Numéro d'ordre: 2013 - 42

Année 2013

THESE

Présentée devant

L'Ecole Centrale de Lyon

Pour l'obtention du titre de

Docteur

Spécialité: Mécanique

Par

Mohamadou Bocar DIEW

préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

Contribution à la compréhension des mécanismes d'action des additifs modificateurs de frottement et du couplage additif/surface dans tous les régimes de lubrification

Soutenue le 29 novembre 2013, devant la commission d'examen composée de :

Composition du jury:

M. FILLON	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
G. MONTEIL	Professeur	Rapporteur
D. MAZUYER,	Professeur	Directeur de thèse
J. M. MARTIN,	Professeur	Co-directeur
M. EL FASSI,	Ingénieur Peugeot Sport	Membre invité
A. A. LUBRECHT	Professeur	Président du jury



Citation en wolof (langue nationale du Sénégal) : " Xamul aay na wànte laajtewul a ka yéés." "Ne pas savoir n'est pas recommandé, mais ne pas questionner c'est pire."

> À mon grand-père Moussa Niang et à toute ma famille

Remerciements

Al hamdoulillah

Une page importante de ma formation arrive à son terme. Cette fin n'aurait jamais été si heureuse sans tout ce petit monde que je tiens à remercier ici.

Je tiens à remercier d'abord M. Michel Fillon, Pr. Guy Monteil et M. Anton A. Lubrecht d'avoir examiné ce travail de thèse.

Je remercie la société PSA, en particulier la DRIA où j'ai été accueilli au sein de la DSTF. Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe DSTF, Fabrice Vidal, Guillaume Mermaz, Erwann Sanson, Philippe Trouillet. Je tiens tout particulièrement à remercier Mehdi El Fassi . Cela fait maintenant 5 ans qu'on se connaît, depuis mon stage en 2009. Sans toi, tout ce travail ne serait possible, tu m'as accordé ta confiance et distillé de très bons conseils sans compter le temps passé pour répondre à mes questions. Merci Mehdi El Fassi, merci pour tout, tu as été un tuteur, mais aussi un ami encore, merci. Je remercie aussi Anthony Le Negrate avec qui j'ai travaillé à mes débuts. Dr Diaby merci pour tes conseils, j'ai maintenant compris le sens de ta phrase "Une thèse c'est trois années si longues mais si courtes...".

Ce stage chez PSA, après mon master à l'Université Claude Bernard de Lyon, a été le trait d'union pour arriver en thèse à l'Ecole Centrale de Lyon et précisément au LTDS où j'ai rencontré des amis, des frères, des parents en plus d'être des collègues. J'ai pu étancher une partie de ma soif de savoir grâce à vous, mon papa scientifique Pr Denis Mazuyer. Chef comme je vous appelle, vous m'avez adopté, encadré et permis de devenir le tribologue que je suis désormais. Merci Papa pour la confiance, l'autonomie et l'apport scientifique qui m'ont permis d'arriver au bout de ce travail. Je vous remercierai jamais assez. Je remercie Pr Jean Michel Martin, mon co-directeur. Merci Juliette Cayer-Barrioz (chef), ta passion et ton énergie au service de la science ont énormément déteint sur ma vision scientifique. Je suis devenu chercheur grâce à vous, Juliette et Denis, mais aussi des rencontres faites tout au long de ma formation (enseignants, professeurs et chercheurs). Merci mon co-bureau Frank pour les discussions scientifiques, philosophiques mais aussi sociales. Gaëtan, Maha, Jaio, grâce à vous, la pause de midi autour de la machine à café était devenue un moment priviligié. Merci à vous tous Florian Bremond, Romain Charpenay, Héléne Fay, Fipi (mentor, tonton), Paule (tata), Serge Zara, Nazario Morgado, Julien Bonaventure, Thomas Touche, Eloi Kewes, Cécile, Olga Smerdova, Olga Gorbatchev, André (Dédé), Flavien, Fida, Laura, Mehdi, Salma, Keny, Sam, Ousseini, Cyrielle, Thibaut, Alex, Fabien, Didier et tous ceux que j'ai pu rencontrer au LTDS ou à PSA. Merci pour le bonjour échangé, la discussion, le sourire, la collaboration dans le cadre de ce travail.

Le petit Mohamadou Bocar Diew, dit Mamadou ou Doudou Lamine, vient de loin. Né dans le quartier populaire de Grand-Dakar, j'ai découvert la France grâce à mes études de la ville de Reims où j'ai débuté mes études universitaires jusqu'à Lyon, la ville de mon coeur. Le petit Lion de la téranga est devenu docteur à Lyon. Merci à mon papa Bocar Samba Diew, j'ai compris le sens des valeurs que vous m'avez inculqué. Maman, Mame Diarra Dia, ton fils a grandi et est devenu docteur merci pour tout. Merci à ma seconde maman, Adji Fatou Niang Niass, et à El Hadji Dème de même que Ibrahima Abdullah Niass et mes frères et soeurs Diouldé, Ousmane, Cheikh Baye, Ndèye, Rokya, Aicha, Houlèye, Aissata, Sirandou, la famille Diew, Dia, Niang, Ba, Niass et Ndiaye, je sais que vous ne m'avez jamais oublié dans vos prières et que vous avez toujours cru en moi.

Je remercie ma plus belle, ma dulcinée Fatou Ndiaye Diew. Tu n'as jamais arrêté de me soutenir quels que soient les obstacles et voilà, nous sommes docteur. Mon petit bout, Bocar Mohamadou Diew, tu m'as donné la volonté et la force de persévérer en toute circonstance. Merci.

Même si je n'oublierai pas les nuits blanches et le stress de la thèse, vous m'avez, tous autant que vous êtes permis d'échanger, scientifiquement, philosophiquement, humainement et culturellement des valeurs qui resteront à jamais en moi. Merci à vous tous.

Table des matières

	Rer	nerciei	ments	4
Ta	able	des ma	atières	7
	Noi	nencla	ture	11
	Inti	roduct	ion générale	14
1	Eta	t de l'a	art sur la réduction du frottement dans un moteur diesel	17
	1.1	Foncti	ionnement des moteurs Diesel	17
	1.2	Les co	ontacts dans le moteur diesel	20
		1.2.1	Le système Segment - Piston - Chemise (SPC)	20
		1.2.2	Le système maneton - bielle - coussinet (MBC) $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	22
	1.3	Génér	alités sur la lubrification	23
		1.3.1	Le rôle de la lubrification $\ldots \ldots \ldots$	23
		1.3.2	Le circuit de lubrification d'un moteur à combustion interne	24
		1.3.3	Le lubrifiant moteur : un produit complexe et multifonctions $\ldots \ldots \ldots$	24
	1.4	Le for	actionnement du contact lubrifié	26
	1.5	Les m	odes de lubrification des contacts SPC et MBC	31
	1.6	Les ac	lditifs modificateurs de frottement et anti-usure	33
		1.6.1	Le dithiophosphate de zinc : ZDDP	34
		1.6.2	Les additifs réducteurs de frottement organo-métalliques	35
		1.6.3	Additifs modificateurs de frottement organique	36
	1.7	Concl	usions : objectifs et démarche	39
2	Car	actéris	sation topographique des surfaces et chimie des MF	42
	2.1	Introd	luction	42
	2.2	Étude	topographique des surfaces	43
		2.2.1	Interférométrie optique	43
		2.2.2	Rugosimètre tactile	45
		2.2.3	Microscopie à force atomique AFM	46
		2.2.4	Application aux surfaces étudiées	47
	2.3	Carac	térisation chimique des surfaces	49
		2.3.1	Spectromètre Photo électrons X (XPS)	49
		2.3.2	Applications aux échantillons d'acier 100Cr6	50
	2.4	Les ac	lditifs modificateurs de frottement FM1 et FM2	51

		2.4.1 Techniques d'analyses et principe de fonctionnement	52
		2.4.2 La base synthétique utilisée	55
		2.4.3 Les modificateurs de frottement sans cendre FM1 et FM2	56
		2.4.4 Les différentes formulations de lubrifiant	61
	2.5	Conclusion	62
3	Cor	mportement tribologique des MF en régime mixte-limite	65
	3.1	Introduction	65
	3.2	Simulation expérimentale des phénomènes transitoires du contact segment-piston-	
		chemise	66
		3.2.1 Modélisation expérimentale du contact segment-piston-chemise (SPC) \ldots	66
		3.2.2 Protocole expérimental	68
	3.3	Comportement tribologique des lubrifiants complètement formulés contenant des MF	69
		3.3.1 Réponse en frottement alternatif de l'huile de référence	69
		3.3.2 Effet de la température sur le frottement et l'usure	71
	3.4	Comportement tribologique des mélanges simples : base +MF $\dots \dots \dots \dots \dots$	79
		3.4.1 Effet de la température	79
		3.4.2 Influence de la pression et de la vitesse	85
	3.5	Conclusion	94
4	Infl	uence des MF en régime mixte et élastohydrodynamique	97
	4.1	Introduction	97
	4.2	Simulation expérimentale des phénomènes de lubrification élastohydrodynamique $\ .$.	98
		4.2.1 Méthodologie expérimentale	98
	4.3	Comportement tribologique des MF en fonctionnement stationnaire	.04
		4.3.1 Évolution de l'épaisseur du film	.04
		4.3.2 Réponse en roulement-glissement des additifs modificateurs de frottement	
		(FM1 et FM2) $\ldots \ldots \ldots$.08
		4.3.3 Courbe de Stribeck	18
	4.4	Comportement tribologique des MF en régime transitoire	.20
		4.4.1 Moyens expérimentaux et protocole	.20
		4.4.2 Influence des MF sur l'évolution du coefficient de frottement	.22
		4.4.3 Influence des MF sur l'évolution de l'épaisseur du film en régime transitoire . 1	.23
	4.5	Conclusion	.29
5	Cor	mpréhension des mécanismes d'action des MF 1	.32
	5.1	Introduction	.32
	5.2	Courbe de Stribeck généralisée	.33
	5.3	Modèle empirique de frottement basé sur les données expérimentales	.35
		5.3.1 Le frottement visqueux (EHL)	.35
		5.3.2 Le frottement mixte - limite	38
	5.4	Caractérisation chimique des traces de frottement	.43
		5.4.1 Analyse XPS des lubrifiants	43
		5.4.2 Analyse des traces de frottement	.46
	5.5	Modèle phénoménologique des mécanismes d'action des MF	.54

5.6	Conclusion		 	 	 	156
Con	clusion gén	érale				159
Bibliog	raphie					162

Nomenclature

$\eta_{ m o}$	Viscosité dynamique du lubrifiant à la pression ${\cal P}_0$	[Pa.s]
α	Coefficient de piézoviscosité	$[Pa^{-1}]$
a	Rayon de contact	[m]
A	Aire de contact	[m]
β	Temps de relaxation de la chaîne moléculaire	[s]
b	Paramètre lié au matériau	[—]
BL	Régime de lubrification limite	
C	Constante numérique	[—]
C_f	Couple de frottement	$[\cancel{N}\cdot m]$
δ_c	Rayon de la piste frottée sur le disque	[m]
η	Viscosité dynamique du lubrifiant	$[Pa \cdot s]$
η_0	Viscosité dynamique du lubrifiant à pression atmosphérique P_o	$[Pa \cdot s]$
η_{∞}	Viscosité dynamique à fort taux de cisaillement	$[Pa \cdot s]$
E_l	Energie de liaison électronique	[Joule]
E_c	Energie cinétique électronique	[Joule]
E^*	Module de Young réduit donnée par $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_i} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$	[Pa]
ERL	Régime de lubrification Elastohydrodynamique	
$F_{\mathbf{N}}$	Force normale appliquée	[2]
F_t	Force tangentielle	[2]
F	Fraction contributive de frottement comprise entre 0 et 1	[—]
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	$[s^{-1}]$
$\dot{\gamma_{eff}}$	Taux de cisaillement effectif	$[s^{-1}]$
$\dot{\gamma_c}$	Taux de cisaillement critique	$[s^{-1}]$
h	Profil d'épaisseur du film de lubrifiant	[m]
$ar{h}$	Epaisseur moyenne de lubrifiant	[m]
h_p	Constante de Planck $(h_p=6,62606957\times 10-34m^2kg/s)$	$[m^2 kg/s]$
h_c	Epaisseur moyenne de lubrifiant au centre du contact	[m]
h_{min}	Epaisseur minimum de lubrifiant dans le contact	[m]
\mathcal{H}	Nombre de Hersey	$[r\acute{e}volution]$
K	Nombre Hersey modifié	[—]
R_c	Nombre de Hersey critique représentant la transition entre les régimes de lubrification limite et mixte	[—]
M 1.	Régime hydrodynamique	
11 L) h	Featour d'allingité	[]
κ	racieur d'empsite	[-]

\mathcal{L}	Paramétre de lubrification (lubrication Number)	
l_b	Longueur de base	[m]
l	Longueur d'onde	[m]
λ	Lambda ratio	
$\mu_{\scriptscriptstyle BL}$	Coefficient de frottement limite	[—]
μ_{exc}	Coefficient de frottement visqueux	[—]
	Coefficient de frottement décrit par la loi composite suivant	[]
μ	$\mu = F \mu_{\scriptscriptstyle BL} + (1 - F) \mu_{\scriptscriptstyle E \hbox{\tiny BL}}$	[—]
ML	Régime de lubrification mixte	
MBC	Maneton-Bielle-Coussinet	
MoDTC	DithioCarbamate de Molybdène	
MoDTP	DithioPhosphate de Molybdène	
n	Pente de l'évolution du coefficient de frottement en régime EHL	[—]
ν	fréquence de radiation	[Kz]
p	profil de pression sur le contact	Pa
p_{hertz}	pression de contact de Hertz	Pa
PMB	Point Mort Bas	
PMK	Point Mort Haut	
\mathcal{R}_q	rugosité quadratique	[m]
ρ	masse volumique	$[kg/m^3]$
\mathcal{R}^*	rayon de courbure réduit $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_2}$	[m]
\mathcal{R}_a	Rugosité arithmétique moyenne	[m]
σ_{rms}	rugosité composite donnée par $\sigma_{rms} = \sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}$	
Σ	Taux de roulement-glissement $\Sigma = (\mathcal{O}_b - \mathcal{O}_d)/\mathcal{O}_e$	[—]
SPC	Segment-Piston-Chemise	
au	Contrainte de cisaillement	[Pa]
$ au_{eff}$	Contrainte de cisaillement effectif	[Pa]
σ_b	Vitesse de la bille	[m/s]
\mathcal{O}_d	Vitesse du disque	[m/s]
\mathcal{O}_e	Vitesse d'entraînement $\mathcal{O}_e = \frac{1}{2}(\mathcal{O}_b + \mathcal{O}_d)$	[m/s]
\mathcal{O}_g	Vitesse de glissement $\mathcal{O}_g = \mathcal{O}_b - \mathcal{O}_d$	[m/s]
$V_{max_{ihz}}$	Vitesse maximale à la fréquence i	[m/s]
$V_{moy_{ihz}}$	Vitesse moyenne à la fréquence i	[m/s]
V_{rot}	Vitesse de rotation	[revolution/s]
W	Charge appliquée	[2]
Z(x)	amplitude en chaque point x	[m]
\bar{Z}	amplitude moyenne du profil	[m]
ZDDP	Zinc Dialkyl DithioPhosphate	

"Pour progresser, il ne suffit pas de vouloir agir, il faut d'abord savoir dans quel sens agir." Gustave Le Bon

Introduction générale

L'une des principales préoccupations actuelles de notre société est la protection de l'environnement et par conséquent, la diminution de la pollution. Le secteur des transports a été notamment mis en cause dans la pollution, ce qui a mené à la mise en place de nombreuses règlementations européennes (Tableau 0.1) et internationales poussant les constructeurs automobiles à améliorer leurs systèmes de motorisation. De nombreux développements ont été effectués sur les moteurs : amélioration du rendement du moteur, consommation de carburant réduite, intervalle de temps entre deux vidanges augmenté [2]. Depuis 1979 quand s'est tenue la première conférence sur le climat, puis le protocole de Kyoto, qui préconisait la réduction d'émission de six gaz à effet de serre, les normes antipollution européennes sont de plus en plus draconiennes. Le CO_2 est le gaz à effet de serre le plus connu et on estime qu'en Europe, 25% de son émission est dû au transport routier (véhicules légers et poids lourds). Les normes CAFE (Corporate Average Fuel Economy) ont fixé en 1998, l'émission de CO_2 d'un véhicule léger à 190 g/km, 120 g/km en 2012 pour atteindre 95 g/km en 2020 [1]. Le CO_2 n'est pas le seul polluant émis par les véhicules légers. On peut en dénombrer quatre autres règlementés : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (MC), les oxydes d'azote (MO_x) et les particules.

Ces règlementations induisent de nouvelles contraintes liées au moteur, plus particulièrement le moteur diesel dont les émissions polluantes sont néfastes pour l'environnement et dangereuses pour la santé car ils peuvent provoquer des maladies respiratoires et même être cancérigènes [3, 4].

Valeurs limites d'émission en mg/km	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
CO	2720	1000	640	500	500	500
$EC + NO_x$	970	700	560	300	230	170
Particules(PM)	140	100	50	25	5	5
Année d'entrée en vigueur	1992	1996	01/2000	01/2005	09/2009	09/2014

TABLE 0.1: Limites d'émission UE pour les véhicules particuliers (g/km) [4, 5]

Si le traitement des polluants est un axe pour la réduction des émissions des motorisations diesel, le taux d'émission de polluants et de gaz à effet de serre est fortement lié à la consommation de carburant. La conjoncture économique engendre d'autres contraintes que sont le coût du brut et la diminution des réserves de pétrole. La minimisation des rejets des moteurs entraîne la nécessité à la fois de moins consommer mais aussi d'améliorer la combustion. Les nouveaux moteurs diesel doivent ainsi répondre aux contraintes imposées par les besoins du client, les nouvelles technologies et les législations sur la dépollution. Cependant trois grands axes sont explorés pour réaliser des "véhicules verts" : les pneumatiques avec les pneus basse consommation, la masse pour alléger le poids des véhicules et la mécanique pour réduire les pertes mécaniques par frottement. La réduction des pertes par frottements permet de faire un gain sur la consommation tout en améliorant le fonctionnement des moteurs[6]. Ainsi l'amélioration des contacts dans le moteurs occupe une place de choix. La complexité de la tribologie de ces contacts réside d'une part dans les variations rapides et sévères des conditions de sollicitations, et d'autre part dans les affinités entre le lubrifiant et les surfaces. Notre travail de recherche portera sur la compréhension des couplages lubrifiant/surface pour des conditions tribologiques simulant les contacts des organes segment-piston-chemise (SPC) et maneton-bielle-coussinet (MBC).

Couvrant les aspects chimiques, tribologiques et rhéologiques des lubrifiants mais aussi des surfaces, cette démarche pluridisciplinaire s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre une entreprise automobile et un laboratoire de recherche avec la participation d'un fabricant de lubrifiant :

- le groupe **PSA Peugeot Citroën**, le constructeur européen d'automobiles et leader de la voiture à basse émission de CO_2 , est un acteur majeur de la recherche et développement des moteurs diesel;
- le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS), UMR CNRS 5513, de l'Ecole Centrale de Lyon, spécialisé dans la compréhension des phénomènes tribologiques régissant le comportement des contacts mécaniques lubrifiés;
- le groupe Lubrizol Corp., spécialisé dans la chimie et l'amélioration permanente de la qualité et la performance des additifs pour les lubrifiants.

Plus précisément, ce projet de recherche a pour objectif de permettre la compréhension des affinités additif/surface dans le contact lubrifié. Ainsi, l'influence du couplage additif/surface sur la réduction du frottement sera étudiée.

Après avoir rappelé les enjeux industriel et scientifique de ce travail et le fonctionnement du moteur, le **chapitre I** dresse l'état de l'art sur les particularités tribologiques des systèmes Segment-Piston-Chemise (SPC) et Maneton-Bielle-Coussinet (MBC), du fonctionnement des contacts lubrifiés avec la courbe de Stribeck, de la formulation du lubrifiant et des additifs plus particulièrement des modificateurs de frottement. Le **chapitre II** qui expose la caractérisation physico-chimique des additifs modificateurs de frottement utilisés dans l'étude et l'analyse topographique et chimique des surfaces.

Le **chapitre III** et le **chapitre IV** traitent des performances tribologiques et rhéologiques des additifs et l'impact de la chimie de la surface sur le comportement de ces additifs dans le contact pour différents régimes de lubrification. Enfin le **chapitre V** propose un mécanisme d'action des additifs modificateurs de frottement à partir de la modélisation d'une courbe de Stribeck généralisée couplée avec l'analyse physico-chimique des traces de frottement générées.

Chapitre 1

Etat de l'art sur la réduction du frottement dans un moteur diesel

Sommaire

1.1	Foncti	onnement des moteurs Diesel	17
1.2	Les co	ntacts dans le moteur diesel	20
	1.2.1	Le système Segment - Piston - Chemise (SPC)	20
	1.2.2	Le système maneton - bielle - coussinet (MBC)	22
1.3	Généra	alités sur la lubrification	23
	1.3.1	Le rôle de la lubrification	23
	1.3.2	Le circuit de lubrification d'un moteur à combustion interne	24
	1.3.3	Le lubrifiant moteur : un produit complexe et multifonctions	24
1.4	Le fon	ctionnement du contact lubrifié	26
1.5	Les me	odes de lubrification des contacts SPC et MBC	31
1.6	Les ad	ditifs modificateurs de frottement et anti-usure	33
	1.6.1	Le dithiophosphate de zinc : ZDDP	34
	1.6.2	Les additifs réducteurs de frottement organo-métalliques	35
	1.6.3	Additifs modificateurs de frottement organique	36
1.7	Conclu	usions : objectifs et démarche	39

1.1 Fonctionnement des moteurs Diesel

Dans l'automobile, deux types de moteurs à combustion interne sont utilisés : le moteur à allumage commandé et le moteur à allumage par compression (auto-inflammation). Ils présentent la même architecture moteur (figure 1.1).



FIGURE 1.1: Architecture d'un moteur à combustion interne

En 1897, le premier moteur fonctionnant suivant les principes énoncés par Rodolphe Diesel en 1892 voit le jour. Les moteurs diesel ont trouvé leurs premières applications sur les groupes fixes à bord des navires, puis à partir de 1923 sur les poids lourds, et enfin à partir de 1936 sur les automobiles. Cette motorisation fonctionne habituellement au gazole, au fuel lourd ou aux huiles végétales. Les moteurs diesel pour les véhicules légers actuels utilisent le gazole (diesel) comme carburant, et sont à 4 temps pour des raisons de dépollution. Le principe d'un moteur à 4 temps (figure 1.2) comporte [7] :

— Un temps d'admission

La soupape d'admission est ouverte, celle d'échappement est fermée. Le piston descend jusqu'au point le plus bas qu'il peut atteindre : le point mort bas (PMB), aspirant ainsi l'air qui se trouve dans la tubulure d'admission (figure 1.2(1)).

— Un temps de compression

La soupape d'admission se ferme. La remontée du piston jusqu'au voisinage du point mort haut (PMH) entraîne la compression de l'air avec un rapport volumétrique élevé. La température en fin de compression atteint des valeurs comprises entre 600 et 800°C malgré les pertes thermiques aux parois. L'injection du gazole a lieu en fin de compression de l'air dans la chambre de combustion. L'échauffement dû à la compression amène le mélange air/gazole à une température qui favorise l'explosion (figure 1.2(2)).

— Un temps de combustion / détente

Le carburant injecté s'enflamme instantanément à plusieurs endroits sans recourir à un allumage commandé par une bougie, c'est l'auto-allumage (figure 1.2(3)). L'auto-allumage des micro-volumes surchauffés provoque une combustion ponctuelle très rapide. L'inflammation du mélange ne produit pas directement la détente, mais une augmentation de la pression $(60à200 \, bars)$ et de la température dans le cylindre qui est l'origine de la force motrice transmise au piston pendant la phase de détente qui à travers la bielle entraîne la rotation du vilebrequin (ou arbre manivelle faisant office d'axe moteur).

— Un temps d'échappement

Arrivé en fin de détente et en bas du cylindre, le piston remonte et évacue les gaz brûlés par la soupape d'échappement.



FIGURE 1.2: Fonctionnement moteur à combustion interne 4 temps

Le cycle de fonctionnement correspond à deux tours de vilebrequin (figure 1.2). Le travail du cycle (figure 1.3) est donné par la différence des deux aires S1 et S2, ce qui nous permet de déterminer la puissance moyenne indiquée (PMI) du cycle assimilable à la puissance mécanique indiquée (théorique). Une partie de l'énergie produite est dissipée au sein du moteur lui-même (frottement, auxiliaire tel que pompe, injection,...), cette perte est définie comme la puissance perdue par frot-tement (PMF). Ainsi la puissance moyenne effective est donnée par la différence entre la puissance moyenne indiquée (PMI) et la puissance perdue par frottement (PMF). Ces pertes réduisent le rendement du moteur. Pour améliorer le rendement du moteur qui entraîne une diminution de la consommation, il faut aussi prendre en compte les pertes mécaniques par frottement des organes du moteur.



FIGURE 1.3: Cycle Carnot d'un moteur Diesel

1.2 Les contacts dans le moteur diesel

L'amélioration du rendement mécanique des moteurs à combustion interne relève des domaines de la lubrification et de la tribologie. La tribologie nous permet de comprendre les mécanismes liés au contact. Celui-ci se compose de deux corps en contact dans un environnement et d'une interface appelée communément troisième corps se composant selon dans notre cas du film de lubrifiant, des films de surfaces, de débris d'usure, etc. Les principaux organes du moteur en contact sont (figure 1.4) :

- la distribution;
- les éléments paliers/vilebrequin et paliers/bielles;
- les accessoires comme la pompe à huile;
- l'ensemble Segment Piston Chemise.

Ces ensembles constituent 10 à 20% de la consommation de carburant. La contribution aux Pertes Mécaniques par Frottement (PMF) de ces différents organes mécaniques en mouvement se répartit comme présenté sur la figure 1.4. Même si les pertes au niveau de la distribution et des accessoires sont loin d'être négligeable, l'ensemble SPC et MBC sont les zones du moteur où l'énergie mécanique perdue par frottement est la plus significative à cause des sollicitations tribologiques étendues et notamment des gradients élevés en vitesse, pression, température, distance de glissement.



FIGURE 1.4: Localisation et estimation des principaux postes des pertes mécaniques par frottement dans un moteur à combustion interne (Source PSA Peugeot-Citroën)

1.2.1 Le système Segment - Piston - Chemise (SPC)

L'ensemble SPC assure l'étanchéité entre la chambre de combustion et le carter. Il est très souvent composé de trois segments avec des fonctions et des profils de face différents. On distingue en allant du haut du piston vers le bas, les segments coupe feu (1st : top ring), d'étanchéité (2nd : scraper ring) et racleur (3rd : oil control ring) qui sont placés respectivement dans les gorges 1st, 2nd et 3rd comme l'indique la figure 1.5.

Ces segment sont montés libres afin qu'ils puissent bouger dans leur gorge. La libre rotation des segments dans leurs gorges permet aussi de limiter l'usure au contact avec la chemise.

Les pertes par frottement du système SPC proviennent à la fois des contacts jupe/chemise à 30% et 70% des contacts segments/ chemise. Notre étude est centrée sur le contact segment/chemise qui subit différents configurations tribologiques en raison des variations de vitesse, d'effort, d'alimentation en huile, et de rugosités de surface [40]. Le downsizing des moteurs avec l'augmentation de la puissance dans de petits cylindrées sévérisent les



FIGURE 1.5: L'ensemble Segment-Piston-Chemise

conditions de fonctionnement en augmentant les contacts métal/métal avec des films de lubrifiant minces.

La figure 1.6 illustre l'évolution de la pression cylindre, de la vitesse et de la température pour un cycle à un régime de 3000 tours/min. Elle permet de visualiser les conditions de fonctionnement sévères et très variables pendant un temps très court.

Vu les sollicitations thermo-mécaniques et tribologiques importantes, le matériau et l'état de surface sont très importants pour satisfaire les fonctions de ce système. La plupart des chemises de moteur diesel sont faites en fonte avec une surface texturée par pierrage et les segments sont réalisés en fonte ou acier avec des traitements de surface (revêtement de chrome, DLC,...).



FIGURE 1.6: Conditions tribologiques (pression et vitesse) du contact segment/chemise sur la course du piston obtenues à partir des données d'essai moteur diesel à 3000 tr/min (Source PSA)

1.2.2 Le système maneton - bielle - coussinet (MBC)

Au cours du fonctionnement du moteur, l'ensemble MBC subit les mêmes efforts que ceux imposés à la tête de bielle, c'est à dire des efforts de combustion principalement. Le système MBC est constitué d'un arbre, le maneton qui tourne à l'intérieur d'un logement circulaire, la tête de bielle dans laquelle sont montés serrés deux demi-coussinets (voir figure 1.7). Le jeu entre le maneton et les coussinets est rempli en partie par le lubrifiant. En appliquant une charge radiale sur l'arbre en rotation, les centres de l'arbre et de la tête de bielle sont excentrés, ce qui génère un champ de pression qui s'oppose à la charge [15].

L'ensemble moteur maneton-bielle-coussinet sert à transmettre l'effort transitant dans l'attelage mobile à assurer dans les conditionnements de fonctionnement, le mouvement de rotation autour des axes de l'attelage mobile (piston, maneton, tourillon) avec des pertes d'énergie par frottement très faibles et peu d'usure. Pour remplir ce rôle avec efficacité, les organes du contact doivent présenter des caractéristiques physiques et métallurgiques permettant de répondre aux sollicitations tribologiques variées. Ce système évolue avec des pressions, des vitesses et température élevées et différentes au cours du cycle en quelques secondes comme l'illustre la figure 1.8.



FIGURE 1.7: Système coussinet dans le moteur

maneton-bielle-

Les contacts MBC représentent 25 à 30% de la puissance perdue par frottement dans le moteur Diesel. L'amélioration du rendement nécessite donc de réduire l'énergie dissipée dans les paliers et passe notamment par une optimisation du dimensionnement des éléments de l'attelage mobile. Cette optimisation doit faire face à une sévèrisation des conditions de fonctionnement qui se traduit par une augmentation des jonctions de contacts solides métal/ métal. La lubrification devient incontournable dans le fonctionnement pour réduire les pertes mécaniques par frottement dans le moteur.

De ce fait, les coussinets sont constitués d'un substrat en acier revêtu par un substrat antifriction avec un alliage de cuivre, puis une barrière de nickel et un revêtement à base d'alliage d'aluminium. Le traitement des coussinets n'est pas suffisante pour arriver à réduire le frottement. Ainsi, l'amélioration du lubrifiant avec l'ajout d'additifs modificateurs de frottement, anti-usure et l'optimisation de la rugosité des surfaces deviennent primordiaux.



FIGURE 1.8: Conditions tribologiques (pression et vitesse) du contact maneton-coussinet-bielle sur un cycle complet à 3000 tr/min obtenues à partir des données d'essai moteur diesel, (Source PSA)

1.3 Généralités sur la lubrification

La lubrification automobile a beaucoup évolué depuis les premières voitures. Si les premiers moteurs étaient lubrifiés par une huile de base seule, les huiles utilisées aujourd'hui sont des formulations très précises.

1.3.1 Le rôle de la lubrification

La lubrification est un domaine très important pour les moteurs à combustion interne. Les organes nécessitant le plus une lubrification sont nombreux dans ces moteurs thermiques du fait des sollicitations thermo-mécaniques variées. La principale fonction de la lubrification dans le moteur consiste à augmenter la durée de vie des organes en minimisant les interactions destructives entre surfaces antagonistes, en séparant ces dernières de façon la plus complète possible. La lubrification permet de réduire les pertes d'énergie due au frottement, diminuer l'usure des surfaces frottantes et le bruit dû au contact. Pour éviter d'atteindre des taux de cisaillement extrêmes entre deux solides rigides en contact et en mouvement relatif, un film de lubrifiant peut être interposé entre leurs surfaces. L'étude de la lubrification rassemble ainsi l'ensemble des connaissances relatives au diagnostic et à l'amélioration de l'efficacité de ces films protecteurs, afin d'accroître le contrôle du frottement et de l'usure des interfaces mécaniques, et de prévenir leur endommagement.

En outre, la lubrification du moteur doit satisfaire de multiples contraintes de plus en plus sévères avec l'augmentation des puissances du moteur "downsizing" et les normes environnementales. Elle assure plusieurs fonctions :

- protéger et assurer la durée de vie des mécanismes en mouvement ;
- participer au refroidissement du moteur.

Le temps de montée à froid, la gestion des démarrages arrêts (stop&start) sur les moteurs hybrides, la diminution des pertes par frottement, la maîtrise de l'usure des organes, de la consommation et de la dégradation du lubrifiant sont des performances attendues de la lubrification du moteur. Les performances d'un lubrifiant sont évaluées par sa capacité à répondre aux problématiques de la lubrification du moteur. Le lubrifiant doit avoir des propriétés de réduction de frottement, d'usure et de vieillissement. Ces attentes sont souvent contradictoires sur un large champ d'utilisation. Ainsi l'optimisation de la lubrification des moteurs passe par l'amélioration du lubrifiant. De nombreuses activités de recherche sont menées conjointement par les constructeurs, les pétroliers et les chercheurs pour augmenter l'efficacité de la lubrification des moteurs modernes.

1.3.2 Le circuit de lubrification d'un moteur à combustion interne

Le moteur thermique a de nombreux organes avec différents types de contact. Certains de ces organes nécessitent des modes de lubrification différents. Hormis ces différences, nous avons la difficulté d'accéder à certains organes en raison de l'encombrement du moteur.

Les paliers de vilebrequin et de tête de bielle qui sont en rotation à des régimes de 0 à 5000 tours par minute sont alimentés en lubrifiant sous pression. En revanche, la segmentation, le contact came poussoir et le pied de bielle sont lubrifiés par projection (voir figure 1.9). L'alimentation du circuit est effectuée grâce au pompe à huile à cylindrée variable pour l'optimisation du frottement.



FIGURE 1.9: Circuit de lubrification d'un moteur à combustion interne

1.3.3 Le lubrifiant moteur : un produit complexe et multifonctions

Nous pouvons distinguer différents types de lubrifiants : fluide, solide, pâteux (graisse) ou gazeux. Au niveau de notre étude, nous utilisons les lubrifiants de type fluide, les huiles pour moteur. Celles-ci sont des composés de haute technicité indispensables au bon fonctionnement des organes en contact. Les lubrifiants moteur ont pour but de [42] :

- réduire les pertes d'énergie mécanique par frottement;
- diminuer l'usure des surfaces en contact;
- transmettre l'énergie mécanique;
- solubiliser les gaz;
- conduire la chaleur;
- servir d'isolant électrique.

