acid/base interactions in tribology has already been highlighted in the literature [16].

In particular the HSAB principle states that phosphates prefer to react with oxides whereas sulfides prefer to react with metals [17]. It appears to the authors that these reactions can explain the analytical data in the following way :

At the beginning of the UHV test (induction period A, $\mu=0.3$), and once the contaminants have been eliminated, the phosphate/sulfide tribofilm comes into dry contact with the native iron oxide film on the steel pin surface.

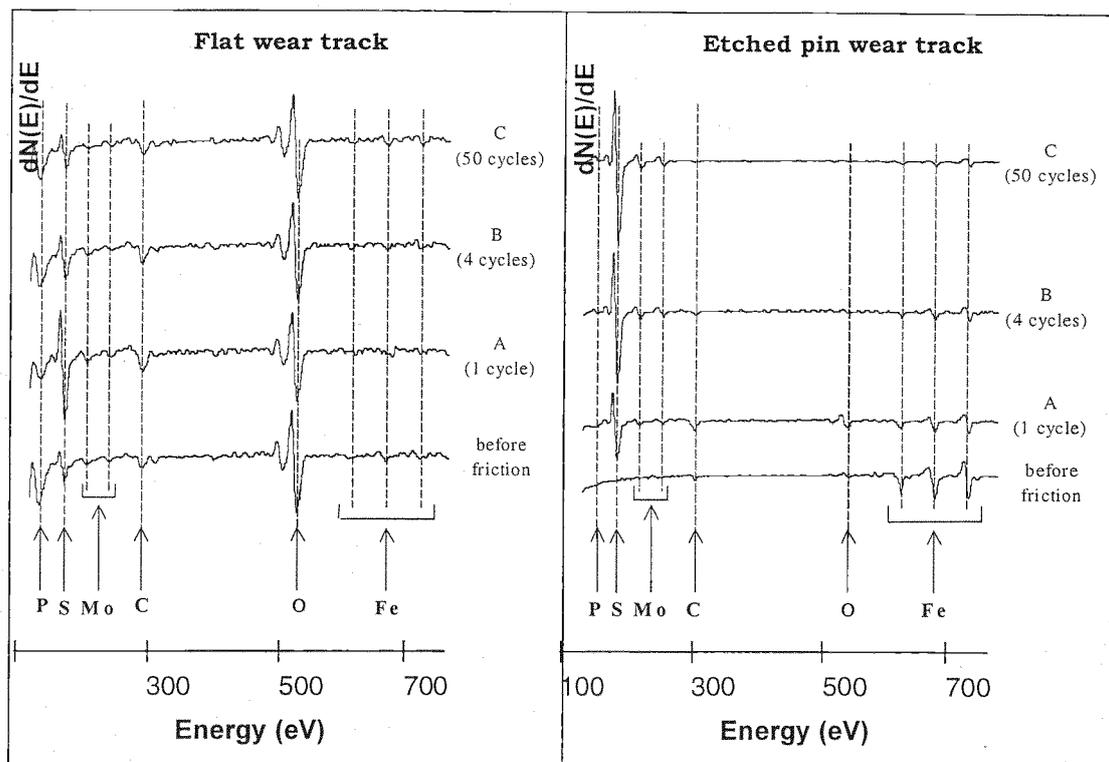


Figure 7 : In situ Auger spectra prior to friction, (A) after 1 cycle of friction, (B) after 4 cycles of friction, (C) after 50 cycles of friction, recorded in the wear scar of the flat and the oxide-removed pin. Superlow friction ($\mu < 0.01$) is correlated with the transfer onto the pin of a very pure MoS₂ film.

According to the HSAB principle, phosphates can react with the iron oxide and this explain how phosphate is found to adhere to the pin after 3 cycles of friction. In this tribochemical reaction, the iron oxide film is digested in the phosphate glass structure.

The wear process of the phosphate on the pin will allow nascent iron metal to come into contact with the tribofilm material (period **B**). According to the same HSAB principle, sulfide will now be transferred onto the pin surface. This mechanism is confirmed by the fact that the first reaction (phosphate/oxide) does not appear if the oxide film has previously been removed by ion etching. Therefore, the adhesion and transfer of MoS₂ to the pin occurs immediately and induction period **A** is eliminated.

We think that the transfer of MoS₂ onto the iron surface is facilitated by the highly-dispersed form of the MoS₂ material, which is in a very reactive and very flexible form. Moreover, the flexibility of the MoS₂ sheets can improve adhesion on the rough surface. Analytical data indicate that the thickness of the MoS₂ film is very low (a few nanometers), which means that only a few MoS₂ single sheets, 0.7 nm thick, have been transferred, and are able to provide good lubrication. The very low friction coefficient ($\mu \sim 0.04$) is due to UHV friction between the MoS₂ crystal structure [13]. This can explain why a very low content (a few per cent) of highly dispersed MoS₂ in a phosphate glass matrix can lubricate for a very long time.

From the chemical hardness approach applied to the tribochemical reaction of

MoDTP, the result is the *in situ* formation of MoS_2 on the antagonists by a selective transfer mechanism from the tribofilm. **Figure 8** gives a schematic picture of the transfer of single sheets to the pin contact surface.

5. CONCLUSION

The friction reduction mechanism of MoDTP additives has been studied by performing a simplified UHV friction test on a previously formed MoDTP tribofilm. In the UHV test the friction reduction in the centirange is observed and accurately studied thanks to analytical tools coupled to the UHV tribometer (AES/XPS). In particular, inside wear scars analyses are

performed on both the pin and the flat. Results can be summarized as followed :

(1) The initial MoDTP tribofilm is mainly an amorphous phosphate glass containing flexible and highly-dispersed MoS_2 single sheets.

(2) At the very beginning of the friction test, phosphates react (HSAB principle) and remove the native oxide layer of the pin surface. At this moment the friction coefficient is near 0.3.

(3) The decrease of the friction coefficient to the centirange is associated with the transfer of a 4 nm thick MoS_2 rich film onto the pin. Indeed, under friction, MoS_2 sheets organize and are transferred by chemical reaction with the nascent metal surface of the pin. The transfer of only a few single sheets are sufficient to obtain very low friction.

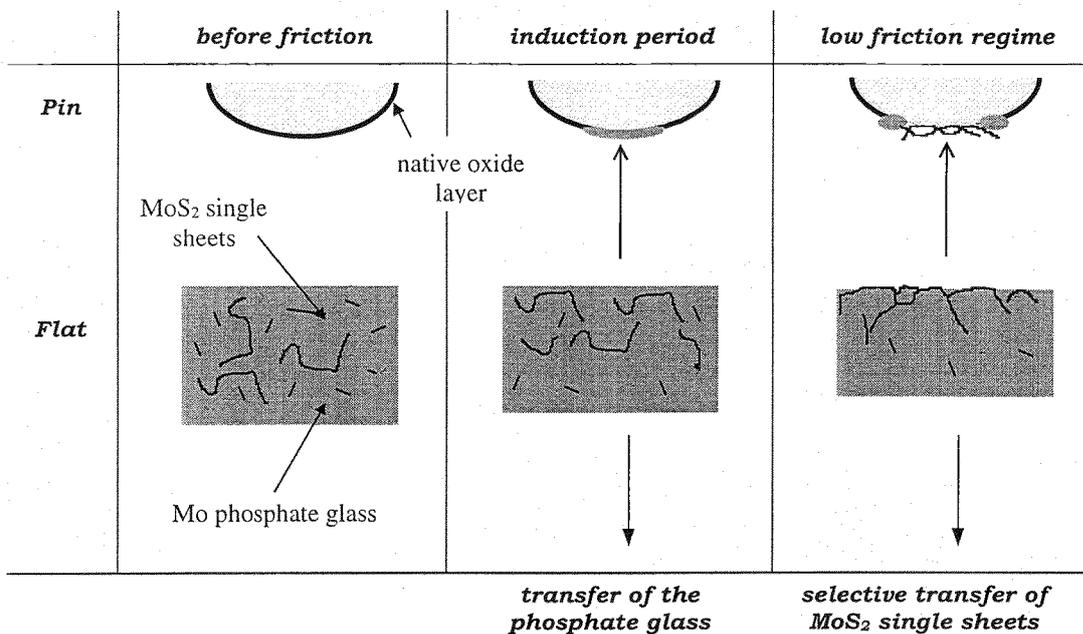


Figure 8 : Transfer mechanisms during friction. According to the HSAB principle, phosphates react first with the native oxide layer on the pin. When the oxide is removed, MoS_2 single sheets are transferred and low friction is achieved.

(4) When rubbing with an etched pin, the MoS₂ transfer occurs immediately. Superlow friction ($\mu < 0.01$) is achieved and is associated with the transfer of a MoS₂ film of very high purity.

In future work, spatially-resolved XPS on the Mo3d peak inside the wear scar of the pin will allow us to confirm the chemical bonding of molybdenum.

REFERENCES

- [1] P.A. Willermet, D.P. Dailey, R.O. Carter III, P.J. Schmitz, and W. Zhu, *Trib. Int.*, 28, 3 (1995), 177-187.
- [2] P.A. Willermet, J.M. Pieprzak, D.P. Dailey, R.O. Carter III, N.E. Lindsay, L.P. Haack, and J.E. deVries, *ASME Trans.*, 113 (1991), 38-47.
- [3] J.-M. Martin, M. Belin, J.-L. Mansot, H. Dexpert, and P. Lagarde, *ASLE Trans.*, 29, 4 (1985), 523-531.
- [4] P.C.H. Mitchell, *Wear*, 100 (1984), 281-300.
- [5] R. Sarin, D.K. Tuli, A.V. Sureshbabu, A.K. Misra, M.M. Rai, and A.K. Bhatnagar, *Trib. Int.*, 27, 6 (1994), 379-386.
- [6] Y.M. Sun, S.J. Jang, L.Q. Zheng, K.L. Tang, and D.D. Wu, *Trib. Int.*, 23, 6 (1990), 438-442.
- [7] Y. Yamamoto and S. Gondo, *Trib. Trans.*, 32, 2 (1989), 251-257.
- [8] Z. Yin, M. Kasrai, M. Fuller, G.M. Bancroft, K. Fyfe, and K.H. Tan, *Wear*, 202 (1997), 172-178.
- [9] M.D. Johnson, R.K. Jensen, S. Korcek, SAE techn.paper 972860 (1997), 37-47.
- [10] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, *Trib. Let.*, 2 (1996), 313-326.
- [11] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, *Trib. Let.*, 3 (1997), 87-94.
- [12] V. Normand, J.-M. Martin, and K. Inoue, *Micellar calcium borate as an antiwear additive*, *Trib. Let.*, in the press.
- [13] J.-M. Martin, Ch. Donnet, Th. Le Mogne, Th. Epicier, *Phys. Rev. B*, 48, 14 (1993), 10583-10586.
- [14] J.-M. Martin, H. Pascal, Ch. Donnet, Th. Le Mogne, J.-L. Loubet, Th. Epicier, *Surf. Coat. Techn.*, 68/69 (1994), 427-432.
- [15] P.D. Fleischauer and R. Bauer, *Trib. Trans.*, 31 (1988), 239-245.
- [16] C. Kajdas, Proc. ITC Yokohama Satellite Forum on Tribochemistry (1995), 31-35.
- [17] S. Mori, Proc. ITC Yokohama Satellite Forum on Tribochemistry (1995), 37-42.

Annexe IV

UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates

Acceptée dans Tribology Letters

Résumé

Les articles précédents ont montré que le tribofilm obtenu avec le Modtp est un film de phosphates contenant des cils flexibles, dispersés dans la matrice. En ce qui concerne le Zndtp, les conclusions restent très proches. Si la matrice reste un film de phosphates, on y observe des inclusions de ZnS sous forme de billes.

La première remarque porte sur les tests de frottement. Aussi bien pour le Zndtp que pour le Modtp, les coefficients de frottement obtenus lors du test lubrifié Cameron-Plint (respectivement 0.12 et 0.06) sont très proches de ceux obtenus sous vide avant dégradation des tribofilms (respectivement 0.15 et 0.04). Cette observation valide l'hypothèse que dans le contact tout se passe comme si on était sous vide.

L'étude des traces d'usure sur les pions font ressortir des phénomènes très proches pour les deux additifs. En effet, après quelques cycles de frottement ($\mu=0.15$ pour Zndtp et $\mu=0.04$ pour Modtp), on observe sur le pion le transfert d'un film enrichi en soufre et en zinc (Zndtp), et en soufre et molybdène (Modtp). Dans le cas du Zndtp, le film de transfert contient du phosphore et de l'oxygène. La position du pic Auger O_{KLL} à 508.5 eV nous permet de dire que l'oxygène est sous la forme phosphate. Dans le cas du Modtp, le film ne contient que du molybdène et du soufre. Du phosphore et de l'oxygène sont détectés dans les particules d'usure entourant la trace. L'analyse AES et XPS dans la trace d'usure révèlent que du point de vue stœchiométrique, la structure de film est proche du composé MoS_2 .

Le rôle distinct des phosphates et des sulfures dans la réduction du frottement est établi. Une explication des phénomènes de transfert est basée sur le principe HSAB (Annexe III). Dans les tous premiers cycles frottement les phosphates du tribofilm régissent suivant une réaction acide/base avec l'oxyde de fer présent sur le pion. Très rapidement l'oxyde est digéré et une deuxième réaction se déroule, entre les sulfures créés dans le contact et la surface métallique. La deuxième réaction est corrélée au bas coefficient de frottement.

UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates

C. Grossiord*, J.-M. Martin*, Th. Le Mogne*, and Th. Palermo**

* Ecole Centrale de Lyon, LTDS, UMR 5513, BP 163, F-69131 Ecully (France).

** Institut Français du Pétrole, F-92506, Rueil-Malmaison (France).

The friction-reduction mechanisms of Modtp and Zndtp were highlighted by submitting tribofilms to Ultra-High Vacuum (UHV) friction. The use of a UHV tribometer to understand the phenomena is justified by the fact that the friction coefficient recorded in UHV is close to the friction coefficient obtained in traditional tests in oil. After UHV friction, the transfer films on the pin were analyzed by *in situ* AES, XPS and AES mapping. Low friction is associated with the transfer to the pin of a rich sulfur film. In the case of Modtp, we observe a very thin MoS₂ film. The UHV friction coefficient approaches 0.04. In the case of Zndtp, the transfer film contains ZnS together with some phosphates. Because of the poor capacity of ZnS to reduce friction, the UHV friction coefficient recorded is near 0.15. A global model of the action of dithiophosphates in reducing friction is exposed on the basis of the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle.

Keywords : Modtp, Zndtp, MoS₂, selective transfer, tribochemistry, antiwear, friction.

1. INTRODUCTION

Since the forties, zinc dithiophosphate (Zndtp) has been used in motor oils because of its ability to reduce mild wear under boundary lubrication. More recently, molybdenum dithiophosphates (Modtp) have been recognized as multifunctional additives, reducing both friction and wear. Generally, metal dithiophosphates are known to act by building up a protective layer (a so-called tribofilm). The fundamentals of these nanometer-scale molecular tribochemical processes need to be studied in detail so that the behavior of lubricants can be predicted better and the search for new additive molecules made easier [1, 2, 3].

In a previous paper [4], the authors exposed first results dealing with the use

of friction tests in ultra-high vacuum for studying the detailed mechanisms of the friction-reduction in the 10⁻² range by Modtp. In this novel approach, ultra-high vacuum (UHV) friction is directly performed on previously formed Modtp large area tribofilms, which can originate either from a wear test or even from real engine surfaces. The great advantage of this type of characterization is that chemical analysis can be carried out inside the wear scar at any time of both friction surfaces after stopping the test. Using this method, an MoS₂ transfer film has already been observed on the pin by *in situ* Auger Electron Spectroscopy (AES). Actually Modtp tribofilms act as smart materials by organizing friction decrease thanks to a set of acid-base reactions. We proposed a mechanism [5] to explain the MoS₂ transfer

based on an acid-base tribochemical reaction that takes place between the tribofilm material (phosphate) and the native oxide layer present on the pin. During the induction period, the friction coefficient is near 0.3 and the oxide layer is digested in the glass structure and is removed from the contact area, liberating a metal iron surface. The decrease of the friction coefficient is attributed to the transfer of MoS₂ sheets onto iron by a second acid-base reaction : the soft base (molybdenum sulfide) from the flat tribofilm prefers to react with the soft acid (nascent metal surface) of the pin. But the exact chemical nature of the transferred molybdenum sulfide is not known. Thanks to recent improvements in the performance of our UHV analytical tribometer, we can now perform micro-spot X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) directly inside the wear scar and fast AES/XPS elemental mapping in the wear scars of the pin-on-flat tribometer. The aim of this paper is to bring new insight to the mechanism of MoS₂ selective transfer and friction-reduction mechanisms by comparing the behaviors of Modtp and Zndtp tribofilms. An important objective here is to determine the origin of the adhesion between MoS₂ and the metallic iron surface by XPS, and to study the role of zinc sulfide in the case of Zndtp.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparation of metal dithiophosphate tribofilms

Molybdenum thiomolybdyl dithiophosphate (Modtp) was synthesized at the Institut Français du Pétrole. Details of the chemical structure of the additive have been described elsewhere [4]. The zinc dithiophosphate (Zndtp) is a C3/C6 secondary zinc di-alkyl dithiophosphate. Tribofilms were generated by sliding a cylindrical pin on a steel flat using the Cameron-Plint friction test. The steel flat (AISI 52100) was polished with a 3 μm diamond paste and cleaned before the experiment. The lubricant was a solution

of Modtp (or Zndtp) at a concentration of one percent by weight (typically 950 ppm phosphorous) in a PAO synthetic lubricant base. The wear tests were performed at 353 K and a load of 350 N was applied for a one hour run. Each test was reproduced five times to obtain several tribofilms in the same conditions. The antiwear film formed (called Modtp and Zndtp tribofilm, respectively) covered an area of about $8 \cdot 10^{-3} \text{ m} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. At the end of the Cameron-Plint test, the flat samples were gently cleaned in hexane and in propanol in order to eliminate excess residual base oil, physisorbed additive molecules, but not gel-like structures which have recently been detected by AFM/LFM studies on such films [6]. Friction tests were directly performed on the tribofilm after the introduction in the ultra-high vacuum chamber of the analytical tribometer.

2.2. UHV friction tests on tribofilms

In order to better understand friction reduction by molybdenum and zinc dithiophosphates and to relate it to the chemical changes and transfer phenomena of the tribofilm, we used the UHV analytical tribometer which has been already presented elsewhere [7]. Recently, the installation of a new electron spectrometer has improved the imaging performance and has permitted spatially-resolved XPS analyses to be directly obtained inside wear scars. Micro-spot XPS and XPS imaging can now be performed inside the wear scars of both pin and flat. The good spatial resolution of Auger analysis (about 0.5 microns) and XPS analysis (about 50 microns) allows the tribochemical reactions to be studied in a Hertzian sphere-on-plane contact. Moreover, for studying transfer material distributions, line-scan AES spectra as well as fast AES and XPS mapping are available with the possibility of chemical-bond-specific imaging.