Pour assurer ces fonctions, le lubrifiant doit avoir plusieurs propriétés telles que :

- une aptitude à éliminer les contaminants;
- la protection contre la corrosion et l'usure;
- une action dispersante et détergente;
- la protection contre l'oxydation et le moussage;
- une aptitude de mise en route froid et chaud;
- la réduction des frottements.

C'est pourquoi, le lubrifiant n'est plus seulement un produit consommable indispensable, mais un élément de conception. Des conceptions mûres au plan de la lubrification favorisent des économies sur le plan énergétique et financier, et une meilleure longévité des pièces en contact.

Les lubrifiants sont constamment perfectionnés grâce à une recherche intensive. Une formule lubrifiante est un compromis subtil de performances, parfois contradictoires. Ces propriétés diverses et variées font de l'huile un produit multifonction de haute technologie. Ce produit complexe est élaboré par un mélange d'une huile de base et des additifs de performance. Les lubrifiants sont souvent constitués de 80 à 90% d'huile de base et 5 à 20% d'additifs (figure 1.10).



FIGURE 1.10: Formulation d'un lubrifiant

Les huiles de base sont classés en trois types [44, 45] :

- les bases d'origine végétale provenant des plantes oléagineuses ont pour propriétés leur biodégradabilité et leur bonne performance en friction;
- les bases minérales extraites des opérations du raffinage de fractions pétrolières, sont très utilisées dans la formulation des huiles moteurs. Elles disposent de nombreuses propriétés dont de bonnes performances à froid grâce au paraffine contenu dans cette huile, un bon pouvoir solvant, une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 5 et $30 mm^2/s$;
- les bases synthétiques sont des produits « naturels » obtenus par des procédés de séparation et /ou de conversion. Les bases synthétiques sont réalisées par fabrication de grosses molécules à partir de petites molécules. Bien que certaines huiles synthétiques contiennent des molécules de structure et de propriétés très similaires à celles des bases minérales, la différence essentielle est qu'une base synthétique est constituée de molécules identiques de distribution moléculaire étroite alors que les huiles minérales sont constituées de molécules

de structures voisines et de distribution moléculaire plus large. L'un des avantages des huiles synthétiques est que leurs propriétés physico-chimiques sont plus uniformes et plus prédictives.

A partir de la base est réalisée une formulation avec l'ajout d'additifs (5-20%). La formulation est une opération complexe qui sert à améliorer certaines propriétés de l'huile. Ainsi, une huile moteur peut contenir une dizaine d'additifs avec des propriétés différentes pouvant être antagoniste. Les grandes familles d'additifs sont les suivantes [42] :

- les améliorants de viscosité composés de chaînes de polymères pour épaissir le lubrifiant afin de compenser la fluidification des huiles de base sous l'action de la température. Le choix des AVI se fait en fonction d'un compromis sur l'indice de viscosité, les performances en cisaillement permanent et temporaire, les performances en tenue thermique et à l'oxydation, leur pouvoir à très basse température et leur pouvoir de dispersion;
- les anti-oxydants permettent d'allonger la durée de vie de l'huile et sa stabilité à l'oxydation;
- les détergents et les dispersants servent à maintenir la propreté des surfaces ;
- les anti-corrosion et antirouille protègent les pièces contre la rouille et la corrosion ;
- les additifs extrême pression et les anti-usure assurent la protection contre l'usure et la détérioration des surfaces;
- les anti-mousse permettent d'éviter le moussage de l'huile;
- les réducteurs de frottement ou additifs modificateurs de frottement aident à réduire le frottement et l'usure dans des conditions tribologiques sévères.

Les huiles sont formulées ensuite de façon très précise suivant leur application, en tenant compte des interactions (synergie ou antagonisme) entre ces additifs.

Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons une huile de base synthétique de type polyalphaoléfine (PAO), et plus particulièrement la base PAO4. Nous réaliserons plusieurs formulations à partir de cette base, pour lesquelles nous nous focaliserons sur l'influence des additifs modificateurs de frottement sans cendre sur la réduction du frottement dans différentes conditions tribologiques.

1.4 Le fonctionnement du contact lubrifié

La lubrification des contacts a pour but d'éviter l'usure des solides et si possible d'établir un faible frottement entre les surfaces en contact et en mouvement. Une lubrification idéale consisterait à une séparation complète des surfaces par un film lubrifiant . Ainsi, le frottement serait contrôlé par les propriétés rhéologiques du lubrifiant et l'usure serait négligeable. Cependant dans la plupart des cas, la pression générée dans le lubrifiant est insuffisante pour séparer complètement les surfaces. Ceci favorise les contacts entre les aspérités des solides en contact. Ce mode de lubrification se produit pour des conditions tribologiques sévères (faible vitesse et/ou forte charge normale et/ou haute température). L'influence de ces conditions sur la pression du contact est démontrée en faisant l'intégrale double de l'équation de Reynolds (1.4.3) à une dimension et stationnaire pour un fluide incompressible qui s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dp}{dx} = 12\eta \overline{\mathfrak{O}}_e \, \frac{h - \bar{h}}{h^3} \tag{1.4.1}$$

$$p = \int_{-\infty}^{+\infty} 12\eta \mathcal{O}_e \, \frac{h - \bar{h}}{h^3} \, dx \tag{1.4.2}$$

En considérant un contact ponctuel entre une bille et un plan animés des vitesses respectives \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 , le mouvement des solides permet l'entraînement du lubrifiant générant une pression hydrodynamique dans le film. La vitesse d'entraînement \mathcal{O}_e est définie par la demi-somme des vitesses des solides $\mathcal{O}_e = \frac{1}{2}(\mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2)$. η est la viscosité dynamique (*Pa.s*), p est la pression hydrodynamique, x est l'abscisse dans la direction de l'écoulement, h est le profil d'épaisseur du film en fonction de x et \bar{h} est l'épaisseur du film où le gradient de pression est nul.

L'équation 1.4.2 montre que pour des conditions sévères de fonctionnement, la pression hydrodynamique générée est faible. Lorsque l'épaisseur h entre les surfaces est très faible, la charge normale appliquée n'est plus seulement transmise d'un solide à l'autre par la pression générée dans le lubrifiant, mais aussi par des contacts solides. Sous des conditions tribologiques très sévères, la charge normale est transmise entièrement par les contacts entre les aspérités des solides. Heureusement, en pratique, les surfaces sont recouvertes d'une couche limite produite par les additifs contenus dans le lubrifiant et plus particulièrement les additifs réducteurs de frottement. Cette couche limite contrôle le frottement et l'usure dans ces conditions tribologiques sévères.

Nous pouvons distinguer premièrement une séparation des surfaces par un film de lubrifiant sur la figure 1.11*a*. La force appliquée est transmise par le lubrifiant et le cisaillement dû au déplacement des solides a lieu dans le film. Ce mode fait référence au régime de lubrification hydrodynamique (*RL*). Dans de nombreux cas, la pression est faible. Par conséquent, avec un module d'élasticité élevé, la déformation élastique des surfaces est négligeable. La forme du film est alors déterminée par la géométrie des surfaces. Lorsque la pression est élevée ou l'utilisation de matériaux à faible module d'élasticité, la déformation élastique des surfaces devient significative par rapport à la forme du film et de la distribution de pression.Dans ce cas, on fait référence au régime de lubrification élastohydrodynamique (*ERL*). Ces régimes (*RL / ERL*) sont bien décrits par l'équation de Reynolds (1.4.3) suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho h^3}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho h^3}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial y} \right) = \mathfrak{O}_e \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} + \rho h \frac{\partial(\mathfrak{O}_e)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho h)}{\partial t}$$
(1.4.3)

Où η est la viscosité dynamique (*Pa.s*), p est la pression hydrodynamique, x et y sont les coordonnées cartésiennes, h(x, y, t) est le profil d'épaisseur du film, \mathcal{O}_e est la vitesse d'entraînement (m/s) et ρ est la masse volumique du lubrifiant (kg/m^3).

L'équation 1.4.3 est donnée avec les hypothèses suivantes :

- le milieu est continu;
- l'écoulement est laminaire;
- les forces massiques extérieures sont négligeables;
- les termes d'inertie sont négligeables devant les termes de viscosité;
- l'épaisseur du film est très petite devant les dimensions du contact;
- le fluide est visqueux et newtonien.

Dans un second temps, nous pouvons voir sur la figure 1.11*b* que la charge est supportée par la couche surfacique et les aspérités des solides. Dans ce cas, on parle du régime de lubrification limite (BL). Dans le cas où les contacts entre aspérités sont prédominants on parlera de frottement sec (DF). Le cisaillement a lieu dans la couche surfacique et l'interface entre les aspérités. Enfin, nous avons le régime de lubrification mixte (figure 1.11^c) qui est une combinaison des régimes ERL et BL.



FIGURE 1.11: La configuration d'un contact lubrifié sur les différents modes de lubrification. a : régime de lubrification élastohydrodynamique (ERL), b : lubrification limite (BL), c : lubrification mixte (ML) et DF : frottement sec d'après Schipper

Ces régimes de lubrification ont leur propre comportement tribologique, lequel peut être représenté sur une courbe appelée la courbe de Stribeck. Cette courbe présentée sur la figure 1.12 permet d'appréhender l'évolution du frottement sur ces différents modes de lubrification agissant à l'interface [16, 17].

Explorée initialement dans le but de trouver des solutions aux problèmes de roulements/paliers dans le domaine ferroviaire (Gustave A. Hirn 1854, Robert H. Thurston 1879, Beauchamp Tower 1883), puis reprise expérimentalement par Adolf Martens [18] en 1888 et Richard Stribeck qui a tracé la première courbe (figure 1.12) en 1902, cette approche a permis de mettre en évidence les différents régimes de lubrification. Stribeck a représenté initialement dans ces travaux sur les capacités de charge des roulements à billes, le coefficient de frottement donné par le rapport de la force tangentielle sur la charge normale en fonction de la vitesse pour différents chargements [16], il trouve l'existence d'un frottement minimum en jouant sur les conditions de fonctionnement, particulièrement la vitesse.

De nombreux auteurs ont conduit des expérimentations qui prouvent l'existence d'un minimum du coefficient de frottement avec la variation de la vitesse comme décrit par Stribeck[17]. Ceci démontre la présence d'une transition au sein de l'interface.



FIGURE 1.12: Coefficient de frottement en fonction de la vitesse de rotation (tr/s) pour différents charge avec T=25°C, Øshaft=70mm, $P_{G}eom = 0, 1 - 2.0 MPa$, viscosité $\eta : 180 mPa.s$ [16, 17, 18]

La courbe de Stribeck représente souvent le coefficient de frottement en fonction de paramètres expérimentaux. Conventionnellement elle est représentée en échelle logarithmique. Par la suite, le coefficient de frottement est tracé en fonction d'un nombre sans dimension, représentatif de la physique du contact étudié afin de permettre de définir les transition de régime de lubrification. Suivant les applications, plusieurs nombres sans dimension ont été mis en place. Ainsi Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld propose en 1904 pour les paliers hydrodynamiques, le nombre de Sommerfeld [20, 21], puis simultanément, en 1914. En utilisant le théorème deVaschy-Buckingham, Gümbel et Hersey [21, 22] mettent en place un nombre adimensionné appelé nombre de Hersey, \mathcal{H} défini :

$$\mathcal{H} = \frac{\eta V_{rot}}{p} \tag{1.4.4}$$

où η , la viscosité dynamique (*Pa.s*), V_{rot} la vitesse en (*révolution/s*), p la pression hertzienne de contact et \mathcal{H} , le nombre de Hersey.

Taylor a introduit un diagramme de Stribeck modifié (voir figure 1.13) montrant l'impact du ratio épaisseur de film divisée par la rugosité des surfaces, appelé λ , sur l'évolution du coefficient de frottement [23, 24]. Cette représentation s'avère avantageuse car la rugosité est un paramètre influant sur le comportement tribologique, la distribution du film lubrifiant et la transition entre les régimes de lubrification.

Suivant l'évolution de la valeur de λ , nous avons différents cas :

- lorsque $\lambda > 3$, on est en régime de lubrification hydrodynamique (ERL);
- lorsque $1 < \lambda < 3$, on fait référence au régime de lubrification mixte (ML);
- lorsque $\lambda < 1$, on est en régime de lubrification limite (BL).



FIGURE 1.13: Courbe de Stribeck représentant le coefficient de frottement μ en fonction du ratio épaisseur (*h*) sur rugosité composite (*R*). Cette courbe permet de distinguer les différents régimes de lubrification.

La difficulté arrive lorsqu'on cherche à estimer le frottement et l'usure pour ces modes de lubrification. Pour le régime EKL, plusieurs modèles théoriques, basés sur la résolution de l'équation de Reynolds (eq. 1.4.3) sont proposés. La prédiction du coefficient de frottement en régime limite (BL) s'appuie sur les résultats expérimentaux. Le régime mixte (ML) reste le moins bien prédit. Cependant de nombreux travaux sont réalisés pour estimer le frottement en prenant en compte l'effet de la microgéométrie de surface sur la lubrification en régime mixte avec le modèle de Greenwood-Williamson [72] ou Greenwood-Tripp [73]. Gelinck[29], en se basant sur les travaux de Schipper et modèle de Greenwood-Williamson a mis en place une modèle théorique pour décrire le frottement sur la lubrification mixte [30, 31, 74, 75]. Comme Schipper [30], Gelinck [29] définit le frottement mixte par une somme de contribution comme l'indique l'équation suivante :

$$\mu = \beta \mu_l + (1 - \beta)\mu_h \tag{1.4.5}$$

où μ_l est le coefficient de frottement limite dû au cisaillement de la couche limite et des contacts entre aspérités, μ_h , le coefficient de frottement hydrodynamique et β , la fraction contributive de chaque frottement comprise entre 0 et 1.

Pour mettre en place son modèle, Gelinck[29] utilise le nombre adimensionné \mathcal{L} introduit par Schipper [30] défini comme suit :

$$\mathcal{L} = \frac{\eta V}{p R_{rms}} \tag{1.4.6}$$

où η est la viscosité dynamique (*Pa.s*), *V* représente la vitesse en (*m/s*), *p* est la pression hertzienne de contact, $\mathcal{R}_{rms} = \sqrt{\mathcal{R}_{a1}^2 + \mathcal{R}_{a2}^2}$ représente la rugosité composite des deux surfaces et \mathcal{L} , le paramètre de lubrification défini par Schipper[30].

L'utilisation de ce nombre \mathcal{L} permet de représenter une courbe dite de Stribeck généralisée (voir figure 1.14) qui permettra de bien caractériser les transitions entre les régimes de lubrification.



FIGURE 1.14: Courbe de Stribeck généralisée d'après Schipper [30]. Les transitions BL - ML et ML - ERL sont définies respectivement par les couples $(\mu_{BL}, \mathcal{L}_{BL})$ et $(\mu_{EHL}, \mathcal{L}_{EHL})$

En parallèle, des modèles empiriques basées sur les résultats expérimentaux sont développées par Schipper[30, 77], Ter Haar[74], Lubbinge[76] et Emmens[75].

1.5 Les modes de lubrification des contacts SPC et MBC

Lors du fonctionnement du moteur, les conditions opératoires varient très vite. Cette variation a pour conséquence de faire passer les contacts par tous les régimes de lubrification définis. Les contacts segment/chemise et maneton/coussinet ont été longtemps étudiés et modélisés du point de vue hydrodynamique [31, 32, 33, 34] et élastohydrodynamique [35]. Au niveau du contact SPC, nous sommes en présence de différents régimes de lubrification au cours du fonctionnement [40] comme l'indique la figure 1.15*a* :

le régime Limite (BL) et mixte (ML) à proximité des points mort haut et bas (PMH et PMB). Ces régimes de lubrification sévissent sur 20 à 30% de la chemise au PMH et 15% au

PMB. Ils génèrent 90% du frottement total de l'ensemble SPC au cours d'un cycle moteur (Source PSA). Les températures atteintes sont de l'ordre de $190^{\circ}C$ au PMH et $150^{\circ}C$ au PMB avec des vitesses très faibles et des pressions respectives de 300 MPa et 50 MPa. Ceci correspond au nombre de Hersey très faible, inférieur à $1 \cdot 10^{-4}$. La réduction du frottement est contrôlée par le couplage des additifs du lubrifiant, de la topographie de surface et des matériaux antagonistes.

— le régime hydrodynamique (HL) sur environ 55% de la course de la chemise; le contact est entièrement lubrifié et la viscosité pilote l'épaisseur du film et l'effort de frottement. Les taux de cisaillement sont estimés à 10^6 et $10^8 s^{-1}$. Nous sommes en présence de pressions faibles, de vitesses de glissement très élevées autour de 15 m/s et une température autour de $150^{\circ}C$ correspondant au nombre de Hersey supérieur à $1 \cdot 10^4$. La réponse tribologique est gouvernée par le comportement rhéologique du lubrifiant.

Le contact MBC évolue comme le contact SPC sur tous les régimes de lubrification avec une prédominance du lubrification hydrodynamique qui contribue à plus de 80% du frottement total du palier fonctionnant à une pression inférieure à 300 MPa, des vitesses de rotation très élevées et des températures aux alentours de 100°C. Le régime mixte et limite s'observent au point de chargement maximal donnant des nombres de Hersey très faible (voir figure 1.15b). Le frottement est piloté en grande partie par la rhéologie du lubrifiant et l'alimentation du contact est fonction de la topographie de la surface.

Le tracé du nombre de Hersey au cours du cycle de fonctionnement du moteur nous montre aussi qu'au point mort haut (PMH) et au point mort bas (PMB), nous avons le même nombre de Hersey (voir figure 1.15). Ceci laisse supposer que nous opérons dans le régime de lubrification. Cependant comme l'indique les conditions de fonctionnement du moteur, nous avons des conditions de pression, de vitesse et température différentes à ces deux niveaux pour un nombre de Hersey identique. Nous pouvons voir ainsi l'importance de la connaissance des transitions entre les régimes de lubrification et la mise en place d'une courbe de Stribeck généralisée comme initiée par Schipper [30, 77].



FIGURE 1.15: Nombre de Hersey sur les contacts SPC et MBC à faible charge et pleine charge sur un cycle moteur. PMH désigne le point mort haut et PMB, le point mort bas. La droite en pointillé indique que pour un nombre de Hersey donné, nous avons plusieurs conditions de fonctionnement du moteur correspondant aux intersections avec les courbes (P_i :pression, V_i :vitesse, \mathcal{I}_i :température au point i).

1.6 Les additifs modificateurs de frottement et anti-usure

Les lubrifiants posent aujourd'hui'hui deux questions : leur recyclage et leur composition. Du point de vue du recyclage, des études sur l'allongement des espacements des vidanges sont effectuées [2] pour limiter les quantités à recycler. D'autres études portent sur le recyclage lui-même [46]. Du point de vue de la composition, les nouvelles normes européennes imposent des taux en phosphore et en soufre très faibles : 0,3% en masse de soufre et 0,08% en masse de phosphore. Ces deux composés peuvent se retrouver dans les gaz d'échappement lorsque une faible quantité d'huile est consommée par le moteur. Le phosphore et le soufre sont également connus pour empêcher l'action des pots catalytiques [47]. Une première solution consiste à mieux comprendre le mode d'action de ces additifs pour en optimiser la concentration [48]. Une autre solution consiste à trouver de nouveaux additifs, aussi efficaces que les précédents pour conserver les performances des moteurs, mais moins nocifs pour l'environnement. Le rôle modificateur de frottement et parfois anti-usure de ces additifs est particulièrement important pour limiter la présence de métaux dans les huiles.

Le rendement énergétique du moteur peut être amélioré en réduisant les pertes mécaniques par frottement par l'utilisation d'additifs modificateurs de frottement.

1.6.1 Le dithiophosphate de zinc : ZDDP

L'additif anti-usure le plus utilisé est le dithiophosphate de zinc (ZDDP). Cet additif est utilisé depuis les années 1950. D'abord utilisé comme additif anti-oxydant, il s'est révélé être un très bon additif anti-usure. Le ZDDP est actif uniquement à chaud. Son mécanisme d'action est basé sur la formation d'un tribofilm protecteur sur les surfaces [40, 49, 50]. La formation de ce tribofilm est basée sur la formation d'un film thermique (dû à la décomposition de la molécule uniquement sous l'effet de la température) qui est ensuite modifié par le frottement pour former le tribofilm [48, 49]. Le tribofilm peut néanmoins être formé à température ambiante, mais la période d'induction du film est longue. Sous l'action de la pression et de la température dans le contact tribologique, le ZDDP forme sur les surfaces un film de verre de phosphate. Martin a déterminé l'action anti-usure de ce film en utilisant le principe de dureté chimique [49]. Il a ainsi établi le mode d'action présenté à la figure 1.16. Sous l'action de la température, le ZDDP se décompose thermiquement pour former un film protecteur sur les surfaces, des espèces soufrées restant dans l'huile (niveau 1). Ces films thermiques réagissent avec les oxydes de fer créés lors du frottement (réaction entre le fer mis à nu par l'endommagement du film et l'oxygène dissous dans l'huile). Cette réaction est basée sur le principe de la dureté chimique : Fe_3^+ étant l'acide le plus dur et PO_4^{3-} la base la plus dure, les phosphates de zinc réagissent avec les oxydes de fer (niveau 2). Le mode d'action de ces films est de « digérer » les particules d'oxydes de fer créées dans le contact. Dans des conditions d'usure sévères, le fer métallique peut être en contact avec les espèces soufrées présentes dans l'huile (niveau 3). Dans ce cas, il s'agit d'une réaction entre le fer Fe(0), acide mou et le soufre S^{2-} , base molle. On obtient ainsi sur les surfaces un film de verre de phosphate contenant des sulfures métalliques.



FIGURE 1.16: Mode d'action du ZDDP

1.6.2 Les additifs réducteurs de frottement organo-métalliques

Le dithiophosphate de molybdène (MoDTP), le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC), et dithiolate de molybdène ainsi que de cuivre-oléate, le cuivre-salicylate, et dialkyldithiophosphate de cuivre sont des additifs réducteurs de frottement organo-métalliques.

Les mécanismes de fonctionnement de cette classe de produits ne sont pas totalement élucidés, mais les hypothèses suivantes sont présentées :

- Diffusion de molybdène dans les aspérités;
- Formation de films de type polymère;
- La formation in situ de disulfure de molybdène (MoS_2) (hypothèse la plus acceptée);
- Transfert sélectif de métal (cuivre) conduisant à la formation de couches minces, films métalliques faciles à cisailler.

L'additif modificateur de frottement le plus utilisé est le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) et le dithiophosphate de molybdène (MoDTP). Il est rapporté que leur mode d'action est basé sur la formation de monofeuillets de MoS_2 dans le contact [61, 62, 63, 64, 65]. Le MoS_2 est un composé lamellaire très utilisé en lubrification, ces propriétés provenant d'un cisaillement inter-feuillets très aisé. Néanmoins, la décomposition de cet additif au niveau de la zone de contact amène la formation de radicaux très réactifs, comme le montre le modèle de décomposition de la molécule (figure 1.17). En ce qui concerne le MoDTC, Stipanovic a montré qu'il est efficace à partir de 120°C, la réduction du frottement étant maximale à partir de 130°C [43].


FIGURE 1.17: décomposition chimique du MoDTC conduisant à la formation des feuillets de MoS_2 [61, 67]

La littérature a montré que le MoDTC utilisé seul dans un mélange avec une huile de base ne serait pas si efficace pour la réduction du frottement par rapport à une formulation huile de base, MoDTC et ZDDP [68, 69, 70]. Ardian Morina a montré que le MoDTC et ZDDP ont une bonne synergie permettant de réduire le frottement [71]. Martin et al. montrent qu'en présence du mélange MoDTC et ZDDP, deux niveaux de réactions s'appliquent : la première est la réaction entre le phosphate du ZDDP et l'oxyde de fer, et la seconde est la réaction entre le fer natif et les éléments soufrés tel que MoS_2 . Cela suppose que ces deux additifs réagissent séparément : le ZDDP en produisant le verre de phosphate d'une part et le MoDTC en produisant du MoS_2 et du MoO_3 d'autre part.

1.6.3 Additifs modificateurs de frottement organique

Depuis plus d'un siècle, plusieurs travaux ont montrés que les modificateurs de frottement organiques permettent de réduire le frottement. Wells et Southcombe ont montré en 1918 que l'ajout d'une petite quantité d'acide gras dans une huile minérale permet de réduire le frottement dans des régimes de lubrification sévères [51, 52]. Pendant de nombreuses années, des recherches ont été intensément menés pour déterminer les mécanismes d'action de ces additifs et leur pouvoir lubrifiant.

Les additifs modificateurs de frottement organiques, souvent polaires sont bien connus dans la littérature pour leur action réducteur de frottement dans des conditions tribologiques très sévères. Hardy [27], Bowden et Tabor [28, 53] ont proposé le modèle de mécanisme d'action le plus utilisé pour ces molécules, connu sous le nom de monocouches auto-assemblées (SAM : Self Assembled Monolayers). D'après ces auteurs, les additifs polaires forment des couches moléculaires denses, organisées et fortement liées au substrat par physisorption préférentielle du groupement polaire sur les films d'oxydes natifs des surfaces métalliques. Les molécules seraient alors ancrées à la surface par une liaison relativement forte et la chaîne carbonée viendrait se placer verticalement à la surface. La cohésion des couches et leur densité seraient réalisées grâce aux forces de Van der

Waals entre les couches aliphatiques. Le frottement serait réduit grâce à ce "balai brosse" moléculaire bidimensionnel par un faible cisaillement entre les groupement méthyles en fin de chaîne.



FIGURE 1.18: Formation de couches adsorbées avec les additifs modificateurs de frottement organiques d'après le modèle proposé par Hardy [27]

Ce modèle est applicable à tous les modificateurs de frottement organiques composés de longues chaînes hydrocarbonées avec 10 atomes de carbone au minimum et une tête polaire sur une de ses extrémités.

Ces modificateurs de frottement organiques sont souvent des composés chimiques :

- d'acide carboxylique ou ses dérivés;
- d'amides, imides, amines et leurs dérivés;
- d'acide phosphorique;
- et de polymères organiques.

Dans le tableau 1.1, nous montrons une classification des différents modificateurs et leur mode d'action.

Mode d'action	Type de modificateurs de frottement
Formation d'une couche réactive Acides gras saturés, acides phosphoriques, acides g	
	soufrés
Formation d'une couche adsorbée Longue chaîne d'acide carboxylique, esters, amines	
	imides

TABLE 1.1: Type de modificateur de frottement et mode d'action

L'épaisseur et l'efficacité du film adsorbé dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquelles nous avons [55] :

- 1. le groupement polaire;
- 2. la longueur de la chaîne moléculaire permet d'augmenter l'épaisseur du film adsorbé et les interactions entre les chaînes hydrocarbonées [60];

- 3. la configuration moléculaire, les molécules minces permettent d'accroître la densité du film adsorbé et augmenter les interactions entre les chaînes adjacentes, ce qui conduit à des films plus solides;
- 4. la température influe sur l'épaisseur du film adsorbée et sa ténacité. L'adsorption des composés de réduction de frottement sur la surface métallique se produit à des températures relativement faibles, contrairement aux additifs AW qui forment des couches de protection par des réactions chimiques pour lesquelles des températures plus élevées sont nécessaires. Si la température est trop élevée, suffisamment d'énergie peut être fournie pour désorber les molécules de la surface métallique entraînant alors une augmentation du frottement.

Ces additifs sont de plus en plus utilisés avec les restrictions concernant les émissions polluantes mais particulièrement concernant l'absence de cendre (soufre et phosphore) et leur performance tribologique. La figure 1.19 représentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse avec une huile à une viscosité donnée et une charge normale de 100 \aleph , montre une réduction significative du coefficient de frottement en régime limite (*BL*) pour les formulations contenant les additifs modificateurs de frottement (monooléate de glycérol GMO ou les additifs modificateurs de frottement OFM A ou OFM B). Les additifs modificateurs de frottement organiques OFM A et B montrent plus une réduction du frottement en régime mixte [55]. Ce résultat affirme l'action réducteur de frottement de MF organique en régime limite et mixte comme le rapportent entre autres Korcek [56], Crawford [57] et Christakudis [58].



FIGURE 1.19: Courbe de Stribeck obtenue pour des essais réalisés sur un tribomètre cylindre disque avec un disque en acier 100Cr6 de diamètre 730mm et un cylindre de même nature avec un diamètre de 8mm à la charge normale constante de $100\mathcal{X}$ avec une température de $40^{\circ}C$ pour une huile formulée sans modificateur (RL 179/2 (5W30)) puis dans lequel on a ajouté 0,5% de mono oléate de glycérol (GMO), et 0,5% de modificateur de frottement organique OFM A et OFM B[55]

Cependant, hormis les conditions opératoires, la topographie de surfaces et les affinités chimiques additif/surface sont des paramètres à prendre aussi en considération dans le comportement tribologique.

1.7 Conclusions : objectifs et démarche

Le développement des moteurs diesel est motivé par une forte volonté de réduire les émissions polluantes et baisser la consommation de carburant. Cette réduction permet non seulement de répondre aux normes environnementales mais aussi de proposer un gain financier au client. La diminution du frottement devient primordiale pour arriver à répondre à ces exigences. Ainsi l'amélioration du lubrifiant doit faire face aux nouvelles contraintes induites par les normes européennes, l'évolution des technologies et des concepts sur les moteurs diesel.

Dans ce chapitre nous avons décrit le fonctionnement du moteur et la complexité les contacts étudiés (SPC et MBC). La réduction des pertes mécaniques par frottement au niveau de ces tribosystèmes passe par une maîtrise de la conception mais aussi par une lubrification bien définie.

D'une part, nous avons montré que le lubrifiant est un produit de haute technicité qui doit satisfaire les contraintes de plus en plus sévères auxquelles ces huiles sont soumises dans les contacts étudiés du moteur; d'autre part, la courbe de Stribeck a permis de définir les différents régimes de lubrification et les transitions entre les régimes pour un contact lubrifié. La mise en place de la courbe de Stribeck généralisée, représentant le coefficient de frottement en fonction du nombre de Hersey modifié comme l'indiquent les travaux de Schipper [30, 77], Ter Haar [74] et Emmens [75] conduit à construire un modèle empirique basé sur les données expérimentales permettant d'estimer le coefficient de frottement et la transition entre les régimes de lubrification.

Enfin, nous avons montré que les additifs modificateurs de frottement ajoutés dans la formulation jouent un rôle important et permettent de réduire le frottement dans les régimes de lubrification limite et mixte. Cependant, leur efficacité est fonction d'un compromis entre les conditions opératoires, la chimie et la topographie de la surface.

Cette partie a permis de souligner l'importance des huiles dans le fonctionnement des moteurs. Les conditions de fonctionnement des organes se sévérisant de plus en plus, les contact SPC et MBC opèrent plus dans le régime de lubrification mixte voire limite. Dans ces régimes, les additifs modificateurs de frottement, la topographie de surface et la nature des matériaux jouent un rôle important dans la séparation des organes par la formation de films physisorbés et/ou chimisorbés pour réduire le frottement. La maîtrise des comportements tribologiques (frottement et usure) de ces organes dans les différents régimes de lubrification passe par une compréhension des mécanismes d'action des modificateurs de frottement organiques sans cendre utilisés dans la formulation des lubrifiants.

Le but de cette thèse est de comprendre le couplage des additifs modificateurs de frottement, surface et matériau pour la réduction du frottement, et le comportement tribologique dans les différents régimes de lubrification. Nous nous focaliserons donc sur la compréhension des mécanismes d'action de deux additifs modificateurs de frottement sans cendre (FM1 et FM2) en tenant en compte de la chimie des additifs, des conditions tribologiques et des couplages additifs/surface. La trame sur la figure 1.20 présente la démarche expérimentale entreprise au cours de la thèse pour répondre à la problématique. Nous avons d'abord adopté une démarche de caractérisation du lubrifiant et de la surface en tenant en compte les propriétés physico chimique des additifs modificateurs de frottement organiques sans cendre (MF) et de la base synthétique polyalphaoléfine. Ensuite, une étude du comportement tribologique de l'interface lubrifié est examiné dans tous les différents régimes de lubrification avec la courbe de Stribeck généralisée pour identifier les performances tribologiques des MF. Dans le régime élastohydrodynamique (EHL), nous avons étudié le comportement rhéologique du lubrifiant pour connaitre son influence sur la réponse en frottement. Cette démarche a permis d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes d'action des modificateurs de frottement organiques sans cendres pour réduire le frottement dans différentes conditions tribologiques.



FIGURE 1.20: Démarche expérimentale

Chapitre 2

Caractérisation topographique des surfaces et chimie des MF

Sommaire

2.1	Introd	luction	42
2.2	Étude	topographique des surfaces	43
	2.2.1	Interférométrie optique	43
	2.2.2	Rugosimètre tactile	45
	2.2.3	Microscopie à force atomique AFM	46
	2.2.4	Application aux surfaces étudiées	47
2.3	Carac	térisation chimique des surfaces	49
	2.3.1	Spectromètre Photo électrons X (XPS)	49
	2.3.2	Applications aux échantillons d'acier 100Cr6	50
2.4	Les ac	ditifs modificateurs de frottement FM1 et FM2	51
	2.4.1	Techniques d'analyses et principe de fonctionnement	52
	2.4.2	La base synthétique utilisée	55
	2.4.3	Les modificateurs de frottement sans cendre FM1 et FM2 \hdots	56
	2.4.4	Les différentes formulations de lubrifiant	61
2.5	Concl	usion	62

2.1 Introduction

Après avoir circonscrit les périmètres scientifiques et industriels de la thèse, une démarche est mise en place pour la compréhension des mécanismes de réduction du frottement. Ceux-ci sont liés à la nature des surfaces, aux additifs et aux conditions de sollicitations évoquées dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser précisément la topographie des surfaces, mais aussi ses propriétés physico-chimiques ainsi que la nature des mélanges de lubrifiants afin de pouvoir appréhender rigoureusement l'effet du couplage additif/surface et leurs interactions sur la réduction du frottement. Ainsi ce chapitre décrit et expose les différentes techniques de caractérisation appliquées aux surfaces avant l'essai de frottement et les formulations de lubrifiants utilisées. Pour une connaissance des groupements fonctionnels des lubrifiants étudiés, nous avons réalisé des analyses de RMN (résonance magnétique nucléaire) et de IR (infrarouge) des produits mis à notre disposition. Pour ce qui concerne l'analyse morphologique des surfaces, les techniques tactiles et optiques sont distinguées et les paramètres topographiques bidimensionnel 2D et tridimensionnel 3D qui en sont extraits, seront présentés. L'ensemble de ces techniques nous permet ensuite de réaliser une caractérisation complète et affinée des surfaces modèles et de caractériser la nature chimique des modificateurs de frottement.

2.2 Étude topographique des surfaces

2.2.1 Interférométrie optique

L'interférométrie optique est basée sur la construction des franges d'interférences générées par deux ondes cohérentes entre elles. Comme présenté sur la figure 2.1, la microscopie interférométrique à lumière blanche utilise le faisceau lumineux incident qui est divisé en deux parties : l'une réfléchie par la surface à mesurer et l'autre par un miroir référence. Les deux ondes réfléchies sont ensuite recombinées et leur différence de phase crée des franges d'interférences ou interférogramme, enregistrées par une caméra CCD. Les données acquises sont ensuite transférées vers un ordinateur puis analysées afin de reconstruire la surface mesurée. Il existe plusieurs modes d'acquisition et d'analyse de l'interférogramme qui permettent avec le même appareil d'accéder à une large gamme de rugosité de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètre.

L'interféromètre est solidaire d'un translateur piézoélectrique qui contrôle le déplacement vertical de l'objectif. Pour chacune de ces positions, l'analyse de l'image capturée permet de connaître l'intensité lumineuse en chaque point du plan (x,y). Ainsi, il est possible de traduire les variations d'intensité en variation de relief avec une résolution de 2 nm. Les différents objectifs disponibles peuvent balayer une aire importante qui varie de quelques centaines de μm^2 à quelques mm^2 . Généralement, trois types d'objectifs sont utilisés : Michelson, pour les faibles grossissements, Mirau pour les grossissements au dessus de 50 et enfin des objectifs de type Linnik pour des grossissements supérieurs à 100. Pour caractériser des surfaces plus grandes, il existe un mode appelé « stitching », qui superpose plusieurs mesures topographiques sur des aires contigües et rassemble ces éléments pour former l'image finale de la surface mesurée.



FIGURE 2.1: Principe de fonctionnement de l'interférométrie optique[91]



FIGURE 2.2: Images d'une chemise neuve de moteurs avec les stries de pierrage (a) et de la topographie d'une portion de chemise usée d'un moteur Diesel PSA après des heures de fonctionnement sur banc moteur (b).

En utilisant la technique de l'interférométrie, nous avons effectué l'analyse morphologique d'un échantillon de chemise d'un moteur diesel sur la figure 2.2. Cette image 3D représente la topographie d'une chemise réalisée en fonte pierrée après quelques dizaines d'heures de fonctionnement. Nous pouvons noter la disparition des stries initialement présentes sur la surface neuve après pierrage. Cette technique nous permet de bien caractériser les surfaces à caractère multi-échelle avec différentes échelles de rugosités. En revanche, cette technique est inadaptée pour scruter des rugosités à l'échelle nanométrique par exemple en fond des stries sur la topographie de la chemise.

2.2.2 Rugosimètre tactile

Cette méthode utilise une pointe en diamant, avec un rayon de courbure généralement entre $2\mu m$ et 10 μm , se déplaçant grâce à des moteurs pas à pas sur une surface suivant les axes X et Y. Les déplacements suivant l'axe Z du palpeur sont mesurés par un capteur inductif. Dans le cadre de cette thèse, le dispositif utilisé présente une résolution verticale de $10 \,\mu m$ pour un débattement de 5mm. Des surfaces jusqu'à $40mm^2$ peuvent être mesurées. L'exemple de la chemise du cylindre et de coussinets de bielle respectivement illustré sur les figures 2.3 et 2.4 montre les potentialités de cette technologie qui nous permet de caractériser la topographie de ces surfaces. La représentation tridimensionnelle de la chemise souligne le caractère multi-échelle du cylindre avec la forme cylindrique (diamètre de 80mm) et les rayures obtenues par pierrage (profondeurs des rayures micrométriques). L'image du coussinet permet d'apprécier la texturation formée de sillons de 2, $5 \,\mu m$ de profondeur. Ce rugosité tactile est particulièrement adapté pour le contrôle de forme, d'ondulation et les surfaces de grandes dimensions, mais est limité pour les rugosités inférieures au micromètre.



FIGURE 2.3: Image réalisée avec un rugosimètre tactile sur une surface réelle de chemise d'un moteur



FIGURE 2.4: Image topographique en 3D d'un coussinet de bielle neuf d'un moteur Diesel

2.2.3 Microscopie à force atomique AFM

Elle permet de réaliser une cartographie tridimensionnelle ou de caractériser les propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la détection des forces atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et le palpeur très particulier : une pointe d'à peine quelques micromètres de hauteur. Sa forme, son orientation ou encore la nature de son revêtement vont conditionner la réussite de la mesure.



FIGURE 2.5: Schéma de principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique et topographie d'un plan en acier 100Cr6

La Microscopie à Force Atomique (AFM) permet d'accéder à une topographie très précise des surfaces. Elle est utilisée sur diverses modes : en contact, tapping et non-contact. Le principe de fonctionnement de l'AFM est rappelé sur la figure 2.5 Une pointe en silicium avec un rayon de courbure de 5 nm balaie la surface à mesurer. La déflexion du levier est mesurée par un laser dont le faisceau est réfléchi au dos de la pointe vers des photodiodes. Le spot, initialement placé au centre des quatre photodiodes, se déplace au cours de la mesure. Cette déviation qui résulte des variations topographiques permet de reconstruire la surface avec une résolution verticale de quelques nanomètres.



FIGURE 2.6: Image 3D de la topographie d'une surface plane en acier 100Cr6 rectifiée avant d'être polie (a) et de la surface polie de Ra = 8 nm

Le balayage suivant les axes X et Y est assuré par des systèmes piézoé lectriques. Les AFM récents autorisent le balayage de surface sur une aire maximale de $0,01\ mm^2$.

Les surfaces utilisées sont polies miroir avec des rugosités faibles comme nous pouvons le voir sur l'image topographique de la surface plane sur la figure 2.6. Les hauteurs des aspérités sont très faibles. La hauteur maximale est de 43 nm. Cet outil est utilisé pour la caractérisation de micro et nano-rugosité.

2.2.4 Application aux surfaces étudiées

L'empreinte morphologique de la surface liée à son processus d'élaboration est mesurable grâce aux paramètres d'analyse topographiques. Ce sont des grandeurs mathématiques permettant de caractériser quantitativement la morphologie de la surface concernée. Pour les généraliser à tous les points de la surface, la somme sur l'axe Y est rajoutée.

Tel un signal aléatoire, le profil de rugosité est décrit entièrement et de manière unique par ses moments d'ordre entier. Les paramètres usuels les plus souvent utilisés sont la moyenne arithmétique \mathcal{R}_a et la moyenne quadratique \mathcal{R}_q des écarts à la moyenne, définies ci-dessous en deux dimensions.

 La moyenne arithmétique (moment d'ordre 1) des écarts à la moyenne, Ra, exprimée dans l'unité de longueur de l'axe Z, est donnée par :

$$R_{a} = \frac{1}{l_{b}} \sum_{0}^{l_{b}} |Z(x) - \overline{Z}|$$
(2.2.1)

— La moyenne quadratique (moment d'ordre 2) des écarts à la moyenne, Rq, exprimée dans l'unité de longueur de l'axe Z, est définie par :

$$\mathcal{R}_{q} = \sqrt{\frac{1}{l_{b}} \sum_{0}^{l_{b}} (Z(x) - \overline{Z})^{2}}$$
(2.2.2)

 l_b est le nombre de points suivant l'axe X, Z(x) est la hauteur en chaque point x et \overline{Z} est la moyenne des hauteurs du profil. \mathcal{R}_q est aussi appelé rugosité \mathcal{RMS} .

Il existe d'autres paramètres caractéristiques de l'état de surface comme le moment d'ordre 3 ou facteur d'asymétrie du profil appelé "skewness" et le moment d'ordre 4 ou coefficient d'aplatissement appelé "kurtosis". Ces paramètres, notés respectivement Rsk et Rku, permettent d'analyser la distribution et la forme des aspérités. Cependant l'utilisation d'échantillons très lisses, nous pousse à nous focaliser sur les paramètres $\mathcal{R}a$ et $\mathcal{R}q$ définis précédemment. Dans notre cas d'étude, ces paramètres (\mathcal{R}_a et \mathcal{R}_q) sont suffisants pour connaître la rugosité de nos surfaces.



FIGURE 2.7: Image morphologique 3D par interférométrie optique et profil d'un échantillon plan en acier 100Cr6 poli miroir ($R_a = 11, 65 nm$ et $R_q = 14.5 nm$) utilisé pour les essais de frottement

La figure 2.7 présente la topographie d'une surface obtenue par interférométrie optique en lumière blanche d'une surface métallique polie par abrasion mécanique. \mathcal{R}_a et \mathcal{R}_q sont calculés et leurs faibles valeurs confirment un état de surface poli miroir. Ces paramètres sont suffisants pour qualifier nos surfaces polies utilisées dans nos expérimentations comme nous pouvons le voir avec les figures 2.8 et 2.9 qui montrent la rugosité d'une surface en fonte polie et la bille de roulement en acier 100Cr6. L'hétérogénéité de la fonte au niveau de sa structure et le polissage par abrasion font que la surface polie peut montrer par la différence de coloration, des défauts de planéité et des creux dus à des arrachements d'inclusions graphitiques.



FIGURE 2.8: Image morphologique 3D par interférométrie optique d'un échantillon plan en fonte polie ($R_a = 48,07 nm$ et $R_q = 62,35 nm$) utilisé pour les essais de frottement



FIGURE 2.9: Image morphologique 3D par interférométrie optique et profil de la bille en acier 100Cr6 polie miroir ($R_a = 47, 36 nm$ et $R_q = 65, 16 nm$) utilisée pour les essais de frottement

2.3 Caractérisation chimique des surfaces

2.3.1 Spectromètre Photo électrons X (XPS)

La spectrométrie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Le principe est basée sur un faisceau de rayons X comme source principale pour irradier la surface de l'échantillon, ce qui entraîne une ionisation des atomes par l'effet photoélectrique (figure 2.10). Les atomes vont absorber une partie des radiations incidentes et en réémettre d'autres, le spectre d'absorption et de réémission est caractéristique des énergies de liaison de la matière, et donc de sa nature chimique.



FIGURE 2.10: Schématisation du principe d'analyse par spectrométrie XPS[54]

Chaque photon X incident a la même énergie $(h_p \cdot v)$ puisque le faisceau est monochromatique $(h_p \cdot v)$ étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique, E_c .

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h_\nu \cdot \nu - E_c \tag{2.3.1}$$

où E_L = Énergie de liaison [J], E_c = Énergie cinétique électronique [J], h_p = Constante de Planck [Js] (6,6260755 × 10⁻³⁴) et ν = Fréquence de radiation [s⁻¹].

L'analyse des pics nous permet d'avoir accès à la composition chimique du matériau. L'intégrale des pics permet de réaliser une étude semi-quantitative.

Dans notre caractérisation analytique, nous avons utilisé l'appareil d'analyse PHI 5000 Versaprobe II (VP-II). Cet appareil est un dispositif expérimental sous ultravide pouvant travailler différentes températures comprises entre -150° C et 1000° C. Le VP-II permet d'analyser des microrégions avec source X avec une résolution de 0, 5 ev. La taille du faisceau peut être commandée à partir de moins de $10\mu m$ de diamètre à $400 \mu m$ pour une grande sensibilité (jusqu'à 10^{6} coups/seconde). Les résultats sont obtenus sous forme de spectre composé de pics caractérisant les éléments présents à la surface. L'aire sous le pic permet de calculer la concentration élémentaire en pourcentage atomique (at.%). Le spectre spécifique d'un élément peut être réalisé lorsqu'on fait une déconvolution du pic, permettant ainsi de connaître les liaisons chimiques de l'atome. L'érosion de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions d'argon nous permet de réaliser des profils en profondeur permettant le suivi des éléments présents sur la surface. Le traitement des données est réalisé avec le logiciel MultiPack.

2.3.2 Applications aux échantillons d'acier 100Cr6

L'analyse XPS de la surface d'acier avant essai de frottement nous donne le spectre de la figure 2.11. Sur le spectre de l'échantillon d'acier, préalablement nettoyé à l'heptane et propanol dans un bain à ultrasons, nous pouvons observer trois éléments caractéristiques que sont le fer, le carbone et l'oxygène. Ces éléments apparaissent respectivement aux énergies de liaisons suivantes :

- le fer (Fe_2p_3) à 707 eV
- l'oxygène (O1s) vers 529, 9 eV
- le carbone (C1s) à $280 \, eV$

En réalisant l'abrasion de la surface, on obtient le profil XPS de l'échantillon. Sur ce profil, nous observons la concentration des éléments précédents, Fe, O1s et C1s en profondeur dans le substrat. La concentration du carbone est faible sur l'échantillon et sa présence est attribuée à l'acier. L'oxygène et le fer sont à des concentrations respectives de 70 at% et 30 at% sur la première minute d'abrasion. Cette concentration est caractéristique de l'oxyde de fer natif Fe_2O_3 . Après la première minute, le fer métal est prédominant dans le profil.

Ainsi, nous pouvons confirmer que les échantillons utilisés sont recouverts d'une couche d'oxyde de fer (Fe_2O_3) avant l'essai de frottement. Cette couche est épaisse de 4 nm.



FIGURE 2.11: Spectre d'analyse XPS de l'échantillon d'acier 100Cr6 polie miroir avant essai de frottement



FIGURE 2.12: Profil d'analyse représentant la concentration atomique en fonction du temps d'abrasion de l'échantillon d'acier 100Cr6 polie miroir avant essai de frottement

2.4 Les additifs modificateurs de frottement FM1 et FM2

L'étude de la compréhension du couplage additif / surface sur la réduction du frottement se focalise dans ce travail sur deux types d'additifs modificateurs de frottement nommés FM1 et FM2. Il s'agit de produits organiques uniquement composés de carbone, hydrogène, oxygène et azote. Ils sont utilisés d'une part, pour leur pouvoir réducteur de frottement et d'autre part, pour leur composition respectueuse de l'environnement : absence de cendres et plus particulièrement du soufre afin de répondre aux normes de plus en plus sévères sur la chimie des nouvelles formulations. Il existe différents additifs modificateurs de frottement organiques, qui peuvent être des esters, des acides gras ou encore des amines. Les produits à notre disposition, l'additif FM1 pur, la base PAO4 seule et les mélanges simples PAO4 + MF (FM1 ou FM2), ont été caractérisés par RMN et par IR. Ceci nous a permis d'identifier les groupes fonctionnels composant des molécules.

2.4.1 Techniques d'analyses et principe de fonctionnement

2.4.1.1 La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une technique permettant d'identifier la structure de composés liquide ou solide, de caractériser leur enchaînement atomique et d'obtenir les informations sur l'environnement chimique (nature des voisins proches) des noyaux atomiques. Elle s'appuie sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. En effet, les noyaux de certains atomes possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est à dire qu'ils se comportent comme des dipôles magnétiques comparables à des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique, le spin.

La spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène RMN, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe généralement uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le moment magnétique nucléaire peut prendre différentes orientations. A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
- l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

L'appareillage est constitué d'un aimant à l'origine du champ magnétique, d'un émetteur et d'un récepteur radio-fréquence, d'un variateur de champ et d'un ordinateur qui pilote et enregistre toutes les fréquences (figure 2.13). L'échantillon est placé dans un tube de verre entre les deux pôles d'un puissant aimant, puis il est exposé à une radiofréquence constante dans un champ magnétique d'intensité variable. Lorsque le champ atteint une intensité spécifique, certains noyaux absorbent de l'énergie et entrent en résonance. Cette absorption induit un très faible courant électrique, qui circule dans la bobine réceptrice entourant l'échantillon et un pic apparaît sur l'enregistreur qui trace l'intensité du signal (%) en fonction du déplacement chimique (ppm).



FIGURE 2.13: Schématisation du principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN

Ce tracé appelé spectre RMN, est un diagramme représentant des signaux ou pics de résonance émis par certains noyaux présents dans l'échantillon. Plus précisément, un spectre correspond à l'absorption, par certains atomes, de fréquences présentes dans la source électromagnétique. L'interprétation de ces signaux (position, aspect et intensité) conduit à un ensemble d'informations duquel on déduit la structure du composé analysé. Les données telles que le glissement ou déplacement chimique, le phénomène de couplage qui traduit les interactions nucléaires et les mesures de temps de relaxation (mobilité moléculaire...) sont les paramètres fondamentaux de la RMN.

L'analyse d'un spectre RMN fait appel à trois opérations :

- la détermination des groupes fonctionnels
- la détermination de la proportion de chaque groupe

— la détermination de la multiplicité du signal et éventuellement des constantes de couplages. En théorie, il est possible d'observer le phénomène RMN pour la quasi-totalité des éléments du tableau périodique de Mendeleïev à condition que le nombre de spin d'un nucléide soit non nul. En effet, seuls les noyaux possédant un nombre impair de nucléons ont un spin non nul, et se prêtent à la RMN. La sensibilité varie énormément avec les noyaux. Les trois principaux noyaux étudiés en RMN sont : le proton ¹H, le carbone ¹³C et le phosphore ³¹P.

La réalisation d'un spectre RMN proton ¹H est généralement rapide (quelques minutes d'acquisition). Grâce à l'analyse des déplacements chimiques (voir table 2.1) de chaque résonance et de leur structure fine due aux couplages scalaires, il est possible de déterminer la structure de nombreuses molécules organiques. Cette détermination est facilitée en utilisant aussi en parallèle la spectroscopie RMN du ¹³C . L'acquisition d'un spectre du ¹³C est cependant plus longue compte-tenu de l'abondance naturelle très faible de cet isotope du carbone ($\sim 1,1\%$).

L'échantillon à analyser est généralement mis en solution dans un solvant, souvent du chloroforme deutéré, $(CDCl_3)$.Ce solvant est 100 % enrichi en deutérium (²D, un isotope de l'hydrogène) afin qu'il soit invisible en RMN du proton. La fréquence de résonance d'un des noyaux du solvant est souvent utilisée comme un repère.

Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons les spectroscopies RMN proton et carbone. L'acquisition des spectres $RMN^{1}R$ et ${}^{13}C$ est faite sur un spectromètre BRUKER AVANCE 400 équipé d'une sonde QNP ${}^{1}R/{}^{13}C/{}^{19}F/{}^{31}P$ à 30°C au Service Central d'Analyse (SCA-CNRS) à Lyon.

Type de proton	d en ppm	Type de proton	d en ppm
-CH-C	0,8 à 1	-CH-X	2,5 à 4
-CH-C-C-X	0,8 à 1,2	-CH-O-C=O	3,7 à 4,8
-CH-C=C-	1,6 à 2,2	H_2C=C	4,5 à 5,3
-CH-C-X	1 à 1,8	Ar-H	6 à 8
-CH-C-CN	2 à 3	R-NH-	1 à 5
–¤–×́	2,1 à 3	R-OH	1à6
HC≡C—	2,3 à 3,2		5,5 à 8,5
-CH-C=O	2 à 2,7	H-C_N	8
-CH-Ar	2,3 à 3	R-CHO	9,5 à 9,9
-CH-O	3à4	R-COOH	10 à 13
-CH-O-Ar	3,7 à 4,3		
-	Champ magnéti déblindage i	que croissant F	

TABLE 2.1: Tables de correspondance des déplacements chimiques en RMN proton [79]

2.4.1.2 La spectroscopie Infrarouge

δe

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge $(2, 5 \,\mu m < l < 50 \,\mu m)$. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans l'échantillon. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde, exprimé en cm^{-1} , donné par la relation suivante :

$$\tilde{\nu} \ (\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{l \ (\mathrm{m})}$$
(2.4.1)

La figure 2.14 représente le schéma de principe du fonctionnement d'un spectromètre infrarouge. La source IR émet dans le centre infrarouge du spectre électromagnétique et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe de l'absorbance ou la transmittance en fonction du nombre d'onde. A partir de cette dernière, nous pouvons déterminer les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon.



FIGURE 2.14: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge[78]

2.4.2 La base synthétique utilisée

Dans cette étude, la base utilisée est une huile synthétique de la famille des polyalphaoléfines (PAO). Elles sont connues pour leur bonne stabilité thermo-oxydative et leur faible volatilité. Leur structure chimique est représentée sur la figure 2.15. Les bases PAO sont souvent désignées par un chiffre correspondant à leur viscosité cinématique (en mm^2/s ou centistokes (cSt)) à 100°C. Ces huiles de base se distinguent par rapport aux huiles minérales par l'absence d'aromatiques et d'impuretés.

L'huile de base fournie par Lubrizol pour nos expérimentations est une base PAO4. Elle est produite à partir d'un alcène C10-alphaoléfine (déc-1-ène) oligomérisé pour former des chaînes plus longues (-C20, C30, C40, etc), puis la mixture est distillée à la bonne viscosité avant d'être hydrogénée pour éliminer les doubles liaisons (C = C) restantes. Cette base PAO4 est un polydécène hydrogéné dont la formule générale est, $C_{10n}H_{20n+2}$, entièrement composée d'hydrocarbures saturés ramifiés (ISO-paraffinages).



FIGURE 2.15: Structure chimique des polyalphaoléfines (avec $n \ge 2$). \mathcal{R} et \mathcal{R}' peuvent être l'atome d'hydrogène (H) ou les radicaux alkyle apolaires $C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}_3$)₂.

L'analyse RMN proton de la PAO4 donne la figure 2.16. L'analyse est réalisé en introduisant un capillaire contenant l'huile de base et le solvant deutérium (DMSO) dans le tube RMN. Le spectre montre la présence des chaînes alkyles (-CR - C) caractéristiques des hydrocarbures composant la base PAO4 pour les déplacements chimiques situés entre 0, 5 et 1 ppm. Cependant, nous pouvons voir un pic à 3,3 ppm lié au solvant utilisé (DMSO) et d'autres pics dus à une pollution lors du prélèvement de l'échantillon à mesurer. La connaissance de la chimie de la PAO4 nous permettra de pouvoir décorréler les composés liés aux additifs mélangés dans la base.



FIGURE 2.16: Analyse RMN proton de la base PAO4.

2.4.3 Les modificateurs de frottement sans cendre FM1 et FM2

2.4.3.1 L'analyse chimique de l'additif modificateur de frottement FM1 pur

L'additif FM1 est un modificateur de frottement organique sans cendre, c'est-à-dire qu'il ne contient ni de composés soufrés ni de composés métalliques. Cependant, nous savons qu'il est composé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Pour pouvoir déterminer précisément le type de molécule dont il s'agit, nous avons réalisé sur le produit pur à notre disposition des analyses spectrométriques de RMN et IR.

La figure 2.17 représente le spectre IR obtenu avec le modificateur de frottement FM1 pur. En analysant les pics à partir de la table de référence des absorptions IR de différents groupes fonctionnels, le spectre présente les bandes caractéristiques de liaisons C-H à 2925, 2854 et $1465cm^{-1}$, d'insaturation éthylénique C=C à 3007et $1654 cm^{-1}$, ainsi qu'un groupe carbonyle de type ester C=O à 1745 et $1167cm^{-1}$. La bande à $3467 cm^{-1}$ correspond à la présence d'hydroxyles -OH. Les spectres de molécules de référence du GMO et du GTO sont aussi représentés. Les résultats montrent une grande similitude entre l'additif FM1 pur et les molécules de mono oléate et trioléate

de glycérol. La différence qui existe entre le mono oléate de glycérol (GMO) dont la structure est schématisée sur la figure 2.18 et le trioléate de glycérol (GTO) réside dans le nombre d'hydroxyles (-OH) libre.



FIGURE 2.17: Spectre d'infrarouge IR-ATR de FM1 pur (bleu), du mono oléate de glycérol GMO (magenta) et le trioléate de glycérol GTO (rouge).



FIGURE 2.18: Structure chimique des molécules de mono oléate de glycérol (a) et de trioléate de glycérol (b)

Liaison	Bandes (cm-1)	Liaison	Bandes (cm-1)
	de 2850 à 3000 cm ⁻¹	liaison O-H alcool tertiaire	entre 1310 et 1420 cm ⁻¹
	autour de 1400 cm ⁻¹	liaison C=O des acides carboxyliques	entre 1660 et 1740 cm ⁻¹
liaison C-H de CH2	vers 730 cm ⁻¹	liaison C-O des acides carboxyliques	entre 1200 et 1320 cm⁻¹
double liaison C=C	vers 1650 cm ⁻¹	liaison O-H des acides carboxyliques	entre 1350 et 1450 cm ⁻¹
liaison O-H libre	Entre 3500 et 3700 cm ⁻¹	liaison C=O des esters	entre 1700 et 1750 cm⁻¹
liaison O-H liée (laison hydrogène)	iaison O-H liée (laison hydrogène) Entre 3100 et 3500 cm ⁻¹		1ère bande entre 1210 et 1260 cm ⁻¹
liaison O-H alcool primaire	entre 1260 et 1350 cm⁻¹	esters	2ème bande entre 1080 et 1150 cm⁻¹
liaison O-H alcool secondaire	entre 1260 et 1350 cm ⁻¹	liaison C=O des amides	entre 1630 et 1710 cm ⁻¹

TABLE 2.2: La table IR indiquant avec précision les absorptions IR des différents groupes fonctionnel et la liaison concernée [79]

Pour la RMN, l'analyse de l'additif FM1 pur est réalisée en introduisant un capillaire contenant le solvant deutérium (DMSO) dans le tube RMN. Les spectres sont représentés sur les figures 2.20 et 2.19. Les spectres $RMM^{1}K$ et ^{13}C mettent en évidence dans ce lubrifiant la présence de chaînes alkyle, de doubles liaisons, d'atomes d'oxygène qui déblindent les signaux vers 3, 5-4 ppm en proton et 65 - 70 ppm en carbone. Le spectre $RMM^{13}C$ permet d'identifier plusieurs fonctions carbonyle aux alentours de 171 ppm. Nous sommes donc en présence de carbones de type CH et CH₂ entre 65 et 70 ppm. La multiplicité des signaux caractéristiques des fonctions ester, éthylénique nous oriente vraisemblablement vers un mélange de chaînes alkyle différentes. De plus, le nombre de groupement RCH₂O-CH₂- et CH-OH entre 65 et 70 ppm semble indiquer que nous sommes en présence d'un oléate de glycérol. Ce résultat est en bon accord avec les analyses IR.



FIGURE 2.19: Spectre $\mathcal{RMN}^{13}C$ des molécules d'additif pur FM1 présentant les différents groupes fonctionnels présents dans le composé. \mathcal{R} et \mathcal{R}' peuvent être l'atome d'hydrogène (H) ou les radicaux alkyle apolaires $C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}(C\mathcal{R}_3)_2$. Cette analyse est réalisé sur un spectromètre BRUKER AVANCE 400 équipé d'une sonde QNP ${}^{12}\mathcal{R}/{}^{13}C/{}^{19}F/{}^{31}P$ à 30°C au Service Central d'Analyse (SCA-CNRS) à Lyon.



FIGURE 2.20: Spectre \mathcal{RMN}^{1} H des molécules d'additif pur FM1 présentant les différents groupes fonctionnels présents dans le composé. \mathcal{R} et \mathcal{R}' peuvent être l'atome d'hydrogène (H) ou les radicaux alkyle apolaires $C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}_3$, $C\mathcal{R}_2 - C\mathcal{R}(C\mathcal{R}_3)_2$. Cette analyse est réalisée sur un spectromètre BRUKER AVANCE 400 équipé d'une sonde QNP ${}^{1}\mathcal{R}/{}^{13}C/{}^{19}F/{}^{31}P$ à 30°C au Service Central d'Analyse (SCA-CNRS) à Lyon.

2.4.3.2 L'analyse des mélanges simples : Base +MF

Nous avons réalisé une étude comparative par RMN entre les différents lubrifiants à notre disposition (figure 1,3). L'additif FM1 pur ayant déjà été caractérisé précédemment de même la base PAO4, nous avons analysé les mélanges simples PAO4 + 0, 5% FM1, PAO4 + 0, 5% FM2 et PAO4 + 0, 5% FM1 + 0, 5% FM2 pour déterminer les déplacements chimiques caractéristiques de chacun de ces lubrifiants. Dans le mélange PAO4 + 0, 5% FM1, nous retrouvons clairement les résonances caractéristiques du FM1 à 5 ppm, 3, 7 ppm, 2, 4 ppm, 1, 9 ppm et 1, 7 ppm et ceci, malgré la faible teneur en additif. Dans la formulation du mélange des deux additifs FM1 et FM2, nous retrouvons les résonances du FM1 comme dans l'échantillon précédent ainsi que les résonances du FM2 à 4 ppm et 2, 7 ppm. En revanche, certaines résonances disparaissent dans le mélange contenant les deux additifs (vers 4, 6 ppm), ceci peut être dû à une réaction entre les deux molécules pour en donner un nouveau, ou bien d'un artefact de mesure. Il est intéressant de noter que l'additif FM2 ne contient que des fonctions hydroxyles mais pas de carbones éthyléniques. Malheureusement nous ne disposons pas de l'additif FM2 pur qui nous permettrait de mieux le caractériser. Cependant l'absence d'insaturations nous permet de supposer que le molécule de FM2 est un ester d'acide gras de type stéarate de glycérol dont la structure chimique est représentée sur la figure 2.22.



FIGURE 2.21: Spectre RMM^{1} H des mélanges simples contenant base + AFM présentant les différents groupes fonctionnels présents dans le composé. R et R' peuvent être l'atome d'hydrogène (H) ou les radicaux alkyle apolaires CR_3 , $CR_2 - CR_3$, $CR_2 - CR(CR_3)_2$. Cette analyse est réalisée sur un spectromètre BRUKER AVANCE 400 équipé d'une sonde QNP ${}^{1}R/{}^{13}C/{}^{19}F/{}^{31}P$ à 30°C au Service Central d'Analyse (SCA-CNRS) à Lyon.



FIGURE 2.22: Structure chimique des molécules de monostéarate de glycérol (a) et de triostéarate de glycérol (b)

2.4.4 Les différentes formulations de lubrifiant

Dans un premier temps, une étude comparative des lubrifiants complètement formulés est réalisée avec comme référence l'huile formulée, MA4FE (5W30 Fuel Economy). Cette huile est comparée aux lubrifiants ne contenant pas de modificateur de frottement (No FM) et aux lubrifiants contenant différents teneurs d'additifs modificateurs de frottement FM1 ou FM2 comme indiqué dans le tableau 2.3 ci-dessous. Ces produits ont été élaborés par le fabricant d'additifs LUBRIZOL. La viscosité dynamique des huiles formulées indiquées dans le tableau 2.3 est de 42, 35 mPa.s à 40°C et 7, 86 mPa.s à 100°C, tandis que pour l'huile formulée MA4FE, la viscosité vaut respectivement 56 mPa.s et 8, 6 mPa.s, à $40^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$. La faible concentration en additif modificateur de frottement n'influe pas sur la viscosité du volume de lubrifiant. La concentration de 0,25% et 0,5% en additifs modificateurs de frottement est tellement faible qu'elle ne modifie pas la viscosité de l'huile.

Lubrifiant	Annotation
Base synthétique PAO4 contenant : Détergents, Dispersants,	No FM
Pack d'additifs de performance sans modificateur de frottement	
No FM $+0.25\%$ FM1	Lube1_A
No FM $+0.5\%$ FM1	Lube1_2A
No FM $+0.25\%$ FM2	Lube2_A
No FM $+0.5\%$ FM2	Lube2_2A

TABLE 2.3: étape1- Les différents lubrifiants formulés et leurs annotations. L'indice de réfraction de ces huiles formulées est de 1,461.

Dans une seconde étape, des formulations de lubrifiants simplifiés sont étudiées. Une huile de base synthétique PAO4 et des mélanges avec FM1 ou FM2 sont réalisés pour étudier l'influence des additifs modificateurs de frottement en décorrélant les éventuelles synergies ou antagonismes avec les autres additifs du package complet. Un mélange contenant les deux additifs est aussi effectué pour caractériser le couplage entre FM1 et FM2.

Composition	Viscosité dynamique en $(mPa.s)$			Appotation	
Composition	η à 23°C	η à 40°C	η à 100°C	Annotation	
MA4FE	131	56	8,6	MA4FE	
No FM	101	$42,\!35$	$7,\!86$	No FM	
PAO4 pure	31			PAO4	
$\mathrm{PAO4} + 0.25\%\mathrm{FM1}$					FM1_A
$\mathrm{PAO4}{+}0,5\%\mathrm{FM1}$		14.6	2.2	FM1_2A	
$\mathrm{PAO4} + 0.25\%\mathrm{FM2}$		14,0	3,5	FM2_A	
$PAO4{+}0{,}5\%FM2$				FM2_2A	
PAO4+0,5%FM1+0,5%FM2				FM12_2A	

TABLE 2.4: étape2- Les différents mélanges simples contenant une base et une concentration en MF. L'indice de réfraction des mélanges simples PAO4+MF est de 1,454

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation topographiques et chimiques de surface utilisées ainsi que leurs spécificités sont présentés avec les spécificités de chacune afin de permettre le choix de l'outil de mesure topographique le plus adapté en fonction des caractéristiques de la surface étudiée : forme, ondulation, rugosité, micro-rugosité, pente et courbure des aspérités. Ensuite, dans le contexte de la problématique scientifique et industrielle à l'origine de ce travail, l'analyse des données obtenues est réalisée via un nombre limité de paramètres pertinents pour l'évaluation de l'état des surfaces polies. En particulier, les paramètres, \mathcal{R}_a et \mathcal{R}_q sont particulièrement bien adaptés à l'analyse de ce type de surface lisse. L'analyse chimique de la surface des échantillons nous a permis de de caractériser d'une manière complète l'échantillon avant essai. De plus, nous avons décrit les techniques de spectroscopies RMN et IR. Ces techniques nous ont permis d'analyser nos additifs et la base et de définir leur type et leur structure. Ainsi, nous pouvons supposer que les additifs utilisés sont des acides gras d'ester : l'additif FM1, de type oléate de glycérol et FM2, stéarate de glycérol. La chimie des surfaces et des additifs permettront de caractériser la cinétique de réaction.

Dans la suite, nous avons utilisé des surfaces similaires dont la rugosité est caractérisée grâce aux techniques d'analyses topographiques présentées précédemment dans ce chapitre. Comme indiqué dans le tableau, la rugosité de la bille et du plan ont mesurées pour chaque essai. Nous considérons que la rugosité quadratique R_q est suffisante pour la caractérisation de nos surfaces polies miroir. En utilisant ce paramètre, nous pouvons ainsi mettre en évidence la rugosité de l'interface en l'approximant comme étant la racine carré de la somme des carrés des rugosités de surface en regard : cette valeur σ_{RMS} est appelée la rugosité composite dans la suite. Dans le tableau 2.5, nous avons indiqué les ordres de grandeurs des rugosités des différents couples frottés.

Nature des surfaces	R_q bille (nm)	$R_q plan \ (nm)$	$\sigma_{RMS} (nm)$
Acier 100Cr6 / Acier 100Cr6	45	14	47
Acier 100Cr6 / Fonte	42	62	75
Acier 100Cr6 / Disque SiO_2	14	5	15
Acier 100Cr6 / Disque Cr	14	10	17

TABLE 2.5: Récapitulatif de la rugosité \mathcal{RMS} des échantillons utilisés pour les essais de frottement. Ils sont classés par couple respectif de matériau *bille/plan* étudié. σ_{RMS} désigne la rugosité composite des deux surfaces en contact, $\mathcal{R}_q bille$ et $\mathcal{R}_q plan$ sont les rugosités respectives de la bille et du plan.