Here, we give details of the test procedure for a given tribofilm characterization:

(1) The metal dithiophosphate tribofilms (flats originating from the Cameron-Plint

tribometer) are placed in the vacuum chamber and analyzed by AES and XPS before UHV friction tests.

(2) A friction test is carried out in a vacuum of 50 nPa by sliding an untreated hemispherical pin against the oscillating flat covered by the tribofilm. The maximum contact pressure is 0.5 GPa for a normal load of 3 N (at room temperature) and the linear sliding speed is $5 \cdot 10^{-4}$ m/s (length of track = $2 \cdot 10^{-3}$ m). At the beginning of sliding, the steel pin is covered by its native oxide layer which is known to be very thin for AISI 52100 steel (about 3 nm).

(3) After stopping UHV friction on tribofilms, Secondary Electron Microscopy (SEM) images of the wear scars on the pin and on the flat are first recorded. For the pin, it is necessary to turn up the pin holder in the direction of the electron gun. *In situ* AES spectra of the wear scars on the pin are performed. Scanning Auger Microscopy (SAM) is performed and elemental images are obtained. They show the composition and the spatial distribution of the transfer film and chemical changes induced by friction. Line-scan AES spectra are also recorded to avoid wasting time in multiple acquisition sequences. Typically, one spectrum is

recorded every 2 μ m distance along a line which crosses the scar. From these spectra, AES profiles of the surface of the track on the pin and on the flat can be drawn. The total time required for all the AES analyses is about 30 minutes with the equipment to hand. With a vacuum of 50 nPa, contamination after Auger does not go beyond the carbon-rich monolayer and can permit XPS inside the wear scar with good confidence.

(4) Although both pin and flat can be analyzed after a break in the test, only *in situ* XPS analysis of the pin wear scar is performed. This is because of the necessary time for a good XPS spectrum of the molybdenum 3d peak which is approximately one hour. As references for the XPS Mo3d peak, we first analyzed standard materials such as MoO_3 powder and a MoS_2 basal plane surface after cleaving a molybdenite crystal just before the analysis.

The AES spectra are treated by differentiation following the Savatsky & Golay method, without any previous smoothing. Before the XPS spectra are decomposed, their background is subtracted using the Shirley method.

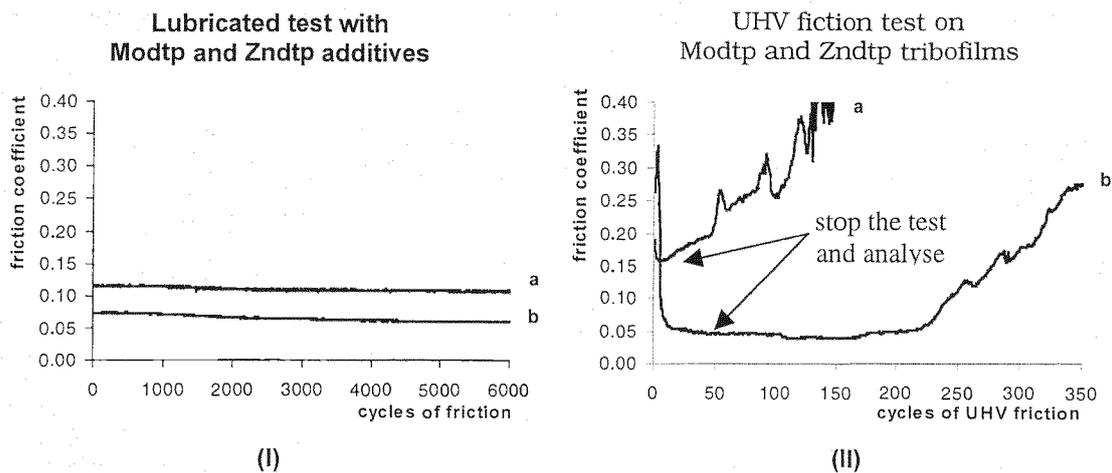


Figure 1 : Friction coefficient recorded during (I) the Cameron-Plint friction test, and (II) the UHV friction test. a) Zndtp is the lubricant additive, and b) Modtp is the antiwear/friction modifier additive. In oil, the friction coefficient stabilizes near $\mu=0.06$ for the Modtp solution, which is lower than for the Zndtp solution ($\mu=0.11$). In UHV, the two curves show an induction period shorter in the Zndtp case. The Zndtp tribofilm degrades faster than the Modtp one. In both Modtp and Zndtp cases, the lowest friction coefficient in UHV is similar to that for sliding in oil.

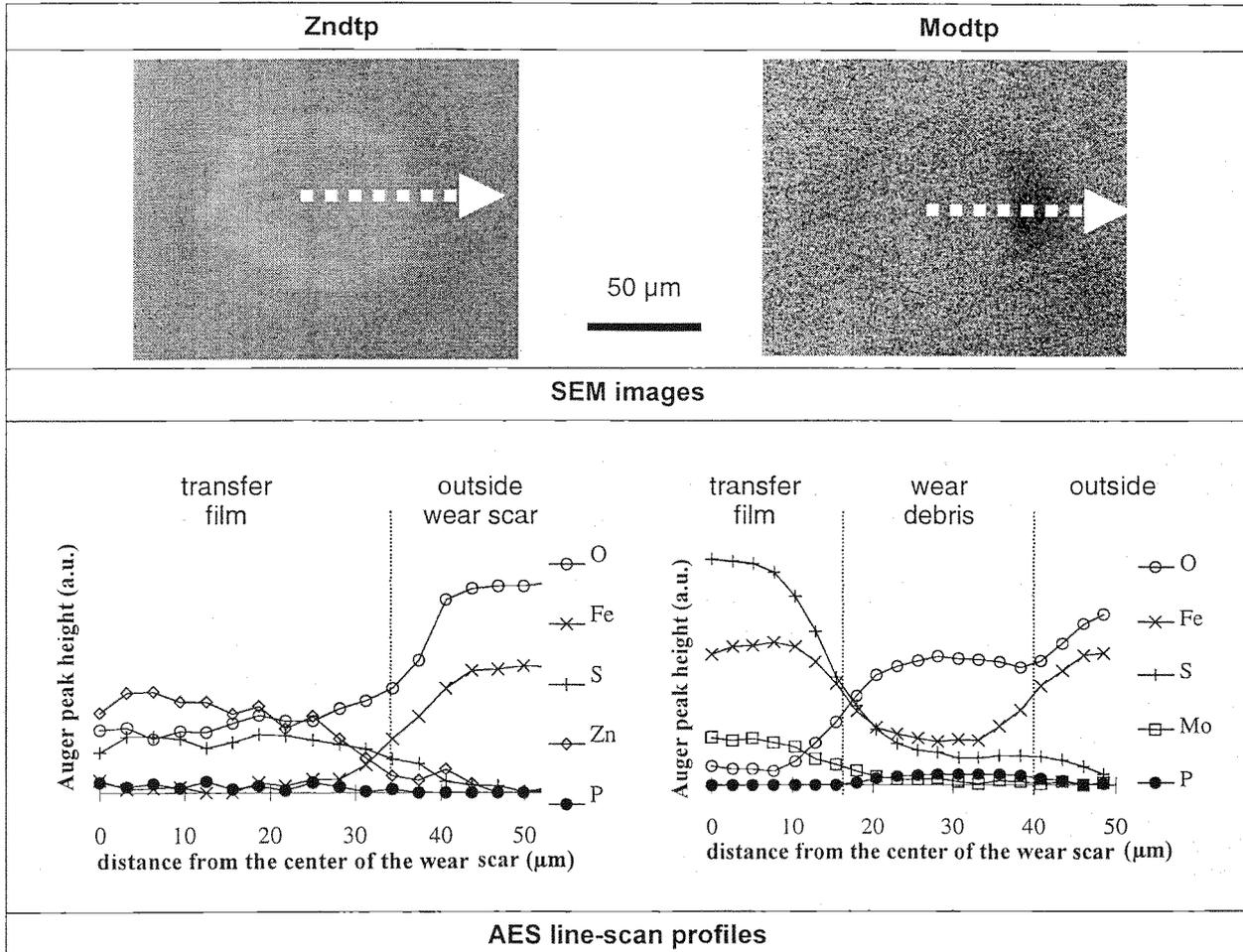


Figure 2 : SEM image of the wear scar on the pin after a) 7 cycles of friction on the Znntp tribofilm, and b) 20 cycles of friction on the Modtp tribofilm. The diameter of the wear scar is about 100 µm, in agreement with the Hertz theory. In the Modtp case, the SEM image reveals the presence of wear debris surrounding the pin scar but no wear nor film are detected. In the Znntp case, the transfer film is clearly visible but no wear debris are present.

AES line-scan analysis along the white arrow: from the center of the wear scar to the outside, for a) 7 cycles of friction on the Znntp tribofilm, and b) 20 cycles of friction on the Modtp tribofilm. In both cases, the transfer films seem to be homogenous. The transfer from the Znntp tribofilm is composed of zinc and sulfur. We can also see phosphorous and oxygen. In the case of Modtp, the transfer film contains mainly sulfur, molybdenum and iron. Around the scar, in the wear debris, we detect phosphorous and oxygen.

3. RESULTS

3.1. Chemical composition of Modtp and Znntp tribofilms

The friction curves obtained in the Cameron-Plint test for the two additives are shown in **Figure 1-I**. After a very short transient period, a steady-state friction coefficient near 0.06 is reached for the

Modtp solution, whereas friction for the Znntp additive stabilizes at a higher value, near 0.11. These values are in good agreement with previously published data for these kinds of additive [8]. In a previous work [4], the Modtp tribofilm was extensively studied by XPS and high resolution Transmission Electron Spectroscopy (TEM) on wear debris (*ex situ* characterizations). The Modtp tribofilm thickness is about 40 nm and the chemical

composition was found to be quite homogenous in depth. The tribofilm material is mainly composed of highly dispersed MoS₂ single sheets in a glassy molybdenum phosphate matrix. Iron is not present at the film surface and the film is thick enough for the steel substrate not to be detectable through it. However, 15 nm below the surface film and near the substrate interface, we observe the presence of some iron phosphate, while the native oxide layer on the steel substrate has completely disappeared.

We report here similar data (not shown) on the XPS study of the Znntp tribofilm. It reveals first the presence of zinc polyphosphate because of the characteristic binding energy of P2p at 134.2 eV, O1s at 532.0 and 532.9 eV corresponding respectively to P-O- and P-O-P bonding [9]. If we consider the general chemical formula for pure zinc polyphosphate $Zn_n(P_nO_{3n+1})_2$ where n is the chain length, an agreement with experimental data is found for n=6, with Zn/O=0.71 (experimental value 0.63). The presence of a long-chain zinc polyphosphate is in good agreement with recent XANES investigations of this kind of film [10]. Sulfur is also present in low concentration (typically a few atomic percent) in sulfide form (S2p is 161.9 eV). No sulfate is detected, likewise the O1s peak corresponding to metallic oxides (near 530.4 eV) is not observed. The surface of the Znntp tribofilm is not oxidized.

The study of the Zn_{LMM} Auger peak shows the presence of both Zn-O species (Z_{LMM} at 496.6 eV - presumably phosphate) and Zn-S species (Z_{LMM} is 499.5 eV). Unfortunately, it is difficult to distinguish between the presence of some sulfide crystallites embedded in the phosphate matrix [11] and the occurrence of P-S bonding in the phosphate chain, which cannot be excluded. The TEM analyses of wear debris collected after the Cameron-Plint friction test are reported elsewhere [12]. They reveal the presence in the phosphate matrix of inclusion of ZnS.

3.2. UHV friction on Modtp and Znntp tribofilms

The friction curves recorded for the two tribofilms in the UHV tribometer are presented in **Figure 1-II**. After an induction period corresponding to a few cycles only, the friction coefficient recorded on the Znntp tribofilm reaches a minimum value near 0.15 which is very close to the friction coefficient obtained in the lubricated test (see **Figure 1-I**). However, the Znntp tribofilm degrades almost immediately without the presence of the lubricant reservoir (curve **a**). Similarly, the friction coefficient of the Modtp tribofilm decreases to 0.04 after a short induction period (curve **b**) and friction is at the same level as in the Cameron-Plint test. The durability of the Modtp tribofilm is much longer than that of Znntp ; film failure occurs after about 200 cycles of friction.

In both cases, the presence of the induction (or transient) period corresponds to the build-up of the transfer film on the pin surface which is a fast process. This process has been extensively studied for Modtp in a previous paper [4]. The value of the friction coefficient in UHV tests and in traditional tests in oil is very close, which validates our UHV friction testing and our methodology. Fundamental investigation of the origin of the ultralow friction in the analytical tribometer can be envisaged with good confidence.

3.3. *In situ* characterization

To find a relationship between the origin of friction reduction and surface film chemistry, we made several identical UHV friction tests, but we stopped the experiment when the friction coefficient was at its lowest value, *i.e.* after 7 cycles for the Znntp tribofilm ($\mu=0.15$), and after 20 cycles for the Modtp tribofilm ($\mu=0.04$).

In **Figure 2** we present *in situ* SEM images of the wear scars on the pin taking just after the break in the test. The wear scar is hardly visible and no transfer film is detectable in the case of the Modtp tribofilm, although the presence of some wear debris is visible at the periphery of

the circular contact zone. In the case of Znntp, a transfer film is clearly visible in the Hertzian contact area on the SEM image, and no debris are detected.

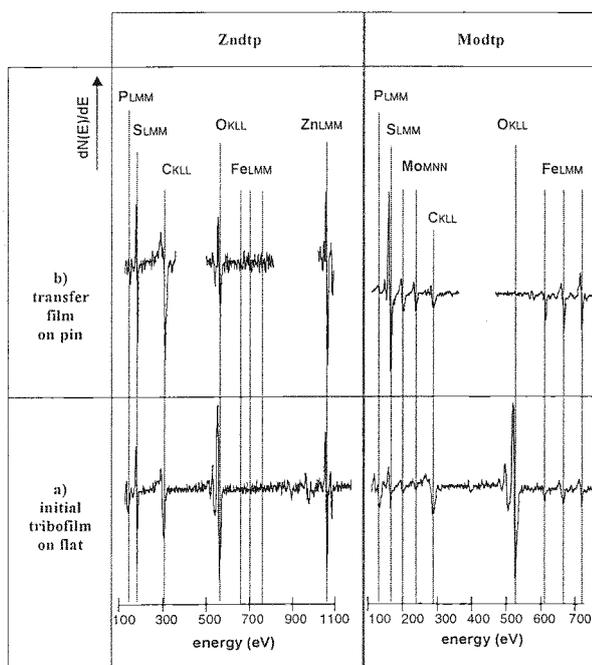


Figure 3: AES spectra recorded a) on the initial tribofilm, and b) in the wear track on the pin, for Znntp and Modtp additives. Note the sulfur enrichment in the films transferred from the tribofilm to the pin.

AES line-scan analyses were performed in pin wear scars. The first AES spectrum was performed in the center of the circular contact zone and 20 spectra were successively acquired every 2 microns on a straight line starting from the center and following the diameter of the contact zone until the outside of the friction zone. **Figure 2** shows semi-quantitative analysis of elements of interest (arbitrary units) starting from the center of the scar of the pin to the outside. First, transfer films are well detected by Auger in both cases and chemical composition seems spatially homogeneous in the contact zone in the limit of the resolution of the technique (less than 1 micron).

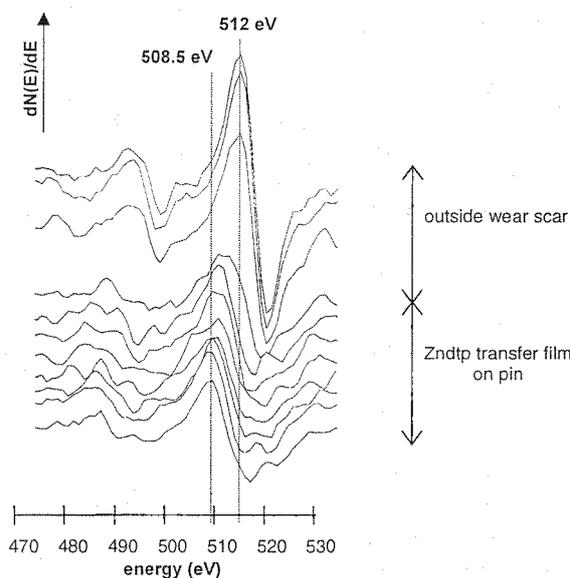


Figure 4: A series of Auger O_{KLL} peaks recorded during an AES line-scan analysis on the pin after sliding on Znntp tribofilm. The position of the peaks recorded inside the wear scar near 508.5 eV corresponds to the presence of phosphates. Outside the wear scar where oxygen is present as iron oxide, the peaks are near 512 eV.

In the Znntp case (**Figure 3**), the AES spectrum of the transfer film on the pin is similar to that recorded on the initial tribofilm except that there is an enrichment in zinc and sulfur in the transfer film compared with the tribofilm. The film is mainly composed of oxygen, zinc, sulfur and phosphorous. The transfer film is quite thick because no iron is detected. It is interesting here to notice the presence of a chemical shift of the AES O_{KLL} peak which peaks at 508.5 eV for the phosphate (inside the wear scar) and at 512 eV for oxygen in the iron oxide form (outside wear scar) (see **Figure 4**). The fact that the Znntp tribofilm is not oxidized (XPS observation) is confirmed by AES (spectrum not shown). The energy of the O_{KLL} peak recorded on the tribofilm is near 508.5 eV. This effect has not been reported in the literature but is a convenient way to immediately distinguish the iron oxide form from the phosphate with high spatial resolution, which is not so easy when using XPS.

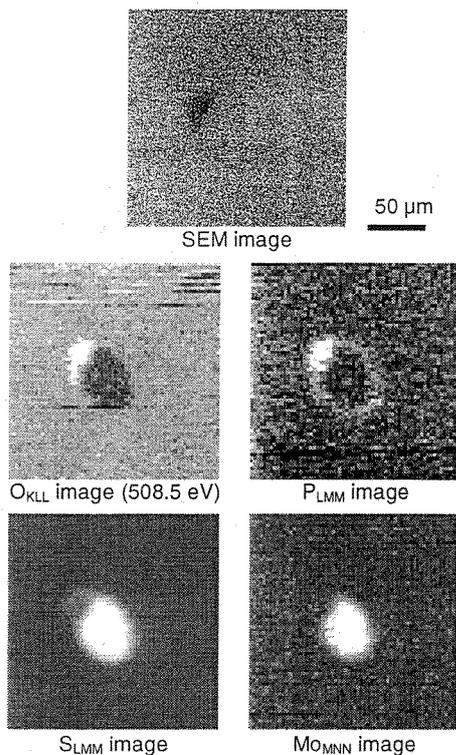


Figure 5: AES maps of the wear scar of the pin in the Modtp case. Oxygen and phosphorous are localized in the surrounding of the wear scar and specially in the wear debris. Sulfur and molybdenum are localized in the transfer film. Neither sulfur nor molybdenum are present in the wear fragments.