Chapitre 3

Comportement tribologique des MF en régime mixte-limite

Sommaire

3.1	Introduction				
3.2	Simulation expérimentale des phénomènes transitoires du contact segment-piston-				
	chemis	se	66		
	3.2.1	Modélisation expérimentale du contact segment-piston-chemise (SPC) $\ . \ . \ .$	66		
	3.2.2	Protocole expérimental	68		
3.3	Comp	ortement tribologique des lubrifiants complètement formulés contenant des MF	69		
	3.3.1	Réponse en frottement alternatif de l'huile de référence	69		
	3.3.2	Effet de la température sur le frottement et l'usure	71		
3.4	Comp	ortement tribologique des mélanges simples : base $+MF$	79		
	3.4.1	Effet de la température	79		
	3.4.2	Influence de la pression et de la vitesse	85		
3.5	Conclu	usion	94		

3.1 Introduction

Le système tribologique Segments-Piston-Chemise (SPC) est l'un des contacts les plus complexes en raison de la diversité des sollicitations qu'il subit pendant le fonctionnement du moteur. Ces sollicitations rendent ces systèmes riches en problématiques tribologiques. En les situant sur la courbe de Stribeck[18] présentée dans le chapitre I, on constate que l'assemblage moteur SPC balaie l'ensemble des régimes de lubrification.

Ce chapitre aborde l'influence des MF sur l'évolution du coefficient de frottement en régime de lubrification mixte-limite et tente d'expliciter les mécanismes d'action des MF sur la réponse tribologique en cinématique alternative pour différentes conditions opératoires simulant le contact du système SPC. Après avoir modélisé le contact, nous aborderons dans un premier temps une étude comparative des lubrifiants complètement formulés avec les MF et l'huile de référence de PSA sur deux couples de surface *Acier/Acier* et *Acier/Fonte* et dans un second temps nous essayerons de comprendre les mécanismes d'action mis en jeu par les MF pour réduire le frottement en regardant l'effet des paramètres de sollicitations (Pression, Vitesse et température) pour des mélanges simples constitués d'une huile de base avec une teneur donnée en additifs modificateurs de frottement sur le couple *Acier/Acier*.

3.2 Simulation expérimentale des phénomènes transitoires du contact segment-piston-chemise

3.2.1 Modélisation expérimentale du contact segment-piston-chemise (SPC)

Lorsqu'on suppose un alignement parfait des surfaces, l'aire de ce contact est souvent elliptique et ses dimensions varient au cours du cycle. Cette évolution est due à la présence du jeu au niveau de la gorge qui assure un libre positionnement du segment. Afin d'étudier le comportement tribologique de cet ensemble, la modélisation expérimentale du contact choisie est la configuration bille / plan donnant une aire de contact circulaire (figure3.1), différente de la géométrie de l'aire réelle. Néanmoins, cette géométrie permet par sa simplicité de bien simuler les comportements en frottement du contact segment-chemise en s'affranchissant des problèmes d'alignement liés au contact cylindre-plan. Les conditions tribologiques limitées par les possibilités du tribomètre sont définies grâce à une analyse des variations de pression, de vitesse et de température au cours du cycle de fonctionnement de l'ensemble SPC dans un moteur diesel afin d'être représentatif des régimes sévères de lubrification mixte et limite. Ceux-ci se produisent au niveau des zones de fin de course du piston, au point mort haut et point mort bas (figure3.1).

Les caractéristiques de ces régimes ont été détaillés dans le chapitre I. En guise de rappel, en régime limite, les effets hydrodynamiques sont insuffisants pour qu'il y ait une formation de film lubrifiant séparant complètement les surfaces. Le lubrifiant présent reste piégé entre les aspérités dans le contact. En régime mixte, des zones où les surfaces sont séparées par le fluide coexistent avec des contacts entre aspérités. Ces deux régimes montrent une similitude sur la présence de multiples interfaces locales aspérités-fluide-aspérités et aspérités-aspérités. L'hétérogénéité de la surface favorise des phénomènes simultanés d'usure abrasive ou adhésive des solides, de chimisorption et de désorption des composés organiques sur différents endroits de la trace de frottement selon les conditions locales de sollicitations.

Les additifs contenus dans le lubrifiant sont souvent actifs dans les régimes mixte et limite en formant film physisorbé ou chimisorbé permettant de protéger les surfaces et réduire le frottement.



FIGURE 3.1: Schéma de la modélisation expérimentale du régime limite au sein du contact SPC [91]

3.2.1.1 Le tribomètre alternatif linéaire

La simulation du contact SPC demande l'utilisation d'un tribomètre [80] spécifique capable de reproduire les conditions cinématiques et tribologiques de l'application moteur. C'est pourquoi, un tribomètre alternatif linéaire a été choisi pour simuler le fonctionnement du contact SPC en régime mixte et limite. Les caractéristiques du dispositif sont résumés dans le tableau 3.1 . Une bille en acier 100Cr6, de rayon 12.7 mm se déplace suivant un mouvement alternatif rectiligne d'amplitude égale à 20 mm sur un plan fixe en fonte ou en acier 100Cr6. L'interface de contact est schématisée à la figure 3.2. Lors de l'essai, la force tangentielle F_t et la force normale F_n sont mesurées tout au long de l'essai. L'évolution du coefficient de frottement défini comme le rapport de la force tangentielle sur la force normale est analysée en jouant sur trois paramètres : la pression, la température et la vitesse de glissement.

Mouvement	alternatif rectiligne	
Débattement	nent variable, quelques dixièmes de mm à plusieurs mm	
Vitesse	quelques dixièmes de mm/s à $1m/s$	
Charge normale	réglable de 1 à 10 ³ N	
Situation	Contact sec, lubrifié ou immergé dans un bain de lubrifiant	
Température	-100°C à 500°C	

TABLE 3.1: Principales caractéristiques de fonctionnement du tribomètre linéaire

67



FIGURE 3.2: Schéma du fonctionnement du tribomètre linéaire et de l'évolution typique de la force de frottement sur un cycle

Les grandeurs mesurées sont une signature de l'ensemble des évènements temporels et statistiques ayant lieu au niveau de l'interface. Le signal obtenu contient alors une information globale intégrant les phénomènes locaux ayant lieu au sein du contact.

3.2.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental débute par une première étape indispensable de nettoyage des échantillons (plans et bille) par l'utilisation de deux solvants l'heptane et le propan-2-ol dans un bac à ultrasons pour 10 minutes/solvant, suivie d'une caractérisation topographique des surfaces (voir chapitre II).

Le comportement tribologique est analysé dans les conditions définies dans le tableau 3.1 en étudiant la réponse à la variation du lubrifiant en particulier des additifs modificateurs de frottement et des grandeurs physiques suivantes : la pression, la vitesse et la température. Les lubrifiants utilisés sont des mélanges constitués d'une base polyalphaoléfine avec une teneur donnée en additifs modificateurs de frottement comme présenté dans le chapitre II. Deux types de chargement ($F_n =$ $15 \aleph$ et 90 \aleph) correspondant aux pressions moyennes de Hertz de 400 et 750 \aleph Pa et de température $(T = 23^{\circ}C \text{ et } 125^{\circ}C)$ sont testés à trois fréquences d'oscillation (1Rz, 3Rz et 5Rz) sur une amplitude de 20 mm soit une distance parcourue totale par essai variant de 72 m à 288 m sur 1800 à 7200 cycles pour atteindre un comportement tribologique stabilisé, c'est-à-dire lorsque le frottement est constant au delà des premiers cycles représentant la phase d'accommodation. La taille du contact est de $220 \,\mu m$ et $400 \,\mu m$ respectivement pour une charge normale de 15 et 90 et 30La taille du contact est très petite devant l'amplitude frottée de 20 mm. Le frotteur est animé d'un mouvement sinusoïdal analogue à la cinématique du contact réel avec trois amplitudes différentes permettant de moduler les niveaux d'accélération (faible pour $V_{1MAX} = 0,065 m/s$, intermédiaire pour $V_{2MAX} = 0,18 \, m/s$ et élevé pour $V_{3MAX} = 0,3 \, m/s$). Pour chaque vitesse de glissement, les essais ont été conduits à iso-distance parcourue. Ainsi, les tests donnent lieu à une large gamme de durée allant de 20 min à 2 heures.

Les mesures des forces tangentielles instantanées obtenues pour chaque cycle sont assemblées sous la forme d'une image qui donne la répartition spatio-temporelle du coefficient de frottement (figure 3.3). Cependant, dans les cas où le coefficient de frottement évolue peu le long de trace, sa valeur moyenne constitue un indicateur suffisant pour analyser la réponse tribologique du contact. Ces cartographies permettent d'appréhender la globalité des phénomènes tribologiques qui se sont déroulés au cours de l'essai.



FIGURE 3.3: Cartographie du frottement en fonction des cycles et de la vitesse pour une huile de base PAO4. Le cycle est composé d'une phase "aller "et "retour". L'essai est réalisé à température ambiante pour une charge de 15 N avec une vitesse sinusoïdale d'amplitude 0,065 m/s

3.3 Comportement tribologique des lubrifiants complètement formulés contenant des MF

Dans un premier temps, nous proposons de mener une étude comparative entre le lubrifiant MA4FE-5W30 Fuel Economy utilisé dans les moteurs et ceux formulés avec les modificateurs FM1 et FM2 à différents teneurs. Les essais sont réalisés en régime de lubrification limite, sous une charge normale constante de 15N (soit une pression moyenne de 400 MPa), à une fréquence d'oscillations de 1 Hz pour une vitesse sinusoïdale dont la valeur maximale est de 0,065 m/s et à différentes températures (ambiante $\sim 23^{\circ}$ C, 80°C et 120°C) afin de voir l'impact de la température sur l'influence des additifs et plus particulièrement des MF sur la réduction du frottement. La bille en acier 100Cr6 animée d'un mouvement alternatif est mise en contact avec un plan fixe, soit en fonte, soit en acier 100Cr6. Les surfaces sont polies miroir pour limiter l'effet de la rugosité et étudier seulement l'impact des lubrifiants sur le frottement et l'usure.

3.3.1 Réponse en frottement alternatif de l'huile de référence

La figure 3.4 montre avec la température l'évolution du frottement sur la longueur frottée et du nombre de cycles pour l'huile de référence MA4FE-5W30 Fuel Economy complètement formulée contenant plus particulièrement un mélange de dithiophosphate de Zinc (ZDDP) utilisé comme additif anti-usure et extrême-pression et du dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) assurant le rôle de modificateur de frottement (cf. chapitre I). Dans la suite nous utiliserons que la désignation MA4FE pour parler de l'huile de référence.

Quels que soient les couples de matériaux ou de température, le coefficient de frottement est très stable même s'il est faible sur les premiers cycles en raison d'une probable période d'accommodation des surfaces. Le couple Acier/Acier présente un niveau de frottement moyen plus bas que le contact Acier/Fonte. Cette différence peut être due à la présence sur la fonte des phases graphitiques qui après polissage créent des cratères ou cavités modifiant localement la rugosité et la chimie de la surface. Cependant, on observe aussi que le coefficient de frottement obtenu sur les contacts Acier/Acier et Acier/Fonte (figure 3.4) augmente avec la température et reste indépendant de la vitesse sur un cycle dans nos conditions de sollicitations. Par conséquent, les comparaisons seront faites en utilisant la courbe du coefficient de frottement moyenné sur le cycle.



FIGURE 3.4: Cartographie comparative de l'évolution du frottement sur la distance glissée et le nombre de cycles obtenue avec MA4FE-5W30 pour les contacts Acier/Acier et Acier/Fonte soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$) à 23°C, 80°C et 120°C

3.3.2 Effet de la température sur le frottement et l'usure

3.3.2.1 Contact Acier / Acier

La figure 3.5 compare les courbes de coefficient de frottement mesurées avec l'huile de référence MA4FE et le lubrifiant No FM formulé sans additif modificateur de frottement. Les graphes obtenus avec MA4FE confirment les observations notées précédemment (3.3.1), à savoir une augmentation du coefficient de frottement avec la température. Si la formulation complète sans modificateur de frottement No FM se comporte de manière similaire, il présente néanmoins à température ambiante un coefficient de frottement plus important de 20% par rapport à l'huile de référence MA4FE. A 80 et 120°C, les deux lubrifiants se différencient nettement : avec l'huile de référence, le frottement augmente d'environ 20% lorsque la température passe de 80°C à 120°C, tandis qu'avec No FM, le coefficient de frottement reste le même avec une valeur égale à 0,14 à 120°C pour la MA4FE. L'huile sans modificateur de frottement No FM donne une réponse en frottement identique à 80°C et 120°C. Ceci peut s'expliquer par l'action du ZDDP qui sous pression et à ces températures forme sur les surfaces un film tribochimique cisaillée dans le contact [51]. La présence de réducteurs de frottement dans l'huile MA4FE semble réduire le frottement sous ces conditions de température.



FIGURE 3.5: Évolution du frottement pour les lubrifiants MA4FE et No FM en fonction du temps pour un contact Acier/Acier soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$) à 23°C, 80°C et 120°C

Les courbes de la figure 3.6 qui montre l'effet réducteur de frottement dû à la présence de FM1 par rapport au lubrifiant sans MF (No FM) notamment à température ambiante, confirment que les résultats obtenus avec No FM sont dus par l'absence d'additifs modificateurs. Cet effet est modulé par la teneur en FM1. Ainsi, le niveau de frottement pour un mélange à 0,5% est plus élevé à température ambiante que pour un mélange ne contenant que 0,25% de FM1. Cependant on peut noter que l'évolution du frottement est indépendante de la teneur à 80°C et 120°C.

71


FIGURE 3.6: Évolution du frottement pour les huiles formulées contenant l'additif FM1 à 0,25% et 0,5% en teneur respectivement Lube1_A et Lube1_2A en fonction du temps pour un contact *Acier/Acier* soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 \text{ mm/s}$) à 23°C, 80°C et 120°C

L'ajout de modificateur organique FM2 permet de diminuer lui aussi le coefficient de frottement comme l'illustrent les courbes sur la figure 3.7 comparativement aux autres additifs et plus particulièrement FM1 dans les mêmes conditions. A température ambiante, les formulations avec FM2 donnent un coefficient de frottement moyen stabilisé de 0,08 (voir figure 3.7) tandis que celui-ci vaut 0,09 et 0,11 respectivement pour les formulations à 0,25% de FM1 (Lube1_A) et 0,50% de FM1(Lube1_2A) et 0,1 pour l'huile sans additif modificateur de frottement. L'écart sur l'évolution du coefficient de frottement plus faible à $80^{\circ}C$ qu'à $120^{\circ}C$ observé avec la plus forte teneur en FM2 reste trop proche de l'incertitude de mesure pour tirer une conclusion définitive.



FIGURE 3.7: Évolution du frottement pour les huiles formulées contenant l'additif FM2 à 0,25% et 0,5% en teneur respectivement Lube2_A et Lube2_2A en fonction du temps pour un contact Acier/Acier soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 \text{ mm/s}$) à 23°C, 80°C et 120°C

Cependant, notons que l'augmentation de la teneur de FM2 rallonge la phase d'accommodation avant la stabilisation du coefficient de frottement. Ce phénomène est aussi présent avec l'additif FM1. Cet effet peut être lié à la stabilisation de la couche adsorbée ou du tribofilm formé avec les additifs contenus dans le lubrifiant.

Les traces de frottement et les profils topographiques observés au centre de la piste de frottement pour les différents lubrifiants permettent d'évaluer le niveau d'usure obtenu dans nos conditions opératoires (figures 3.8 et 3.9).

La figure 3.8 où l'échelle de couleur représente l'ordre de grandeur du coefficient de frottement moyen montre qu'à température ambiante l'huile de référence MA4FE et la formulation avec la base synthétique PAO4 sans modificateur de frottement (No FM) engendrent une faible trace d'usure à peine visible sur l'image microscopique comme on peut le constater avec le profil de la figure 3.9 sur la trace dont la largeur est égale au diamètre de Hertz qui vaut dans ce cas $220 \,\mu m$. Aucune trace n'est observable au microscope pour les mélanges contenant les additifs modificateurs de frottement (FM1 ou FM2).

Lorsque la température augmente un ensemble de spots bleutés apparaît, ce sont ces derniers qui constituent le tribofilm recouvrant les traces de frottement. Sur les profils d'usure, nous pouvons constater une sur-épaisseur par rapport au plan de référence liée à la formation du tribofilm (figure 3.9).



FIGURE 3.8: Traces de frottement obtenues après essai de 1800 cycles pour un contact Acier/Aciersoumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz $(V_{max}=65 mm/s)$ à 23°C, 80°C et 120°C. Les échelles de couleurs indiquent le niveau de frottement moyen. Le cercle bleu représente le contact hertzien dont le diamètre vaut ici 220 μm .



3.3. Comportement tribologique des lubrifiants complètement formulés contenant des MF

 $\mathbf{74}$

FIGURE 3.9: Profil d'usure des traces de frottement obtenues après essai de 1800 cycles pour les huiles complètement formulées (MA4, No FM, Lube1_A, Lube1_2A, Lube2_A, Lube2_2A) pour un contact Acier/Acier soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$) à 23°C, 80°C et 120°C.

La complexité de la formulation des huiles moteur utilisées ne nous permet pas de tirer des conclusions directes sur l'effet des additifs FM1 et FM2 sur l'usure. Nous pouvons néanmoins noter que l'ajout de modificateur de frottement réduit le coefficient de frottement et comme l'indique la littérature sur le dialkyl dithiophosphate de zinc (ZDDP), le tribofilm formé contrôle l'usure sans forcément entraîner une diminution du frottement [82, 83, 84]. Le mécanisme d'action de ces

composés organométalliques est associé à leurs produits de décomposition thermique. L'étude du processus d'action anti-usure du ZDDP a montré qu'il y avait réduction de l'usure par un processus de substitution, dû à la formation dans l'interface d'un film réactionnel qui protège les matériaux en contact en s'usant préférentiellement et qui se reforme simultanément grâce à l'additif présent dans la solution [86]. Taylor et Spikes ont observé que la présence du tribofilm obtenu avec le ZDDP augmente le frottement [82, 84] en régime de lubrification mixte-limite. La rugosité du tribofilm n'en est pas la seule cause : si le dialkyl dithiophosphate de zinc utilisé seul dans une base donne un tribofilm rugueux, en présence des autres additifs et en particulier des additifs modificateurs de frottement organiques le film obtenu est plus lisse d'après Taylor [83].

3.3.2.2 Contact Acier / Fonte

Le contact acier/acier étudié avec des surfaces polies miroir au paragraphe 3.3.2.1 est un tribosystème modèle. L'acier est en effet un matériau peu utilisé pour les chemises de moteur diesel qui sont fabriquées en grande partie en fonte en raison du coût, des propriétés mécaniques et tribologiques : bonne résistance à l'usure, au grippage par frottement à cause de la présence du graphite lamellaire. De plus, l'eutectique phosphoreux peut servir de réservoir à huile pour ré-alimenter le contact pendant le frottement. L'étude du comportement de ces additifs modificateurs de frottement en présence de fonte est essentielle. Les essais sont réalisés avec une bille en acier 100Cr6 et un plan en fonte provenant de cylindre de moteur diesel. Afin de mieux isoler l'impact de la formulation et plus particulièrement celui des additifs modificateurs de frottement, nous avons utilisé des surfaces polies miroir et avons limité ainsi la contribution des rugosités due au pierrage des cylindres. Pour identifier l'influence des MF sur la réponse tribologique du contact, nous avons comparé l'huile de référence MA4FE et l'huile formulée avec la base PAO4 et le package de performance contenant du ZDDP (No FM) aux huiles additivées en MF (Lube1_A : No FM+0,25%FM1, Lube1_2A : No FM+0,5%FM1, Lube2_A : No FM+0,25%FM2, Lube2_2A : No FM+0,5%FM2).

La figure 3.10 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour des essais réalisés avec une pression hertzienne de 400 MPa, une fréquence d'oscillations de 1 Hz (une vitesse sinusoïdale d'amplitude vaut 65 mm/s) sur une trace frottée longue de 20 mm pendant 30 minutes (soit 1800 cycles). L'huile MA4FE donne un coefficient de frottement plus élevé que celui obtenu avec la formulation sans modificateur de frottement quelle que soit la température. Ceci est une tendance inverse avec le contact *acier/acier*. L'effet de la nature des surfaces est prépondérant sur les interactions entre les additifs dans le lubrifiant. Ainsi le résultat observé est dû aux affinités des additifs contenus dans l'huile et la surface. L'huile sans MF (No FM) permet d'avoir dans nos conditions opératoires un gain d'environ 20% sur le frottement. Nous noterons aussi l'inversion des courbes de frottement pour No FM avec l'augmentation de la température : le coefficient de frottement à 120°C est de 0,13 en moyenne et de 0,14 à 80°C.

L'ajout de FM1 dans No FM n'améliore pas la réponse en frottement. A température ambiante et à faible teneur (0,25%FM1) le coefficient de frottement est instable et croît de 0,06 à 0,09 sur les 15 premières minutes (900 cycles) puis se stabilise à 0,1 tandis qu'à la teneur de 0,50% de FM1, le coefficient de frottement atteint très vite la valeur limite de 0,11 . A 80°C et 120°C, le coefficient de frottement est similaire et indépendant de la teneur en additifs dans nos conditions d'essai.

Les huiles formulées contenant l'additif FM2 à une concentration de 0,25% et 0,50% respectivement pour les lubrifiants lube2_A et lube 2_2A réduisent le coefficient de frottement à température par rapport aux formulations contenant l'additif FM1. Cependant l'huile No FM donne de meilleures réponses en frottement sur la surface en fonte. A 80°C et 120°C, on observe pour l'huile Lube2_A, une évolution du coefficient identique aux huiles contenant FM1. L'augmentation de la teneur en FM2 (Lube2_2A) semble accroître le coefficient de frottement significative par rapport aux huiles No FM, Lube1_A et Lube 1_2A.



FIGURE 3.10: Évolution du frottement pour les huiles complètement formulés (MA4FE, No FM, Lube1_A, Lube1_2A, Lube2_A, Lube2_2A) en fonction du temps pour un contact Acier/Fonte soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz $(V_{max}=65 \text{ mm/s})$ à 21 ou 23°C, 80°C et 120°C.

La largeur des traces de frottement observées post-mortem (figure 3.11) sont proches du diamètre théorique de Hertz à la pression de 400 MPa. A température ambiante, nous pouvons constater que les traces sont peu marquées avec les huiles contenant des additifs modificateurs de frottement à l'exception de l'huile additivée avec 0,50%FM1 (Lube1_2A). Pour les essais réalisés à des températures supérieures ou égales à 80°C, les traces de frottement sont couvertes uniformément d'une

couche de couleur sombre. L'analyse du profil au centre de la trace de frottement sur la figure 3.12 montre que les traces obtenues après frottement avec la fonte présentent une usure. Celle-ci est plus sévère lorsque la température atteint 80°C dans nos essais.



FIGURE 3.11: Traces de frottement obtenues après essai de 1800 cycles du contact Acier/Fonte soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz $(V_{max}=65 mm/s)$ à 23°C, 80°C et 120°C. Les échelles de couleurs indiquent le niveau de frottement moyen. Le cercle bleu représente le contact hertzien dont le diamètre vaut ici 220 μm .

Nous pouvons noter que la présence des additifs classiques contenus dans l'huile de référence MA4FE ne conduit pas à des baisses considérables du coefficient de frottement sur le contact acier/fonte. Les formulations à base synthétique PAO4 donnent des résultats en frottement similaires voire meilleurs que l'huile MA4FE. Cependant, au niveau de l'interface acier/fonte, les modificateurs de frottement semblent être inefficace pour réduire le frottement d'une manière significative. L'additif FM2 réduit plus le frottement que FM1 en particulier à température ambiante. Cette tendance s'inverse aux températures de 80°C et 120°C. L'huile sans modificateur No FM donne de meilleurs résultats sur la surface en fonte quelle que soit nos conditions opératoires. A partir des résultats obtenus sur l'acier, nous pouvons en déduire que la réponse en frottement dépend des interactions entre les additifs du lubrifiant mais les affinités additifs/surface semblent être prédominantes.

Ces résultats nous permettent seulement de dire que les huiles testées semblent être plus efficaces sur le contact acier/acier que sur le contact acier/fonte dans nos conditions expérimentales. Une étude approfondie du comportement tribologique avec des formulations simplifiées à base de PAO4 et MF sans les autres additifs du package de performance devient nécessaire pour comprendre plus précisément les mécanismes d'action de FM1 et FM2 et leurs interactions avec les surfaces. Difficilement quantifiable l'influence du graphite contenu dans la fonte sur l'action des additifs, nous limiterons notre étude sur les surfaces modèles d'acier 100Cr6 polies miroir.

Température	Ambiante	80°C	120°C	
Lubrifiants		Profil d'usure		
MA4	0.4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.4 0 0 100 200 400 500 -0.8 X (um)	0.4 () 0 0 100, 200 300 400 500 N-0.4 -0.8 X (um)	
	0.4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.2 <u>E</u> N -0.3 0 100 200 300 400 500	0.2 <u>E</u> 0 100 200 300 400 500 N -0.3	
No FM	-0.8 🦾 X (um)	-0.8 [」] X (um)	-0.8 [」] X (um)	
Lubel A	0.4 0 0 100 4 200 1 400 500 -0.8 X (um)	0.4 0 0 100 200 300 400 500 0.4 -0.4 -0.8 X (um)	€ 0.4 € 0 100 200 300 400 500 N -0.4 -0.8 X (um)	
	0.4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.4 () 0 0 0 100 200 300 400 500	0.4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	
Lube1_2A	-0.8 🦾 X (um)	-0.8 X (um)	-0.8 J X (um)	
	0.4 <u>()</u> 0 0 0 100 200 300 400 500	0.4 € 0 0 100 200 300 700 500 N -0.4	0.4 0 0 0 100 200 300 400 500 N -0.4	
Lube2 A	-0.8 X (um)	-0.8 X (um)	-0.8 X (um)	
	0.4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.4 <u>E</u> 0 100 200 400 500 N -0.4	0.4 0 0 100 200 300 400 500 N -0.4	
Lube2_2A	-0.8 X (um)	-0.8 X (um)	-0.8 X (um)	

3.3. Comportement tribologique des lubrifiants complètement formulés contenant des MF

 $\mathbf{78}$

FIGURE 3.12: Profil d'usure des traces de frottement obtenues après essai de 1800 cycles avec les huiles complètement formulés (MA4FE, No FM, Lube1_A, Lube1_2A, Lube2_A, Lube2_2A) pour un contact *Acier/Fonte* soumis à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$) à 23°C, 80°C et 120°C.

3.4 Comportement tribologique des mélanges simples : base +MF

3.4.1 Effet de la température

Les expériences sont réalisées à une charge normale de 15 N (soit une pression moyenne de contact de Hertz de 400 MPa) à une vitesse sinusoïdale d'amplitude 65 mm/s et à température ambiante. Le contact est effectué avec une bille en acier100Cr6 en mouvement sinusoïdal sur un plan fixe en acier 100Cr6. Les surfaces sont polies miroir avec une rugosité quadratique R_q qui vaut 45 nm pour la bille et 14 nm pour le plan. La rugosité composite σ_{RMS} entre le plan et le sphère est de l'ordre de 47 nm.

3.4.1.1 Réponse en frottement et usure à température ambiante (23°C)

La figure 3.13 représente l'évolution du frottement en fonction de la distance glissée le long des cycles, sous la forme d'une cartographie du frottement avec la trace frottée obtenue à la fin de l'essai. Nous pouvons noter que l'effet de la variation de vitesse sinusoïdale sur un cycle est négligeable.

Le frottement obtenu avec la PAO4 est élevé en comparaison avec les lubrifiants contenant FM1 ou FM2. L'ajout d'additif modificateur de frottement est, dans notre cas présent bénéfique pour réduire le frottement dans ces conditions de fonctionnement en régime mixte-limite. Le frottement est réduit de 30% avec FM1 et de 50% avec FM2 par rapport à la PAO4 seule. La trace de frottement est aussi plus importante pour la PAO4 seule. On peut voir également que la concentration en additifs joue un rôle important sur le niveau de réduction du frottement et de l'usure observée par les traces de frottement et les profils topographiques (voir figures 3.13 et 3.14). L'augmentation de la teneur du mélange à 0,5% d'MF fait croître le coefficient de frottement dans les conditions opératoires.

La largeur de la trace de frottement comparée au diamètre théorique de Hertz de 220 μm pour une charge de 15 \aleph soit une pression de 400 & Pa nous permet d'avoir une première idée approximative du niveau d'usure. La PAO4 provoque ainsi une usure nettement plus importante que les huiles contenant les MF. La figure 3.13 montre une trace de diamètre de 618 μm avec la PAO4 et du même ordre de grandeur que le diamètre de Hertz avec l'ajout de FM1 ou FM2 quelle que soit la teneur. Le profil transversal réalisé au centre de la trace (figure 3.14) nous permet de mesurer la profondeur usée. On peut noter ainsi un sillon de profondeur 500 nm pour la PAO4 tandis que FM1_A et FM1_2A engendre une usure superficielle dont la profondeur est de quelques dizaines de nanomètres.

Nous pouvons remarquer l'absence significative d'effet de la vitesse sur le coefficient de frottement. En revanche, les traces frottées sont plus marquées sur les extrémités en particulier pour la PAO4, FM1_A et FM2_A, que dans la zone centrale : ceci indique un effet de la vitesse sur l'usure.

En condition de lubrification mixte et limite, FM2_A et FM2_2A donnent des résultats remarquables comparés au FM1 avec un frottement faible de l'ordre de 0,07 et de faible trace d'usure puisque la profondeur de la trace est inférieure à la résolution de la mesure topographique à savoir 20 nm.



FIGURE 3.13: Cartographie du frottement pour l'huile de base PAO4 seule, les mélanges simples PAO4+FM1 et PAO4+FM2 avec des teneurs de 0,25% et 0,50% à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$) à température ambiante (23°C). Le cercle jaune, tracé sur les traces de frottement, représente le contact hertzien dont le diamètre vaut ici 220 μm .



FIGURE 3.14: Profil de la trace de frottement obtenue après essai avec l'huile de base PAO4 seule, les mélanges simples PAO4+FM1 et PAO4+FM2 avec des teneurs de 0,25% et 0,50% à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 400 MPa$, une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$) à température ambiante (23°C)

3.4.1.2 Réponse en frottement et usure à température élevée (125°C)

Les additifs modificateurs de frottement peuvent être très réactifs lorsque la température augmente comme nous l'avons détaillé dans le chapitre I. La température permet d'activer chimiquement des interactions entre les MF et les surfaces pouvant ainsi favoriser la formation et l'adhérence de tribofilm. Cependant, certains additifs modificateurs de frottement organiques perdent leur efficacité en terme de réduction du frottement avec l'augmentation de la température; c'est le cas par exemple, avec le mono oléate de glycérol (GMO)[55].

Nous observons un coefficient de frottement élevé avec la base PAO4 avec une trace entièrement recouverte d'une couche de couleur noire (figure 3.15). Les modificateurs de frottement FM1 et FM2 ajoutés à la base contribuent à baisser le coefficient de frottement dans ces conditions opératoires donnant un régime de lubrification de mixte voire limite. L'additif FM1 réduit le frottement malgré la présence d'usure sur la trace de frottement. Ce niveau de frottement engendré par FM1 dans

les mélanges à 0,25% et 0,5% reste stable. FM2 conduit à une réduction plus importante à haute température. Cependant, l'additif FM2 perd de son efficacité au cours du temps puisqu'après environ 3000 cycles de glissement, le coefficient de frottement des mélanges FM2_A et FM2_2A augmente. Il atteint même une valeur similaire à celle mesurée avec l'huile de base PAO4 lorsque la teneur en FM2 dans le mélange est de 0,25%.

Cette perte d'efficacité du FM2 au fil du temps peut être liée à une consommation des additifs présents dans la formulation avec, pour conséquence, une augmentation du frottement. On peut aussi noter que l'augmentation du frottement avec le temps est plus marquée avec la teneur de 0,25% en FM2.

Malgré cette évolution du niveau de frottement, le mélange FM2_A et FM2_2A provoque une usure faible comme le montre le profil topographique de la figure 3.16 avec une trace colorée sur l'image microscopique (figure 3.15) dont la largeur est de l'ordre du diamètre du contact hertzien. Par ailleurs, la mesure du profil de rugosité de la surface après essai ne permet pas de détecter de différences topographiques entre la zone frottée et la zone non frottée avec les mélanges simples formulés avec FM2. L'ensemble de ces observations suggère la présence d'un tribofilm qui sera confirmée ou infirmée par les analyses chimiques des traces de frottement dans le chapitre V.

Par ailleurs nous pouvons noter qu'en dehors de la trace de frottement obtenue avec les huiles FM1_A et FM1_2A, la présence de bourrelets épaisse de l'ordre de 1 μm . Ces bourrelets semblent provenir du processus d'usure du contact lors du glissement [87]. Pendant le glissement, les additifs comprimés dans le contact réagissent avec les surfaces pour former le tribofilm qui au cours des cycles de frottement est cisaillé entraînant ainsi des arachements de bout de tribofilm avec des débris d'usure qui viennent s'amasser autour du contact comme l'indique le schéma de la figure 3.17.



FIGURE 3.15: Cartographie du frottement pour l'huile de base PAO4, les mélanges simples PAO4+FM1 et PAO4+FM2 avec des teneurs de 0,25% et 0,50% à une température élevée de 125°C pour une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 414 \text{ M} Pa$ et une fréquence d'oscillations de 1Hz $(V_{max}=65 \text{ mm/s})$. Le cercle jaune tracé sur les traces de frottement représente le contact hertzien dont le diamètre vaut ici 220 μm .



FIGURE 3.16: Profil de la trace de frottement obtenue après essai pour l'huile de base PAO4, les mélanges simples PAO4+FM1 et PAO4+FM2 avec des teneurs de 0,25% et 0,50% à 125°C. Les essais sont réalisés à une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 414 MPa$ et à une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$). Les rectangles de couleur orange mettent en évidence les bourrelets formés autour de la trace.



FIGURE 3.17: Réprésentation schématique des amas de débris formés en bordure de la trace de frottement avec les mélanges simples contenant l'additif FM1 à des concentrations de 0,25% et 0,50% (respectivement FM1_A et FM1_2A) à une température élevée de 125°C pour une pression moyenne de Hertz $P_{Hertz} = 414 MPa$ et une fréquence d'oscillations de 1Hz ($V_{max}=65 mm/s$). Les rectangles de couleur orange mettent en évidence les bourrelets formés autour de la trace.

3.4.2 Influence de la pression et de la vitesse

Pour étudier et comprendre l'influence de la pression et de la vitesse sur le frottement et l'usure avec les lubrifiants constitués d'une base synthétique et d'additif modificateur de frottement (FM1, FM2), des essais en mouvement rectiligne alternatif ont été réalisés sur le tribomètre linéaire, avec des pressions de $400 \, et \, 750 \, MPa$ et des fréquences d'oscillation de 1, 3 et 5 Hz soit des vitesses maximales respectives de 0,065, 0,180 et 0,300 m/s. Les résultats obtenus à température ambiante sont présentés sur les figures 3.18, 3.19, 3.21 et 3.22. Les mélanges simples de lubrifiant à teneur 0,50% ont été choisi à cause de leur stabilité en frottement en régime de lubrification limite.

Les conditions opératoires nous ont permis d'estimer le ratio lambda λ . En guise de rappel, le ratio lambda λ est donné par le rapport de l'épaisseur minimum h_{min} de film de lubrifiant entre les surfaces et la rugosité composite σ_{RMS} des deux surfaces. L'épaisseur minimum h_{min} est déduite par la relation de Hamrock et Dowson [5] ci-dessous :

$$\frac{h_{min}}{\mathcal{R}^*} = 3.63 \, (\alpha E^*)^{0,49} \left(\frac{\mathcal{O}\eta_0}{E^* \mathcal{R}^*}\right)^{0.68} \left(\frac{\mathcal{W}}{E^* \mathcal{R}^{*2}}\right)^{-0,073} (1 - e^{-0.68k}) \tag{3.4.1}$$

où \mathbb{R}^* est le rayon de courbure $(\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ et E^* , le module de Young composite $(\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2})$ et k est le paramètre d'éllipsité égal à $1,0339(\mathbb{R}_x/\mathbb{R}_y)$ avec \mathbb{R}_x et \mathbb{R}_y les rayons de courbure équivalents dans les directions respectives x et y.

Si λ est très supérieur à l'unité, un film lubrifiant sépare complètement les surfaces alors la de frottement dépend des propriétés rhéologiques de volume du lubrifiant soumis aux conditions expérimentales appropriées de charge, température, taux de cisaillement. Les effets dus à la rugosité sont alors négligeables [81] et le contact fonctionne dans un régime de lubrification en film complet.

Si $1 < \lambda < 3$, le frottement n'est plus seulement déterminé par le comportement rhéologique du lubrifiant mais aussi par les interactions locales des aspérités [81]. C'est le régime de lubrification mixte.

Lorsque $\lambda < 1$, il est classiquement supposé que seuls les contacts entre les aspérités portent la charge et le cisaillement du film adsorbé gouverne la force de frottement, c'est le régime de lubrification limite.

Bien que la vitesse de glissement varie le long de la piste de frottement, nous avons choisi de déterminer une valeur du ration lambda λ caractéristique du régime de lubrification en utilisant l'épaisseur minimale du film lubrifiant, calculée à partir de la vitesse moyenne du déplacement sinusoïdal de la bille. La rugosité RMS composite des surfaces, toutes préparées selon le même protocole, est de 47 nm. Suivant nos conditions de pression et de vitesse nous travaillons avec un lambda λ compris entre 0,5 et 1,5 comme indiqué dans le tableau 3.2, ce qui nous permet de dire que les contacts que nous avons caractérisés fonctionnent dans les régimes de lubrification limite et mixte.

	Vitesse moyenne (m/s)		
Pression moyenne de Hertz (MPa)	$V_{moy1Hz} = 0,04 m/s$	$V_{moy3Hz} = 0,12 m/s$	$V_{moy5Hz} = 0, 2m/s$
400	$\lambda = 0, 5$	$\lambda = 1$	$\lambda = 1, 4$
750	$\lambda = 0, 4$	$\lambda = 0.8$	$\lambda = 1, 2$

TABLE 3.2: Ratio lambda λ caractéristique du contact acier/acier avec une rugosité RMS composite de 47 nm pour les mélanges simples dont la viscosité à température ambiante η_0 vaut 0,032 Pa.s et le coefficient de piézo-viscosité α égale à $18 GPa^{-1}$.

Sous une pression de 400 MPa, le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la vitesse quel que soit le lubrifiant. Nous pouvons observer une réduction du frottement d'environ 50% pour la PAO4 lorsque la vitesse moyenne passe de 0,04 m/s à 0,12 m/s alors qu'elle n'est que de 30% avec l'ajout de FM1 et de 20% avec FM2. Ainsi pour l'huile de base, le coefficient de frottement stabilisé décroît de 0,13 à 0,06 lorsque la vitesse moyenne de glissement augmente de 0,04 m/s à 0,12 m/s. Dans les mêmes conditions, il diminue respectivement de 0,1 à 0,07 et 0,06 à 0,05 pour les mélanges FM1_2A et FM2_2A comme présenté sur les figures 3.18 et 3.19. A la vitesse moyenne de 0,2 m/s, le coefficient de frottement est identique pour les trois lubrifiants : le frottement semble être principalement fonction des propriétés rhéologiques du volume de lubrifiant aux vitesses élevées.

A la fréquence de 1 Hz ($V_{moy1Hz} = 0,04 m/s$), l'huile de base PAO4 génère une trace sur le plan en acier trois fois plus large que le diamètre hertzien, ce qui caractéristique d'une usure sévère comme on a pu le voir précédemment sur la figure 3.14. Lorsque la fréquence est de 3 Hz ($V_{moy3Hz} = 0,12 m/s$), l'usure devient très faible et la largeur de trace devient du même ordre de grandeur que la taille du contact de Hertz. Cette tendance se confirme à la fréquence la plus élevée (5 Hz soit $V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$) avec une usure encore plus atténuée comme le montrent les images microscopiques de la trace (figure 3.18).



FIGURE 3.18: Évolution du coefficient de frottement pour l'huile de base PAO4 à trois vitesses moyennes de glissement $(V_{moy1Hz} = 0, 04 \, m/s, V_{moy3Hz} = 0, 12 \, m/s \, et \, V_{moy5Hz} = 0, 2 \, m/s)$. Les essais sont réalisés sous une charge normale $F_n = 15$ N soit 400 MPa de pression hertzienne moyenne et à température ambiante $23^{\circ}C$

Contrairement à la base PAO4, le mélange contenant l'additif FM1 (FM1_2A) provoque la formation de tribofilm, comme en témoigne la pigmentation verdâtre de la trace de frottement. Le taux de couverture du tribofilm diminue lorsque la vitesse moyenne de glissement augmente : à la vitesse $V_{moy1Hz} = 0,04 m/s$, il occupe toute la surface de la trace et se localise uniquement sur les bords latéraux aux vitesses moyennes plus élevées ($V_{moy3Hz} = 0,12 m/s$ et $V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$). La diminution progressive de la largeur des bords revêtus suggère que la formation du tribofilm est corrélée à la distribution de pression au sein du contact. Enfin, le mélange contenant l'additif FM2 (FM2_2A) ne provoque aucune trace d'usure détectable en microscopie optique, quelle qu'en soit la vitesse de glissement. Le comportement en usure est donc cohérent avec la réponse en frottement du lubrifiant représentée sous forme de cartographie (figure 3.19). Sur la figure 3.20, nous pouvons voir une usure très peu significative avec la formulation contenant FM2 quelle que soit la vitesse de glissement, alors que la formulation contenant FM1, nous avons une usure plus significative mais localisée sur les bords de la trace frottée en augmentant la vitesse. Les profils de la trace représentée



sur la figure 3.20 corrélent le comportement tribologique et montrent aussi une réduction de l'usure dépendant de la vitesse et du modificateur de frottement présent sur la surface

FIGURE 3.19: Évolution du coefficient de frottement cycles pour les mélanges simples contenant FM1 ou FM2 à 0,5% en teneur à différentes à vitesses moyennes de glissement ($V_{moy1Hz} = 0,04 m/s, V_{moy3Hz} = 0,12 m/s et V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$). Les essais sont réalisés à la charge normale $F_n = 15 N$ soit 400 MPa de pression hertzienne moyenne et à température ambiante $23^{\circ}C$



FIGURE 3.20: Traces de frottement obtenues après 7200 cycles pour les mélanges simples contenant FM1 ou FM2 à 0,5% en teneur à différentes vitesses moyennes de glissement ($V_{moy1Hz} = 0,04 m/s, V_{moy3Hz} = 0,12 m/s \, et V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$). Les essais sont réalisés à la charge normale $F_n = 15$ soit 400 MPa de pression hertzienne moyenne et à température ambiante 23°C

Sous une pression plus élevée de 750 MPa, la réduction du frottement reste du même ordre de grandeur qu'à 400 MPa pour ces lubrifiants. Sur les figures 3.21 et 3.22, le coefficient de frottement diminue d'environ 50% pour la PAO4 lorsque la fréquence d'oscillations passe de 1 à 3 Rz et 1 à 5 Rz tandis que le mélange FM1_2A réduit le frottement d'une dizaine de pour cents. La réponse en frottement du lubrifiant FM2_2A ne dépend pas de la pression dans la gamme de vitesses explorées.

Les traces de frottement des figures 3.21 et 3.22 révèlent un comportement à l'usure des lubrifiants avec des tendances identiques à celles observées à la pression moyenne de Hertz de 400 MPa. On note à nouveau un régime d'usure plus sévère avec la base PAO4 qui perdure sur une gamme de fréquence d'oscillations plus large qu'à la pression de 400 MPa. On remarque également que pour les mélanges contenant l'additif FM1, la présence et la localisation de film de frottement sur la trace dépendent de la vitesse de glissement et la répartition de la pression au sein du contact. Cependant, même si la phénoménologie reste identique à celle observée à la pression de 400 MPa, ces effets sont moins marqués à 3Rz, du fait de l'augmentation de la largeur des bords revêtus pour la pression moyenne de contact plus élevée de 750 MPa.



FIGURE 3.21: Évolution du coefficient de frottement avec l'huile de base PAO4 à différentes à vitesses moyennes de glissement ($V_{moy1Hz} = 0,04 m/s$, $V_{moy3Hz} = 0,12 m/s \, et \, V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$). Les essais sont réalisés à la charge normale $F_n = 90$ soit 750 MPa de pression hertzienne moyenne et à température ambiante 23°C.



FIGURE 3.22: Évolution du coefficient de frottement pour les mélanges simples contenant FM1 ou FM2 à 0,5% en teneur à différentes à vitesses moyennes de glissement ($V_{moy1Hz} = 0,04 m/s, V_{moy3Hz} = 0,12 m/s \, et V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$). Les essais sont réalisés à la charge normale $F_n = 90 N$ soit 750 MPa de pression hertzienne moyenne et à température ambiante 23°C

En résumé, les expériences menées permettent d'affirmer que la vitesse joue un rôle déterminant et modulé par la pression de contact dans la réduction du frottement pour les lubrifiants dopés avec les MF (FM1 ou FM2). La figure 3.23 permet de caractériser suivant les zones de formation du film avec l'additif pour les essais effectués à la charge normale de 15 M, les vitesses de glissement à laquelle s'opèrent la transition entre les zones couvertes de tribofilm et les zones non couvertes. L'épaisseur moyenne théorique à ces vitesses est calculé à partir la relation de Hamrock-Dowson ci-dessous :

$$\frac{h_c}{\mathcal{R}} = 2,69 \left(\alpha E^*\right)^{0.53} \left(\frac{\mathcal{C}\eta_0}{E^*\mathcal{R}}\right)^{0.67} \left(\frac{\mathcal{M}}{E^*\mathcal{R}^2}\right)^{-0.067} \left(1 - e^{-0.73k}\right)$$
(3.4.2)

où R est le rayon de courbure $(\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ et E^* , le module de Young composite $(\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2})$ et k est le paramètre d'éllipsité égal à $1,0339 (R_x/R_y)$ avec R_x et R_y les rayons de courbure équivalents dans les directions respectives x et y.

On remarque qu'au niveau de la transition, l'épaisseur théorique centrale vaut respectivement 23 nm à $V_{T3Hz} = 0,06 m/s$ et 28 nm à $V_{T3Hz} = 0,08 m/s$. Ces valeurs sont très proches. L'épaisseur minimale à l'amplitude de la vitesse de glissement sinusoïdale correspondant à l'épaisseur du film latéral observé sur les bords de trace en faisant l'analogie avec le contact en EHL. Elle vaut 27 nm à $V_{max3Hz} = 0,18 m/s$ et 35 nm à $V_{max5Hz} = 0,3 m/s$. Ces valeurs théoriques permettent de mettre en évidence une épaisseur critique ($h_{critique} \approx 35 nm$) au dessus de laquelle on est en condition de lubrification micro-elastohydrodynamique. Ceci expliquerait le faciès de la trace de frottement. Ce résultat montre que le frottement serait en partie piloté dans notre cas présent par l'épaisseur du film lubrifiant entre les surfaces quelle que soit la charge normale. Corrélativement, la pression appliquée influe sur l'usure et localement elle favorise la formation du tribofilm.



FIGURE 3.23: Localisation du tribofilm formé avec le mélange contenant l'additif modificateur de frottement FM1 à une pression de 400 MPa pour trois vitesses moyennes de glissement ($V_{moyIHz} = 0,04 m/s, V_{moy3Hz} = 0,12 m/s \, et V_{moy5Hz} = 0,2 m/s$) à température ambiante. Les coupes A-A et B-B représentent le contact lubrifié à la position sur la trace de frottement. *BL* désigne le régime de lubrification limite et $\mu - ERL$, le régime de lubrification micro-elastohydrodynamique.

	Vitesse de glissement (m/s)				
Pression	$V_{max1Hz} =$	$V_{T3Hz} =$	$V_{T5Hz} =$	$V_{max3Hz} =$	$V_{max5Hz} =$
moyenne de	0,06m/s	0,06m/s	0,08m/s	0,18m/s	0,3m/s
Hertz (MPa)					
400	$h_c = 23 nm$	$h_c = 23 nm$	$h_c = 28 nm$	$h_c = 49 nm$	$h_c = 68 nm$
	$h_{min} = 13 nm$	$h_{min} = 13 nm$	$h_{min} = 15 nm$	$h_{min} = 27 nm$	$h_{min} = 35 nm$
750	$h_c = 21 \ nm$	$h_c = 21 \ nm$	$h_c = 25 nm$	$h_c = 43 nm$	$h_c = 60 nm$
	$h_{min} = 11 nm$	$h_{min} = 11 nm$	$h_{min} = 13 nm$	$h_{min} = 24 nm$	$h_{min} = 34 nm$

TABLE 3.3: Épaisseur théorique calculée avec la relation de Hamrock-Dowson en EHL correspondant aux vitesses de glissement maximales et aux transitions, à la charge de 15 \aleph et 90 \aleph pour l'huile FM1_2A avec une viscosité de 0,032 *Pa.s* à température ambiante.

Nous pouvons, à partir de ces résultats, proposer une première approche sur le mécanisme d'action des deux additifs utilisés dans des mélanges simples. Les modificateurs de frottement FM1 et FM2 réduisent le frottement en formant une couche adsorbée sur la surface dont l'efficacité est liée aux couplages additif/surface. Le cisaillement de la couche adsorbée suivant les conditions de pression et de vitesse favorise en fonction des propriétés du film lubrifiant de l'usure et la formation d'un tribofilm. Ceci nous permet de supposer que la couche formée avec l'additif FM2 de type stéarate de glycérol est plus rigide et plus épaisse pour pour résister aux conditions tribologiques de pression et de vitesse. En revanche l'oléate de glycérol (FM1) du fait de la présence de rigidité induite par la double liaison C=C donne une couche adsorbée peu rigide et forme suivant les conditions de pressions et de vitesses locales, un tribofilm.

Le comportement tribologique global de la base PAO4 seule et des mélanges simples contenant les modificateurs de frottement FM1 ou FM2 à différentes teneurs peut être synthétisé via la courbe de Stribeck de la figure 3.24. Ces tracés représentent l'évolution du coefficient de frottement moyen en fonction d'un nombre adimensionné R basé sur le paramètre de Schipper (voir eq. 1.4.6). Le nombre R est donné par le rapport entre le produit de la viscosité par la vitesse et le produit de la pression de Hertz par la rugosité RMS composite des surfaces.

Sur la figure 3.24, les courbes de Stribeck pour les lubrifiants simples contenant FM1 et FM2 montrent que l'efficacité et l'influence de chaque additif changent selon l'évolution des paramètres tribologiques. L'ajout de ces additifs accélère la transition mixte-limite qui s'opère vers $\mathbf{K} = 2 \cdot 10^{-5}$ alors qu'elle a lieu à $\mathbf{K} = 1 \cdot 10^{-4}$ pour la base PAO4 seule. FM1 donne de meilleurs résultats en frottement entre $\mathbf{K} = 2 \cdot 10^{-6}$ et $2 \cdot 10^{-5}$ correspondant au régime de lubrification limite tandis que FM2 est plus efficace en régime plutôt mixte. Les modificateurs de frottement FM1 et FM2 agissent indépendamment et de manière efficace respectivement en régime limite et mixte, leur synergie peut être utilisée pour réduire le frottement dans une large gamme de point de fonctionnement suivant l'ensemble des régimes de lubrification.



FIGURE 3.24: Courbe de Stribeck portant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre adimensionné $\mathcal{K} = \eta_0 V/p_{moy}\sigma_{RMS}$ pour l'huile de base PAO4, et les mélanges simples contenant FM1 ou FM2 à 0,25% et 0,50%. Les points représentent le niveau de frottement moyen stabilisé au bout de 7200 cycles obtenus dans un contact entre une bille et un plan tous deux en acier 100Cr6. Les essais sont réalisés aux charges normales de 15N et 90N pour une température ambiante et à 125°C.

3.5 Conclusion

L'influence du couplage entre lubrifiant et surface a été analysée avec deux couples de matériaux en jouant sur différents paramètres dont la pression, la température et la vitesse afin de comprendre les mécanismes de réduction du frottement des additifs MF de type oléate de glycérol (FM1) et stéarate de glycérol (FM2) dans les régimes mixte et limite.

L'étude comparative de l'influence de la formulation complète du lubrifiant sur le frottement de deux types de couple de matériaux (acier/acier et acier/fonte) montre que ces huiles formulées avec FM1 et FM2 présentent des comportements tribologiques proches voire meilleurs que l'huile de référence MA4FE dans les conditions de frottement sévères en lubrification limite. Néanmoins, la teneur en MF a peu d'influence sur la réduction du frottement comme nous pouvons le constater avec les résultats obtenus en contact acier/acier et acier/fonte. Le gain en frottement dépend du couple de matériaux en regard. Les résultats présentés nous permettent de dire que la réponse tribologique est contrôlée sur ces contacts par les affinités entre les modificateurs de frottement et la surface plus particulièrement les oxydes de surface. Néanmoins, les interactions entre les additifs, les synergies ou antagonismes possibles entre eux ne sont pas à négliger, au même titre que l'influence

du graphite contenu dans la fonte, même si leur influence est difficilement quantifiable. Cependant, dans nos conditions tribologiques, les additifs modificateurs de frottement sont plus efficaces avec l'acier qu'avec la fonte.

L'usure comme la réduction en frottement est très liée à l'additif utilisé et aux conditions tribologiques. A température ambiante , l'additif FM2 n'occasionne aucune usure dans toutes les gammes de pression et de vitesse qui a été explorée dans ce travail. En revanche, le modificateur de frottement FM1 engendre la formation d'un tribofilm dont la distribution dans la piste de frottement est corrélée à la répartition locale de pression de contact. L'hypothèse de l'établissement d'un régime micro EHL permet d'expliquer l'effet de la vitesse de glissement sur la localisation du tribofilm dans la trace de frottement à température ambiante.

Chapitre 4

Influence des MF en régime mixte et élastohydrodynamique

Sommaire

4.1	Introd	luction	
4.2	Simulation expérimentale des phénomènes de lubrification élastohydrodynamique 98		
	4.2.1	Méthodologie expérimentale	
4.3	Comp	ortement tribologique des MF en fonctionnement stationnaire $\ \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . $	
	4.3.1	Évolution de l'épaisseur du film	
	4.3.2	Réponse en roulement-glissement des additifs modificateurs de frottement	
		(FM1 et FM2)	
	4.3.3	Courbe de Stribeck	
4.4	Comp	ortement tribologique des MF en régime transitoire $\ .$	
	4.4.1	Moyens expérimentaux et protocole	
	4.4.2	Influence des MF sur l'évolution du coefficient de frottement	
	4.4.3	Influence des MF sur l'évolution de l'épaisseur du film en régime transitoire $\ . \ 123$	
4.5	Conclu	usion	

4.1 Introduction

Le chapitre III a abordé le comportement tribologique de différents couples lubrifiants / surfaces en régime de lubrification limite et mixte. Cependant, lors de son fonctionnement, le contact SPC passe par l'ensemble des régimes de lubrification [18, 24] en raison de leur cinématique et donc, ceux dans lesquels un film complet sépare les surfaces. Dans ce cas, la rhéologie du lubrifiant qui dépend de la vitesse de cisaillement, de la pression et de la température joue un rôle primordial dans le contrôle du coefficient de frottement. Néanmoins, l'effet des couches adsorbées en surface ne doit pas être négligé dans le régime hydrodynamique ou élastohydrodynamique car elles peuvent modifier les conditions aux limites, notamment l'adhérence du lubrifiant aux parois. Ainsi, pour toutes ces raisons, la compréhension des mécanismes d'action des modificateurs de frottement, lorsque les conditions tribologiques permettent la formation d'un film suffisamment épais pour empêcher les contacts directs entre les surfaces est fondamentale.

Comme dans le chapitre précédent, nous nous focaliserons sur le comportement des modificateurs de frottement organiques sans cendres FM1 de type oléate de glycérol et FM2 de type stéarate de glycérol soumis à des cinématiques stationnaires ou transitoires. Dans un premier temps, nous présenterons la stratégie mise en œuvre pour simuler les conditions tribologiques représentatives des contacts segment-piston-chemise (SPC) et maneton-bielle-coussinet (MBC). Ensuite, le comportement rhéologique et tribologique des lubrifiants, l'huile de base seule et les formulations contenant des MF (FM1 et/ou FM2) à 0.5% sera minutieusement analysé pour appréhender de manière pertinente, l'influence des MF sur le frottement en régime élastohydrodynamique. Nous proposerons différents protocoles expérimentaux qui permettront de mettre en évidence l'effet des surfaces modèles revêtues d'oxyde de silicium SiO_2 ou de chrome Cr.

4.2 Simulation expérimentale des phénomènes de lubrification élastohydrodynamique

Les assemblages SPC et MBC sont des systèmes tribologiques complexes avec des contacts et des conditions de fonctionnement multiples et variées [18, 24]. L'identification des mécanismes de lubrification et les effets du couplage entre les additifs et les surfaces sur la réponse tribologique nous poussent donc inévitablement à une simplification du problème. Dans ce contexte, la démarche scientifique et les outils expérimentaux de caractérisation sont abordés dans ce qui suit.

4.2.1 Méthodologie expérimentale

Les contacts MBC et SPC sont des systèmes tribologiques complexes en raison de leur géométrie, mais aussi des conditions de sollicitations sévères et très variées. En condition de fonctionnement, ces systèmes sont soumis à des pressions allant de 50 à 300 MPa, des températures allant de l'ambiante à plus 200 °C et des vitesses variant de 0 à 15 m/s [40]. De ce fait, ces systèmes tribologiques parcourent l'ensemble des régimes de lubrification lors de leur fonctionnement.

Dans cette partie, nous allons, grâce au tribomètre IRIS dont le principe sera détaillé dans le paragraphe suivant, caractériser l'évolution des épaisseurs de film de lubrifiant et leur réponse en frottement en fonction des conditions tribologiques représentatives des contacts SPC et MBC en présence des additifs (FM1 et/ou FM2). L'influence du matériau sur ces propriétés tribologiques sera étudiée en testant deux surfaces : l'une en SiO_2 et l'autre en chrome Cr. L'ensemble des expérimentations a pour but d'expliciter les mécanismes d'action des additifs modificateurs de frottement (FM1 et FM2) pour réduire le frottement et l'usure.

4.2.1.1 Le tribomètre IRIS

- Principe de fonctionnement et caractéristiques techniques

Le tribomètre présenté ici est un dispositif développé au LTDS pour mesurer, par microscopie interférométrique, la distribution des épaisseurs de lubrifiant sur une gamme allant du nanomètre au micromètre dans un contact réalisé entre une sphère et un plan (figure 4.1). Cette mesure est déduite du couplage entre la mécanique du contact hertzien et la théorie des interférences [88]. Les deux solides sont entraînés en rotation de manière indépendante et simultanée dans une

Le principe de fonctionnement du tribomètre est similaire à ceux décrits dans la littérature [5]. Le contact EHL est formé entre une bille 100Cr6 polie miroir (Ra = 12 nm) et un disque en silice revêtu d'une couche de chrome semi-réfléchissante d'environ 10 nm d'épaisseur. La rugosité du disque est de l'ordre de 5 nm. Le recours à une cale optique en dioxyde de silicium d'une épaisseur de 200 nm, superposée à la couche de chrome, est parfois nécessaire [40, 89, 91] pour atteindre des résolutions en épaisseur de film mesurée de quelques nanomètres . Les propriétés optiques du disque permettent alors d'obtenir une interférogramme du contact. Celui-ci peut être visualisée soit par une caméra numérique à temps d'exposition très court, inférieur à la milliseconde pour analyser des phénomènes instantanés, soit par une caméra rapide (10000 images par seconde) pour analyser des effets dynamiques.



FIGURE 4.1: Représentation schématique du tribomètre IRIS et de son principe de fonctionnement

Une charge normale de 0 à 15 \aleph peut être appliquée au niveau du support de la bille et mesurée par un capteur d'effort à jauges de contrainte. Compte-tenu des propriétés mécaniques des matériaux utilisés et du diamètre de la bille, les pressions de contact peuvent varier de quelques &Pa jusqu'à 1 GPa. En parallèle, la force de frottement est mesurée par un capteur de couple placé sur la broche du disque dans une gamme allant jusqu'à $2N.m \pm 2 \cdot 10^{-4}N.m$. L'acquisition des images, des mesures d'efforts, et de la cinématique des moteurs est entièrement pilotée grâce au logiciel Labview.

— Traitement des images interférométriques du contact

La mesure de l'épaisseur du film sur le tribomètre IRIS est réalisée grâce aux images interférométriques. En associant la longueur d'onde émise en un point du contact à une teinte, nous parvenons à mesurer l'épaisseur pour un fluide d'indice de réfraction donnée. Cette méthode nécessite une calibration et une connaissance a priori de l'ordre de la frange d'interférence analysée dans les contacts dynamiques.

La calibration est réalisée en plusieurs étapes en utilisant l'interférogramme du contact lubrifié statique immergé dans le lubrifiant. L'image de la figure 4.2 ci-dessous présente une zone de contact circulaire orangé autour duquel se forment des franges d'interférence concentriques appelés communément " anneaux de Newton". Les images acquises sont numérisées au format RGB et peuvent être traitées dans différents référentiels colorimétriques (RGB, L * a * b, RSI, RSL)[92]. Dans ce travail, nous avons utilisé le système de coordonnées RSI pour calibrer optiquement les contacts [93]. L'image en RGB est convertie par une simple transformation matricielle en RSI en utilisant le logiciel de traitement d'image Optimas. Le centre et le diamètre de contact a sont ensuite déterminés précisément puis un segment radial coupant l'ensemble des anneaux de Newton est tracé. En utilisant la formulation analytique de la déformée du contact hertzien, la hauteur du film entre la bille et le disque en un point du segment situé à une distance r du centre du contact est associée à la valeur de la teinte en ce point. Une courbe de calibration comme celle de la figure 4.3 est ainsi obtenue.



FIGURE 4.2: **a**- Interférogramme d'un contact statique disque en verre/ bille en acier 100Cr6 immergé dans un lubrifiant ; **b**-Schéma du contact illustrant la déformée de la sphère donnée par la théorie de Hertz. Le lubrifiant utilisé ici est une base PAO4. L'indice de réfraction de cette huile vaut 1,454.



FIGURE 4.3: Évolution du paramètre de teinte utilisé pour calibrer la couleur en fonction de l'épaisseur de lubrifiant dans un contact statique entre un disque en silice et une bille en acier 100Cr6.

4.2.1.2 Protocole expérimental

L'étude du comportement tribologique de nos lubrifiants sur le tribomètre IRIS repose sur le contrôle des grandeurs cinématiques suivantes :

- la vitesse d'entraînement $\mathcal{O}e$, égale à la demi-somme des vitesses des solides (bille (\mathcal{O}_b) et disque (\mathcal{O}_d)), pilote le débit de lubrifiant dans le contact.
- la vitesse de glissement \mathcal{O}_g est définie par la différence entre les vitesses des deux solides (bille et disque). La direction du cisaillement est imposée par le solide le plus rapide.
- le taux de roulement glissement à l'interface (SRR : Sliding Rolling Rate) Σ , est le rapport de la vitesse de glissement sur la vitesse d'entraînement. Le taux de glissement Σ est un nombre adimensionné caractérisant à la fois le glissement et le débit de fluide dans le contact bille / disque.

$$\Sigma = 2 \frac{\mathcal{O}_b - \mathcal{O}_d}{\mathcal{O}_b + \mathcal{O}_d} = \frac{\mathcal{O}_g}{\mathcal{O}_e}$$
(4.2.1)

où $\overline{\mathcal{O}}_e = \frac{U_b + U_d}{2}$ et $\overline{\mathcal{O}}_g = \overline{\mathcal{O}}_b - \overline{\mathcal{O}}_d$

En faisant varier ces grandeurs, nous réalisons les différents types d'essai décrits dans la suite du paragraphe.

— Roulement pur

Le lubrifiant est entraîné par la bille et le disque à une vitesse de glissement nulle, la bille et le disque se déplacent dans le même sens avec des vitesses strictement égales pour solliciter le contact en roulement pur. Cet essai permet d'établir la courbe d'évolution de l'épaisseur du film lubrifiant en fonction de la vitesse d'entraînement et de la comparer aux valeurs théoriques prédites par les lois de la lubrification élastohydrodynamique. Les vitesses des solides sont incrémentées de 4 mm/s à 500 mm/s par plateaux successifs d'une durée de 40 secondes. Cependant, sur nos essais, nous commençons par les vitesses d'entraînement élevées pour aller vers les vitesses faibles pour éviter les possibles contacts entre les surfaces pouvant se produire à ces vitesses (figure 4.4). L'analyse des interférogrammes nous permet de représenter la distribution d'épaisseur de film et l'évolution de l'épaisseur centrale avec la vitesse d'entraînement $\mathcal{C}e$, et d'évaluer d'une manière générale la capacité de portance d'un lubrifiant.



FIGURE 4.4: Évolution des vitesses de glissement et d'entraînement pour un contact EHL en roulement pur

- Roulement - glissement à $\langle \mathcal{C}e \rangle = cste$ (figure 4.5)

Contrairement au roulement pur, la vitesse d'entraînement est maintenue constante, alors que la bille et le disque sont entraînés en rotation toujours dans le même sens mais avec des vitesses différentes. Celles-ci sont aussi incrémentées progressivement par plateau sur une durée de 40 secondes. Le lubrifiant subit un glissement continu avec débit de lubrifiant constant et un taux de cisaillement variable (figure 4.5). Lorsque la vitesse de la bille est supérieure à celle du disque, Σ est positif. Dans la situation inverse, Σ est négatif.



FIGURE 4.5: Évolution des vitesses de glissement et d'entraînement d'un contact en roulement glissement à $\langle \sigma e \rangle = cste$

Les essais réalisés à $\langle \mathcal{C}e \rangle = 20 mm/s$ et 200 mm/s sont arrêtés dès lors que l'usure, caractérisée par la dé-lamination de la cale optique de silice apparaît.

Cette procédure expérimentale a pour but d'établir la courbe dite de traction représentant le coefficient de frottement en fonction du taux de roulement-glissement Σ ou de la vitesse de glissement. Comme l'aire de contact et l'épaisseur du film lubrifiant sont mesurées en même temps que la force tangentielle, il est alors possible de déterminer l'évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale en fonction du taux de cisaillement. Les courbes ainsi obtenues sont une signature du comportement rhéologique du lubrifiant confiné sous pression et cisaillement.

— Essai de "Stribeck "

Dans cette expérimentation, les vitesses d'entraînement \mathcal{O}_e et de glissement \mathcal{O}_g varient simultanément de façon à maintenir constant le taux de roulement-glissement Σ . Elles sont à nouveau incrémentées par palier où la vitesse est stationnaire sur une durée de 40 secondes et Σ vaut 50%. Le coefficient de frottement est mesuré tout au long de l'essai puis représenté sous la forme d'une courbe de Stribeck en fonction de la vitesse d'entraînement [18]. L'essai de Stribeck nous permet de décrire sous un autre point de vue le comportement tribologique des lubrifiants pour mettre en évidence leur capacité à limiter la variation et le niveau du frottement dans les différents régimes de lubrification. Les vitesses d'entraînement et de glissement croissent respectivement de 1 à $600 \, mm/s$ et 0 à $300 \, mm/s$.

102



FIGURE 4.6: Évolution des vitesses de glissement et d'entraînement dans un contact EHL soumis à un taux de glissement constant de 50%. Ce protocole permet d'accéder à la courbe de Stribeck

Pour tous ces essais, la force de frottement est obtenue par la moyenne sur un palier de vitesse, du signal de couple mesuré duquel est déduite la contrainte de cisaillement qui est la somme de deux composants :

 Une contribution due à l'écoulement de Poiseuille résultant du gradient de pression le long du contact et donnée par :

$$\tau_{poiseuille} = -\frac{h}{2} \frac{\delta p}{\delta x} \tag{4.2.2}$$

- Une contribution due à l'écoulement de Couette liée à la force de résistance visqueuse agissant sur le fluide et donnée par :

$$\tau_{couette} = \frac{\Sigma \cdot \mathcal{O}_e \cdot \eta}{h} \tag{4.2.3}$$

La contrainte de cisaillement en régime élastohydrodynamique s'écrit donc :

$$\tau = \frac{\Sigma \cdot \mathcal{O} e \cdot \eta}{h} - \frac{h}{2} \frac{\delta p}{\delta x}$$
(4.2.4)

où $\mathcal{C}e$ est la vitesse d'entraînement en m/s, η la viscosité dynamique sous pression en $Pa \cdot s$, h l'épaisseur de film en m, p la pression en Pa, Σ le taux de roulement-glissement sans unité.

 Σ change de signe lorsqu'on change la direction de glissement. Ainsi il en est de même pour la contrainte de Couette. La différence des contraintes de cisaillement totales dans chaque direction de glissement annule la contrainte de Poiseuille et nous permet d'obtenir la contribution due au glissement (la contrainte de Couette) déterminée expérimentalement par la moyenne des couples C^+ et C^- obtenus pour deux taux de roulement-glissement de même valeur absolue et de signes opposés.