In the Modtp case (**Figure 3**), the transfer film is very different from the initial tribofilm ; it is mainly composed of sulfur, molybdenum and iron unless the film is so thin so that iron from the substrate can be detected underneath a molybdenum sulfide film. The interface between the film and the substrate seems to be free from oxide. In the wear debris surrounding the wear scar, we find some phosphorous and oxygen in the phosphate form (from the chemical shift of the Auger O_{KLL} peak).

A series of Auger elemental maps recorded in the wear scar of the pin for the Modtp tribofilm is presented in **Figure 5**. Sulfur and molybdenum are present together inside the wear scar whereas phosphorous and oxygen are present in

the wear debris surrounding the Hertzian contact area.

Just after performing AES, we recorded a series of XPS spectra. **Figure 6** presents the Mo3d photopeak recorded inside the pin wear scar and the Mo3d peak recorded on the Modtp initial tribofilm before UHV friction. To better identify the species, Mo3d peaks of pure h-MoS₂ and MoO₃ powder are also shown. The Mo3d spectrum recorded on the initial tribofilm shows two main contributions: Mo(VI) which is similar to MoO₃ or molybdenum phosphate, and Mo(V) which could correspond to Mo in the initial Modtp molecule. The presence of MoS₂ bonding is hardly visible at the surface of the tribofilm. Inside the wear scar on the pin (transfer film) we find only one species which resembles the MoS₂ photopeak, near 228.5 eV. However, the position of the peak is significantly lower than that commonly accepted for pure MoS₂ (229.4 eV) although the quantitative ratio S/Mo in the wear scar on the pin is found to be 2.1. The stoichiometry from the AES spectrum is also favors MoS₂ [13]. The shift of about 1 eV of the Mo3d peak has already been observed when analyzing Fe-Mo-S compounds and strongly indicates a chemical reaction between Mo, S and Fe [14].

As far as the Fe2p and O1s photopeaks are concerned, the contributions from the transfer film and the substrate are difficult to separate because we are not certain that the outside of the wear scar is not analyzed by micro-spot XPS. However, when subtracting the Fe2p spectrum recorded outside the wear scar on the native iron oxide layer from the Fe2p recorded inside the wear scar (not shown), we find a residual peak which corresponds to pure metallic iron or perhaps to iron sulfide (Fe2p peak near 707 eV). Therefore, the analytical data for the transfer film from Modtp are in agreement either to a very thin MoS₂ layer (typically one or two single sheets), chemically bonded to metallic iron, or to a thin film of a Fe-Mo-S compound. The fact that friction has a very low value

is in the favor of the presence of a two-dimensional lamellar compound.

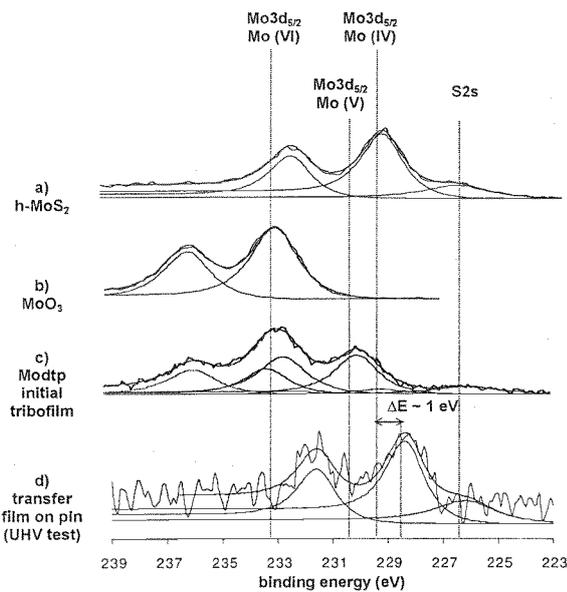


Figure 6: XPS Mo3d spectra recorded a) on pure MoS₂, b) on pure MoO₃, c) on the Modtp tribofilm, d) on the transfer film on the pin, in the Modtp case. Note two contributions to the Mo3d peak recorded in the Modtp tribofilm: Mo(VI) similar to MoO₃ and Mo(V) corresponding to the initial Modtp molecule. Inside the wear scar of the pin, note the presence of a molybdenum chemical form whose XPS peak is near 228.5 eV. The position is 1 eV lower than when analyzing pure MoS₂.

The AES maps on the pin wear scar in the case of the Zndtp additive are presented in **Figure 7**. As it has already been seen in **Figure 3**, the chemical maps on this transfer film indicate a Zn/S transfer film together with the presence of phosphate (the P_{LMM} peak is hardly visible in the AES spectrum in **Figure 3** because, first, of the low sensitivity to phosphorous in AES, and second, because of the poor signal/noise ratio). The ZnS enrichment is also confirmed by the increase of the Zn-S/Zn-O species ratio when studying the AES Zn_{LMM} peak. The ability of zinc sulfide to reduce friction is limited in the 10⁻¹ range.

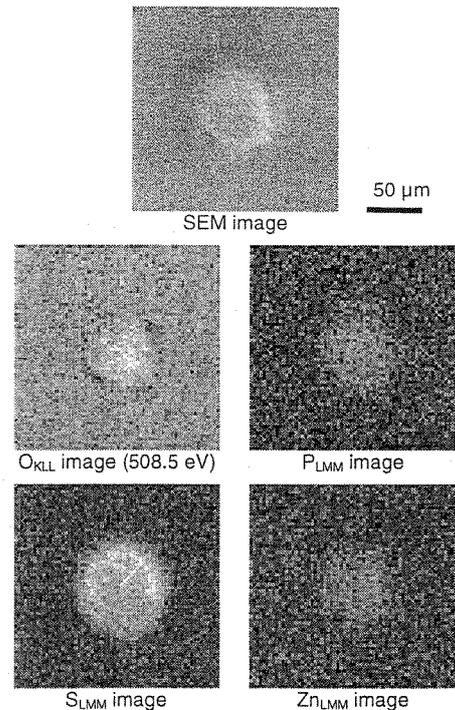


Figure 7: AES maps recorded on the wear scar of the pin in the Zndtp case. The transfer film contains oxygen, sulfur and zinc.

In a previous work [4], we gave a simple explanation of the mechanisms of selective transfer of Modtp, on the basis of the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle [15], the so-called chemical hardness approach. Similarities in the friction-reducing mechanisms of Modtp and Zndtp allow this model to be generalized for metal dithiophosphate as follows:

- (1) At the very beginning of the friction test, phosphates present in the tribofilm react with the native oxide layer on the pin and remove it. The friction coefficient is high (0.3 for the Modtp tribofilm and 0.2 for the Zndtp tribofilm).
- (2) The decrease of the friction coefficient is associated with another chemical reaction between sulfur and the nascent surface on the pin. A selective transfer of MoS₂ single sheets on the pin is observed in the case of Modtp. Concerning Zndtp, an enrichment of ZnS is observed on the pin.

4. CONCLUSION

The friction-reduction mechanisms of Modtp and Zndtp additives were studied by performing simplified friction tests in ultra-high vacuum (UHV) on previously formed tribofilm. The very close values of the friction coefficients obtained in UHV and in oil are encouraging and validate our methodology.

The wear scars on both the pin and the flat were studied by *in situ* surface analytical tools coupled to the UHV tribometer. The results confirm previous theoretical predictions [4] that the friction-reducing capacity of metal dithiophosphates is explained by acid-base reactions (chemical hardness approach). Studying the behavior of Zndtp and Modtp additives, similarities are highlighted:

(1) The initial tribofilm is mainly composed of an amorphous phosphate glass containing flexible and highly-dispersed MoS₂ single sheets for Modtp and ZnS inclusions for Zndtp. The Zndtp tribofilm surface is not oxidized.

(2) At the very beginning of the UHV friction test, phosphates from the tribofilm react with the native oxide layer on the pin. The resulting mixed-phosphates are removed by wear. The friction coefficient is high (0.3 for the Modtp tribofilm and 0.2 for the Zndtp tribofilm).

(3) After an induction period, the friction coefficient decreases to a value of 0.04 for Modtp and 0.15 for Zndtp. Low friction lasts longer for the Modtp tribofilm (200 cycles of friction) than for the Zndtp tribofilm (10 cycles). The decrease of the friction coefficient is associated with a chemical reaction between sulfide species and the nascent surface on the pin. A complete selective transfer of MoS₂ single sheets on the pin is observed in the Modtp case. Concerning Zndtp, a partial transfer is observed with an enrichment of ZnS on the pin. Unlike MoS₂ with its lamellar structure, ZnS has not the ability to give ultralow friction. The antiwear effect of metal dithiophosphates is due to the phosphate phase, while sulfides control friction.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the "Science et Surface S.A." firm for the XPS analyses.

REFERENCES

- [1] P.A. Willermet, D.P. Dailey, R.O. Carter III, P.J. Schmitz, and W. Zhu, *Trib. Int.* 28, 3 (1995), 177.
- [2] Y.M. Sun, S.J. Jang, L.Q. Zheng, K.L. Tang, and D.D. Wu, *Trib. Int.* 23, 6 (1990), 438.
- [3] R. Sarin, D.K. Tuli, A.V. Sureshbabu, A.K. Misra, M.M. Rai, and A.K. Bhatnagar, *Trib. Int.* 27, 6 (1994), 379.
- [4] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, and Th. Palermo, *In situ MoS₂ formation and selective transfer from Modtp films*, *Surf. Coat. Technol.*, to be published.
- [5] C. Kajdas, *Proc. ITC Yokohama Satellite Forum on Tribochemistry* (1995), 31.
- [6] A.J. Pidduck and G.C. Smith, *Wear* 212 (1997), 254.
- [7] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, *Trib. Let.* 3 (1997), 87.
- [8] M. Muraki and H. Wada, *Japanese Journal of Tribology* 38, 10 (1993), 1347.
- [9] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 194 (1996), 267.
- [10] M. Kasrai, J.N. Cutler, K. Gore, G. Canning, G.M. Bancroft, and K.H. Tan, *STLE Preprint*, 97-WTC-9 (1997).
- [11] V. Normand, J.-M. Martin, L. Ponsonnet and K. Inoue, *Trib. Let.* 5 (1998), 235.
- [12] J.-M. Martin, *Journal of the JST (in Japanese)* 42, 9 (1997), 724.
- [13] P.D. Fleischauer and R. Bauer, *Trib. Trans.* 31 (1988), 239.
- [14] J.A. Rodriguez, S.Y. Li, J. Hrbek, H.H. Huang, and G.-Q. Xu, *Surf. Sci.* 370 (1997), 85.
- [15] S. Mori, *ITC Yokohama Satellite Forum on Tribochemistry*, 1995, 37.

Annexe V

Friction-reducing mechanisms of Modtc/Zndtp combination : New insights in MoS₂ genesis

Acceptée dans Journal of Vacuum Science and Technology

Résumé

Du point de vue industriel, l'intérêt de se tourner vers des mélanges d'additifs et en particulier vers le mélange Modtc/Zndtp est de réduire de manière conséquente la proportion de phosphore dans les huiles. Nous avons vu précédemment les capacités à réduire le frottement du Modtc et à réduire l'usure du Zndtp. Nous montrons dans ce papier que les deux additifs mélangés agissent de manière complémentaire.

L'observation MET du tribofilm montre : des zones de phosphate de zinc amorphes et des zones de carbone contenant une grande quantité de feuillets de MoS₂. L'analyse X révèle toutefois que les additifs ont interagis. En effet, les phosphates contiennent du molybdène les le carbone amorphes contient du zinc et du phosphore.

Le frottement UHV montre que le tribofilm résiste plus de 300 cycles et génère un coefficient de frottement bas, de l'ordre de 0.05. L'imagerie Auger et l'analyse XPS montrent que du MoS₂ est formé dans la trace d'usure du pion. Le phosphore et le zinc sont détectés sur le pourtour de la trace, dans les particules d'usure.

L'interaction du Modtc et du Zndtp par l'échange des cations Zn²⁺ et Mo⁵⁺ pour former du Modtp et du Zndtc a été montré dans la littérature. Alors de la même façon que pour le Modtp, nous avons appliqué le principe HSAB pour expliquer les phénomènes de transfert pendant le frottement. La complémentarité des additifs dans ces phénomènes est illustrée par l'apport des phosphates par le Zndtp et du MoS₂ par le Modtc.

Friction-reducing mechanisms of Modtc/Zndtp combination : New insights in MoS₂ genesis

C. Grossiord*, J.-M. Martin*, Th. Le Mogne*, K. Inoue**, and J. Igarashi**

* Ecole Centrale de Lyon, LTDS, UMR 5513, BP 163, 69131 Ecully, France,
Tel : +33 4 72 18 62 67, Fax : +33 4 78 43 33 83, e-mail : Carol.Grossiord@ec-lyon.fr.

** Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co. Ltd., Yokohama 231, Japan.

The friction-reducing properties of the Modtc/Zndtp combination were studied using a UHV analytical tribometer. The friction tests were performed on a previously formed tribofilm. TEM observation shows that this tribofilm is composed of a mixture of zinc phosphate zones containing molybdenum and carbon-rich zones containing zinc and MoS₂ single sheets. After UHV friction, the wear scars of both the sliding surfaces were characterized by *in situ* analytical tools like AES, SAM and micro-spot XPS. Low friction is associated to the transfer of a thin MoS₂ film to the pin. Zinc, phosphorous and oxygen are localized in the wear debris surrounding the pin wear scar. The friction-reducing phenomena is explain on the basis of the HSAB principle.

Keywords : Modtc, Zndtp, MoS₂, selective transfer, tribochemistry, antiwear, friction.

1. INTRODUCTION

Since the forties, zinc dithiophosphate (Zndtp) has been used in motor oils because of its ability to reduce mild wear under boundary lubrication. More recently, molybdenum dithiophosphates (Modtp) have been recognized to be multifunction additives, reducing both friction and wear. Generally, metal dithiophosphates are known to act by building up a protective layer (so-called tribofilm) with specific surface properties. But, from the environmental point of view, phosphorous is an undesirable element. Therefore, other families of additives like dithiocarbamates which present good friction-reducing properties, were studied [1]. Molybdenum

dithiocarbamate (Modtc), particularly, is known to form a tribofilm under friction which reduces the friction coefficient by forming MoS₂ [2]. Modtc was also found to be better able to form MoS₂ than Modtp and so to reduce friction (lower friction coefficient) [2].

Muraki *et al.* [3] have compared Zndtp, Modtp, Modtc with the Modtc/Zndtp and Modtp/Zndtp combinations. They have showed an improvement in the antiwear and friction-reducing properties of the mixtures. Some authors [4] have proved a competitive action of Zndtp and Modtc when adsorbing on the surfaces. The notion of ligand exchange between Modtc and Zndtp to form Modtp and Zndtc was shown by Yagishita *et al.* [5] and Jensen *et al.* [6].

In previous papers, the authors validated the use of friction tests in ultra-high vacuum (UHV) to study the detailed mechanisms of friction reduction by Modtc [7], Modtp [8, 9] and Zndtp [9]. UHV friction was directly performed on previously formed large area Modtp, Zndtp and Modtc tribofilms, which can originate either from a wear test or even from real engine part surfaces. This kind of characterization has the major advantage of permitting inside wear scar chemical analysis of both friction surfaces to be performed after stopping the test, at any time. The authors have proposed mechanisms based on the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle which has already been used in the literature [10].

The aim of this paper is to study the mixture of Modtc and Zndtp, to understand the contribution of each additive to both friction and wear, and to relate their friction-reducing properties to surface chemistry.

2. EXPERIMENTAL

Preparation of mixed Modtc and Zndtp tribofilm

Zinc dithiophosphate (Zndtp) is a C3/C6 secondary zinc di-alkyl dithiophosphate. The Modtc additive is mainly composed of disulfide-bis [oxo(dialkyldithiocarbamate)] molybdenum. It contains impurities consisting of 10% atomic thiuram disulfide. The alkyl chains are C8 (2-ethylhexyl) and C13. The S/Mo ratio (mass %) is equal to 1.3. The two additives were obtained from Asahi Denka Kogyo (Japan).

Previous works [11] have shown that there is an optimum relative concentration of Zndtp and Modtp in base oil to obtain optimum friction-reduction properties. Therefore, the lubricant is an equimolar solution of Modtc and Zndtp, containing 700 ppm of zinc and 200 ppm of molybdenum.

Tribofilms were generated by sliding a cylindrical pin on a steel flat in the Cameron-Plint friction test. The steel flat (AISI 52100) was polished with a 3 μm diamond paste and cleaned before the experiment. The wear tests were performed at 353 K and a load of 350 N was applied for a one hour run. Each test was reproduced five times to obtain several identical tribofilms in the same conditions. The antiwear film formed (called Modtc/Zndtp tribofilm) covered an area of about $8 \cdot 10^{-3} \text{ m} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ and is clearly visible as a brown colored coating. At the end of the Cameron-Plint test, the flat samples were gently cleaned in hexane and in propanol in order to eliminate excess residual base oil, physisorbed additive molecules, but perhaps not gel-like structures of tribofilm precursors which have recently been detected by AFM/LFM studies on such films [12]. Some wear particles were picked up with care from the used oil. They were centrifuged, rinsed in hexane and deposited on a carbon grid for the Transmission Electron Spectroscopy (TEM) study (TEM-STEM Philips EM420 electron microscope). The apparatus and the results already obtained on wear particles are presented elsewhere [13]. UHV friction tests were directly performed on the tribofilm using an uncoated steel (AISI 52100) pin after placing them in the ultra-high vacuum chamber of the analytical tribometer.

UHV friction tests on tribofilms

In order to better understand the fundamentals of friction-reduction by the combination of Modtc and Zndtp and to relate it to chemical changes and transfer phenomena from the tribofilm, we used the UHV analytical tribometer. Recently, the installation of a new electron spectrometer has improved the imaging performance of the system and has permitted spatially-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to be directly performed inside wear

scars. We have already shown that micro-spot XPS and XPS imaging could now be performed inside the wear scars of both pin and flat [14]. Thanks to the good spatial resolution of Auger analysis (about 0.5 microns) and XPS analysis (about 60 microns), the tribochemical reactions can be studied directly in the Hertzian sphere-on-plane contact. Transfer material distributions can also be studied by line-scan Auger Electron Spectroscopy (AES) spectra as well as fast Scanning Auger Microscopy (SAM) and XPS mapping, with the possibility of specific chemical bond imaging.

Here, we give details of the test procedure for any given tribofilm characterization :

(1) The Modtc/Zndtp tribofilm (flats originating from the Cameron-Plint tribometer) was introduced into the vacuum chamber and first analyzed by AES and XPS before UHV friction tests.

(2) A pin-on-flat friction test was carried out in a vacuum state of 50 nPa by sliding an untreated hemispherical pin against the oscillating flat covered by the tribofilm. The maximum contact pressure was 0.5 GPa for a normal load of 3 N (at room temperature) and the linear sliding speed was $5 \cdot 10^{-4}$ m/s (length of track = $2 \cdot 10^{-3}$ m). At the beginning of sliding the steel pin is covered by its native oxide layer which is known to be very thin for AISI 52100 steel (about 3 nm).