Le coefficient de frottement dû au glissement est alors donné par :

$$\mu = \frac{C_f}{\delta_c F_{\mathbf{X}}} \tag{4.2.5}$$

où le couple de frottement en $\mathbf{N} \cdot m$ est donné par $C_f = (C^+ + C^-)/2$, F_n est la charge appliquée au contact en newton (\mathbf{N}) et $\delta_{contact}$ est le rayon de la piste de roulement sur le disque en m.

4.3 Comportement tribologique des MF en fonctionnement stationnaire

4.3.1 Évolution de l'épaisseur du film

Les épaisseurs de lubrifiant sont mesurées au centre du contact en utilisant la technique d'interférométrie optique décrit précédemment. Les essais de roulement pur réalisés permettent une comparaison avec les prédictions de Hamrock-Dowson sur l'évolution de l'épaisseur centrale de film d'un contact EHL [94]. L'identification de la courbe expérimentale au modèle théorique de Hamrock-Dowson nous permet d'évaluer la viscosité apparente η_{EID} du lubrifiant dans le convergent du contact connaissant le coefficient de piézo-viscosité α . Dans cette partie, nous avons caractérisé l'évolution du film de lubrifiant dans un premier temps avec les huiles complètement formulées et ensuite avec les mélanges simples contenant la base synthétique PAO4 et une teneur en additif modificateur de frottement sans cendre. Ces lubrifiants sont comparés à la base PAO4 considérée comme référence.

La figure 4.7 représente l'épaisseur du film en fonction de la vitesse d'entraînement pour les lubrifiants complètement formulés MA4FE, No FM, lube1_2A et lube2_2A décrits dans le chapitre II. Les essais sont réalisés à température ambiante. Le tableau 4.1 montre l'évolution des épaisseurs de film associées au changement de la teinte sur les interférogrammes du contact obtenus pour ces huiles.



FIGURE 4.7: Épaisseur de film lubrifiant au centre du contact par les lubrifiants (MA4FE, No FM, lube1 et lube 2, PAO4) en fonction de la vitesse d'entraînement à température ambiante. $\eta_{0_{MA4}} = 131 \ mPa.s, \ \eta_{EHD_{MA4}} = 92 \ mPa.s, \ \alpha = 20 \ GPa^{-1}; \ \eta_{0_{NoFM}} = \eta_{0_{lube1}} = \eta_{0_{lube2}} = 101 \ mPa.s, \ \eta_{EHD_{NoFM}} = \eta_{EHD_{lube1}} = \eta_{EHD_{lube2}} = 57 \ mPa.s, \ \alpha = 18.6 \ GPa^{-1}$ et $\eta_{0_{PAO4}} = 28 \ mPa.s, \ \alpha = 18.6 \ GPa^{-1}$.



TABLE 4.1: Interférogramme des contacts bille en acier et disque silice en roulement pur ($\mathcal{O}_g = 0$). Le sens de l'écoulement du lubrifiant est de la gauche vers la droite.

L'évolution de l'épaisseur centrale de film de lubrifiant nous permet de distinguer deux domaines. Le premier caractérisé par les épaisseurs de film supérieure à h = 30 nm montre une évolution en puissance 2/3 de l'épaisseur du film avec la vitesse d'entraînement, classique pour le régime EHL. L'huile MA4FE donne dans cette zone une épaisseur plus importante que les autres huiles du fait de sa viscosité plus élevée à cette température. Les interférogrammes du tableau 4.1 montre bien cette différence d'épaisseur entre ces lubrifiants grâce aux variations de la couleur au centre de contact notamment pour les grandes vitesses d'entraînement. Les épaisseurs de film pour l'huile MA4FE sont 45 nm, 77 nm et 109 nm à respectivement 20, 70 et 100 mm/s tandis qu'elles sont comprises entre 30 et 80 nm pour les lubrifiants No FM, lube1_2A et lube2_2A dans la même gamme de vitesses. On note également que la viscosité effective du lubrifiant η_{EHD} , vue par le contact en régime élastohydrodynamique est toujours plus faible que la viscosité volumique mesurée avec le viscosimètre capillaire (voir figure 4.8).

Cédric Meunier rapporte dans sa thèse [41] que cette diminution significative peut être due au taux de cisaillement élevé régnant au sein du convergent, correspondant au domaine non newtonien du lubrifiant et engendrant un comportement rhéofluidifiant. Cet effet est probablement dû à la présence des polymères dispersants, améliorants d'indice de viscosité et du package d'additifs dans son ensemble. La figure 4.8 représentant le rapport de la viscosité à température ambiante η_o mesurée avec le viscosimètre capillaire et la viscosité effective vue dans le contact η_{EHD} confirme bien ce phénomène; on observe une diminution de la viscosité η_0 comprise entre 30 et 50 pour cents par rapport à la viscosité apparente η_{EHD} .



FIGURE 4.8: Ratio de la viscosité η_0 et la viscosité apparente η_{EHD} donnée par le modèle d'Hamrock et Dowson pour le contact d'un disque en silice et une bille en acier 100Cr6 lubrifié sous une pression de 300 MPa à température ambiante.

Pour les épaisseurs de film inférieures à 30 nm, un second domaine est mis en évidence. L'évolution de l'épaisseur n'est plus régie par le modèle d'Hamrock-Dowson et devient quasi indépendante de la vitesse d'entraînement. On remarque sur le tableau 4.1 et la figure 4.7 que les additifs modificateurs de frottement présents dans l'huile favorisent la formation d'un film limite aux très faibles vitesses dont l'épaisseur vaut entre 5 - 12 nm à 5 mm/s pour les huiles formulées lube1 et lube2 alors qu'elle n'est que de 7 nm pour la formulation sans modificateur (No FM). Lorsque le contact est lubrifié avec l'huile lube1 contenant l'additif FM1 et le package d'additifs complets, le film limite formé est hétérogène et constitué de patches épais (supérieur à 50 nm) comme indiqué sur la figure 4.9. Ces patchs résultent vraisemblablement de l'adsorption préférentielle de molécules de FM1 sur la surface.



FIGURE 4.9: Interférogramme du contact disque en silice bille en acier 100Cr6 lubrifié avec l'huile formulée contenant l'additif FM1 à $\mathcal{O}e = 5 \, mm/s$ sous une pression de 300 MPa à température ambiante. Les contours en couleur rouge montrent les patchs présents dans le contact en roulement pur.

La polarité des composés de type oléate de glycérol et stéarate de glycérol (respectivement les modificateurs de frottement FM1 et FM2) qui favorise l'adhérence de ces additifs sur les surfaces peut expliquer l'existence d'un film limite adsorbé permettant de séparer les surfaces lors de la transition entre le régime élastohydrodynamique et le régime limite.

La figure 4.10 montre l'évolution de l'épaisseur de lubrifiant en fonction de la vitesse de la vitesse d'entraînement pour les huiles PAO4 seul et PAO4 avec une teneur de 0,50% de modificateur de frottement organique (FM1 et FM2).



FIGURE 4.10: Épaisseur de film lubrifiant au centre du contact pour les lubrifiants PAO4, FM1_2A , FM2_2A et FM12_2A, en fonction de la vitesse d'entraînement à température ambiante. $\eta_{0_{PAO4}} = \eta_{0_{FM1-2A}} = \eta_{0_{FM2-2A}} = \eta_{0_{FM12-2A}} = 30 \ mPa.s, \ \eta_{EHD_{PAO4}} = \eta_{EHD_{FM1-2A}} = \eta_{EHD_{FM2-2A}} = \eta_{EHD_{FM2-2A}} = 28 \ mPa.s, \ \alpha = 18.6 \ GPa^{-1}$



TABLE 4.2: Interférogramme des contacts entre une bille en acier et un disque silice en roulement pur ($\mathcal{O}_g = 0$) pour les lubrifiants PAO4, FM1_2A, FM2_2A et FM12_2A. Le sens de l'écoulement va de la gauche vers la droite.
Au regard de l'évolution de l'épaisseur de film, nous pouvons de nouveau distinguer deux domaines. Le premier domaine correspond à des vitesses donnant des épaisseurs de film supérieures à 30 nm qui augmentent en puissance 2/3 de la vitesse $(h \propto \mathcal{O}_e^{2/3})$ conformément au modèle de Hamrock-Dowson (voir figure). Il est alors possible de déduire la viscosité effective du lubrifiant η_{EHD} en comparant les points expérimentaux aux valeurs théoriques. Contrairement aux huiles formulées, la viscosité apparente des mélanges simples est très proche de la viscosité du volume à la même température. Ce résultat confirme que les polymères et le package complet d'additifs sont responsables de l'effet rhéofluidifiant mis en évidence avec les huiles formulées.

Les vitesses pour lesquelles l'épaisseur du film est inférieure à 30 nm, définissent le second domaine. A ces faibles vitesses les formulations contenant les modificateurs de frottement forment un film limite dont l'épaisseur est constante. Nous sommes en présence d'une couche adsorbée sur la surface résistante à la pression et probablement constituée de molécules de modificateurs de frottement. Nous pouvons distinguer ce film limite d'une dizaine de nanomètre d'épaisseurs sur les interférogrammes (tableau 4.2) finaux correspondant aux vitesses d'entraînement très faibles voire nulles.

Le modificateur FM2 donne un film limite légèrement plus épais que FM1, ce qui peut être attribué à la différence de taille et de forme des deux types de modificateurs. La présence d'une double liaison C=C avec le modificateur de frottement FM1 (de type oléate de glycérol) peut entraîner la formation d'un film adsorbé avec une structure désordonnée alors que les molécules de FM2 (de type stéarate) ne contenant que des carbones saturés donneraient un film plus ordonné et plus rigide. Nous pouvons noter une synergie entre les additifs FM1 et FM2 puisque le mélange contenant les deux additifs (FM12_2A) conduit à un film plus épais d'une quinzaine de nanomètres.

4.3.2 Réponse en roulement-glissement des additifs modificateurs de frottement (FM1 et FM2)

La courbe de traction de la figure 4.11 constitue la réponse en frottement des lubrifiants constitués d'une base PAO4 et d'une base PAO4 avec 0,50% d' MF. Ces courbes sont obtenues grâce à un essai de roulement glissement effectué à deux vitesses d'entraînement $\langle \mathcal{C}_e \rangle = 20 \ mm/s$ et 200 mm/s. Elles sont symétriques par rapport à l'origine, ce qui suggère l'absence d'effets thermiques dans le contact et aussi de symétrie des surfaces de nature pourtant distincte.

Pour chaque vitesse d'entraînement, les courbes de traction obtenues pour les lubrifiants PAO4, FM1_2A et FM2_2A sont parfaitement superposées dans leur domaine de linéarité commun ($\Sigma < 50\%$).

A la vitesse d'entraînement de $20 \, mm/s$, le coefficient de frottement mesuré pour la base seule évolue linéairement en fonction du taux de glissement Σ , reflétant son comportement newtonien sur toute la gamme de vitesse explorée. Pour les mélanges simples FM1_2A et FM2_2A, la courbe de traction devient non linéaire dès que la valeur absolue du taux de glissement dépasse 50% et même avant pour FM2_2A. Ainsi, dans ce domaine, la force tangentielle mesurée à une vitesse de glissement donnée est plus faible pour les huiles FM1_2A et FM2_2A que pour la base, malgré des épaisseurs de film très proches ($12 \, nm$, $13 \, nm$ et $15 \, nm$ pour respectivement les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A). Cette réduction de frottement peut être due à la présence des films limites que forment les modificateurs de frottement et qui contrôlent le comportement rhéologique du contact dans cette gamme de vitesse où l'épaisseur du film ($2h_0$) est indépendante de la vitesse d'entraînement (voir paragraphe 4.3.1, figure 4.10).

A la vitesse d'entraı̂nement de $200 \, mm/s$, les réponses tribologiques sont similaires à celles obtenues à $\mathcal{O}e = 20 \, mm/s$, à savoir :

- les épaisseurs de films sont identiques pour les trois lubrifiants mais plus élevées qu'à la vitesse d'entraînement de $20 \, mm/s$ (65 nm en moyenne).
- le coefficient de frottement reste proportionnel au taux de glissement pour la base. La baisse de frottement observée en passant de la vitesse d'entraînement de $20 \, mm/s$ à $200 \, mm/s$ peut être due à l'augmentation de l'épaisseur du film qui diminue le taux de cisaillement à une vitesse de glissement fixée (figure 4.12).
- Lorsque Σ est supérieur à 50%, les mélanges contenant FM1 ou FM2 donnent un coefficient de frottement plus faible que l'huile de base seule, qui n'évolue plus linéairement avec le taux de glissement.



FIGURE 4.11: Évolution du coefficient de frottement μ en fonction du taux de glissement Σ pour les huiles PAO4, FM1_2A, FM2_2A aux vitesses d'entraînement $\mathcal{O}_e = 20 \ mm/s$ et $200 \ mm/s$. La charge normale appliquée est de $F_{\mathcal{M}} = 15 \ \mathcal{M}$ (soit une pression moyenne de Hertz de $300 \ \mathcal{M}Pa$) et la température est de $23 \ \mathcal{C}$.

Les évolutions du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement représentées sur la figure 4.12 montrent bien le rôle de l'épaisseur du film cisaillée sur la réponse en friction du lubrifiant à vitesse d'entraînement constante.



FIGURE 4.12: Évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse de glissement \mathcal{O}_g pour les huiles PAO4, FM1_2A, FM2_2A aux vitesses d'entraînement $\mathcal{O}_e = 20 \ mm/s$ et $200 \ mm/s$. La charge normale appliquée est de $F_{\mathcal{M}} = 15 \ \mathcal{M}$ (soit une pression moyenne de Hertz de 300 $\mathcal{M}Pa$) et la température est de 23 °C.

Ainsi, pour prendre en compte cet effet et comprendre dans quelle mesure la force de frottement est générée par le comportement rhéologique du lubrifiant confiné en le supposant soumis à un cisaillement homogène, nous avons construit des rhéogrammes à partir des courbes de traction, et des mesures simultanées des épaisseurs et des aires de contact. La contrainte de cisaillement est donnée par :

$$\tau = \frac{\mu \cdot F_{\mathbf{X}}}{\mathbf{A}} \tag{4.3.1}$$

où 🛦 est l'aire de contact et le taux de cisaillement se déduit de la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Sigma \mathcal{O}_e}{h_c} \tag{4.3.2}$$

où h_c est l'épaisseur centrale du film lubrifiant mesurée sur les interférogrammes du contact.

La figure 4.13 montre l'influence des additifs modificateurs de frottement sur l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour l'huile de base PAO4 et les deux mélanges simples contenant les MF (FM1_2A et FM2_2A) pour des essais de traction réalisés aux vitesses d'entraînement 0,02 m/s et 0,2 m/s. Dans ces conditions, les lubrifiants montrent une transition un comportement newtonien et un comportement non-newtonien. En rhéologie classiquement, on suppose que la contrainte de cisaillement est indépendante de l'épaisseur. A partir des courbes présentées sur la figure 4.13, la viscosité sous pression déduite des résultats expérimentaux sur la partie newtonienne (linéaire) de la courbe, est différente suivant la vitesses d'entraînement

(respectivement $\eta_{p\sigma_{e20}} = 4.1 \ Pa.s$ et $\eta_{p\sigma_{e200}} = 2.5 \ Pa.s$). La symétrie des résultats malgré des surfaces de conductivités différentes et la gamme modérée de taux de cisaillement (inférieur à $10^7 s^{-1}$) dans laquelle on travaille, nous permettent de négliger les effets thermiques. Ceci nous permet de penser à une contribution des couches de surface c'est pourquoi une modélisation rhéologique basée sur le modèle de Ree-Eyring intégrant ces phénomènes de surface est proposée.



FIGURE 4.13: Évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les huiles PAO4, FM1_2A, FM2_2A aux vitesses d'entraînement $\mathcal{O}_e = 20 \ mm/s$ et 200 mm/s à température ambiante. Le contact *Acier/Silice* est soumis à la charge normale de $F_{\mathcal{M}} = 15 \ \mathcal{M}$ (soit une pression moyenne de Hertz de 300 $\mathcal{M}Pa$). Les viscosités $\eta_{p\sigma_{e20}}$ et $\eta_{p\sigma_{e200}}$ valent respectivement 2.5 *Pa.s* et 4.1 *Pa.s.* τ_0 est la contrainte limite newtonienne.

Bou-Chakra et al. (2010) ont observé des résultats similaires où la transition newtonienne/ non newtonienne est dépendante de la vitesse d'entraînement [96]. Dans leurs travaux, ils intègrent la contribution due à des effets de surface en utilisant le modèle rhéologique basé sur la théorie de Ree-Eyring décrit par :

$$\eta \dot{\gamma} = \tau_0 \sinh(\frac{\tau}{\tau_0}) \tag{4.3.3}$$

où τ_0 est la contrainte de cisaillement limite d'Eyring et η est la viscosité sous pression. Dans cette théorie, les effets élastiques sont négligés car $\dot{\gamma}$ est inférieur à $10^7 s^{-1}$ [97, 98].

Pour prendre en compte les effets de surfaces, l'épaisseur du film dans le contact h est subdivisé en plusieurs couches (voir figure 4.14) au niveau de l'interface, en se basant sur les résultats issus de SFA (Surface Force Apparatus) [99], comme suit :

- une couche de viscosité η_L , de contrainte d'Eyring τ_{0L} et d'épaisseur h_0 est présente sur les deux surfaces. Cette couche correspond à la couche de molécules adsorbées sur la surface comme nous avons observé en roulement pur. On suppose que cette couche est la même sur les deux surfaces en première approximation, même si l'adsorption et l'épaisseur de la couche de surface sont très dépendantes des affinités additifs / la surface;
- le lubrifiant séparant les deux couches limites a une viscosité sous pression η dans le contact qui obéit dans notre cas à la relation de Roelands définie comme suit :

$$\eta = \eta_0 \cdot exp[\{(1 + \frac{p}{p_r})^z - 1\} \cdot ln(\frac{\eta_0}{\eta_\infty})]$$
(4.3.4)

où $\alpha = ln(\frac{\eta_0}{\eta_\infty}) \cdot \frac{z}{P_0}$ est le coefficient de piézo-viscosité (Pa^{-1}) , P_r est la pression de référence de Roelands qui vaut $1,98 \cdot 10^8 Pa$ et z est le paramètre de Roelands constant qui vaut 0.6.

En posant l'hypothèse de fluide visqueux homogène, on considère que le cisaillement de l'épaisseur de lubrifiant est hétérogène comme le montre la figure 4.14. La vitesse de glissement $\Delta \mathcal{O}$ est ainsi donnée par :

$$\Delta \mathcal{O} = 2\mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 = 2\dot{\gamma}_1 h_0 + \dot{\gamma}_2 (h - 2h_0) \tag{4.3.5}$$

Cette expression permet de décrire, en utilisant le modèle de Ree-Eyring, la rhéologie de chaque couche avec la relation suivante [96] :

$$\dot{\gamma} = \frac{2h_0}{h} \frac{\tau_{0L}}{\eta_L} sinh(\frac{\tau}{\tau_{0L}}) + \frac{h - 2h_0}{h} \frac{\tau_{0H}}{\eta} sinh(\frac{\tau}{\tau_{0H}})$$
(4.3.6)

Lorsque h_0 est nul, on retrouve le modèle conventionnel de Ree-Eyring : il n'y a pas de couche adsorbée sur les surfaces, et la pente de la partie newtonienne donne la viscosité sous pression du lubrifiant. Dans le cas où $h_0 = \frac{h}{2}$, nous retrouvons le modèle de Ree-Eyring, avec la présence unique des couches de surfaces. Cette dernière simplification nous permet de d'obtenir les valeurs de la viscosité de la couche adsorbée η_L et la contrainte d'Eyring τ_{0L} .



FIGURE 4.14: Représentation schématique d'un contact lubrifié avec de multiples couches de fluide. L'épaisseur de la couche de surface h_0 a une viscosité η_L et une contrainte de cisaillement d'Eyring τ_{0L} , tandis que le fluide a une viscosité sous pression η et une contrainte de cisaillement d'Eyring τ_{0H}

L'application du modèle sur nos courbes de traction est présentée sur la figure 4.15 pour les huiles PAO4 et les mélanges simples contenant les MF. Comme indiqué dans le tableau 4.3, en passant de 0,02 m/s à 0,2 m/s, l'épaisseur du film lubrifiant vaut respectivement de 12 à 15 nmet de 62 à 71 nm. Ce tableau résume les épaisseurs et les propriétés de la couche confinée dans le contact déduites de l'application du modèle aux points expérimentaux. On remarque que la contrainte limite τ_0 est comprise entre 3 et 9 MPa. La couche adsorbée au voisinage de la surface présente une viscosité sous pression plus importante que le lubrifiant dans le volume, ceci peut s'expliquer par une physisorption des additifs pour les mélanges FM1_2A et FM2_2A. Cependant, le confinement de l'huile de base seule dans le contact entraîne la formation d'une couche de surface de 6 nm d'épaisseur plus visqueuse que le lubrifiant sous pression de 300 MPa.



FIGURE 4.15: Évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les huiles PAO4(a), FM1_2A(b), FM2_2A(c) aux vitesses d'entraînement $\mathcal{O}_e = 20 \ mm/s$ et 200 mm/s à température ambiante. Le contact Acier/Silice est soumis à la charge normale de $F_{\mathbf{M}} = 15 \ \mathbf{M}$ (soit une pression moyenne de Hertz de 300 $\mathbf{M}Pa$). La courbe en ligne pointillée représente le tracé obtenu avec le modèle de Ree-Eyring modifié pour tenir en compte les effets de surface [96]

Lubrifiants	PA	04	FM1	_2A	FM2_2A		
$< \mathcal{O}_e > (m/s)$	0,02	0, 2	0,02 0,2		0,02	0,2	
h(nm)	12	67	13	13 62		71	
$ au_{0H}(MPa)*$	4,	1	3,	3	3,5		
$\eta(Pa.s)$	2,	5	2,	6	2,55		
$ au_{0H}/\eta(10^6s^{-1})$	1,7	78	1,4	1	1,50		
$\alpha(GPa^{-1})$			18	,6			
$ au_{0L}(MPa)*$	7,	5	9,	0	8,0		
$\eta_L(Pa.s)*$	4,	4	10)	7,5		
$ au_{0L}/\eta_L (10^6 s^{-1})$	1,7	70	0,9	90	1,07		
$h_0(nm)*$	6		6,	8	6,5		

TABLE 4.3: Influence des additifs modificateurs de frottement sur les paramètres identifiés à partir du modèle de Ree-Eyring modifié pour les mélanges simples contenant l'huile de base et 0,5% d' MF (FM1 ou FM2). Le signe * sert à indiquer les paramètres résultants de l'application du modèle. Les essais utilisés sont réalisés à température ambiante.

Le modèle rhéologique modifié de Ree-Eyring appliqué aux points expérimentaux donne des épaisseurs de la couche limite $(h_0 \sim 6 nm)$ très importante devant la taille des molécules de l'ordre de 2 nm pour la base PAO4, c'est pourquoi on pose dans notre cas les hypothèses suivantes :

— aux faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 1, 5 \cdot 10^6 s^{-1}$) et à la vitesse d'entraînement de $20 \, mm/s$, le cisaillement est homogène sur une épaisseur effective h_{eff} (voir figure 4.16). Les couches limites d'épaisseur h_0 sont considérées immobiles, c'est à dire qu'elles ont une viscosité infinie $(\eta_L >> \eta)$. La viscosité du lubrifiant η dans le contact est donnée par la relation de Roelands (eq. 4.3.4). La contrainte de cisaillement étant indépendant de l'épaisseur cisaillée donc on peut écrire :



FIGURE 4.16: Représentation schématique d'un contact lubrifié avec de multiples couches de fluide pour une vitesse d'entraînement faible ($\mathfrak{C}e = 20 \ mm/s$). L'épaisseur de la couche de surface h_0 a une viscosité infinie, tandis que le fluide a une viscosité sous pression η et une contrainte de cisaillement τ_{OH} .

$$\iff \eta_{p_{\mathcal{O}e^{20}}} \cdot \frac{\Sigma \cdot \mathcal{O}_{20}}{h_{\mathcal{O}e^{20}}} = \eta \cdot \frac{\Sigma \cdot \mathcal{O}_{20}}{h_{eff}} \tag{4.3.8}$$

$$\implies h_{eff} = \frac{\eta}{\eta_{p_{\overline{\sigma}e20}}} \cdot h_{\overline{\sigma}e20} \tag{4.3.9}$$

A partir de cette dernière relation, nous pouvons en déduire l'épaisseur de la couche limite donnée par la relation suivante :

$$2h_0 = h_{\sigma_{e20}} - h_{eff} = \left(1 - \frac{\eta}{\eta_{p_{\sigma_{e20}}}}\right)h$$
(4.3.10)

— à la vitesse d'entraînement de 200 mm/s aux faibles taux de cisaillement, c'est-à-dire $\dot{\gamma} < 1, 5 \cdot 10^6 s^{-1}$, on considère que l'épaisseur des couches limite étant très petite devant l'épaisseur du film dans le contact $h \ (h \gg 2h_0)$ donc le cisaillement est homogène sur l'épaisseur totale (figure 4.17). Lorsque qu'on est aux taux de cisaillement $\dot{\gamma} > 1, 5 \cdot 10^6 s^{-1}$, l'effet de la couche de surface devient significatif, et ainsi on utilise le modèle rhéologique modifié de Ree-Eyring(eq. 4.3.6).





FIGURE 4.17: Représentation schématique d'un contact lubrifié avec de multiples couches de fluide pour une vitesse d'entraînement de 200 mm/s. L'épaisseur de la couche de surface h_0 a une viscosité η_L et une contrainte de cisaillement d'Eyring τ_{0L} , tandis que le fluide a une viscosité sous pression η et une contrainte de cisaillement τ_{OH} .

Ainsi, en représentant la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement effective $\dot{\gamma}_{eff}$ à la vitesse de $20 \, mm/s$, on obtient la figure 4.18. L'utilisation du modèle de Ree-Eyring modifié sur les données à $200 \, mm/s$ donne ainsi des résultats plus cohérents avec des épaisseurs limites h_0 de l'ordre de $3 \, nm$ comme indiqués sur le tableau 4.4. La viscosité sous pression est ainsi indépendante de la vitesse d'entraînement et vaut 2.6 *Pa.s* identique à celle donnée par Roelands (eq. 4.3.4).



FIGURE 4.18: Évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les huiles PAO4, FM1_2A, FM2_2A aux vitesses d'entraînement $\mathcal{O}_e = 20 \text{ mm/s}$ et 200 mm/sà température ambiante. Le contact *Acier/Silice* est soumis à la charge normale de $F_{\mathbb{M}} = 15 \mathbb{N}$ (soit une pression moyenne de Hertz de 300 \mathbb{M} Pa). La viscosité η_p vaut 2.5 Pa.s

Lubrifiants	PA	D4	FM1	_2A	FM2_2A		
$< \mathfrak{V}_e > (m/s)$	0,02	0, 2	0,02	0, 2	0,02	0, 2	
h(nm)	12	67	14	62	15	71	
$h_{eff}(nm)$	8		8		8,5		
$ au_{0H}(MPa)*$	5		4,2		4,2		
$\eta(Pa.s)$	2,	2,6		2,6		7	
$ au_{0H}/\eta(10^6s^{-1})$	1,9)2	1,62		1,5	66	
$ au_{0L}(MPa)*$		6		6		6,8	
$\eta_L(Pa.s)*$		2		5		4	
$ au_{0L}/\eta_L (\overline{10^6 s^{-1}})$		$1,\!5$		1,2		1,7	
$h_0(nm)$	2		3		3,25		

TABLE 4.4: Influence des additifs modificateurs de frottement sur les paramètres identifiés à partir du modèle de Ree-Eyring pour les mélanges simples contenant l'huile de base et 0,5% d' MF (FM1 ou FM2). Le signe * sert à indiquer les paramètres résultants de l'application du modèle.

La contrainte limite τ_0 est comprise entre 4 et 6 MPa. La couche adsorbée avec les mélanges contenant les additifs FM1 ou FM2 présente une viscosité sous pression plus importante que le lubrifiant dans le volume. Ceci s'explique par la physisorption des additifs pour les mélanges FM1_2A et FM2_2A sur la surface. Cette adsorption permet la formation de couche limite épaisse de 3 nm et 3.25 nm, de viscosité η_L valant respectivement 5 et 4 Pa.s pour FM1_A et FM1_2A. Cependant, le confinement de l'huile de base seule dans le contact entraîne la formation d'une couche de surface épaisse de 2 nm et de viscosité ($\eta_L = 2 Pa.s$) très proche de la celle du volume sous pression ($\eta = 2.6 Pa.s$).

En résumé, lorsque l'épaisseur de la couche est significative par rapport à l'épaisseur totale aux faibles taux de cisaillement $(h > 2h_0)$, le cisaillement du film a lieu au niveau de l'épaisseur h_{eff}



FIGURE 4.19: Évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les huiles PAO4(a), FM1_2A(b), FM2_2A(c) aux vitesses d'entraînement $\mathcal{O}_e = 20 \ mm/s$ et 200 mm/s à température ambiante. Le contact Acier/Silice est soumis à la charge normale de $F_{\mathcal{M}} = 15 \ \mathcal{M}$ (soit une pression moyenne de Hertz de 300 $\mathcal{M}Pa$). La courbe en ligne pointillée représente le tracé obtenu avec le modèle de Ree-Eyring [96]

entre les deux couches adsorbées pour les faibles vitesses d'entraînement. Si l'épaisseur totale est très grande devant l'épaisseur des couches limites $(h \gg 2h_0)$, on peut considérer que toute la couche est cisaillée. Ces considérations nous permettent d'être en accord avec la théorie.

4.3.3 Courbe de Stribeck

Les courbes suivantes sur la figure 4.20 sont des courbes de Stribeck représentant le coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse d'entraînement (\mathcal{O}_e) donnée par la moyenne des vitesses des surfaces. Les épaisseurs centrales sont également indiquées.

La courbe de Stribeck sur la figure 4.20a est réalisé pour un taux de glissement constant égal à 50% avec un contact entre une bille en acier 100Cr6 et un disque recouvert d'une couche de dioxyde de silicium d'une épaisseur de 200 nm superposée à une couche de chrome semi réfléchissante de 10 nm. Cet essai est réalisé sous une charge $F_{\mathbf{M}} = 15$ \mathbf{M} , toujours à température ambiante avec les huiles PAO4, FM1_2A, FM2_2A et FM12_2A (base contenant 0,5% de FM1 et FM2). A température ambiante, ces huiles ont la même viscosité. La courbe de la figure 4.20b résulte d'expériences effectuées dans les mêmes conditions mais avec un contact entre une bille en acier et un disque seulement revêtu d'une couche de chrome semi-réfléchissante. On observe que les courbes sont toutes confondues lorsque V > 0, 05 m/s, ce qui correspond au régime élastohydrodynamique où le frottement est piloté par la rhéologie du lubrifiant. Ceci est confirmé par les épaisseurs centrales qui évoluent en puissance 2/3 de la vitesse d'entraînement \mathcal{C}_e et également par les interférogrammes du contact correspondant à la zone mais non présentés ici.

Le comportement tribologique des lubrifiants se distingue seulement lorsque V < 0.05 m/s, c'est-à-dire dans des conditions caractéristiques des régimes mixte et limite. Nous pouvons alors faire les constatations suivantes :

- Pour tous les lubrifiants, les valeurs du coefficient de frottement limite sont plus faibles dans le contact *Acier/Silice* que dans le contact *Acier/Chrome*. La transition entre les régimes EHL et mixte est plus brutale et se produit à des vitesses plus élevées avec le contact *Acier/Chrome*.
- Le modificateur FM1 réduit le coefficient de frottement quelle que soit la nature des matériaux en contact et décale la transition entre les régimes EHL et limite aux faibles vitesses d'entraînement \mathcal{C}_e . Il donne les niveaux de frottement les plus bas.
- Bien qu'il conduise à une force de frottement limite plus faible que l'huile de base PAO4 dans les contacts *Acier/Chrome* et *Acier/Silice* (respectivement 0,08 et 0,04 au lieu de 0,2 et 0,1), le modificateur FM2 provoque la transition vers le régime mixte pour des valeurs de H plus élevées que l'huile PAO4.
- Le mélange contenant les deux additifs modificateurs de frottement (FM1 et FM2) a une réponse en frottement analogue à celle de FM1 dans un contact *Acier/Chrome* et à celle de FM2 dans le contact *Acier/Silice*. Ceci suggère deux cas de figure, dont le mode d'action est influencée par la nature de la surface, plus particulièrement les oxydes de surface qui sont :
 soit une adsorption compétitive des modificateurs de frottement,
 - soit l'interaction d'une nouvelle molécule pouvant provenir du mélange de FM1 et FM2 (cf. chapitre II) avec les oxydes de surfaces.





FIGURE 4.20: Courbe de Stribeck : Évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse d'entraînement (\mathcal{O}_e) pour la PAO4, FM1_2A, FM2_2A et FM12_2A à un glissement constant $\Sigma = 50\%$ soumise à une charge de $F_{\mathbf{M}} = 15$ \mathbf{M} et une température ambiante de 23 ±3°C.

Les résultats montrent que les mécanismes d'action des modificateurs de frottement en régime mixte et limite dépendent fortement de la chimie des oxydes avec lesquelles les MF ont des interactions différentes. Ces oxydes surfaciques contrôlent leur mécanisme et leur cinétique d'adsorption et donc leur capacité à former un film limite. Ces observations mettent bien en évidence l'existence de film chimi- ou physisorbés dont les propriétés, qui dépendent des affinités entre les modificateurs et les oxydes de surface, régissent le coefficient de frottement limite. Les analyses chimiques qui seront détaillées dans le chapitre V permettront de proposer quelques scénarios probables pouvant expliquer ces phénomènes et leur impact sur la réduction du frottement.

4.4 Comportement tribologique des MF en régime transitoire

4.4.1 Moyens expérimentaux et protocole

Pour étudier les phénomènes dynamiques qui se produisent au sein du contact lubrifié, le LTDS a développé un banc spécifique appelé LUG (figure 4.21). Ce banc est composé d'une plaque d'aluminium superposée sur un bloc de béton soutenu par 4 ressorts pneumatiques. La masse du bloc (600Kg) permet d'avoir des fréquences de résonance très basses. Au centre de la plaque, le support du disque est positionné sur une broche avec une haute précision. La rotation est contrôlée avec un moteur synchrone sans balai permettant des vitesses de rotation de 0,001 à 1000 tr/min. La vitesse et la position sont évaluées à haute fréquence grâce à un encodeur haute résolution Renishaw avec une résolution angulaire de 0,001°. Sur la partie supérieure, différents modules peuvent être installés. Dans notre cas d'étude, nous avons installé un support fixé sur la plaque d'aluminium. Sur ce support, on a monté un capteur de force piézoélectrique de 0 à 2500 a en dessous duquel est monté le porte bille. La charge est appliquée grâce à la table de déplacement micrométrique. Les acquisitions de la force et du déplacement sont faites à l'aide d'une carte National Instruments (NI). Du fichier sauvegardé sont extraites les données de force, vitesse et le coefficient de frottement est donné par la division de la force tangentielle par la force normale appliquée. Dans cette configuration, ce banc fonctionne comme le tribomètre IRIS avec la bille fixe, car on est en glissement sans roulement.