(3) After stopping UHV friction on tribofilms the pin was carefully separated from the flat. Secondary Electron Microscopy (SEM) images of the wear scars on the pin and on the flat were first recorded to localize wear scars. For the pin, the pin holder must be turned towards the electron gun for further analysis. *In situ* AES spectra of the wear scars on the pin were performed. SAM elemental mappings were also obtained and they can show the composition and the elemental spatial distribution of the transfer film and friction-induced chemical changes.

Line-scan AES spectra were also recorded to avoid wasting time in multiple acquisition sequences. Typically, one spectrum is recorded every 2 microns distance along a line crossing right through the scar. From these spectra, AES profiles of the surface of the track on the pin and on the flat can be drawn. For all the AES analyses, the total time required is about 30 minutes with the equipment at hand. With a vacuum state of 50 nPa, contamination after Auger did not exceed the carbon-rich monolayer and can permit XPS inside the wear scar with dependable results.

(4) Although both pin and flat can be analyzed after a break in the test, *in situ* XPS analysis of the pin wear scar only was performed. This is because of the time needed for a good XPS spectrum of the molybdenum 3d peak which is approximately one hour. As references for the XPS Mo3d peak, we previously analyzed standard materials such as MoO₃ powder and a h-MoS₂ basal plane surface after cleaving a molybdenite crystal just before the analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Chemical composition of Modtc/Zndtp tribofilm

The friction curves obtained in the Cameron-Plint test are shown in **Figure 1-I**. A steady-state friction coefficient closed to 0.1 is reached.

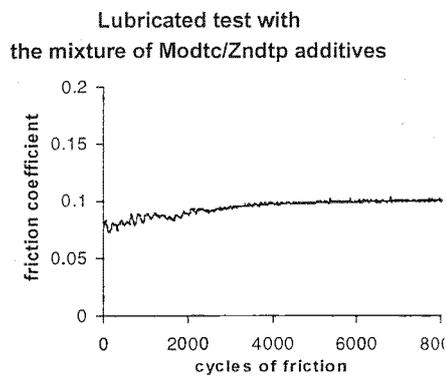
The XPS analysis of the surface of the tribofilm (not shown) reveals the presence of zinc polyphosphate : P2p is near 133.5 eV and the Auger Zn_{LMM} peak shows a contribution near 496.5 eV. O1s shows 2 contributions, one near 532.2 corresponding to non-bridging oxygen (P-O), and the other near 533.3 eV corresponding to bridging oxygen (P-O-P). The ratio P-O-P/P-O in the case of phosphate glasses is directly linked

to the chain length of the phosphate glass by the following formula $POP/PO^{\cdot}=(n-1)/2(n+1)$ [15]. In our case $POP/PO^{\cdot}=0.28$ and then $n=3.5$ which corresponds to a short-chain polyphosphate [15].

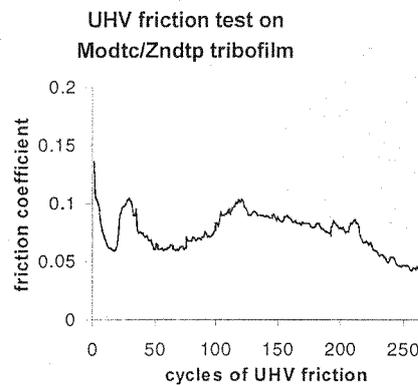
Sulfur is present only in the form of sulfide (S2p is near 162.5 eV) and it seems to be molybdenum disulfide particularly because Mo3d presents a contribution near 229.6 eV corresponding to Mo(IV). As has already been shown when studying Modtp tribofilms [9], Mo3d shows a contribution near 230.5 eV which would correspond to Mo(V), the chemical structure of Mo in the initial Modtc molecule. The AES Zn_{LMM} peak also shows the presence of Zn-S species. This is in agreement with the presence of an intense S2p photopeak. It is interesting to notice that neither oxides nor iron are

detected on the surface of the Modtc/Zndtp tribofilm.

The TEM study of wear fragments representing the tribofilm (**Figure 2**) confirms the XPS results, revealing the presence of amorphous phosphate zones containing phosphorous, oxygen and zinc. Apart from these zones we can see many "eyelashes" which correspond to the TEM image of MoS_2 single sheets highly-dispersed and embedded in a carbon matrix. Previous studies of Modtc [7] and Modtp [8] alone have already highlighted the presence of these MoS_2 single sheets. Complementary X-ray and EELS analyses of the wear particles showed a complete mixing of the elements of the two additives. The glassy phosphate contains molybdenum and the carbon-rich material contains zinc and phosphorous.



(I)



(II)

Figure 1 : Friction coefficient recorded during (I) the Cameron-Plint friction test, and (II) the UHV friction test. In oil, the friction coefficient stabilizes near $\mu=0.1$. In UHV, the friction curve shows a short induction period and varies a little before stabilizing near 0.05.

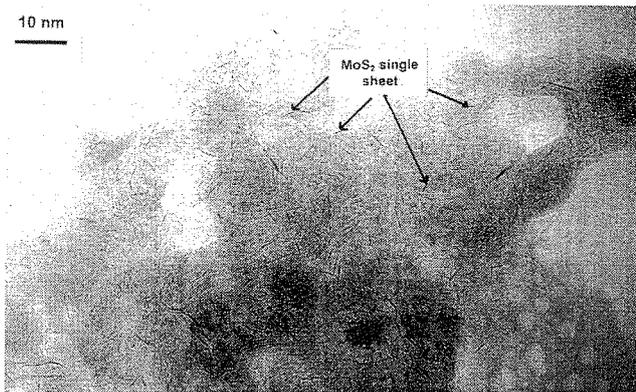


Figure 2 : TEM micrograph of wear debris collected after the Cameron-Plint friction test. Note the presence of a zinc phosphate zone distinct from an MoS₂ rich zone. Note highly-dispersed single sheets of MoS₂ of 2 to 10 nm length.

UHV friction on the Modtc/Zndtp tribofilm

The friction curve recorded on the Modtc/Zndtp tribofilm in the UHV tribometer is presented in **Figure 1-II**. The friction coefficient decreases from 0.14 in the first cycle of friction and after a transient period, stabilizes near 0.05. In previous papers we reported that friction tests with Zndtp [9] and Modtc [7] alone as additives presented also an induction period and stabilized near 0.02 for Modtc and 0.15 for Zndtp. In all cases, the presence of the induction (or transient) period corresponds to the establishment of the transfer film on the pin surface, which is a fast process.

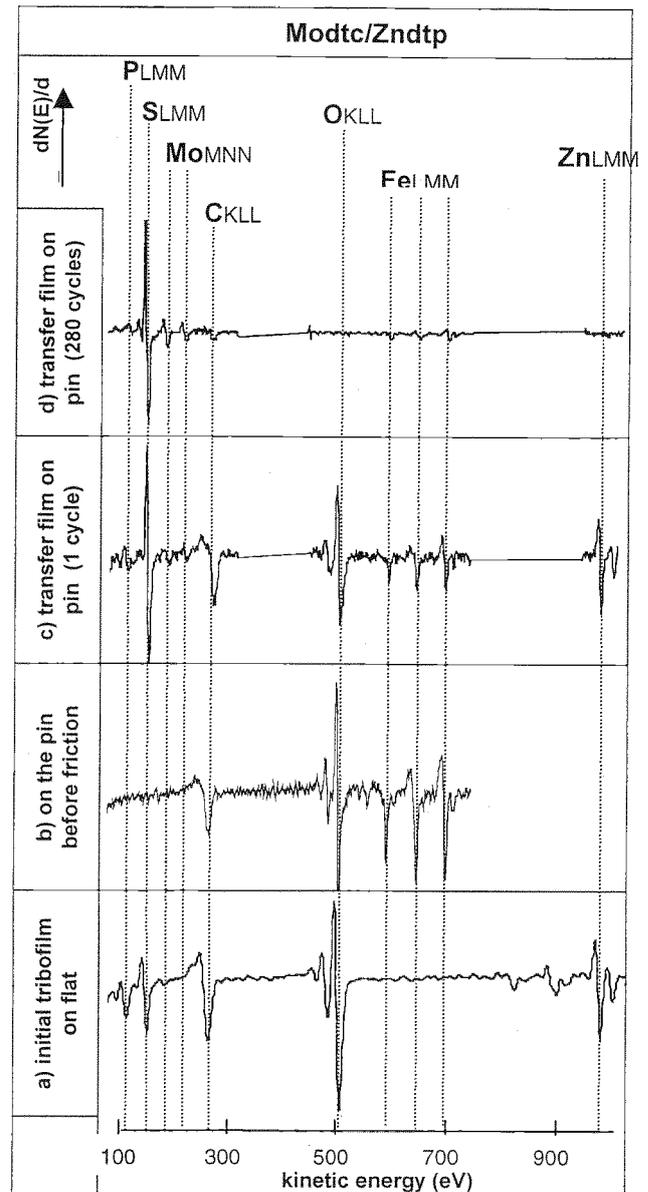


Figure 3 : AES spectra recorded a) on the initial Modtc/Zndtp tribofilm, b) on the pin before the friction test, c) on the pin wear scar corresponding to 1 cycle of friction, and d) on the pin wear scar corresponding to 280 cycles of friction. Note that after 1 cycle of friction the transfer film contains the elements present in the initial tribofilm. After 280 cycles, we observe a selective transfer of molybdenum and sulfur.

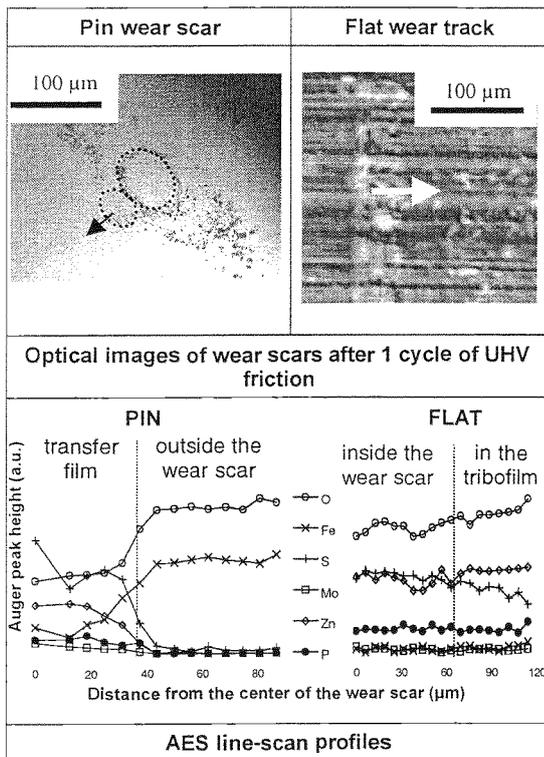


Figure 4 : Optical images of the wear scars corresponding to the friction test stopped after 1 cycle of friction. The wear scars are hardly visible and are a few dozen nanometers thick. The phenomena observed when sliding 280 cycles (**Figure 5**) are not obvious in this case. Whereas it is very hard to draw any conclusion from the analysis of the flat wear track, the study of the pin wear scar reveals interesting results. The film transferred on the pin contains sulfur and molybdenum as well as oxygen, phosphorous and zinc. No selective transfer is observed after 1 cycle of friction.

In situ surface characterization of the pin wear scars

To find a relationship between the origin of friction-reduction and surface film chemistry, we made two identical UHV friction tests but we stopped the experiment after 1 cycle of friction, during the induction period ($\mu=0.14$), and after 280 cycles, when the friction coefficient was very low ($\mu=0.05$). The two tests were made successively by

slightly turning the hemispherical pin between each test, in such a way that the two Hertzian wear scars are closed to each other and can be imaged together, particularly by SEM and Auger mapping.

Figure 3 presents AES derived spectra recorded on the initial tribofilm (a) and just in the center of the pin wear scar for both 1 (c) and 280 (d) cycles of friction. The film transferred from the tribofilm to the pin during the first cycle of friction mainly contains the elements present in the tribofilm, but we can already observe an increase in the sulfur content and a decrease of the phosphorous contribution. This film is very thin because iron can be detected through it. We could say that the maximum transfer film thickness is 5 nm. After 280 cycles of friction the chemistry of the transfer film has changed and the film only contains molybdenum and sulfur. Neither phosphorous, oxygen, nor zinc are present.

Figure 4 and **Figure 5** present optical images of the wear scars on both the pin and the flat after 1 and 280 cycles of friction. The darker lines show the edges of the two wear scars (because no wear is observed on the pin). The corresponding AES line-scans (one spectrum every 2 microns) recorded from the center to the outside of the scar show the evolution of the peak height of each element present in the scars. The wear scar on the pin and the flat after 1 cycle of friction (**Figure 4**), is hardly visible in the optical image. No contrast appears. The AES line-scan recorded on the flat shows practically no change in the presence of the elements in the wear scar of the tribofilm which is quite homogenous. The line-scan recorded on the pin clearly shows the presence of a transfer film which is not visible in the optical image. This transfer film contains all the elements present in the initial tribofilm on the flat (phosphorous, sulfur, molybdenum, zinc, oxygen) and some iron.

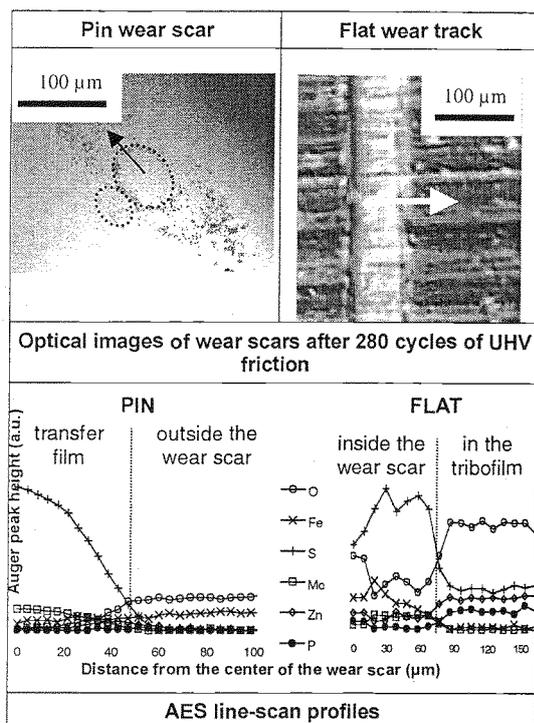


Figure 5 : Optical images of the wear scars corresponding to the friction test stopped after 280 cycles of friction. The wear scars are clearly visible on both the pin and the flat. A great deal of wear debris surrounds the pin wear scar. The white arrow represents the direction of the AES line-scan analysis. AES line-scan analysis from the center of the wear scars to the outside (i.e. to oxide for the pin and to the tribofilm for the flat). On both counterparts an enrichment of molybdenum and sulfur is clearly visible in the wear scars. The transfer film on the pin seems homogenous and contains no phosphorous, zinc, or oxygen. These elements are present in the wear debris surrounding the wear scar. On the flat, the concentration of zinc, oxygen and phosphorous decreases quickly from the tribofilm to the wear track. Selective transfer is observed after 280 cycles of friction.

The wear scar corresponding to 280 cycles of friction is clearly detectable in the optical images because of wear particle location, on the pin as well as on the flat (**Figure 5**). The pin wear scar is surrounded by a great deal of wear debris and we can notice the sliding

direction on the flat. The AES line-scans (see arrow) show an enrichment in sulfur and molybdenum inside the wear scar on both the pin and the flat. Inside the pin wear scar no oxygen, phosphorous or zinc are detected. These elements are present in the wear debris surrounding the wear scar. In the flat wear track, the evolution of oxygen, phosphorous and zinc seems to be correlated. Present in the tribofilm, their concentration decreases inside the wear scar. Iron which is not detected through the tribofilm, appears inside the wear scar.

As has been shown before [9], the study of the AES O_{KLL} peak shift is a good way to get information on the chemical form of oxygen. Indeed, when oxygen is in the oxide form, the O_{KLL} peak is near 512 eV whereas when it is in the phosphate form, the peak is near 508.5 eV. **Figure 6** compares the AES O_{KLL} spectra of the previous line-scan through the pin wear scar. The film transferred after 1 cycle of friction is composed of phosphates (O_{KLL} peak near 508.5 eV). Oxygen in the phosphate form is also found in the wear particles surrounding the film transferred after 280 cycles of friction. Oxygen in the oxide form (O_{KLL} near 512 eV) is only found outside the wear scars.

Finally, the presence of the various elements and their spatial distribution are visualized on SAM maps **Figure 7**. These elemental maps give the spatial localization of the elements. Phosphorous, zinc and oxygen are present in the wear scar corresponding to 1 cycle of friction as well as in the corona of wear debris surrounding the wear scar corresponding to 280 cycles of friction. Sulfur and molybdenum are present in the wear scar corresponding to 1 cycle but in higher concentration in the wear scar corresponding to 280 cycles of friction. No phosphorous, zinc, nor oxygen are detected inside the wear scar corresponding to very low friction (280 cycles).

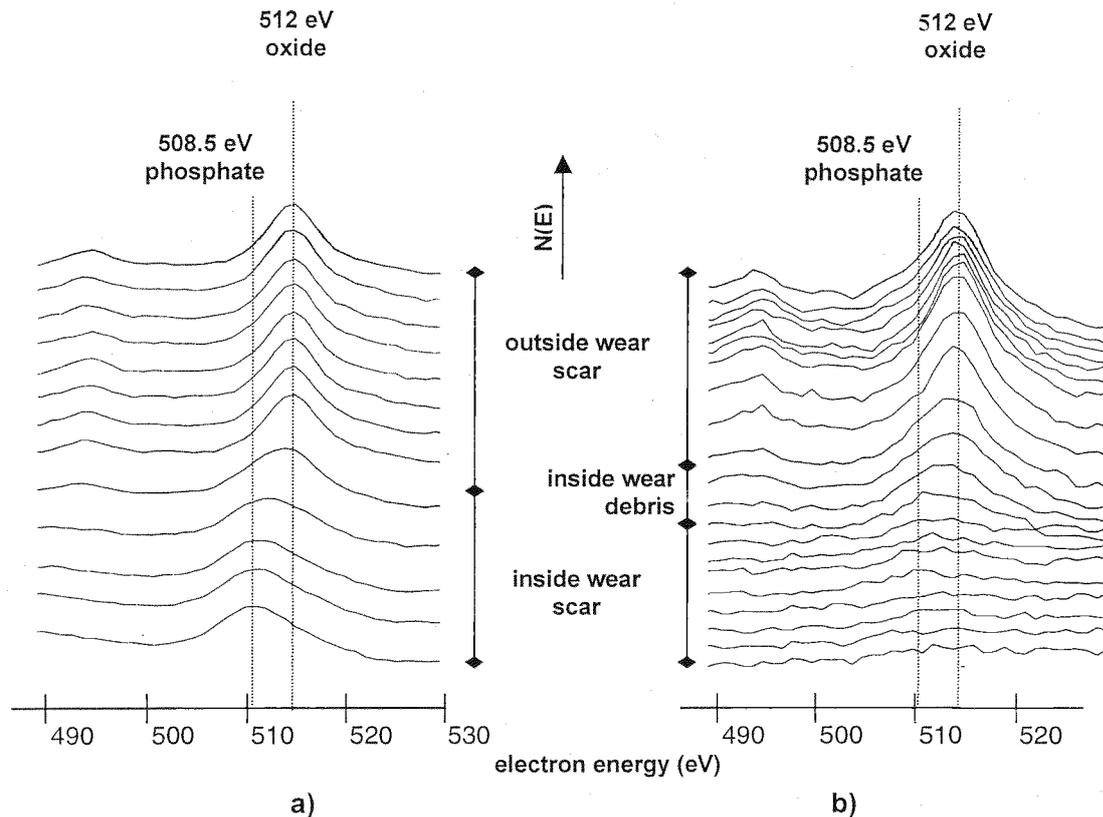


Figure 6 : A series of Auger OKLL peaks recorded on the pin during an AES line-scan after a) 1 cycle, and b) 280 cycles of friction. Note the position of the peaks recorded inside the wear scar : near 508.5 eV, corresponding to the presence of phosphates. Outside the wear scar where oxygen is present as iron oxide, the peaks are near 512 eV. This shift of the binding energy is a way to know if oxide form or phosphate form of oxygen is present.

To prove the presence of an MoS_2 transfer film in the case of 280 cycles of friction, micro-spot XPS analysis was performed inside the wear scar after 280 cycles. **Figure 8** presents the separation of the chemical state of molybdenum for pure h- MoS_2 , pure MoO_3 , for the initial Modtc/Zndtp tribofilm, and for the transfer film (280 cycles). At the top surface of the tribofilm, sulfur is largely present, and associated to the Mo3d peak near 229.4 eV, shows the presence of MoS_2 . The large amount of sulfur is probably due to the presence of ZnS together with MoS_2 . Another peak corresponding to Mo(VI) is

associated to the presence of molybdenum phosphates which are not distinguishable from MoO_3 . A contribution near 230.5 eV could correspond to Mo(V), the chemical state of molybdenum in the initial Modtc molecule. Inside the pin wear scar, only one contribution is visible. It is interesting to notice that the Mo3d peak inside the scar is clearly shifted by about 0.8 eV compared to the position of the Mo3d peak recorded on pure h- MoS_2 . This peak does not correspond to metallic molybdenum, whose peak is at 227.8 eV.

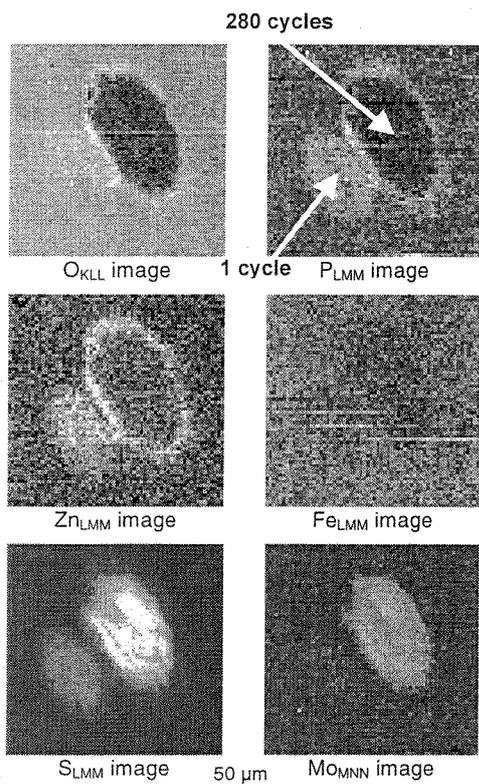


Figure 7 : SAM maps of the wear scar of the pin for 1 cycle and 280 cycles of friction. Oxygen and phosphorous are localized around the wear scar and specially in the wear debris. Sulfur and molybdenum are localized in the transfer film. No sulfur or molybdenum are present in the wear fragments.

Figure 9 presents the Zn_{LMM} recorded in the initial tribofilm, inside the wear scar on both the pin and the flat. To distinguish the two contributions corresponding to Zn-S (990.1 eV) and Zn-O species (986.9 eV) [16], we applied a fitting process which permits relative concentrations of the species to be compared. Then we recorded Zn_{LMM} spectra, analyzing a large area covering both the wear scar and the wear fragments on the pin. As we saw that the wear scar on the pin did not contain zinc, the spectra presented in **Figure 9-(c)** correspond to zinc present in

the wear debris. The ratio of the Zn-S/Zn-O peak height inside the wear debris is about 0.7 and is higher than that corresponding to the tribofilm (0.4). Similar ZnS enrichment was observed on the pin after UHV friction on the Zndtp tribofilm [9].

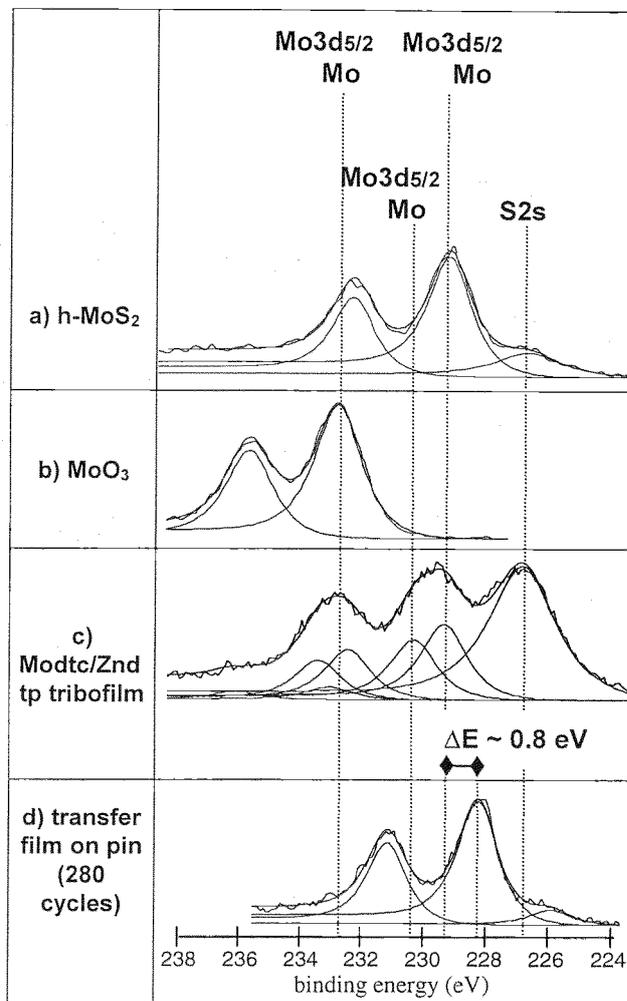


Figure 8 : XPS Mo3d spectra recorded a) on pure $h-MoS_2$, b) on pure MoO_3 , c) on the Modtc/Zndtp tribofilm, d) on the transfer film on the pin after 280 cycles of friction. Note the large amount of sulfur on the tribofilm which may be due to the presence of MoS_2 and ZnS. Inside the pin wear scar, we observe that Mo3d has shifted by about 0.8 eV from the Mo(IV) position.

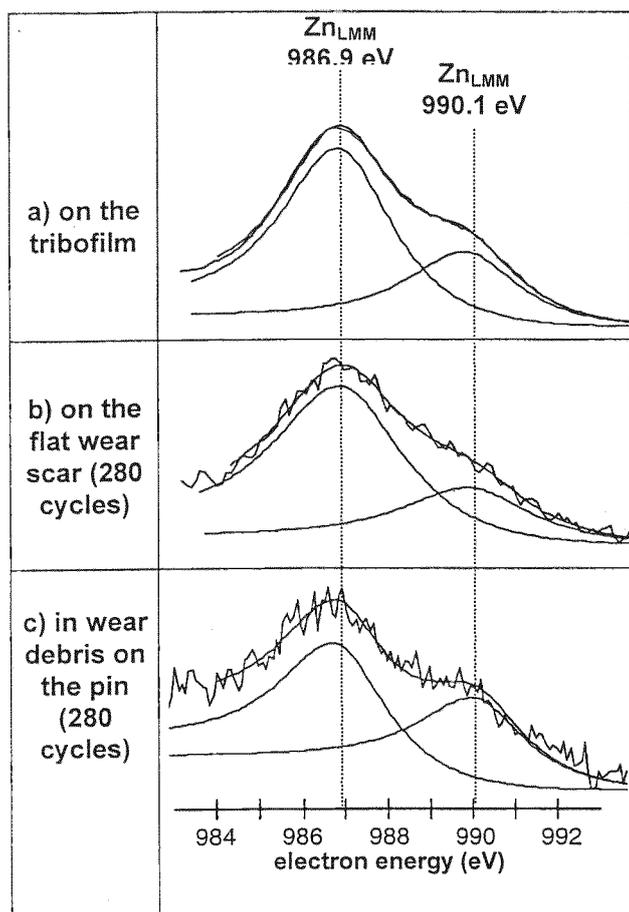


Figure 9 : AES Zn_{LMM} spectra recorded a) on the initial Modtc/Zndtp tribofilm, b) inside the flat wear scar after 280 cycles of friction, and c) inside the pin wear scar after 280 cycles of friction. Note a larger amount of zinc sulfur species in the wear debris on the pin.

The authors have already studied friction-reducing properties of Modtp [8, 9], Zndtp [9], and Modtc [7] when used separately as additive, using the same approach as in this paper. The results obtained have led us to propose an explanation of the chemical pathway mechanisms based on the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle. This principle has already been applied to tribochemical reactions in the literature [10].

For example, Martin has proposed a sequence of tribochemical reactions based on the HSAB principle to predict the friction behavior of the Zndtp additive alone [17]. If we accept that the combination of Modtc and Zndtp induced the phenomenon of ligands exchanges, we have to envisage :

- on one hand the degradation of Zndtp to form a phosphate glass and be incorporated into the carbon-rich zone,

- and on the other hand, the degradation of Modtc and the Modtp molecules created to form MoS_2 single sheets and the mixed zinc-molybdenum phosphate glass.

Then the principle we already applied for Modtp [8, 9] can be used here to explain the friction-reducing properties of the Modtc/Zndtp combination:

- at the very beginning of the friction test, phosphates contributed by the Zndtp molecule and present in the tribofilm react with the native oxide layer on the pin and remove it.

- the decrease of the friction coefficient is associated with another chemical reaction between sulfur and the nascent surface on the pin. A selective transfer of MoS_2 single sheets on the pin is observed.

From these results, we have shown that the contributions of Zndtp (phosphate) and of Modtc (MoS_2) play an important and distinct part in the friction-reducing capacity of the combination.

4. CONCLUSION

The friction-reducing properties of the mixture of Zndtp and Modtc was studied by performing UHV friction test on a previously formed tribofilm. The wear scar on both the pin and the flat were characterized by *in situ* surface analytical tools.

(1) Two distinct materials compose the Modtc/Zndtp tribofilm. One is a glassy zinc phosphate and the other is a carbon matrix containing single MoS_2 sheets. Interaction

between Zndtp and Modtc molecules is revealed by the presence of molybdenum in the glassy phosphate and of zinc and phosphate is the carbon matrix.

(2) The synergistic effect of the Modtc/Zndtp is revealed by very low UHV friction ($\mu=0.05$) and wear resistance of the tribofilm.

(3) The observations on Modtc/Zndtp tribochemical behavior are in agreement with previous results concerning Modtp alone. The mechanisms of friction-reduction induced by these additives can be explained on the basis of the chemical hardness approach or HSAB principle. Briefly, the role of the phosphate brought by the Zndtp molecule is to react with the iron oxide of the antagonist surface during the first cycles of friction. Then when the iron oxide is removed the second acid-base reaction takes place. MoS_2 is transferred to the nascent surface and very low friction is achieved.

(4) Friction reduction is finally achieved by MoS_2 single sheet lubrication as in the case of Modtc.

Future work will involve the role played by environmental gases such as alkanes or oxygen in the selective transfer mechanisms.

REFERENCES

- [1] A.J. Stipanovic, J.P. Schoonmaker, J.K. Mowlem, and M.P. Smith, Proc. Intern. Trib. Conf., Yokohama 1995.
- [2] Y. Yamamoto and S. Gondo, Trib. Trans., 31, 2, 251 (1989).
- [3] M. Muraki and H. Wada, Japanese Journal of Tribology, 38, 10, 1347 (1993).
- [4] K. Kubo, Y. Hamada, Y. Moriki, and M. Kibukawa, J. Jap. Soc. Trib., 34, 185 (1989).
- [5] I.K. Yagishita and J. Igarashi, Prepr. of JAST Tribology Meeting, Fukuoka, 673 (1991).
- [6] R.K. Jensen, M.D. Johnson, S. Korcek, and M.J. Rokosz, Lub. Science, in the press.
- [7] C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf, and K. Inoue, *MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate (Modtc)*, Trib. Int., in press.
- [8] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, and Th. Palermo, Surf. Coat. Techn., 108-109, 352 (1998).
- [9] C. Grossiord, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, and Th. Palermo, *UHV friction of tribofilms derived from metal dithiophosphates*, Trib. Let., in press.
- [10] C. Kajdas, Proc. ITC Yokohama Satellite Forum on Tribochemistry, Yokohama, Japan, 31 (1995).
- [11] M. Muraki and H. Wada, J. Jpn. Soc. Trib., 39, 800 (1994).
- [12] A.J. Pidduck and G.C. Smith, Wear 212, 2254 (1997).
- [13] V. Normand, J.-M. Martin, L. Ponsonnet and K. Inoue, Trib. Let. 5, 235 (1998).
- [14] Th. Le Mogne, J.-M. Martin, and C. Grossiord, Proceedings of the Leeds-Lyon Symposium, 1998.
- [15] J.-M. Martin, Tribology Letters, in the press.
- [16] S.W. Gaarenstroom and N. Winograd, J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).
- [17] J.-M. Martin, Journal of the JST 42, 9, 724 (1997).

Annexe VI

Etude par XPS des standards Mo métal, MoO₃, MoS₂.

1. Introduction

La caractérisation de standards est une étape préliminaire indispensable à l'étude de composés plus complexes. La décomposition des spectres et l'identification des formes chimiques des éléments nous serviront de références lors de l'étude des tribofilms et des films de transfert. La caractérisation des standards a été effectuée dans l'entreprise "Science et Surface", qui dispose d'une source X monochromatique. L'objectif est d'obtenir des valeurs viables concernant la position en énergie de liaison des différentes formes chimiques d'un élément.

L'analyse XPS fournit des spectres élémentaires qui sont en fait la superposition de plusieurs contributions correspondant aux différents états chimiques de l'élément. La décomposition des spectres en pics élémentaires se fait à l'aide du logiciel Columbus, mis au point au laboratoire en 1988. Pour déterminer la forme des pics élémentaires, nous suivons le modèle de décomposition proposé par Sherwood [BRI-90] et intégrée dans Columbus. Le pic élémentaire est considéré comme une fonction constituée :

- ✓ d'un produit d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne avec un certain coefficient de mélange,
- ✓ d'une partie exponentielle rendant compte de l'asymétrie du pic,
- ✓ d'une partie constante rendant compte du fond continu sous le pic (la méthode de Shirley [SHI-72] a été utilisée pour la soustraction du fond continu).

Pour éliminer les artefacts dus en particulier à des effets de charge, les pics sont recalés par rapport au pic C1s correspondant aux hydrocarbures et dont l'énergie de liaison est prise à 284.8 eV. A partir des décompositions, une analyse quantitative est possible. Elle se fait en tenant compte des aires mesurées sous les pics et des facteurs de sensibilité de chaque élément (Tableau 1).

	P2p	S2p	Mo3d	C1s	O1s
Facteur de sensibilité	1.29	1.79	9.81	1	2.49

Tableau 1 : Facteurs de sensibilité des éléments étudiés.

Remarque. Le traitement des spectres du molybdène est délicat. Les pics Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} sont très proches et nous devons tenir compte des deux contributions lors de la décomposition d'un spectre. D'une façon pratique, les paramètres de la décomposition (énergie des pics, distance en énergie, largeur à mi-hauteur (LMH), paramètres de forme et d'asymétrie des pics) seront laissés libres dans un premier temps. Nous supposons simplement que les LMH sont les mêmes pour les pics Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} d'une même forme chimique, et de la même façon pour les pics S2p_{3/2} et S2p_{1/2}.

2. Le trioxyde de molybdène MoO₃

Le MoO₃ se présente sous la forme d'une poudre bleue pâle. Nous avons placé cette poudre sur un morceau de ruban adhésif pour pouvoir l'analyser. Le spectre général avant abrasion est présenté Figure 1. Nous pouvons identifier les pics du molybdène, de l'oxygène et du carbone.

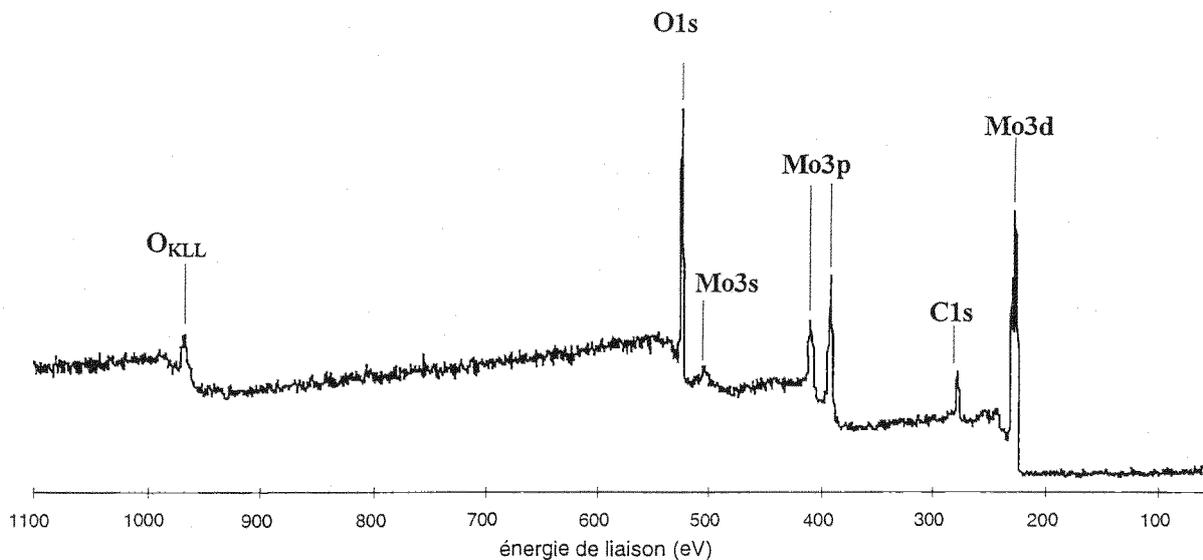


Figure 1 : spectre général enregistré à la surface de l'échantillon de MoO₃.