FIGURE 4.21: Représentation schématique du tribomètre IRIS et de son principe de fonctionnement

Pour analyser le comportement tribologique des additifs en film mince mais aussi complet et en régime transitoire, le disque est soumis à un mouvement alternatif sinusoïdal dont la fréquence et l'amplitude peuvent être variées. La bille est fixe. Cette cinématique permet d'une part de reproduire celle de l'ensemble segment-piston-chemise (SPC) sans pour autant atteindre les mêmes vitesses et d'autre part de caractériser l'interface lorsque la vitesse est transitoirement nulle au point de rebroussement dans des conditions tribologiques proches de celles utilisées sur le tribomètre linéaire (voir chapitre III). La visualisation du contact en dynamique est assurée par une caméra rapide Phantom V7 (jusqu'à 160 000 images par seconde). L'utilisation de cette caméra a permis de suivre l'évolution continue du film lubrifiant dans l'interface et de corréler cette évolution à une mesure dynamique de l'effort tangentiel. Cet effort est mesuré grâce au capteur de couple situé sur le système d'entraînement du disque sur le tribomètre IRIS ou le capteur piézoélectrique 3 axes sur LUG. Le couplage de la visualisation et du résultat de frottement nous permettront une compréhension de la formation de film de lubrifiant. Le contact est réalisé entre une bille en acier 100C6 et un disque en silice revêtu d'une couche de chrome et d'une cale optique pour permettre de visualiser des films lubrifiants d'une épaisseur inférieure à 50 nm. La force normale et la température du lubrifiant sont respectivement fixées à 15 N et 23°C. Les conditions de sollicitations sont choisies de manière à simuler le fonctionnement du contact segment-chemise.

4.4.2 Influence des MF sur l'évolution du coefficient de frottement

Les essais présentés ici sont réalisés dans les conditions de sollicitations précédemment décrites avec un déplacement sinusoïdal d'amplitude 20 mm, et de fréquence 1Rz, 3Rz et 5Rz ce qui correspond à vitesses maximales respectives de 0,065 m/s, 0,188 m/s et 0,300 mm/s sur une période relativement très courte de 1 à 2 minutes soit une centaine de cycles. Les résultats obtenus permettent de tracer l'évolution du coefficient de frottement le long de la trace. Par convention, le coefficient de frottement est positif sur lors de la phase "aller" et il est négatif lors de la phase "retour".

La figure 4.22 représente les résultats obtenus avec les lubrifiants simples à la fréquence de 1 Mz. La PAO 4 donne un frottement élevé de 0,1 au point de rebroussement qui décroît jusqu'à la valeur de 0,06 au centre de la trace de frottement, alors que pour les mélanges au FM1_2A et FM2_2A, les coefficients de frottement sont similaires et valent respectivement 0,07 au point de vitesse nulle et 0,04, à la vitesse maximale. Les additifs FM1 et FM2 dans ces conditions d'expérimentation réduisent et donnent des résultats de frottement très proches.



FIGURE 4.22: Évolution du coefficient de frottement, μ et de la vitesse sinusoïdale \mathcal{O}_g en fonction de la distance glissée pour les lubrifiants PAO4, FM1_2A, FM2_2A. Le contact est soumis à une charge de 15 \mathcal{X} . Le disque a un mouvement sinusoïdal dont l'amplitude est de 20 mm et la fréquence de 1 \mathcal{K}_z tandis que la bille est fixe. Les mesures sont réalisées à température ambiante (23 °C).



FIGURE 4.23: Évolution du coefficient de frottement, μ et de la vitesse sinusoïdale \mathcal{O}_g en fonction de la distance glissée pour les lubrifiants PAO4, FM1_2A, FM2_2A. Le contact est soumis à une charge de 15 \mathcal{X} . Le disque a un mouvement sinusoïdal dont l'amplitude est de 20 mm et la fréquence de 3 $\mathcal{K}z$ tandis que la bille est fixe. Les mesures sont réalisées à température ambiante (23 °C).

En augmentant la fréquence d'oscillations à 3Rz, soit une vitesse maximale de 0,188 m/s (figure 4.23), le frottement est identique pour les trois lubrifiants et est piloté par la viscosité des lubrifiants. Dans ces conditions d'essai, l'effet éventuel des couches adsorbées de modificateurs de frottement est masqué par l'augmentation de l'épaisseur moyenne de film lubrifiant avec la vitesse. On peut deviner néanmoins une diminution du niveau de frottement avec les mélanges FM1_2A et FM2_2A aux voisinages des points de rebroussement (là où la vitesse de glissement décroît rapidement). Cependant, cet écart par rapport à l'huile de base est entaché de trop d'incertitudes pour le considérer significatif. Néanmoins, ces résulats, nous permettent de confirmer que les MF n'ont une influence qu'en régime limite et mixte.

4.4.3 Influence des MF sur l'évolution de l'épaisseur du film en régime transitoire

L'utilisation de la caméra rapide sur le tribomètre IRIS permet de visualiser en continu l'évolution du film de lubrifiant et de sélectionner les interférogrammes du contact instantanés, dans des conditions de charge, de température et de cinématiques analogues à celles réalisées dans le précédent paragraphe (§ 4.4.2). Les fréquences de déplacement sont de 1Rz, 3Rz et 5Rz. En guise de rappel, l'interférogramme présente la surface de contact circulaire entre la bille et le disque autour de laquelle apparaissent les franges d'interférences indiquant les ordres. On distingue également le contact le ménisque à l'interface air/huile orienté dans le sens de l'écoulement et correspondant à la zone de rupture du film lubrifiant. L'épaisseur du film est défini par la teinte au centre de la zone de contact. Les essais en mouvement alternatif permettent de distinguer plusieurs domaines de sollicitation du lubrifiant lors du cycle de glissement. Conformément aux courbes de Stribeck, le contact passe par tous les régimes de lubrification limite, mixte voire élastohydrodynamique le long de la piste de glissement. L'évolution sinusoïdale de la vitesse permet de constater que le contact fonctionne dans un régime transitoire c'est à dire non-stationnaire à chaque instant.

Les épaisseurs de film lubrifiant sont mesurées sur les interférogrammes du contact choisis sur une des phases aller ou retour comme le montrent les images des figures 4.24, 4.25 et 4.26. On distingue pas de différence entre l'aller et le retour dans nos conditions expérimentales.

La figure 4.24 montre l'évolution du contact à la fréquence de 1Rz à une amplitude de 20 mm pour les lubrifiants (PAO4, FM1_2A et FM2_2A). L'épaisseur moyenne mesurée au centre du contact à partir des interférogrammes augmente avec la présence d'additifs modificateurs de frottement. La base PAO4 donne des épaisseurs moyennes inférieures à 10 nm à cette fréquence (1Rz) tandis que l'ajout de l'additif FM1 fait apparaître une augmentation de l'épaisseur à la vitesse maximale (0,065 m/s). A cette vitesse, l'épaisseur moyenne au centre du contact passe de 5 nm avec la base à 12 nm avec l'ajout de 0,5%FM1. Le mélange avec l'additif FM2 (FM2_2A) donne quant à lui une augmentation de l'épaisseur au centre du contact aussi bien au faible vitesse qu'à la vitesse maximale où l'épaisseur vaut 30 nm. Ces mesures des épaisseurs au centre du contact nous permettent d'expliquer les résultats obtenus sur le tribomètre linéaire (voir chapitre III). Le mélange FM2_2A donne une trace sans usure sur le contact *acier/acier* sur le tribomètre linéaire qui semble s'expliquer par la présence du film lubrifiant entre les surfaces.

La figure 4.25 montre l'évolution de l'épaisseur du lubrifiant en régime transitoire des lubrifiants (PAO4, FM1_2A et FM2_2A) à la fréquence de 3Rz. L'augmentation de la fréquence d'oscillations entraîne une augmentation de la vitesse sur la même amplitude glissée de 20 mm. Cet accroissement de la fréquence a pour conséquence une augmentation de l'épaisseur du film de lubrifiant mesurée au centre du contact pour les lubrifiants. Les épaisseurs sur les interférogrammes de la figure 4.24 sont doublées à cette fréquence (3Rz) comme l'indique la figure 4.25 pour les mélanges simples FM1_2A et FM2_2A . Cependant nous observons des épaisseurs très proches entre la base PAO4 et le mélange FM1_2A tandis que le mélange FM2_2A donne des épaisseurs deux plus importantes. comme c'était le cas déjà à 1Rz.

L'augmentation de la fréquence du mouvement sinusoïdal à 3Rz nous permet de remarquer une asymétrie en épaisseur du contact suivant l'accélération ou la décélération. L'épaisseur dans le contact augmente plus vite en accélérant tandis qu'elle diminue lentement en décélération [100]. On remarque également, qu'à ces fréquences, le ménisque lié à la rupture du film lubrifiant à l'arrière du contact ne s'est pas complètement refermé malgré l'annulation de la vitesse de glissement et donc de la vitesse d'entraînement (la bille est fixe). Ceci montre que la cinétique de relaxation du contact dépend de la fréquence du mouvement sinusoïdal. On observe également un volume de lubrifiant piégé dans le contact au point de rebroussement en passant à la vitesse nulle [40].

La figure 4.26 montre les interférogrammes obtenus en augmentant la fréquence du mouvement sinusoïdal sur une amplitude constante de 20 mm pour les lubrifiants PAO4, FM1_2A et FM2_2A. Ces interférogrammes du contact lubrifié confirment l'accroissement de l'épaisseur observée précédemment à la fréquence de 3Rz. Nous observons une augmentation de l'épaisseur du film lubrifiant au centre du contact à toutes les vitesses instantanées comme le montre la figure 4.26. L'asymétrie est très visible avec les contacts à la vitesse de 0,049 m/s de part et d'autre de la vitesse maximale de 300 mm/s. Au niveau du point de rebroussement, on peut à nouveau constater la présence d'un

				Lubrifiants						
temps (ms)	Vitesse(n)	n/s) PA	04	FM1	_2A	FM2_2A				
0	0		$h = 2 nm$ $\mu = 0,09$		$h = 2 nm$ $\mu = 0,07$		$h = 6 nm$ $\mu = 0,07$			
50	0,020		$h = 2 nm$ $\mu = 0,08$		$h = 2 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 15 nm$ $\mu = 0,07$			
110	0,040		$h = 2 nm$ $\mu = 0,07$		$h = 4.5 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 25 nm$ $\mu = 0,06$			
250	0,065		$h = 5 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 12 nm$ $\mu = 0,04$		$\begin{aligned} h &= 30nm\\ \mu &= 0,04 \end{aligned}$			
390	0,040		$h = 2 nm$ $\mu = 0,08$		$h = 3 nm$ $\mu = 0,07$		$h = 26 nm$ $\mu = 0,07$			
450	0,020		h = 2 nm $\mu = 0, 1$		$h = 2 nm$ $\mu = 0,08$		$h = 21 nm$ $\mu = 0,08$			
500	0		h = 2 nm $\mu = 0, 11$		$h = 2 nm$ $\mu = 0,09$		$h = 18 nm$ $\mu = 0,09$			

FIGURE 4.24: Interférogrammes des contacts lubrifiés pour les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A en fonction de la vitesse instantanée pour le mouvement sinusoïdal d'amplitude constante de 20 mm et de fréquence 1 Mz. La charge normale appliquée est de 15 M et la température de $23^{\circ}C$. Les paramètres μ et h désignent respectivement le coefficient de frottement et l'épaisseur centrale moyenne sur le contact.

		Lubrifiants						
temps (ms)	Vitesse (m/s)	PA	AO4	FM1_2A		$FM2_2A$		
0	0		$h = 3 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 3 nm$ $\mu = 0,05$	-0	$h = 17 nm$ $\mu = 0,05$	
13	0,045		$h = 5 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 5 nm$ $\mu = 0,05$		$h = 22 nm$ $\mu = 0,05$	
45	0,141		$h = 25 nm$ $\mu = 0,03$	0	$h = 20 nm$ $\mu = 0,03$		$h = 51 nm$ $\mu = 0,03$	
82	0,188		$h = 28 nm$ $\mu = 0,03$		$h = 28 nm$ $\mu = 0,03$	0	$h = 69 nm$ $\mu = 0,03$	
120	0,145		$h = 22 nm$ $\mu = 0,03$	0	$h = 23 nm$ $\mu = 0,03$		$h = 51 nm$ $\mu = 0,03$	
154	0,058		$h = 3 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 10,5 nm$ $\mu = 0,05$		$h = 32 nm$ $\mu = 0,05$	
165	0		$h = 2.5 nm$ $\mu = 0,07$		$h = 7 nm$ $\mu = 0,06$		$h = 28 nm$ $\mu = 0,07$	

FIGURE 4.25: Interférogrammes des contacts lubrifiés pour les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A en fonction de la vitesse instantanée pour le mouvement sinusoïdal d'amplitude constante de 20 mm et de fréquence 3Rz. La charge normale appliquée est de 15 M et la température de $23^{\circ}C$. Les paramètres μ et h désignent respectivement le coefficient de frottement et l'épaisseur centrale moyenne sur le contact.

film de lubrifiant piégé dans le contact. Un film lubrifiant d'une épaisseur moyenne respective au centre du contact de 7 nm, 6.5 nm et 25 nm à t = 0 ms pour les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A et à t = 100 ms elle vaut respectivement pour ces lubrifiants 8.5 nm, 14.5 nm et 31 nm.

				Lubrifiants						
temps	Vitesse(n	n/s) PA	AO4	FM	1_2A	FM	2_2A			
0	0		h = 7 nm		h = 6,5 nm		h = 25, 5 nm			
5	0,049		h = 7,5 nm		h = 11 nm	0	h = 28 nm			
22	0,200		h = 28 nm	0	h = 35 nm		h = 66 nm			
50	0,300		h = 47 nm	0	h = 51 nm	0	h = 73 nm			
78	0,200	0	h = 27 nm	0	h = 32 nm	0	h = 68, 5 nm			
95	0,049		h = 8 nm		h = 14 nm	0	h = 23, 5 nm			
100	0		h = 8,5 nm		h = 14, 5 nm		h = 31 nm			

FIGURE 4.26: Interférogrammes des contacts lubrifiés pour les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A en fonction de la vitesse instantanée pour des mouvements sinusoïdaux d'amplitude constante de 20 mm et de fréquence 5Rz. La charge normale appliquée est de 15N et la température de $23^{\circ}C$. Les paramètres μ et h désignent respectivement le coefficient de frottement et l'épaisseur centrale moyenne sur le contact.

L'augmentation de la fréquence du mouvement sinusoïdal montre plus d'hétérogénéité sur l'interférogramme du contact comme nous pouvons le voir sur les profils d'épaisseur sur la figure 4.27 : nous avons ainsi mis en évidence, sur les interférogrammes du contact obtenus à 5 ms à la fréquence 5 R z, trois zones d'épaisseur différente séparées par les pointillés. Cette hétérogénéité n'est visible qu'aux faibles vitesses à condition que la fréquence soit suffisamment important sur l'amplitude de 20 mm pour générer une accélération ou décélération permettant d'observer ce phénomène.



FIGURE 4.27: Interférogrammes des contacts lubrifiés pour les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A et les profils d'épaisseur suivant la ligne en pointillée jaune pour des mouvements sinusoïdaux d'amplitude constante de $20 \, mm$ et de fréquence 5Rz. La charge normale appliquée est de 15N et la température de $23^{\circ}C$.



FIGURE 4.28: Interférogrammes des contacts lubrifiés pour les huiles PAO4, FM1_2A et FM2_2A et les profils d'épaisseur au point de rebroussement à $\mathcal{O}_g = 0$ pour des mouvements sinusoïdaux d'amplitude constante de $20 \, mm$ et de fréquence $1 \, \text{Kz}$, $3 \, \text{Kz}$ et $5 \, \text{Kz}$. La charge normale appliquée est de $15 \, \text{M}$ et la température de $23^{\circ}C$.

Au point de rebroussement où $\mathcal{O}_g = 0$, le lubrifiant reste piégé dans le contact pour les fréquences de 3 et 5 $\mathcal{K}z$ et l'épaisseur de ce film est d'autant plus grande que la fréquence est élevée comme le montrent les profils sur la figure 4.28. L'épaisseur de ce volume à cette vitesse semble dépendre fortement de l'épaisseur du film lubrifiant aux vitesses précédent la vitesse nulle. Le volume de lubrifiant a l'air d'être plus important en présence des additifs modificateurs de frottement comme nous pouvons le remarquer avec les profils d'épaisseurs. Cependant, quelles que soient l'huile utilisée et la fréquence d'oscillations imposée pour le mouvement sinusoïdal à amplitude constante de 20 mm, le mélange contenant du FM2 (FM2_2A) donne les films lubrifiants les plus épais.

4.5 Conclusion

L'influence des modificateurs de frottement organiques a été étudié en régime mixte et élastohydrodynamique en termes de capacité de formation de film lubrifiant et de contrôle du frottement. Le comportement tribologique des modificateurs dans le contact dépend du couplage des paramètres suivants :

- les conditions de sollicitations dont la cinématique des solides, la pression de contact, le taux de roulement - glissement,
- les propriétés morphologiques et physico-chimiques des surfaces en regard,
- les propriétés rhéologiques du lubrifiant et les interactions avec les autres additifs.

Dans ce chapitre, des protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre pour étudier le comportement tribologique du lubrifiant soit lorsque la lubrification est assurée via un film "hydrodynamique" complet évitant tout contact entre les surfaces, soit lorsqu'elle est réalisée par un film "limite". Les surfaces utilisées ont des rugosités composites RMS très faibles ($\sigma_{RMS} = 15 nm$). Les cinématiques ont été choisies afin de caractériser deux modes de fonctionnement :

— Un premier régime dit "stationnaire" où la bille et le disque sont entraînés dans le même sens avec un mouvement rotatif continu. L'analyse des interférogrammes en roulement pur a permis d'évaluer précisément l'épaisseur du film lubrifiant, dans une gamme allant de 0,001 à 0,5 m/s. Pour les lubrifiants complètement formulés avec ou sans additif de modificateurs de frottement, l'épaisseur du film en fonction de la vitesse évolue conformément au modèle de Hamrock-Dowson. Les faibles déviations observées pour les huiles contenant les MF par rapport à la formulation sans modificateur de frottement et la base ne nous permettent pas de nous prononcer sur l'effet des additifs modificateurs de frottement FM1 et FM2 aux faibles vitesses. La viscosité effective des lubrifiants formulés contenant des polymères dans le contact élastohydrodynamique, plus faible que la viscosité volumique a été interprété comme la signature d'un comportement non newtonien rhéofluidifiant induit par les taux de cisaillement élevés régnant dans le convergent. Dans les mélanges simples contenant la base et les modificateurs de frottement FM1 ou FM2, l'épaisseur du film lubrifiant reste quasiconstante aux faibles vitesses d'entraînement ($< 10 \, mm/s$), ce qui indique l'existence d'un film de surface dit "limite", formé par l'adsorption des molécules d'additifs. Son épaisseur est de 11 nm avec l'additif FM1, de 13 nm avec l'additif FM2 et de 20 nm pour le mélange des deux additifs. Ces résultats révèlent aussi une synergie entre FM1 et FM2 dans la formation de film lubrifiant. L'introduction de glissement génère du frottement et nous permet d'élaborer les courbes de traction. Sur ces courbes, nous pouvons noter que sur les taux élevés, le coefficient de frottement diminue pour les lubrifiants contenant des MF. L'utilisation

du modèle Eyring nous a permis de caractériser la couche limite et de mettre en évidence aux faibles taux de glissement un taux de cisaillement effective $\dot{\gamma}_{eff}$ lorsque l'épaisseur des couches adsorbées n'est pas négligeable par rapport à l'épaisseur totale au niveau de l'interface. Les courbes de Stribeck mesurées à un taux de glissement de 50% pour deux couples de matériau *acier/silice* et *acier/chrome* montrent que les additifs agissent dans les régimes mixte et limite, avec une meilleure efficacité de l'additif FM1 qui réduit significativement le frottement comparé à l'additif FM2 dont l'impact sur le frottement dépend de la surface. Les mécanismes d'action de ces additifs se conjuguent dans le cas du mélange FM1 et FM2 dont la signature en frottement est identique à celle du mélange contenant FM2 sur la silice et à celle du mélange contenant FM1 sur le chrome. L'ensemble de ces mesures prouvent que les processus de réduction du frottement induits par les MF organiques, dépendent d'un couplage complexe entre les affinités additifs/surface, les propriétés du film limite et le comportement rhéologique du lubrifiant sous pression et cisaillement. Les interactions entre les additifs modificateurs de frottement organique et la surface permettent la formation d'un film limite influant localement sur l'épaisseur de la couche cisaillée.

— Le second régime dit "transitoire" où la bille est fixe et le disque est animé d'un mouvement sinusoïdal à différentes fréquences (1Rz, 3Rz et 5Rz) et d'amplitude constante 20 mm. Cette cinématique permet de constater que le contact fonctionne dans un régime transitoire, ce qui nous permet de reproduire la cinématique de l'ensemble SPC suivant nos conditions expérimentales. L'originalité de cette expérimentation réside dans le fait de pouvoir corréler le frottement à l'épaisseur dans le contact. Ainsi, nous avons montré que la présence des MF améliore le frottement sur les faibles vitesses de glissement. Un effet vitesse est visible sur le coefficient de frottement, ce qui peut liée à la variation du film lubrifiant dans le contact au fil de l'essai. L'évolution croissante de la vitesse de glissement entraîne une augmentation du film lubrifiant dans le contact. Cependant, cette cinématique nous permet de mettre en évidence une asymétrie due à accélération, l'épaisseur du film augmente plus vite en accélération et diminue lentement en décélération. Ce phénomène de même que le volume piégé dans le contact ne sont visibles qu'à partir d'une certaine fréquence donc d'une épaisseur de film lubrifiant. Ces expérimentations nous permettent d'expliciter les résultats obtenus dans les mêmes conditions sur le contact *acier/acier* sur le tribomètre linéaire.

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les affinités entre les additifs (FM1 et FM2) et les oxydes de surfaces, mais aussi d'expliciter l'évolution du frottement et des épaisseurs en régime transitoire. La généralisation de la courbe de Stribeck et l'analyse chimique qui sera traitée dans le chapitre V nous permettront de mettre en place un modèle empirique sur l'évolution du frottement et de proposer un mécanisme d'action de ces additifs modificateurs de frottement et leurs interactions avec les oxydes de surfaces.

Chapitre 5

Compréhension des mécanismes d'action des MF

Sommaire

5.1	Introduction
5.2	Courbe de Stribeck généralisée
5.3	Modèle empirique de frottement basé sur les données expérimentales
	5.3.1 Le frottement visqueux (EHL) $\ldots \ldots 135$
	5.3.2 Le frottement mixte - limite
5.4	Caractérisation chimique des traces de frottement
	5.4.1 Analyse XPS des lubrifiants
	5.4.2 Analyse des traces de frottement
5.5	Modèle phénoménologique des mécanismes d'action des MF $\ .$
5.6	Conclusion

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous introduisons une courbe de Stribeck généralisée nous permettant de caractériser l'ensemble des régimes de lubrification limite, mixte et élastohydrodynamique, tout en montrant l'influence des additifs modificateurs de frottement. On s'appuiera pour cela sur l'évolution du coefficient du frottement en fonction du paramètre adimensionné R qui intègre à la fois les conditions de fonctionnement (la pression, la vitesse et la température à travers la viscosité du lubrifiant) et la topographie de surface par la rugosité composite du couple de surface en contact.

Nous utiliserons de plus l'analyse chimique des surfaces frottées pour proposer un mécanisme d'action des additifs modificateurs de frottement sans cendre FM1 et FM2. L'association de ces deux approches permettra de compléter l'analyse du comportement tribologique des MF et d'expliciter l'impact du couplage additif / surface dans la réduction du frottement pour une large de gamme de conditions tribologiques.

5.2 Courbe de Stribeck généralisée

Afin de mieux comprendre l'effet du couplage surface / additif modificateur de frottement (MF) sur le comportement tribologique d'un contact lubrifié, le coefficient de frottement mesuré dans différentes conditions de sollicitations expérimentales est représenté en fonction d'un nombre adimensionné (figure 5.1), sous la forme d'une courbe de Stribeck.

Gümbel [18] a été le premier à utiliser cette représentation dix années après la publication de Stribeck en 1902 montrant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de la vitesse et de la charge pour différents matériaux[16]. Le paramètre adimensionné utilisé par Gümbel, appelé aussi nombre de Hersey, est défini par $\eta N/P$ (où η est la viscosité dynamique, N la vitesse angulaire et P la pression de contact). Cette représentation $\mu = f(\eta N/P)$ a été reprise, depuis, dans de nombreux travaux pour caractériser les transitions entre les régimes de lubrification limite - mixte et mixte - hydrodynamique.

Dans notre simulation expérimentale, nous avons utilisé le nombre adimensionné $\mathbf{R} = \eta_0 \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ (où η_0 est la viscosité dynamique (*Pa.s*), \mathcal{O}_e la vitesse d'entraînement du lubrifiant (*m/s*), *P* la pression de contact (*Pa*) et σ_{RMS} , la rugosité composite des deux surfaces en regard (*m*)) basé sur le "Lubrification Number " \mathcal{L} introduit par Schipper [30] défini par $\eta \mathcal{O}_e / P Ra_t$, avec Ra_t qui est la rugosité composite des surfaces (*m*). La différence entre ces deux nombres adimensionnés réside dans le paramètre de rugosité choisi. Dans notre cas, nous avons choisi le moment d'ordre 2 qui nous donne la rugosité quadratique R_q , plus pertinent pour caractériser la topographie de surfaces que la moyenne arithmétique des hauteurs R_a utilisé par Schipper [30, 77].

La courbe de Stribeck généralisée (figure 5.1) présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de K pour différents couples surfaces / lubrifiant. La rugosité des couples de surface : $acier/acier (steel/steel), acier/chrome (steel/Cr), acier/SiO_2 (steel/SiO_2)$ vaut respectivement 47 nm pour le premier et 14 nm pour les deux derniers. Rappelons que la courbe de Stribeck pour le contact acier/acier est tracée à partir des valeurs du coefficient de frottement stabilisé obtenues sur le tribomètre linéaire, dans un contact en glissement ($\Sigma = 200\%$), pour les différentes conditions décrites dans le chapitre III. Pour le contact $acier/SiO_2$ et acier/chrome, les courbes de Stribeck proviennent des mesures de frottement réalisées sur le tribomètre IRIS en fonction de la vitesse d'entraînement, en maintenant constants la pression de contact $(P_{moy} = 300MPa)$ et le taux de glissement ($\Sigma = 50\%$), l'effet de la température est pris en compte par le biais de la viscosité η_0 .

Ces graphes permettent d'observer une nette différence au niveau des transitions mixte-limite (BL - ML) et mixte-élastohydrodynamique (ML - ERL) en fonction de la nature des surfaces et des mélanges de lubrifiants (FM1_2A ou FM2_2A). Ce résultat est indépendant de la viscosité et de la rugosité déjà incluses dans le paramètre adimensionné R. On observe une évolution du coefficient de frottement similaire pour tous les couples lubrifiants/surfaces, en régime EHL. Dans les autres régimes de lubrification, les couplages additif/surface se distinguent par :

- le niveau de frottement en régime limite
- le gradient de la force de frottement lors de la transition du régime EHL vers le régime limite BL - ML et ML - EKL
- les valeurs critiques du nombre de Hersey adimensionné qui marquent la transition

Les paramètres discriminants dépendent non seulement du type de modificateur de frottement mais aussi de la nature des oxydes natifs présents sur la surface au contact avec la surface d'acier : oxyde de fer, oxyde de chrome et silice respectivement pour les couples de matériaux *acier/acier*,



FIGURE 5.1: Courbe de Stribeck généralisée représentant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de $R = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ pour la base PAO4 pure, les mélanges FM1_2A (PAO4 +0,5%FM1) et FM2_2A (PAO4 +0,5%FM2). Les couples de surfaces $acier/SiO_2$ et acier/chrome sont testés à un taux de glissement de 50%. La charge normale appliquée est de 15 N soit une pression moyenne de Hertz de 300 MPa et la température est de 23°C. Pour le contact *Acier/Acier*, le taux de glissement est de 200%. Les charges normales appliquées sont alors de 15 N et 90N, soit des pressions moyennes de Hertz respectives de 400 MPa et 750 MPa et la température de 23°C et 125°C

acier/chrome et *acier/silice*. Ceci suggère des interactions physiques ou chimiques des additifs différentes selon qu'ils se trouvent en présence d'un oxyde de fer, de chrome ou de silicium.

A partir des données expérimentales, nous allons maintenant proposer un modèle de frottement empirique afin de prédire l'évolution du frottement en fonction du paramètre \mathcal{R} , caractéristique du régime de lubrification.

5.3 Modèle empirique de frottement basé sur les données expérimentales

Les courbes de Stribeck généralisées présentées sur la figure 5.1 montrent clairement une influence du couplage physico-chimique entre le lubrifiant et la surface sur le frottement qu'il est de difficile à quantifier. Pour la mise en place du modèle de prédiction du frottement, nous supposons que le frottement total est composé d'une contribution limite μ_{BL} et d'une contribution visqueuse μ_{EFL} . Nous allons discuter dans un premier temps, la contribution visqueuse avant de nous attarder sur la contribution mixte/limite.

5.3.1 Le frottement visqueux (EHL)

Les courbes de Stribeck (figure 4.20) montrent le coefficient de frottement en régime EHL ($V > 0,05 \, m/s$) qui évolue proportionnellement à la puissance 1/5 de la vitesse ($\mu \propto \overline{\mathcal{O}}_e^{\frac{1}{5}}$) alors que l'épaisseur évolue à la puissance deux tiers (2/3) de la vitesse d'entraînement ($h \propto \overline{\mathcal{O}}_e^{\frac{2}{3}}$) quel que soit le lubrifiant. L'expression du coefficient de frottement visqueux est donnée théoriquement par :

$$\mu = \frac{\eta \cdot \mathcal{O}_g}{h \cdot P} = \frac{\Sigma \eta \cdot \mathcal{O}_e}{h \cdot P} \propto \eta \mathcal{O}_e^{\frac{1}{3}}$$
(5.3.1)

$$\mu \propto \eta \mathcal{O}_e^{\frac{1}{3}} \tag{5.3.2}$$

En faisant l'équivalence de cette dernière expression (eq. 5.3.2) avec l'évolution du frottement en régime EHL donnée par les résultats expérimentaux, nous obtenons :

$$\eta \mathcal{O}_e^{\frac{1}{3}} \propto \mathcal{O}_e^{\frac{1}{5}} \Longrightarrow \eta \propto \mathcal{O}_e^{-\frac{2}{15}}$$
(5.3.3)

A partir de cette relation, nous obtenons une viscosité qui évolue en puissance -2/15 de la vitesse d'entraînement \mathcal{O}_e . Ce résultat surprenant nous permet de dire que nous sommes en présence d'un comportement rhéologique non newtonien du lubrifiant sous pression cisaillé. En remplaçant, la vitesse d'entraînement \mathcal{O}_e par l'expression équivalente en taux de cisaillement ($\mathcal{O}_e \propto \dot{\gamma}^3$), on obtient l'expression 5.3.5 reliant la viscosité au taux de cisaillement à la puissance -2/5 ci-dessous :

$$\eta \propto \mathcal{O}_e^{-\frac{2}{15}} \tag{5.3.4}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\mathcal{O}_g}{h} \propto \frac{\Sigma \mathcal{O}_e}{\mathcal{O}_e^{\frac{2}{3}}} \propto \mathcal{O}_e^{\frac{1}{3}} \Longrightarrow \eta \propto (\dot{\gamma})^{-\frac{2}{5}}$$
(5.3.5)

L'expression 5.3.5 de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à la puissance 2/5 valable dans la gamme de taux de cisaillement dans le contact, nous fait penser au modèle rhéologique de Cross pour un fluide rhéofluidifiant (eq. 5.3.6), en posant l'hypothèse de fluide sous pression en film épais (effet des couches limites négligé)

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\beta \dot{\gamma})^n} \tag{5.3.6}$$

Dans cette relation, η_0 représente la viscosité dynamique à faible taux de cisaillement caractérisé par le premier plateau newtonien et η_{∞} , la viscosité dynamique à fort taux de cisaillement représentant le second plateau newtonien. Enfin, β est le temps de relaxation et n est la pente de la partie non newtonienne entre les deux plateaux (voir figure 5.2*a*). Le temps de relaxation peut être relié au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ par l'expression suivante :

$$\dot{\gamma}_c = \frac{1}{\beta} \tag{5.3.7}$$

Les valeurs de viscosité des plateaux newtoniens sont indépendantes du taux de cisaillement. La valeur de n dépend du lubrifiant. L'expression reliant la viscosité au taux de cisaillement est ainsi la suivante :

$$r = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \tag{5.3.8}$$

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + r^n} \tag{5.3.9}$$

A partir de cette relation, nous déterminons les coordonnées du point d'inflexion $(r_0, \eta(r_0))$ et la pente de la droite *m* dans la partie non newtonienne en faisant la dérivée seconde de l'expression de Cross ci-dessous. On obtient :

$$r_{0} = \left(\frac{\eta_{0}}{\eta_{\infty}}\right)^{\frac{1}{2n}} \qquad m = -n \left[\frac{\left(\frac{\eta_{0}}{\eta_{\infty}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{\eta_{0}}{\eta_{\infty}}\right)^{\frac{1}{2}} + 1}\right] \qquad \eta(r_{0}) = (\eta_{0} * \eta_{\infty})^{\frac{1}{2}} \tag{5.3.10}$$

En appliquant le modèle de Cross à nos points expérimentaux, on obtient les tracés de la figure 5.2. Sur cette figure, nous avons l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, et le tracé de l'évolution du coefficient de frottement visqueux calculé théoriquement en utilisant Cross ainsi que les courbes de Stribeck issues des expériences sur le contact acier/silice. On observe que le modèle permet de prédire le frottement visqueux obtenu expérimentalement (voir figure 5.2b) en utilisant les paramètres suivants : $\eta_0 = 30 Pa.s, \eta_\infty = 0.15 Pa.s, \dot{\gamma}_c = 5120 s^{-1}$ et m = -n = -2/5.