A partir du spectre général, une deuxième acquisition plus fine est effectuée sur les plages d'énergie correspondant aux pics 3d du molybdène, 1s de l'oxygène et 1s du carbone. Le Tableau 2 présente les pics enregistrés et le résultat de leur décomposition après correction.

Le traitement du pic Mo3d ne laisse apparaître qu'une seule contribution vers 232.7 eV qui correspond bien à Mo(VI). Sarma et al. [SAR-80] confirment cette valeur en identifiant ce pic à 232.6 eV. A partir des aires sous les pics et des facteurs de sensibilité des éléments, nous avons accès aux concentrations élémentaires sur la surface (Tableau 3). Le rapport O (oxyde) / Mo (VI) = 2.9 ± 0.5 confirme bien la présence de MoO₃ à la surface.

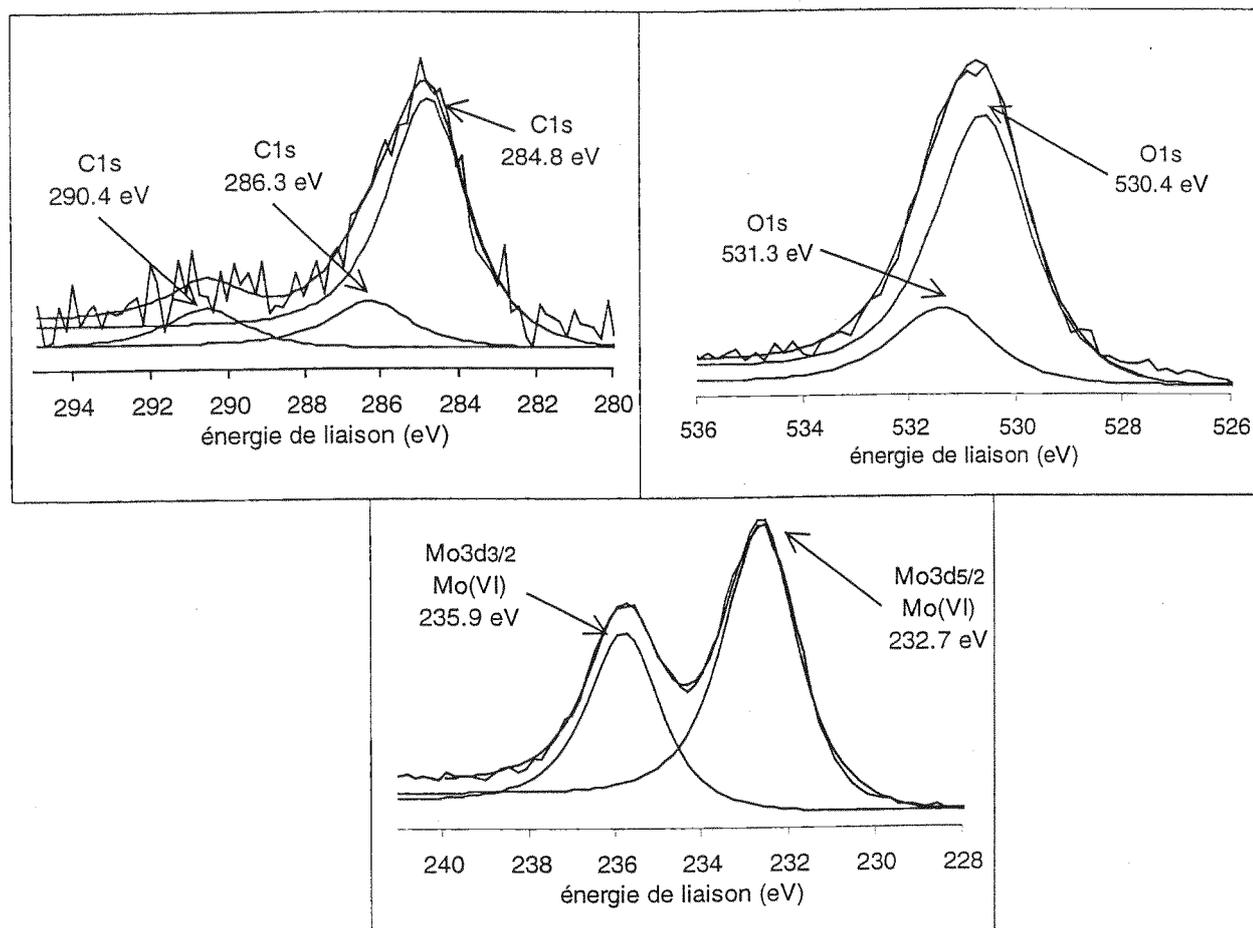


Tableau 2 : Décomposition des pics C1s, O1s et Mo3d.

		Energie (eV)	LMH (eV)	Rapport L/G	Asymétrie (α_1, α_2)		Concentration atomique (%)
C1s	C-C	284.8	2.42 ± 0.2	70	100	5	32 ± 6
	C-O	286.3 ± 0.1	2.42 ± 0.2	70	100	5	6 ± 1
	O-C=O	290.4 ± 0.2	2.42 ± 0.2	70	100	5	5 ± 1
O1s	Mo-O	530.4 ± 0.1	1.78 ± 0.2	70	100	5	35 ± 6
	C=O	531.3 ± 0.2	1.78 ± 0.2	70	100	5	10 ± 2
Mo3d _{5/2}	Mo(VI)	232.7 ± 0.1	2.02 ± 0.2	80	100	5	12 ± 2

Tableau 3 : Caractéristiques de la décomposition des pic C1s, O1s et Mo3d enregistrés à la surface du standard MoO₃.

3. Le molybdène métal

Le molybdène métal à notre disposition, se présente sous la forme d'une feuille de 0.25 mm d'épaisseur. Cette feuille est restée à l'air et présente du molybdène oxydé en surface. Une forte abrasion de la surface est indispensable pour éliminer la couche d'oxyde. Même alors, il reste encore des traces d'oxygène et de carbone (Figure 2).

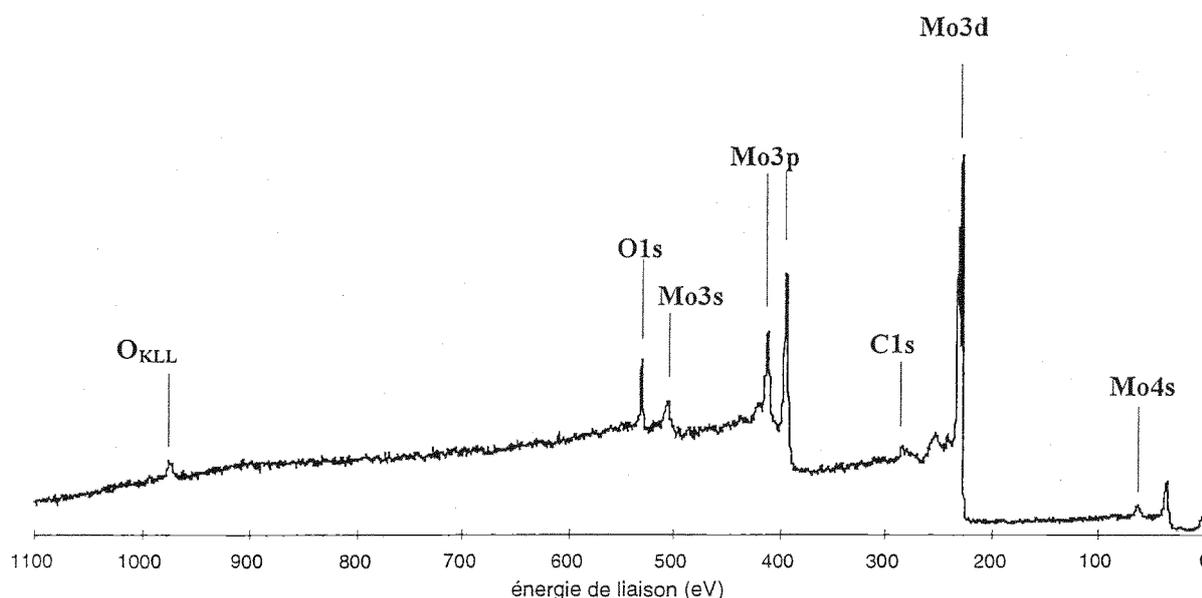


Figure 2 : Spectre général obtenu sur le molybdène métal après une forte abrasion.

Le pic du carbone est peu important. Sa position vers 283.2 eV correspond à un carbure de molybdène [RAN-69]. L'oxygène ne présente qu'un seul pic à 530.6 eV (Tableau 4). Associé au pic Mo3d à 229.4 eV, il est dû à la présence d'oxyde de molybdène MoO₂, réduit sous l'action des ions. Le pic Mo3d comprend, outre celle à 229.4 eV :

- ✓ une contribution à 227.5 eV, associée à un carbure de molybdène [RAN-69],
- ✓ une contribution à 228.0 eV, correspondant au molybdène métal. Des valeurs proches ont été rapportées dans la littérature [COL-78].

L'analyse quantitative (Tableau 5) confirme les résultats précédents : C (carbure) / Mo (carbure) = 1.7 ± 0.3 et O (oxyde) / Mo (oxyde) = 2 ± 0.7 .

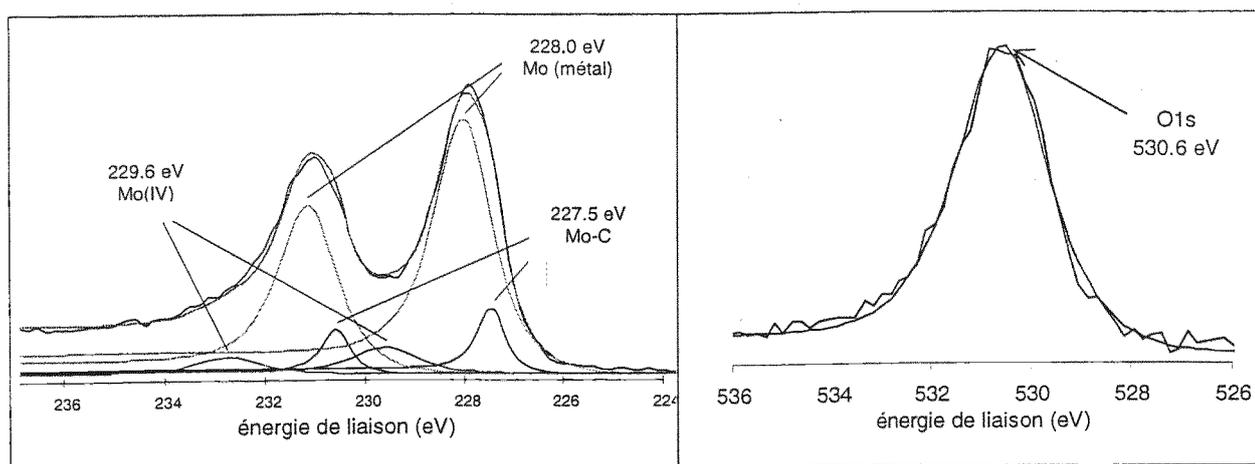


Tableau 4 : Décomposition des pics O1s et Mo3d. Paramètres de la décomposition du pic Mo3d du molybdène métal.

		Energie (eV)	LMH (eV)	Rapport L/G	Asymétrie (α_1, α_2)		Concentration atomique (%)
C1s	Mo-C	283.7 ± 0.2	2.42 ± 0.2	70	100	5	5 ± 1
O1s	Mo-O	530.6 ± 0.2	1.78 ± 0.2	70	100	5	10 ± 2
Mo3d _{5/2}	Mo-C	227.5 ± 0.2	0.67 ± 0.1	80	100	5	3 ± 1
	Mo métal	228.0 ± 0.2	1.40 ± 0.1	80	100	5	78 ± 15
	Mo(IV)	229.6 ± 0.2	1.51 ± 0.1	80	100	5	5 ± 1

Tableau 5 : Caractéristiques de la décomposition des pic C1s, O1s et Mo3d enregistrés à la surface d'une feuille de molybdène.

4. Le bisulfure de molybdène MoS₂

Le MoS₂ se présente sous la forme d'une couche mince. Pour enlever la couche d'oxyde et la contamination, nous avons clivé, à l'aide d'un ruban adhésif, la surface du dépôt. Le spectre général (Figure 3) montre qu'il ne reste effectivement que peu d'oxygène à la surface mais qu'elle s'est contaminée en carbone entre le moment du clivage et l'introduction de l'échantillon sous vide.

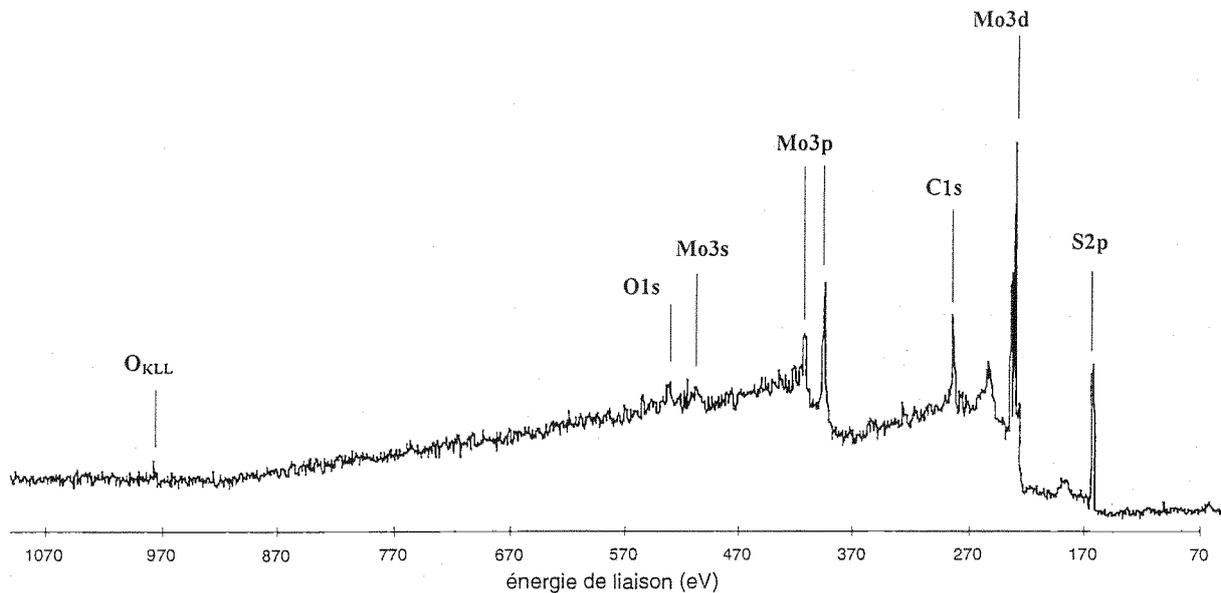


Figure 3 : Spectre général obtenu sur le MoS₂ après clivage de la surface.

Nous étudions seulement les pics C1s, Mo3d et S2p. Nous tiendrons compte de l'oxygène pour la quantification.

Le pic Mo3d ne présente qu'une contribution à 229.7 eV, accompagnée du pic 2s du soufre à 226.6 eV. En accord avec la littérature [SUZ-81], nous pouvons l'identifier comme pic caractéristique du MoS₂. La grande quantité de soufre et l'absence d'éléments dans ce domaine d'énergie font que l'on distingue les composantes S2p_{3/2} et S2p_{1/2}, correspondant à un sulfure. L'analyse quantitative (Tableau 7), donne un rapport S/Mo=2 ± 0.6 qui nous indique que nous sommes bien en présence de MoS₂.

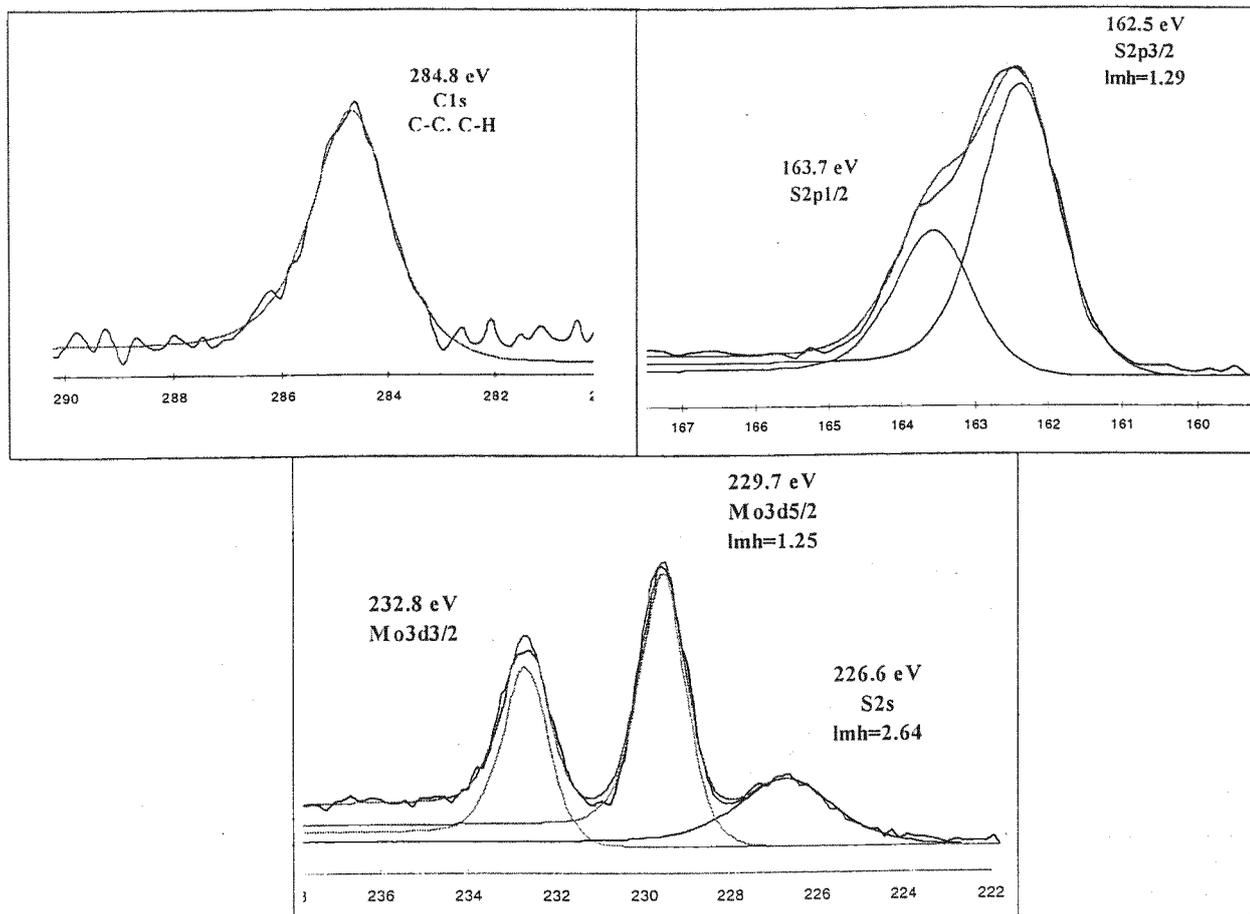


Tableau 6 : Décomposition des pics C1s, S2p et Mo3d.

		Energie (eV)	LMH (eV)	Rapport L/G	Asymétrie (α1,α2)		Concentration atomique (%)
C1s	C-C	284.8	1.75 ± 0.2	70	100	5	45 ± 9
O1s	C=O	531.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2	70	100	5	4 ± 1
S2p3/2	Mo-S	162.5 ± 0.1	1.29 ± 0.1	70	100	5	34 ± 7
S2s		226.6 ± 0.2	2.3 ± 0.2	80	100	5	
Mo3d _{5/2}	Mo(IV)	229.7 ± 0.1	1.25 ± 0.1	80	100	5	17 ± 3

Tableau 7 : Caractéristiques de la décomposition des pic C1s, S2p et Mo3d enregistrés à la surface du standard MoS₂.

5. Effet de l'abrasion

L'abrasion ionique est utilisée couramment pour nettoyer les surfaces de la contamination ou pour faire des profils en profondeur des couches étudiées. Il est connu qu'elle peut induire une réduction, en particulier des oxydes métalliques, sous le faisceau d'ions. C'est le cas pour Fe₂O₃, Cu₂O ou WO₂ [KIM-75]. Pour connaître les effets de l'abrasion sur les éléments que nous observerons ultérieurement, les trois matériaux standards ont été soumis à l'abrasion ionique (Tableau 8).

	Pression partielle d'argon	Durée	Epaisseur abrasée
Abrasion 1	$P_{Ar} = 5.10^{-8}$ Torr	30 s	10-15 Å
Abrasion 2		1 min	25-30 Å
Abrasion 3		1 min + 3 min	130 Å

Tableau 8 : Conditions d'abrasion des standards.

5.1. Abrasion du MoO₃

La Figure 4 montre que l'effet de l'abrasion n'est pas neutre. On observe en effet, un net élargissement des pics et un déplacement du pic vers Mo3d vers les plus basses énergies.

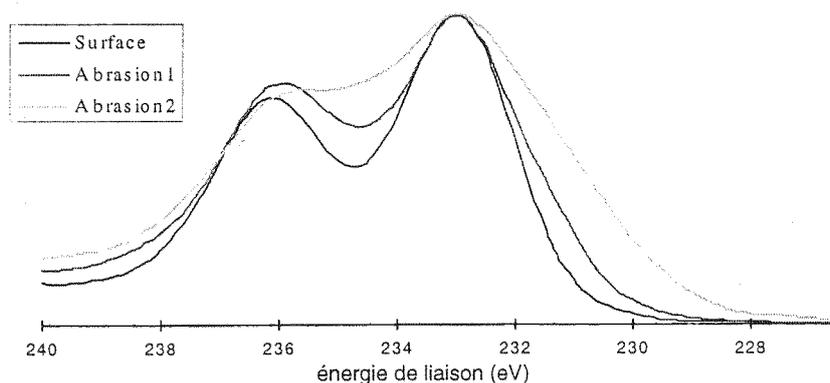


Figure 4 : Evolution du pic Mo3d avec l'abrasion.

5.2. Molybdène métal

Au cours des abrasions successives de l'oxyde présent sur le molybdène métal, nous observons la réduction de l'oxyde MoO₃ en oxyde MoO₂ (Figure 5). On observe alors :

- ✓ la disparition de l'oxyde en surface,
- ✓ la réduction du MoO₃ en surface en MoO₂,
- ✓ la formation de carbures de molybdène à forte abrasion.

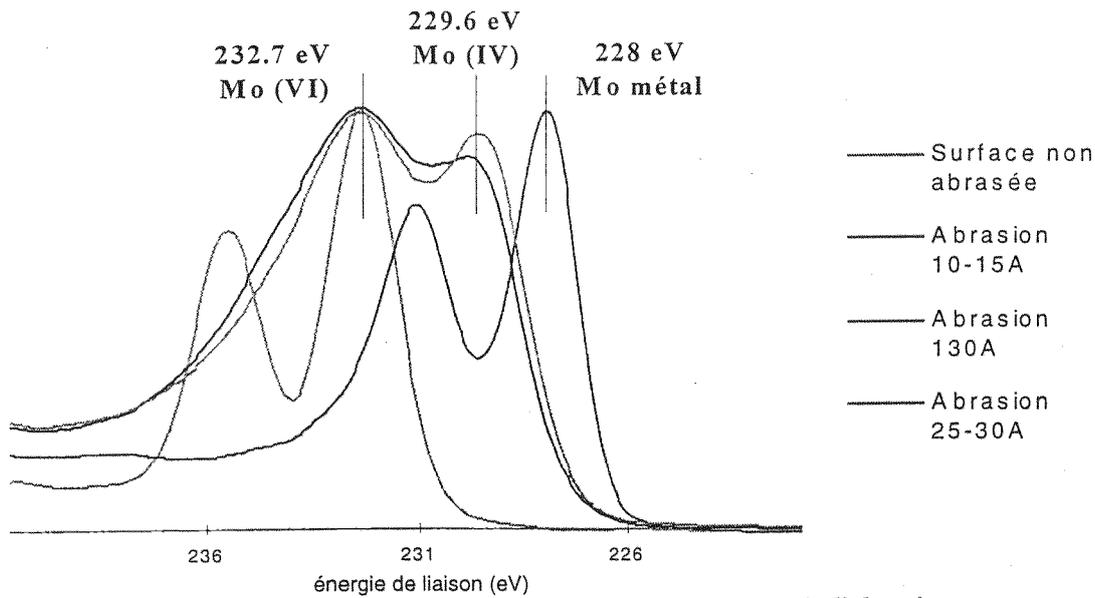


Figure 5 : Evolution du pic Mo3d au cours de l'abrasion.

5.3. Abrasion du MoS₂

L'échantillon préalablement clivé a été soumis à l'abrasion. On observe un élargissement des pic et un décalage de 0.6 eV dans la position des pics.

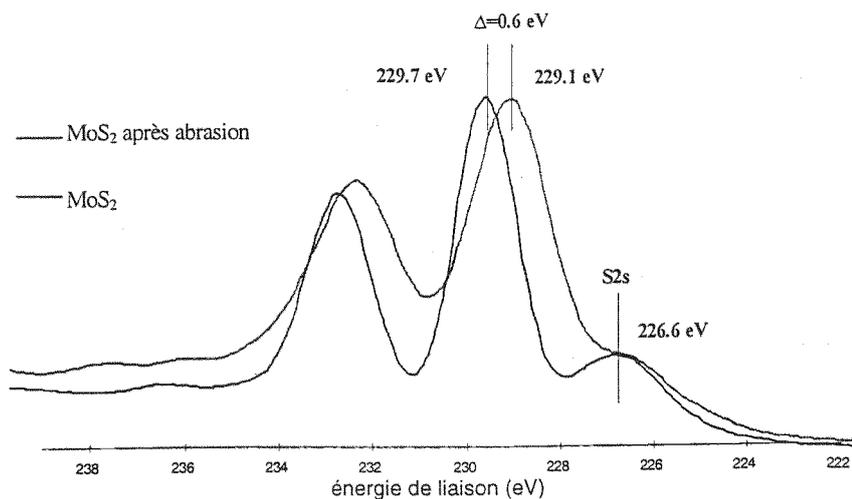


Figure 6 : Position en énergie du pic Mo3d avant et après abrasion.

La Figure 7 donne le résultat de la décomposition du pic Mo3d après abrasion. Avant abrasion, on obtenait un seul pic correspondant au MoS₂. Après abrasion, un deuxième pic vers 228.9 eV apparaît. L'abrasion aurait alors pour effet de casser les liaisons Mo-S pour donner des formes métastables comme Mo₃S₄ ou Mo₆S₈ dans lesquels le degré d'oxydation du molybdène est inférieur à 4.

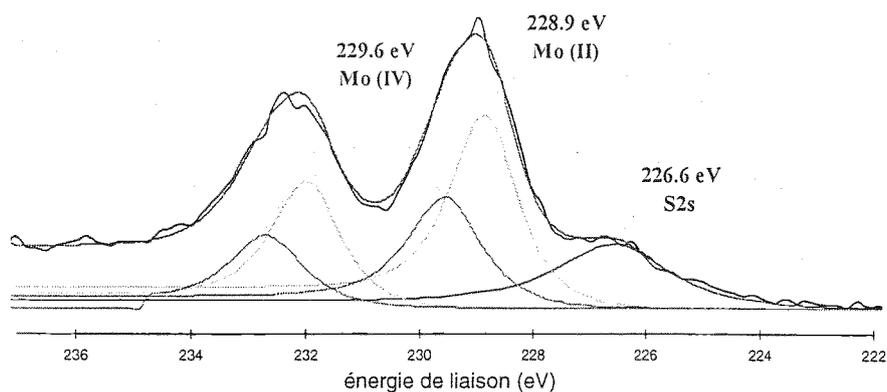


Figure 7 : Décomposition du pic Mo3d obtenu après abrasion de la surface de MoS₂.

	S2p	Mo3d (IV)	Mo3d (forme réduite)
Energie (eV)	162.4 ± 0.1	229.7 ± 0.1	228.9 ± 0.3
LMH (eV)	1.64 ± 0.1	1.54 ± 0.1	0.99 ± 0.1
Composition at. (%)	57 ± 11	26 ± 5	17 ± 3

Tableau 9 : Paramètres de la décomposition du pic Mo3d obtenu après abrasion du MoS₂.

6. Conclusion

L'étude des standards MoO₃, molybdène métal et MoS₂ nous a permis d'obtenir la position en énergie de liaison des pics Mo3d, O1s, C1s et S2p correspondant (Tableau 10). Les contributions des pic Mo3d des formes chimiques Mo métal, MoO₃ et MoS₂ ont une énergie distincte et sont donc facilement identifiables. Les caractéristiques de ces contributions sont reportées dans le Tableau 11. Le problème de la présence du MoS₂ et MoO₂ à des énergies très proches peut dans certains cas se résoudre par la présence ou non de soufre visible par son pic S_{2s}.

En ce qui concerne l'abrasion ionique des échantillons, nous avons vu que même une faible dose perturbe les éléments et leur état chimique. Si après abrasion l'identification de l'environnement d'un élément n'est pas possible, la quantification nous permet toutefois de tracer des profils en concentration.

		Conditions d'observation	Energie (eV)	LMH (eV)	Rapport L/G	Asymétrie (α_1, α_2)	
C1s	contamination	surface	284.8	1.75 ± 0.2	70	100	5
	carbure de Mo	forte abrasion	283.2 ± 0.2	2.42 ± 0.2			
O1s	oxyde de Mo	surface	530.6 ± 0.1	1.78 ± 0.2	70		
Mo3d	carbure de Mo	forte abrasion	227.5 ± 0.1	0.67 ± 0.1	80		
	Mo métal	forte abrasion	228.0 ± 0.1	1.40 ± 0.1			
	Mo (réduit)	forte abrasion	228.9 ± 0.3	1.54 ± 0.1			
	Mo (IV), MoS ₂	surface	229.7 ± 0.1	1.25 ± 0.1			
	Mo (IV), MoO ₂	forte abrasion	229.6 ± 0.2	1.51 ± 0.1			
	Mo (VI), MoO ₃	surface	232.7 ± 0.2	1.51 ± 0.1			
S2p	sulfure de Mo	surface	162.5 ± 0.1	1.29 ± 0.1	70		

Tableau 10 : Paramètres de décomposition des pics XPS. Identification des structures chimiques correspondantes.

	Mo métal		MoO ₃		MoS ₂	
	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}
Energie (eV)	228.0	231.2	232.7	235.9	229.7	232.1
Distance des pics (eV)	$\Delta=3.18$		$\Delta=3.21$		$\Delta=3.19$	
Hauteurs (%)	100	61.0	100	62.8	100	65.1
Rapport des Hauteurs	0.61		0.63		0.65	
LMH (eV)	1.40		2.02		1.25	
Rapport L/G	80%		80%		80%	

Tableau 11 : Caractéristiques de la décomposition du pic Mo3d de matériaux standards.

- [BRI-90] D. Briggs and M.P. Seah, Practical Surface Analysis, Wiley (Ed. 1983 et 1990).
- [COL-78] R.J. Colton, A.M. Guzman, J.W. Rabalais, Journal of Applied Physics, 49 (1978), 4709.
- [KIM-75] K.S. Kim and N. Winograd, Chemical Physics Letters, 30 (1975), 90.
- [RAN-69] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, and C. Nordling, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30 (1969), 1835.
- [SAR-80] D.D. Sarma and C.N. Rao, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 20 (1980), 25.
- [SHI-72] D.A. Shirley, Physical Review B, 5 (1972), 4709.
- [SUZ-81] K. Suzuki, M. Soma, T. Onishi, and T. Tamaru, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 24 (1981), 283.

Annexe VII

Principe de la dureté chimique

1. Introduction

Le principe de la dureté chimique apparaît en 1963 dans un article écrit par Pearson [PEA-63]. Ce principe énonce que toute liaison chimique (au sens large) peut être considérée comme une interaction entre un acide de LEWIS **A** (accepteur d'électrons) et une base de LEWIS **B** (donneur d'électrons) suivant la réaction $A + :B \leftrightarrow A : B$. Pearson [PEA-68] implique dans cette réaction deux facteurs : la densité électronique et la dureté (ou la mollesse) des atomes en présence. Il classe les acides et les bases en acides ou bases durs ou molles et postule le principe de la dureté chimique ou HSAB : les acides durs préfèrent réagir avec les bases dures et les acides mous avec les bases molles.

La dureté est associée à des espèces de petite taille faiblement polarisables ayant des orbitales pleines de haute énergie. La mollesse est associée à des espèces polarisables de faible électronégativité. Acidité (ou basicité) et dureté (ou mollesse) sont ainsi quantifiables et corrélables avec la théorie des orbitales moléculaires qui permet d'aborder ces concepts de façon simple.

2. Electronégativité et dureté absolue

Parr et Pearson [PAR-83] ont précisé la notion de dureté d'une molécule en considérant la relation entre son énergie totale E et le nombre de ses électrons N . La dérivée première de l'énergie est l'électronégativité $X = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)$, la dérivée seconde, la dureté absolue $\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)$.

L'électronégativité X caractérise l'aptitude de la molécule à attirer les électrons. La dureté absolue η caractérise sa résistance à subir ce type de changement du point de vue électronique. Ces définitions sont adaptées à une évaluation de la dureté des molécules par la méthode de la fonctionnelle de la densité locale. En première approximation, X et η sont reliées à l'énergie d'ionisation I et à son affinité électronique A par $X = \frac{1}{2}(I + A)$ et $\eta = \frac{1}{2}(I - A)$.

La principale difficulté est la mesure de I et de A . Mais cette difficulté peut être surmontée par un calcul d'orbitales moléculaires. On peut écrire $I = -E_{\text{HOMO}}$ et $A = E_{\text{LUMO}}$ [PEA-89], où E_{HOMO} est l'énergie de l'orbitale occupée de plus haute énergie (Highest Occupied Molecular Orbital) et E_{LUMO} l'énergie de l'orbitale vide de plus basse énergie (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Une espèce dure possédera un gap $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ important tandis qu'un faible gap caractérisera une espèce molle.

3. Interaction entre deux espèces

Envisageons l'interaction entre deux espèces A et B caractérisées par leur électronégativité et leur dureté. L'interaction sera favorisée si η_A et η_B sont du même ordre de grandeur. Le transfert électronique se fera de B vers A si $X_A^0 > X_B^0$ (l'indice 0 fait référence aux molécules dans leur état initial).

L'interaction, c'est-à-dire le transfert de charge, a pour conséquence une augmentation de X_B et une diminution de X_A jusqu'à obtenir l'égalité $X_A = X_B = X_{AB}$. C'est le principe d'égalisation des électronégativités.

Le transfert électronique et la stabilisation correspondante peuvent être calculés:

$$\Delta N = \frac{X_A^0 - X_B^0}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

$$\Delta E = -\frac{1}{4} \frac{(X_A^0 - X_B^0)^2}{(\eta_A + \eta_B)}$$

ΔN représente la fraction d'électrons mis en jeu au cours du transfert et ΔE , la variation d'énergie au cours de ce même transfert.

Ces valeurs seront importantes pour une combinaison mou/mou. La liaison $A:B$ possédera un caractère covalent. Par contre, elles seront faibles, voire nulles, pour une combinaison dur/dur. La liaison $A:B$ possédera, alors, un caractère plutôt ionique.

[PEA-63] R.G. Pearson, Journal of the American Chemical Society, 85, 22 (1963), 3533.

[PEA-68] R.G. Pearson, Journal of Chemical Education, 45 (1968), 581.

[PEA-89] R.G. Pearson, Journal of Organic Chemistry, 54 (1989), 1423.

[PAR-83] R.G. Parr and R.G. Pearson, Journal of the American Chemical Society, 105 (1983), 7512.

Bibliographie

- [BAT-93] A.W. Batchelor and G.W. Stachowiak, *Engineering Tribology*, Tribology series, 24, Elsevier (1993), 370.
- [BAT-95] A.W. Batchelor and G.W. Stachowiak, *Tribology Letters*, 1 (1995), 349.
- [BEL-93] J.C. Bell and K.M. Delargy, *Recueil des Conférences, Congrès International de Tribology*, Budapest, 1993.
- [BIR-76] J. Bird and G.D. Galvin, *Wear*, 37 (1976), 143.
- [BOE-98] M. Boehm, *Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon*, 1998.
- [BOR-90] M. Born, J.-C. Hipeaux, P. Marchand, and G. Parc, *Recueil des Conférences, International Tribology Congress*, Esslingen, 1990.
- [BRI-86] B. Bridge and N.D. Patel, *Journal of Material Science*, 21 (1986), 1187.
- [BRI-90] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Wiley (Ed. 1983 et 1990).
- [BRO-96] R.K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194 (1996), 267.
- [BUC-68] D.H. Buckley, *Journal of Applied Physics*, 39 (1968), 4224.
- [COL-78] R.J. Colton, A.M. Guzman, and J.W. Rabalais, *Journal of Applied Physics*, 49 (1978), 409.
- [DAC-82] B. Dacre and C.H. Bovington, *ASLE Transactions*, 24 (1982), 546.
- [DAC-83] B. Dacre and C.H. Bovington, *ASLE Transactions*, 26, 3 (1983), 333.
- [DON-96] C. Donnet, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, and M. Belin, *Tribology International*, 29, 2 (1996), 123.
- [FEN-63] I.M. Feng and W.L. Perilstein, *ASLE Transactions*, 6 (1963), 60.
- [FLE-87] P.D. Fleischauer, *Thin Solid Films*, 154 (1987), 309.
- [FOR-73] E.S. Forbes and A.J. Reid, *ASLE Transactions*, 16, 1 (1973), 50.
- [GAR-95] M.N. Gardos, *Tribology Letters*, 1, 1 (1995), 67.
- [GEO-73] J.-M. Georges, J.-M. Martin, and T. Mathia, *Wear*, 53 (1973), 9.
- [GEO-79] J.-M. Georges, J.-M. Martin, T. Mathia, Ph. Kapsa, G. Meille, and H. Montes, *Wear*, 53 (1979), 9.
- [GRE-79] R. Gresch, W. Müller-Warmuth, and H. Dutz, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1979), 127.
- [HOL-98] S. Hollinger, J.-M. Georges, D. Mazuyer, P. Bouré, S. Bec, and G. Lorentz, *Recueil des Conférences, Leeds-Lyon*, 1998.
- [IGA-90] I. Igarashi, Y. Yamada, M. Ishimaru, and M. Kagaya, *Recueil des Conférences, International Tribology Congress*, Nagoya, 1990.
- [ISO-74] H. Isoyama and T. Sakurai, *Tribology International*, 7, 4 (1974), 151.
- [JAM-71] W.E. Jamison and S.L. Cosgrove, *ASLE Transactions*, 14, 1 (1971), 125.
- [JEN-P] R.K. Jensen, M.D. Johnson, S. Korcek, and M.J. Rokosz, *Friction reducing and antioxydant capabilities of engine oil additive systems under oxidative conditions. I. Effects of ligand exchange between molybdenum dialkyldithiocarbamate and zinc dialkyldithiophosphate in hexadecane*, *Lubrication Science*, sous presse.
- [JOH-85] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, 1985.
- [JOH-95] M. Johnson, R. Jensen, E. Clausing, K. Schriewer, and S. Korcek, *SAE Technical Paper n°952532*, 1995.

- [KAJ-90] C. Kajdas, Recueil des Conférences, International Tribology Congres, Esslingen 1990.
- [KAJ-95] C. Kajdas, Recueil des Conférences, International Tribology Congres, Yokohama, 1995.
- [KAS-97] M. Kasrai, J.N. Cutler, K. Gore, G. Canning, G.M. Bancroft, and K.H. Tan, Recueil des Conférences World Tribology Congres, London 1997, 97-WTC-9.
- [KHA-97] G.D Khattak, M.A. Salim, A.S. Al-Harhi, and L.E. Wenger, Journal of Non-Crystalline Solids, 212 (1997), 180.
- [KIM-75] K.S. Kim and N. Winograd, Chemical Physics Letters, 30 (1975), 90.
- [KUB-88] K. Kubo, Y. Moroki, and M. Kibukawa, Journal of JSLE, 33 (1988), 309.
- [KUB-95] K. Kubo, M. Nagakari, T. Shitamichi, and K. Motoyama, Recueil des Conférences, International Tribology Congres, Yamamoto, 1995.
- [KUO-88] L.K. Kuo, S.T. Chang, S.K. Hsieh, C.Y. Chu, and Chao-Yuan Tung, Lubrication Engineering, 45, 2 (1988), 81.
- [MAN-95] H. Mansuy, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [MAR-85] J.-M. Martin, M. Belin, J.-L. Mansot, H. Dexpert, and P. Lagarde, ASLE Transactions, 29, 4 (1985), 523.
- [MAR-93] J.-M. Martin and M. Belin, Thin Solid Films, 236 (1993), 173.
- [MAR-96] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, Tribology Letters, 2 (1996), 313.
- [MAR-97] J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Grossiord, and Th. Palermo, Tribology Letters, 3 (1997), 87.
- [MAR-98] N. Marsault, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris – CEMEF, 1998.
- [MAR-P] J.-M. Martin, Tribology Letters, 6 (1999), 1..
- [MCF-95] C.F. McFadden and A.J. Gellman, Langmuir, 11 (1995), 273.
- [MCF-97] C. McFadden, C. Soto, and N.D. Spencer, Tribology International, 30, 12 (1997), 881.
- [MIL-58] A.A. Milne, Wear, 1 (1958), 92..
- [MIT-84] P.C. Mitchell, Wear, 100 (1984), 281.
- [MIY-93] K. Miyoshi, F.K. Honey, P.B. Abel, S.V. Pepper, T. Spalvins, and D.R. Wheeler, STLE Transactions, 36, 3 (1993), 351.
- [MOR-88] S. Mori and Y. Imaizumi, STLE Transactions, 31, 4 (1988), 449.
- [MOR-95] S. Mori, Recueil des Conférences, International Tribology Congres, Yokohama, 1995.
- [MUR-93] M. Muraki and H. Wada, Japanese Journal of Tribology, 38,10 (1993), 1347.
- [MUR-97] M. Muraki, Y. Yanagi, and K. Sakaguchi, Tribology International, 30, 1 (1997), 69.
- [OTT-86] K. Otto and H. Sorek, Journal of Tribology, 108 (1986), 340.
- [PAR-83] R.G. Parr and R.G. Pearson, Journal of the American Chemical Society, 105 (1983), 7512.
- [PEA-63] R.G. Pearson, Journal of the American Chemical Society, 85, 22 (1963), 3533.
- [PEA-68] R.G. Pearson, Journal of Chemical Education, 45 (1968), 581.
- [PEA-89] R.G. Pearson, Journal of Organic Chemistry, 54 (1989), 1423.
- [PEA-97] R.G. Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH, Londres, 1997.
- [RAN-69] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, and C. Nordling, Journal of Physics and Chemistry, 30 (1969), 1835.

- [ROD-97] J.A. Rodriguez, S.Y. Li, J. Hrbek, H.H. Huang, and G.Q. Xu, *Surface Science*, 370 (1997), 85-95.
- [ROU-75] F.G. Rounds, *ASLE Transactions*, 18 (1975), 79.
- [ROU-89] F. Rounds, *STLE Preprints n°89-TC-2D-2*.
- [ROW-67] C.N. Rowe and J.J. Dickert, *ASLE Transactions*, 10 (1967), 85.
- [SAR-80] D.D. Sarma and C.N. Rao, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 20 (1980), 25.
- [SHI-72] D.A. Shirley, *Physical Review B*, 5 (1972), 4709.
- [SIE-83] I. Sieber, K. Meyer, H. Kloss and A. Schoke, *Wear* 85 (1983), 43.
- [SPE-82] H. Spedding and R.C. Watkins, *Tribology International*, 15, 1 (1982), 9.
- [STI-95] A.J. Stipanovic, J.P. Schoonmaker, J.K. Mowlen, and M.P. Smith, *Recueil des Conférences, International Tribology Congres, Yokohama, 1995*.
- [SUN-90] Y. Sun, S. Jang and L. Zheng, *Tribology International*, 23, 6 (1990), 438.
- [SUZ-81] K. Suzuki, M. Soma, T. Onishi, and T. Tamaru, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 24 (1981), 283.
- [TOH-95] M. Tohyama, T. Ohmori, Y. Shimura, K. Akiyama, T. Ashida, and N. Kojima, *Recueil de Conférences, International Tribology Congres, Yokohama, 1995*.
- [VAR-P] K. Varlot, J.-M. Martin, C. Grossiord, B. Vacher, and K. Inoue, *A dual analysis approach in tribochemistry : application to ZDDP/calcium borate additive interactions*, *Tribology Letters*, sous presse.
- [WES-46] H.L. West, *Journal of the Institute of Petroleum*, 32 (1946), 206.
- [WIL-91] P.A. Willermet, J.M. Pieprzak, D.P. Dailey, R.O. Carter, N.E. Lindsay, L.P. Haack, and J.E. De Vries, *Journal of Tribology*, 113, 1 (1991), 38.
- [WIL-95] P.A. Willermet, D.P. Dailey, R.O. Carter, P.J. Schmitz, W. Zhu, J.C. Bell, and D. Park, *Tribology International*, 28, 3 (1995), 165.
- [WIL-98] P.A. Willermet, *Tribology Letters*, 5 (1998), 41.
- [YAM-86] Y. Yamamoto, and S. Gondo, *Wear*, 112, 1 (1986), 79.
- [YAM-89] Y. Yamamoto and S. Gondon, *Tribology Transactions*, 32, 2 (1989), 251.
- [YAM-91] Y. Yamamoto and S. Gondo, *Japanese Journal of Tribology*, 36, 3 (1991), 309.
- [YIN-93] Z. Yin, M. Kasrai, G.M. Bancroft, K.F. Laycock, and T.H. Tan, *Tribology Transactions*, 26, 6 (1993), 383.
- [YIN-97] Z. Yin, M. Kasrai, M. Fuller, G.M. Bancroft, K. Fyfe, and T.H. Tan, *Wear*, 202 (1997), 172.

- 1 -

ECOLE CENTRALE DE LYON
 LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
 Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
 MISE A JOUR du 22.12.1998

 Directeur : Etienne PASCAUD
 Directeur Adjoint - Directeur des Etudes: Léo VINCENT
 Directeur Administration de la Recherche : Francis LEBOEUF

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	GRADE
CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON : CEGELY UPRESA 5005	AURIOL Philippe NICOLAS Alain THOMAS Gérard BEROUAL Abderrahmane CLERC Guy KRAHENBUHL Laurent NICOLAS Laurent	PROFESSEUR ECL --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL --- DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS CHARGE DE RECHERCHE CNRS
EQUIPE ANALYSE NUMERIQUE LYON-ST ETIENNE UMR 5585	CHEN Liming MARION Martine MAITRE Jean-François MOUSSAOUI Mohand Arezki MUSY François	PROFESSEUR ECL --- --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL
ICTT	DAVID Bertrand KOULOUMDJIAN M. France	PROFESSEUR ECL PROFESSEUR LYON I
INGENIERIE ET FONCTIONNALISATION DES SURFACES IFOS UMR 5621	CHAUVET Jean- Paul GUIRALDENQ Pierre MARTELET Claude MARTIN Jean-René TREHEUX Daniel VANNES Bernard VINCENT Léo CHOVELON Jean-Marc LANGLADE-BOMBA Cécile NGUYEN Du SALVIA Michelle STREMSDOERFER Guy HERRMANN Jean-Marie JAFFREZIC Nicole PICHAT Pierre SOUTEYRAND Elyane	PROFESSEUR ECL --- --- --- --- --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL --- --- --- --- DIRECTEUR RECHERCHE CNRS --- --- CHARGE DE RECHERCHE CNRS

ECOLE CENTRALE DE LYON
 LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
 Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
 MISE A JOUR du 22.12.1998

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	GRADE
<p align="center"> LABORATOIRE ELECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET MESURES ELECTRIQUES : LEAME UMR 5512 </p>	<p> BLANCHET Robert JOSEPH Jacques LE HELLEY Michel PORTE Louis GAGNAIRE Alain HELLOUIN Yves ROBACH Yves GARRIGUES Michel HOLLINGER Guy KRAWCZYK Stanislas VIKTOROVITCH Pierre GRENET Geneviève GENDRY Michel TARDY Jacques </p>	<p align="center"> PROFESSEUR ECL --- --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL --- --- DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS --- --- --- CHARGE DE RECHERCHE CNRS --- --- </p>
<p align="center"> LABORATOIRE DE TRIBOLOGIE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES : LTDS UMR 5513 </p>	<p> CAMBOU Bernard GEORGES Jean-Marie JEZEQUEL Louis SABOT Jean MARTIN Jean-Michel SIDOROFF François DONNET Christophe PONSONNET Laurence MATHIA Thomas KAPSA Philippe LOUBET Jean-Luc MAZUYER Denis LOPEZ Jacques MIDOL Alain ROUSSEAU Jacques </p>	<p align="center"> PROFESSEUR ECL --- --- --- --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL --- DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS --- CHARGE DE RECHERCHE CNRS --- MAITRE DE CONFERENCES UCB --- PROFESSEUR ENISE </p>

ECOLE CENTRALE DE LYON
 LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
 Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
 MISE A JOUR du 22.12.1998

LABORATOIRE	NOM - PRENOM	GRADE
LABORATOIRE DE MECANIQUE DES FLUIDES ET ACOUSTIQUE LMFA UMR 5509	MATHIEU Jean	PROFESSEUR EMERITE
	ARQUES Philippe	PROFESSEUR ECL
	BRUN Maurice	--
	CHAMPOUSSIN Jean-Claude	--
	COMTE-BELLOT Geneviève	--
	JEANDEL Denis	--
	JUVÉ Daniel	--
	LEBOEUF Francis	--
	PERKINS Richard	--
	ROGER Michel	--
	SCOTT Jean	--
	GALLAND Marie-annick	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	BATAILLE Jean	PROFESSEUR LYON I
	BUFFAT Marc	--
	GAY Bernard	--
	GENCE Jean-Noël	--
	LANCE Michel	--
	SUNYACH Michel	--
	BEN HADID Hamda	MAITRE DE CONFERENCES LYON I
	HAMADICHE Mahmoud	--
	MOREL Robert	PROFESSEUR INSA
BERTOGLIO Jean-Pierre	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	
BLANC-BENON Philippe	--	
CAMBON Claude	--	
ESCUDIÉ DANY	CHARGE DE RECHERCHE CNRS	
FERRAND Pascal	--	
HENRY Daniel	--	
LE PENVEN Lionel	--	
GSI	AIT EL HADJ Smail	PROFESSEUR ECL

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J.M. MARTIN

et les rapports de

Monsieur M. BRENDLE
Directeur de Recherche - Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces - 15, rue Jean Starcky - BP 2488 -
68057 MULHOUSE Cedex

et de

Madame Y. JUGNET
Directeur de Recherche - IRC - 2, avenue Albert Einstein - 69626 VILLEURBANNE Cedex

Mademoiselle GROSSIORD Carol

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de DOCTEUR

Spécialité : Matière Condensée, Surfaces et Interfaces

Fait à Ecully, le 19 janvier 1999

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur
de l'Administration de la Recherche



F. LEBOEUF

RESUME

Certaines pièces du moteur de véhicules automobiles sont soumises à des conditions sévères de frottement et d'usure. Les conséquences sur les surfaces en vis-à-vis (came/patin et segment/chemise) sont néfastes tant pour le rendement du système tout entier que pour sa longévité. Pour apporter au lubrifiant moteur des propriétés anti-usure et de réduction du frottement, des additifs spécifiques ont été développés. Ces additifs agissent en formant sur les surfaces en contact un film (appelé tribofilm) qui facilite le glissement des pièces l'une sur l'autre et qui les protège contre l'usure. Les dithiophosphates de zinc (Zndtp) sont des additifs utilisés pour leur propriétés anti-usure. Les dithiocarbamates de molybdène (Modtc) sont connus pour former des tribofilms capables de réduire considérablement le frottement. Les dithiophosphates de molybdène (Modtp) agissent à la fois sur l'usure et sur le frottement. Le respect des normes antipollution (diminution du taux de phosphore) conduit les industries pétrolières à s'intéresser aux combinaisons d'additifs, comme le mélange Modtc/Zndtp. Dans le but de comprendre l'origine des propriétés de ces additifs et leurs mécanismes d'action, nous avons mis au point une démarche expérimentale fondée sur la simulation du contact lubrifié traditionnel "instantané" par un contact sous vide. Dans un premier temps, le tribofilm est formé au cours d'un test de frottement en milieu lubrifié. Dans une enceinte sous ultravide, le tribofilm est ensuite soumis au frottement d'un pion en acier. Après l'essai, les surfaces sont séparées et les traces d'usure des surfaces frottantes sont caractérisées par AES, XPS et SAM. La formation de MoS_2 , à partir d'additifs au molybdène, a été mise en évidence à la fois lors du test lubrifié et lors du test sous UHV. D'une part, le tribofilm contient du MoS_2 sous la forme de feuillets flexibles, indépendants et non orientés, dispersés dans une matrice amorphe. D'autre part, le bas niveau de frottement sous vide est associé à la présence de quelques monocouches de MoS_2 dans le contact. L'étude du film de transfert présent sur le pion après l'essai de frottement a montré le rôle des phosphates et des sulfures dans la réduction du frottement. Une partie des mécanismes réactionnels du transfert peut être expliquée par le principe de la dureté chimique. L'acidité ou la basicité, la dureté ou la mollesse chimique des espèces présentes dans les tribofilms déterminent la chimie du contact et le comportement de l'additif soumis au frottement. Un coefficient de frottement élevé est associé à une réaction entre les phosphates du tribofilm et la couche d'oxyde présente sur le pion. Une deuxième réaction entre la surface métallique du pion mise à nu et le MoS_2 créé par le frottement est liée à un niveau de frottement très bas, de l'ordre du centième.

Mots clés : frottement, usure, tribochimie, dithiophosphate, MoS_2 , films de transfert, dureté chimique, AES, XPS, tribomètre UHV.

ABSTRACT

Some parts of automotive engines are submitted to hard friction and wear (cam/tappet, ring/sleeve). This affects engine efficiency and life. This is why specific additives have been developed in order to bring antiwear and friction-reducing properties to engine lubricants. These additives act by building up a reaction film (so-called tribofilm) on the metallic surfaces. This tribofilm reduces friction between the two surfaces and protects them from wear. Zinc dithiophosphate (Zndtp) is commonly used because of its antiwear properties. Molybdenum dithiocarbamate (Modtc) forms a tribofilm which is able to reduce friction significantly. Molybdenum dithiophosphate (Modtp) is known to act on both friction and wear. In order to respect anti-pollution norms (decrease of phosphorous rate) the petroleum industry has had to study additive combinations like Modtc/Zndtp. In order to understand the origin of the properties of additives and their mechanisms of action, we have developed an experimental process based on simulating the "instantaneous" traditional lubricated contact by a contact in ultrahigh vacuum (UHV). The first step is the formation of the tribofilm by a friction test in a lubricated environment. Then, in a UHV chamber, the tribofilm is submitted to the friction of a steel pin. After the test, the surfaces are separated and the wear scars on the friction surfaces are analyzed by AES, XPS and SAM. The formation of MoS_2 from molybdenum additives was shown during both the lubricated and the UHV friction tests. On the one hand, the tribofilm contains single flexible sheets of MoS_2 highly dispersed in an amorphous matrix. On the other hand, in UHV, very low friction is associated to the presence in the contact of a few monolayers of MoS_2 . Studying the transfer film present on the pin after the friction test, has revealed the role of phosphates and sulfides in the reduction of friction. Some of the reaction mechanisms of transfer can be explained on the basis of the chemical hardness principle. The acidity and basicity, hardness and softness of the chemical species present in the tribofilm determine the chemical reactions inside the contact zone and the behavior of the additives under friction. A high value friction coefficient is associated to a reaction between the phosphates of the tribofilm and the native iron oxide on the pin. A second reaction takes place between the metallic nascent surface on the pin and the MoS_2 created under friction. The friction coefficient is then lower than 0.05.

Keywords : friction, wear, tribochemistry, dithiophosphate, MoS_2 , transfer films, chemical hardness, AES, XPS, UHV tribometer.