A partir de nos données expérimentales, nous avons ainsi déterminé le frottement visqueux et mis en place un modèle rhéologique basé sur le modèle de Cross pour les forts taux de cisaillement en considérant le film lubrifiant suffisamment épais pour négliger les couches de surfaces. Ce résultat permet de confirmer que le frottement visqueux est dépendant de la rhéologie en régime EHL et aussi de rélier corrélativement le frottement visqueux au nombre de Hersey modifié R ce qui nous donne :

$$\mathbf{R} = \frac{\eta_0 \, \mathbf{\mathcal{O}}_e}{P \, \sigma_{RMS}} \tag{5.3.11}$$

$$\mu_{ECL} = \mathcal{K} \mathcal{O}_e^{\frac{1}{5}} = \mathcal{K} \left(\frac{P \sigma_{RMS}}{\eta_0} \right)^{\frac{1}{5}} \cdot \mathcal{R}^{\frac{1}{5}}$$
(5.3.12)

Où \mathcal{K} est une constante. En posant $C = \mathcal{K} \left(\frac{P\sigma_{RMS}}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{5}}$ donc on a :

ŀ

$$\iota_{EEC} = C \cdot \mathcal{K}^{\frac{1}{5}} \tag{5.3.13}$$

Cependant, ce modèle nécessite d'être confirmé avec d'autres lubrifiants, de viscosités ou d'huile de base différentes par exemple et en expérimentant à d'autres taux de glissement les essais de Stribeck.



FIGURE 5.2: *a*. Application du modéle rhéologique de Cross à nos données expérimentales. b: Courbe comparative du coefficient de frottement obtenu en utilisant la loi de Cross et de celui obtenu expérimentalement sur un contact acier/ silice à un taux de glissement de 50%, soumis à une charge normale de 15 N soit une pression moyenne de Hertz de 300 MPa et à 23°C.

5.3.2 Le frottement mixte - limite

Il existe dans la littérature, plusieurs modèles développés à partir d'une approche théorique pour simuler numériquement la courbe de Stribeck [28, 29, 30, 77, 101]. L'ensemble de ces modèles supposent que la force de frottement totale dans un contact macroscopique est la somme de la contribution des contacts entres aspérités (dit frottement limite) et de celle du cisaillement du lubrifiant séparant les surfaces (dit frottement EHL). Ces lois empiriques utilisent une fonction mathématique pour approximer l'évolution du coefficient de frottement en fonction d'un nombre adimensionné. Parmi celles-ci, on peut citer la relation proposée par Schipper [30, 77] à partir de la courbe de Stribeck généralisée et schématiquement présentée sur la figure 5.3 :



FIGURE 5.3: Courbe de Stribeck généralisée d'après Schipper (1988). Les transitions BL - ML et ML - ERL sont définies respectivement par les couples $(\mu_{BL}, \mathcal{L}_{BL})$ et $(\mu_{EHL}, \mathcal{L}_{EHL})$

$$\mu = \mu_{EHL} + (\mu_{BL} - \mu_{EHL}) \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \cdot tan^{-1} (b \cdot ln(\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{L}_0})\right]$$
(5.3.14)

avec \mathcal{L} : paramètre adimensionné de Schipper, défini par $\mathcal{L} = \frac{\eta \cdot V_+}{\bar{p} \cdot R_a}$ où V_+ est la somme des vitesses des solides (m/s), η la viscosité dynamique (Pa.s), \bar{p} est la pression moyenne du contact (Pa) et \mathcal{R}_a , la rugosité composites des solides (m).

$$\mathcal{L}_0 = \sqrt{\mathcal{L}_{EHL} \cdot \mathcal{L}_{BL}} \tag{5.3.15}$$

$$b \approx 2.5 \tag{5.3.16}$$

où \mathcal{L}_{EHL} et \mathcal{L}_{BL} représentent les valeurs respectives du nombre adimensionné à la transition $\mathcal{M}L - \mathcal{E}\mathcal{K}L$ et $\mathcal{B}L - \mathcal{M}L$.

D'après Schipper, la valeur de b dépend des conditions opératoires : ceci ne permet pas d'appliquer ce modèle à toutes les situations tribologiques. C'est pourquoi, nous nous appuierons sur l'approche de Ter Haar [74] qui s'intègre dans le cadre général du modèle de Schipper en utilisant une fonction tangente hyperbolique pour décrire la transition entre les régimes EHL et le régime limite. Avec les modifications introduites par Emmens [75], le coefficient de frottement peut être décrit par la relation suivante :

$$\mu = \mu_{BL} \cdot F + \mu_{EHD} \cdot (1 - F) \tag{5.3.17}$$

$$F = \frac{1}{2} \left(1 - tanh(b \cdot \log(\frac{R}{R_C}))\right)$$
(5.3.18)

 $\mu_{BL} = constante, \ \mu_{EHD} = C \cdot \mathbb{M}^{\frac{1}{5}}$ (5.3.19)

où μ_{BL} est le coefficient de frottement en régime de lubrification limite et μ_{EHD} , le coefficient de frottement en lubrification EHL évoluant en puissance 1/5 de la vitesse d'entraînement donc du nombre de Hersey modifié comme indiqué sur les figures 5.4 et5.5. Les valeurs de μ_{BL} , B, Cet \mathcal{R}_C sont les paramètres ajustables du modèle. \mathcal{R}_C représente la transition entre les régimes de lubrification limite et mixte comme indiqué sur les figures 5.4 et5.5.



FIGURE 5.4: Courbe de Stribeck expérimentale représentant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de $\mathcal{R} = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ pour la base PAO4 pure et les mélanges FM1_2A (PAO4 +0,5%FM1), FM2_2A (PAO4 +0,5%FM2) et de FM12_2A (PAO4 +0,5%FM1+0,5%FM2) pour le contact $acier/SiO_2$ soumis à un taux de glissement de 50%. La charge normale appliquée est de 15 N soit une pression moyennede Hertz de 300 MPa et la température est de 23°C



FIGURE 5.5: Courbe de Stribeck expérimentale représentant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction de $\mathcal{R} = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ pour la base PAO4 pure et les mélanges FM1_2A (PAO4 +0,5%FM1), FM2_2A (PAO4 +0,5%FM2) et de FM12_2A (PAO4 +0,5%FM1+0,5%FM2) pour le contact *acier/chrome* soumis à un taux de glissement de 50%. La charge normale appliquée est de 15 N soit une pression moyennede Hertz de 300 MPa et la température est de 23°C

En appliquant ce modèle à nos résultats expérimentaux, on identifie les paramètres \mathcal{R}_c , B, C et μ_{BL} dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 5.1 pour les couples lubrifiants / surfaces testés. Les courbes de Stribeck théoriques ainsi obtenues sont représentées sur les figures 5.6, 5.7 et 5.8 pour chaque type de contact (*acier/silice*, *acier/chrome* et *acier/acier*) lubrifié avec la base, et les mélanges simples contenant les additifs modificateurs de frottement seuls ou associés.

Le nombre a dimensionné \mathcal{R}_c qui décrit la transition $(BL - \mathcal{M}L)$ entre les régimes mixte et limite dépend du couple lubrifiant / surface :

- Avec la base PAO4 pure, \mathcal{R}_c augmente avec le numéro atomique de l'élément associé à l'oxygène dans la couche d'oxyde de surface (silicium Si, Chrome Cr ou fer Fe) et vaut respectivement $6 \cdot 10^{-6}$, $3, 9 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4}$, pour les contacts *acier/silice*, *acier/chrome* et *acier/acier*.
- Il reste du même ordre de grandeur avec le mélange FM1_2A qu'avec la base PAO4, et suit une évolution identique selon les trois contacts étudiés
- Il varie peu avec la nature des surfaces en contact avec les mélanges FM12_2A et FM2_2A, même s'il est systématiquement plus élevé en présence d'oxydes métalliques.
- Il est toujours plus faible avec le mélange FM12_2A qu'avec le mélange FM2_2A pour un contact donné.

Cette évolution de la transition BL - ML, qui est toujours plus faible avec une surface en silice pour tous les lubrifiants testés, est sans doute liée aux affinités chimiques et les oxydes natifs. On note également que la constante C est équivalente pour tous les couples lubrifiants / surfaces testés et vaut en moyenne $4 \cdot 10^{-2}$. Cette observation est conforme avec le fait qu'en régime de lubrification élastohydrodynamique, la force de frottement est pilotée par la viscosité du lubrifiant ici égale à

	I		acier / silice			acier / chrome				acier / acier			
	Lubrinant	H_C	b	μ_{BL}	C	H_C	b	μ_{BL}	C	H_C	b	μ_{BL}	C
	PAO4	$6,010^{-6}$	1,45	0,13	$3,8410^{-2}$	$3,910^{-5}$	2,6	0,21	$3,7610^{-2}$	$1,010^{-4}$	2	0, 14	
	FM1_2A	$8,510^{-6}$	1,6	0,04		$2,010^{-5}$	1,7	0,06	$3,8410^{-2}$	$1,210^{-4}$	2	0,11	$4,0910^{-2}$
	FM2_2A	$3,610^{-5}$	1,8	0,05	4,1210-2-	$6,610^{-5}$	2, 2	0,08	$3,9810^{-2}$	$6,010^{-5}$	1,6	0,13	
	FM12_2A	$2,310^{-5}$	2	0,07		$3,210^{-5}$	2,3	0,05	$3,7910^{-2}$				

celle de l'huile de base, qui n'est pas modifiée en raison de la faible concentration des additifs.

TABLE 5.1: Paramètres du modèle empirique de frottement, pour les différents couples lubrifiants/surfaces caractérisés dans ce travail

On constate enfin que la valeur du coefficient de frottement limite μ_{BL} reste élevée, et indépendante du type de contact lubrifié avec la base PAO4 pure sauf pour le contact acier/chrome alors qu'elle chute autour de quelques centièmes pour les contacts *acier/silice* et *acier/chrome* lorsqu'ils sont lubrifiés par les mélanges contenant les additifs modificateurs de frottement. Nous pouvons remarquer aussi que l'additif FM2 décale la transition BL - ML vers les faibles valeurs de R, et réduit le frottement plus dans le régime mixte que limite. En revanche, le mélange contenant l'additif FM1 donne une transition similaire à la PAO4 mais réduit significativement le frottement en régime limite. Pour tous les cas, la constante *b* donne des valeurs inférieures ou égales à 2.5. La réalisation d'autres études en faisant variées les surfaces et l'huile de base permettrait de mieux définir ce paramètre *b*.



FIGURE 5.6: Courbe de Stribeck expérimentale et calculée représentant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction du nombre de Hersey adimensionné $\mathcal{R} = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ pour la base PAO4 pure et les mélanges FM1_2A (PAO4 +0,5%FM1), FM2_2A (PAO4 +0,5%FM2) et de FM12_2A (PAO4 +0,5%FM1+0,5%FM2). Le contact *acier/SiO*₂ est soumis à un taux de glissement de 50%. La charge normale appliquée est de 15 N soit une pression moyenne de 300 MPa et la température est de 23°C. Les courbes en pointillés sont obtenues à partir de l'équation 5.3.17 avec les valeurs du tableau 5.1 associées aux couples lubrifiants / surfaces correspondant aux points expérimentaux.



FIGURE 5.7: Courbe de Stribeck expérimentale et calculée représentant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction du nombre de Hersey adimensionné $\mathcal{R} = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ pour la base PAO4 seule et les mélanges FM1_2A (PAO4 +0,5%FM1), FM2_2A (PAO4 +0,5%FM2) et de FM12_2A (PAO4 +0,5%FM1+0,5%FM2). Le contact *acier/chrome* est soumis à un taux de glissement de 50%. La charge normale appliquée est de 15 N soit une pression moyenne de 300 MPa et la température est de 23°C. Les courbes en pointillés sont obtenues à partir de l'équation 5.3.17 avec les valeurs du tableau 5.1 associées aux couples lubrifiants / surfaces correspondant aux points expérimentaux.



FIGURE 5.8: Courbe de Stribeck expérimentale et calculée représentant l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction du nombre de Hersey adimensionné $\mathcal{M} = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ pour la base PAO4 seule et les mélanges FM1_2A (PAO4 +0,5%FM1) et FM2_2A (PAO4 +0,5%FM2). Le couple Acier/Acier est testé à un taux de glissement de 200%. Les charges normales appliquées sont de 15 N et 90N donnant des pressions moyennes de contact respectives de 400 MPa et 750 MPa et la température est de 23°C et 125°C. Les courbes en pointillés sont obtenues à partir de l'équation 5.3.17 avec les valeurs du tableau 5.1 associées aux couples lubrifiants / surfaces correspondant aux points expérimentaux.

La contribution limite μ_{BL} varie fortement en fonction des couples surface / additif. Nous allons essayer de caractériser les traces de frottement dans le régime mixte/limite sur la surface d'acier 100Cr6, afin de comprendre les mécanismes d'action des MF pour réduire le frottement dans ce régime.

5.4 Caractérisation chimique des traces de frottement

Les traces de frottement obtenues en condition de lubrification mixte et limite aux températures de 23°C et 125°C avec les lubrifiants (PAO4, FM1_2A et FM2_2A) présentées dans le chapitre III sont analysées à l'aide d'un Spectromètre Photoélectron X (XPS) dont le principe est détaillé dans le chapitre II.

Ces analyses chimiques vont nous permettre de caractériser la couche de surface formée sous une sollicitation tribologique afin de décrire et comprendre la cinétique de formation du tribofilm. Nous pourrons ainsi proposer des mécanismes d'action des modificateurs de frottement utilisés pour réduire le frottement et l'usure. En raison des produits organiques présents dans les lubrifiants, nous avons mis au point un protocole de préparation des échantillons après essai en évitant le nettoyage au solvant classique. Nos lubrifiants étant essentiellement constitués de carbone C, d'oxygène O, d'hydrogène H et de possibles traces d'azote N, nous avons choisi simplement de souffler les surfaces frottées à l'azote chimiquement inerte afin de ne pas modifier la composition chimique du tribofilm par un rinçage au solvant. Dans un premier temps, nous avons réalisé une analyse fine des lubrifiants comme référence. Et dans un second temps, les surfaces frottées sont analysées chimiquement.

5.4.1 Analyse XPS des lubrifiants

La spectrométrie photoélectron X nous permet d'obtenir plus d'informations sur l'environnement chimique des éléments (Tableau 5.2). L'utilisation à très basse température $(-120^{\circ}C)$ de l'XPS nous permet d'analyser une goute d'huile pour avoir des références sur les composés présents dans le lubrifiant (figure 5.9). La goutte est posée sur le porte échantillon en aluminium spécifiquement conçu à cet effet puis congelée en utilisant de l'azote liquide. La température de la chambre d'analyse vaut environ $-120^{\circ}C$.

Les spectres de la figure 5.9 montrent les éléments contenus dans l'huile de base PAO4, l'additif FM1 pur et les mélanges simples FM1_2A et FM2A. Dans la suite, on se focalisera principalement sur les pics du carbone C1s et de l'oxygène O1s. Le pic du carbone C1s, essentiellement détecté avec la base pure PAO4 (Polydécène Hydrogénée) est composé comme l'indique la figure 5.10 de liaisons carbone-carbone $\underline{C} - \underline{C}$ situées à 284, $8 \pm 0, 2 eV$. Ce résultat confirme que l'huile de base PAO4 pure est uniquement constituée d'hydrocarbures. Le traitement du pic du carbone est fait avec des paramètres d'asymétrie (*Position : 284,8 eV*, *la largeur à mi-hauteur (FWHM)*: 0,98, *la longueur de queue (tail length)*: 6,32 et l'échelle de queue (tail scale) :1,14, Shirley) considérés identiques pour tous les autres mélanges à base de PAO4.

L'additif pur FM1 présente un pic de carbone et d'oxygène décomposé respectivement en trois contributions pour le carbone et deux pour l'oxygène :

— Pour le carbone C1s, une composante principale <u>C</u>−C positionnée à 284.8 eV liée à la chaîne moléculaire de l'oléate de glycérol, une autre de type alcool à 286,4 eV (<u>C</u>−O) et une dernière de type ester (O=<u>C</u>−O) à 288,9 eV
— Pour l'oxygène O1s, une composante de type alcool située à $532, 6 eV (C - \underline{O})$ et une autre de type ester à $533.6 eV (\underline{O}=C-O)$.

L'analyse des pics obtenus avec FM1_2A nous montre ainsi la contribution à 284, 8 ± 0, 2 $eV(\underline{C}-C)$ commune à la base et à l'additif et celle de 286, 4 ± 0, 2 $eV(\underline{C}-C)$ liée au fonction alcool de l'additif FM1. De même les pics de l'oxygène 532, 4 ± 0, 2 $eV(C-\underline{O})$ et 533, 5 ± 0, 2 $eV(\underline{O}=C-O)$ proviennent de l'additif FM1.

La possibilité de détecter l'additif FM1 pourtant très faiblement concentré dans les spectres du mélange FM1_2A nous permet de faire de même avec le mélange FM2_2A : nous ne disposons pas de la solution pure de l'additif FM2. L'analyse du mélange FM2_2A donne plusieurs pics comme l'indique la figure 5.10 dont les liaisons carbone-carbone (<u>C</u>-C) commune à la base et à l'additif, et les composés signant la présence de l'additif FM2 apparaissent aux énergies suivantes :

- Pour le carbone C1s, à 286, 2eV un composé de type alcool (C–O) et à 288, 6eV, un ester (O=C –O)
- Pour l'oxygène O1s, à 532, 4 eV un alcool et à 533, 5 ± 0, 2 eV (C <u>O</u>) un composé de type ester (<u>O</u>=C–O).

Nous pouvons noter le pic lié à l'ester avec le mélange contenant FM2 tandis qu'il n'apparaît pas avec le mélange FM1_2A. Ceci peut nous permettre de supposer qu'il y a plus de composés ester dans l'additif FM2. Ce résultat, conjugué aux analyses RMN, indique que ces deux additifs sont des esters d'acides gras : l'additif FM1 est un oléate de glycérol et l'additif FM2 est considéré comme un stéarate de glycérol.



FIGURE 5.9: Spectres XPS des lubrifiants analysés à basse température $(-120^{\circ}C)$. La goutte est congelée en utilisant de l'azote liquide

éléments	Valeurs expérimentales $\pm 0, 2 eV$	Liaisons possibles	Groupement fonctionnel
C1s	284,8	$\underline{\mathbf{C}} - \mathbf{C}$	hydrocarbure
	286,4	$\underline{C}-O$	alcool
	288,6	$O = \underline{C} - O$	ester
O1s	532,6	C - O	alcool
	533,6	<u>0</u> =C-O	ester

TABLE 5.2: Position des pics du carbone et de l'oxygène pour les gouttes de lubrifiants analysés à très basse température (-120°C) par XPS sur VP-II [3, 13]



FIGURE 5.10: Analyses XPS des pics de carbone et d'oxygène des lubrifiants (PAO4, FM1_2A et FM2_2A) et de l'additif FM1 pur

5.4.2 Analyse des traces de frottement

Nous avons également réalisé des analyses XPS sur les traces de frottement obtenues sur le contact *acier/acier* en condition de lubrification mixte-limite à température ambiante (23°C) et à 125°C avec une charge normale de 15 N pour un mouvement sinusoïdal d'amplitude 20 mm et de fréquence 1Hz. Nous nous sommes focalisé sur le régime mixte-limite où nous avons observé la formation de film tribochimique et la présence d'usure.

Dans ces analyses, nous avons réalisé une comparaison à l'aide des profils dans la trace (Inside track) et hors de la trace (Outside track). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux pics du carbone afin d'identifier les composés provenant du lubrifiant et notamment des additifs modificateurs de frottement (FM1 et FM2) sur la trace frottée. Les plans analysés sont tous en 100Cr6.

5.4.2.1 Traces obtenues à température ambiante $(23^{\circ}C)$

Les éléments détectés sont l'oxygène, le carbone et le fer. Le profil en profondeur nous permet de suivre la présence de ces éléments sous la surface. Les profils sont obtenus par l'abrasion de la surface d'acier par un faisceau d'ions d'argon. La figure 5.11 présente les profils dans la trace et hors de la trace obtenus avec la PAO4 à température ambiante et l'évolution des éléments chimiques présents en fonction du temps d'abrasion. Les profils menés dans et en dehors de la trace indiquent la présence de carbone C1s, d'oxygène O1s et de fer Fe_{2p3} . Globalement, aucune différence majeure n'apparaît entre les profils en dehors et dans la trace (figure 5.11) et l'évolution du carbone n'indique que des composés $\underline{C} - \underline{C}$ et du carbure de chrome attribué à la composition de l'acier.



FIGURE 5.11: Profils XPS obtenus sur des plans en acier frottés dans la base PAO4 seule à température ambiante. L'essai est réalisé sous une pression de 400 MPa en mouvement sinusoïdal de fréquence 1Hz et d'amplitude constant de 20 mm. La surface est analysée dans et en dehors de la trace.

Le carbone observé sur la première minute d'abrasion semble être issu de la fine pellicule de PAO4 sur la surface : en effet, nous retrouvons les pics enregistrés avec le carbone de PAO4 pure sur la figure 5.10. Nous remarquons sur les profils (figure 5.11) la présence de l'oxygène O1s au fil de l'abrasion sur une période de 35 minutes, qui apparaît sous forme d'oxyde de fer (Fe_xO_y) à 529.8 eV et 530.8 eV.

La caractérisation de la surface de l'échantillon d'acier dans le chapitre II montrait de l'oxygène sous forme d'oxyde de fer (Fe_2O_3) sur une période de 200 secondes confirmant l'existence d'une couche native d'oxyde de fer d'environ 4 nm d'épaisseur soit une vitesse d'abrasion de 0,02 nm/s. En supposant une vitesse d'abrasion identique au cas de la surface d'acier vierge, il existerait une couche d'oxyde épaisse de 35 nm après frottement en présence de la base PAO4 pure.

Comment pouvons nous expliquer cette différence entre la surface vierge analysée et celle post-

mortem après un essai de frottement d'une durée de deux heures à une fréquence d'oscillations de 1Hz? Cette différence est-elle due à une évolution chimique de la surface, c'est à dire à une oxydation de l'acier promue par la base PAO4 pendant l'essai?

Actuellement, nous ne pouvons répondre complètement à ces questions. Néanmoins, nous allons voir si la même évolution est observée sur les surfaces ayant frotté dans un mélange simple contenant l'un ou l'autre des additifs modificateurs de frottement sans cendre.

En analysant les plans provenant d'essai de frottement avec l'huile FM1_2A composé de la base PAO4 et de 0,50% d'additif FM1, on obtient les profils présentés sur la figure 5.12. Sur le profil hors trace (Outside track), nous observons la couche superficielle de carbone due aux traces résiduelles d'huile, le fer Fe_{2p3} du substrat apparaissant à plus de 80% après cinq minutes d'abrasion et l'oxygène.

Nous pouvons noter également que la concentration d'oxygène présent sous forme d'oxyde (Fe_xO_y) qui s'annulait après 30 minutes d'abrasion sur le plan issu d'un essai de frottement avec la base PAO4 (figure 5.11) n'est pas détectable sur la trace au bout à 10 minutes d'abrasion lorsque le frottement s'est déroulé en présence du mélange simple contenant l'additif FM1 (figure 5.12). Pour rappel, les analyses XPS sont réalisés dans les mêmes conditions. Ainsi, au regard du temps d'abrasion, il semblerait que l'ajout FM1 dans la base réduirait la couche d'oxyde la faisant passer d'une épaisseur de 35 nm à 12 nm soit une diminution d'un facteur 3.

Le profil réalisé dans la trace (Inside track) met en évidence un tribofilm dans lequel on retrouve des composés $\underline{C} - O$ issus de l'additif modificateur de frottement FM1 de type oléate de glycérol. En posant comme hypothèse que le tribofilm est abrasé à la même vitesse que l'oxyde, celui-ci aurait une épaisseur d'environ 10 nm.



FIGURE 5.12: Profils XPS obtenus avec des plans en acier frottés dans le mélange simple FM1_2A à température ambiante. L'essai est réalisé sous une pression de 400 MPa en mouvement sinusoïdal de fréquence 1Hz et d'amplitude constant de 20 mm. La surface est analysée dans et en dehors de la trace.

L'analyse des traces post-mortem avec FM2_2A donne les profils de la figure 5.13 sur les quels les mêmes éléments, i.e. le carbone, l'oxygène et le fer, sont de nouve au observés. Les profils (Outside et Inside track) sont globalement i dentiques en dehors du fait que l'oxygène est présent en un peu plus grande quantité en dehors de la trace. L'analyse du carbone montre l'existence de composés $\underline{C} - C$ issus du lubrifiant.

Cependant, ce mélange FM2_2A ne conduit à aucune trace d'usure sur le plan frotté et produit une réduction de frottement plus importante qu'avec FM1_2A. Les couches d'oxyde déjà repérées sur le plan après frottement dans la base PAO4 pure ou le mélange FM1_2A sont encore présentes. Leurs épaisseurs sont respectivement de 12 nm et 24 nm, dans et en dehors de la trace de frottement en supposant toujours une vitesse d'abrasion égale à celle qui a été évaluée pour l'oxyde de fer natif.



FIGURE 5.13: Profils XPS obtenus avec des plans en acier frottés dans le mélange simple FM2_2A à température ambiante. L'essai est réalisé sous une pression de 400 MPa en mouvement sinusoïdal de fréquence 1Hz et d'amplitude constant de 20 mm. La surface est analysée dans et en dehors de la trace.

Nous pouvons noter la présence d'oxygène sous forme d'oxyde de fer avec tous les lubrifiants dans ou en dehors de la trace. Cette couche n'a pas tendance à réduire le frottement comme le montrent les résultats présentés dans le chapitre III en régime de lubrification mixte limite. Cette couche a été déjà observée par Minfray [48] dans sa thèse, et avait attribuée à un phénomène de tribocorrosion provoquée par les conditions de sollicitations sévères entraînant une oxydation importante des échantillons sans doute à partir de l'oxygène de l'air ambiant capable de réagir très rapidement avec des surfaces fraîches de fer. Nous observons également que la présence des MF (FM1 et FM2) réduit l'épaisseur de cette couche.

Par ailleurs, dans ces expériences à température ambiante, les couches de surfaces observées par XPS confirment que dans les conditions expérimentales testées (P=400 MPa, T=23°C, f=1Hz, course=20 mm), seul le modificateur de frottement FM1 forme un tribofilm. L'additif FM2 ne donne pas de film tribochimique, mais réduit le frottement et l'usure de manière significative par le biais d'une couche adsorbée sur la couche d'oxyde de fer, modifiée par la présence de l'huile de base PAO4.

Ainsi, les MF étudiés agissent selon des mécanismes différents lors d'expériences de frottement en régime mixte-limite, à température ambiante. Dans ces conditions, l'additif FM1 de type oléate de glycérol forme un tribofilm contenant des composés $\underline{C} - O$ tandis que les molécules de FM2 s'organise en une monocouche auto-assemblée.

La double liaison C=C présente dans l'oléate de glycérol lui donne une rigidité plus grande que

les chaînes stéarate dans lesquelles les atomes de carbone sont saturés. Ainsi, les couches adsorbées à partir de molécules d'oléate de glycérol sont trop rigides et donc, la chaîne oléate casse sous l'effet des conditions tribologiques dans le contact contrairement aux couches auto-assemblées formées par les molécules de stéarate. Le tribofilm contenant des composés $\underline{C} - O$ peut s'expliquer par la cassure de la chaîne oléate sous l'effet de la pression locale et du cisaillement. Cette interprétation a déjà été introduite dans le modèle proposé par Campen et al. [104], pour expliquer le mécanisme de réduction du frottement avec l'acide oléique et l'acide stéarique (figure 5.14).



FIGURE 5.14: Schématisation des films limites formés par l'acide stéarique et l'acide oléique pour expliquer leur mode d'action en terme de réduction de frottement d'après [104]

5.4.2.2 Traces de frottement à $T = 125^{\circ}C$

Nous avons également caractérisé par XPS, les surfaces des plans après un essai de frottement à 125°C avec les huiles : PAO4, FM1_2A et FM2_2A afin d'identifier les mécanismes de réduction de frottement dans des conditions expérimentales plus proches, du point de fonctionnement du contact SPC.

Des profils ont été réalisés dans et en dehors de la trace de frottement, en utilisant le même protocole que pour l'analyse post-mortem des plans frottés à température ambiante. La figure 5.15 qui présente les profils obtenus sur des plans testés avec la base PAO4, montre l'existence en dehors de la trace d'une couche d'oxyde de fer natif épais d'environ 4 nm. Après un temps d'abrasion correspondant à la destruction de cette couche d'oxyde, le substrat métallique (Fe) apparaît seul.

Dans la trace, le profil d'analyse indique la présence d'une couche d'oxygène, là encore, sous forme d'un oxyde qui disparaît après 35 minutes d'abrasion, et qui pourrait résulter d'un processus de tribocorrosion. Contrairement au cas des plans analysés après frottement à température ambiante, la couche d'oxyde de fer natif est restée parfaitement intacte, hors de la trace. Enfin, le carbone détecté dans la trace se présente encore sous forme de carbure métallique.



FIGURE 5.15: Profils XPS obtenus avec des plans en acier frottés dans la base PAO4 seule à 125°C. L'essai est réalisé sous une pression de 400 MPa en mouvement sinusoïdal de fréquence 1Hz et d'amplitude constant de 20 mm. La surface est analysée dans et en dehors de la trace.

La figure 5.16 regroupe les profils obtenus avec le plan testé avec le mélange FM1_2A. Hors de la trace, le profil montre la présence d'une part, de carbone superficiel lié à l'huile et d'autre part, d'oxygène qui s'étend dans le substrat sous forme d'oxyde de fer. Dans la trace, on retrouve du carbone lié à l'oxygène formant des composés $\underline{C} - O$ qui constituent le tribofilm dont l'épaisseur est de 6 nm en considérant que la vitesse d'abrasion est identique à celle de l'oxyde de fer natif de 0,02 nm/s. La présence de ces mêmes composés $\underline{C} - O$ en dehors de la trace est attribuée à la formation du film thermique issu de la chimisorption des groupements fonctionnels de l'oléate de glycérol.



FIGURE 5.16: Profils XPS obtenus avec des plans en acier frottés dans le mélange simple FM1_2A à 125°C. L'essai est réalisé sous une pression de 400 MPa en mouvement sinusoïdal de fréquence 1Hz et d'amplitude constant de 20 mm. La surface est analysée dans et en dehors de la trace.

Les profils hors et dans la trace des plans après frottement avec le mélange FM2_2A (figure 5.17) sont globalement similaires à ceux obtenus sur les plans ayant frotté avec la PAO4 à 125°C. En observant plus particulièrement l'évolution du pic de l'oxygène, nous pouvons constater la présence, sur le plan, de composés $\underline{C} - O$ en extrême surface sur une épaisseur inférieure ou égale à 1 nm hors et dans la trace de frottement. La similitude de ces composés retrouvés en dehors et dans la trace suggère que cette couche n'est qu'un film thermique. On observe alors la chimisorption des molécules et la formation d'un film d'épaisseur de l'ordre de la monocouche.

L'analyse de l'oxygène O1s dans la trace de frottement indique qu'il se trouve sous forme d'oxyde de fer. En posant l'hypothèse de toujours abraser à la même vitesse que l'oxyde natif, cette couche est épaisse de 35 nm comme pour la PAO4 sur la figure 5.15.



FIGURE 5.17: Profils XPS obtenus avec des plans en acier frottés dans le mélange simple FM2_2A à 125°C. L'essai est réalisé sous une pression de 400 MPa en mouvement sinusoïdal de fréquence 1Hz et d'amplitude constant de 20 mm. La surface est analysée dans et en dehors de la trace.

Les analyses réalisées à 23°C et 125°C ont permis de mettre en évidence l'effet de la température sur la modification de l'oxyde natif de surface, de la formation d'une couche chimisorbée appelée film thermique et le tribofilm formé avec ces additifs. A partir de analyses, nous allons essayer d'expliciter les mécanismes d'actions de ces additifs réducteurs de frottement.

5.5 Modèle phénoménologique des mécanismes d'action des MF

A partir des analyses chimiques des plans en spectrométrie XPS, nous pouvons distinguer deux mécanismes d'action pour chacun des deux MF : FM1 et FM2. Ceux-ci sont schématisés sur la figure 5.18. Les analyses chimiques des plans (Inside et Outside track) ont montré que l'huile de base PAO4 modifie significativement les oxydes natifs de surface. Les modificateurs de frottement interagissent alors avec ces oxydes transformés, pour former des couches interfaciales adhérentes dont les propriétés physico-chimiques et la structure dépendent de la nature des MF. Le modificateur FM1 favorise la formation de film tribochimique, la double liaison C = C induit une rigidité des chaînes d'oléate qui ne résistent pas aux conditions locales de pression, de température et de cisaillement : la couche physisorbée est moins rigide pour supporter les contraintes de cisaillement locales. Les liaisons $\underline{C} - O$ ou $\underline{C} - OH$ restent liées au fer pour former le tribofilm. En revanche, les chaînes stéarate qui constituent les molécules de FM2 sont plus souples, en l'absence d'atomes de carbones insaturés, ce qui leur permet de s'organiser en monocouches auto-assemblées plus rigides pour séparer les surfaces, résister aux contraintes de cisaillement locales, et ainsi réduire le frottement et l'usure en régime mixte-limite selon le modèle de Hardy [27]. Ainsi, on peut souligner le rôle important de

la raideur de la chaîne moléculaire due à la présence de carbones saturés sur la chaîne alkyl (C - C) ou d'insaturation (C = C) qui peut promouvoir respectivement la formation d'une monocouche auto-assemblée ou d'un film tribochimique.

L'augmentation de la température accélère la cinétique de chimisorption de l'additif FM1 et facilite la désorption des couches physisorbées : ce double effet peut expliquer l'efficacité du FM1 aux températures élevées. Notons aussi la présence d'un film thermique résultant de la chimisorption des lubrifiants et dont l'épaisseur, de l'ordre d'une monocouche de $1 \ge 2nm$, peut aussi intervenir dans le processus de contrôle du frottement.



FIGURE 5.18: Mécanisme d'action proposé à température ambiante pour les additifs modificateurs de frottement sans cendre FM1 et FM2



FIGURE 5.19: Chimisorption à 125°C : Formation du film thermique

Cependant, ces mécanismes d'action sont spécifiques à des contacts entre des surfaces lisses en acier qui ont été analysées. Néanmoins, nous pouvons dire à partir des travaux de Ulman [105] et les réponses en frottement obtenues sur les surfaces de silice et d'oxyde de chrome que la nature de l'oxyde natif du substrat a une importance capitale sur le rangement des chaînes moléculaires, comme l'indique les résultats de Tao [106] sur la comparaison de la structure des monocouches auto-assemblées formées par les acides gras sur de l'oxyde d'argent (AgO) et sur l'alumine (figure 5.20).



FIGURE 5.20: Représentation schématique de l'adsorption des acides gras sur l'oxyde d'argent (AgO) et l'alumine (Al_2O_3) d'après Tao et al. [106]

Nos résultats représentés sous forme de courbe de Stribeck ont montré que le comportement tribologique des mélanges FM1_2A et FM2_2A diffèrent selon la nature des surfaces en contact, ce qui laisse penser que la nature des oxydes natifs de surface peuvent influencer soit la cinétique de formation des films interfaciaux, soit leurs propriétés physico-chimiques, sans négliger l'effet de l'huile de base sur la modification de l'oxyde de surface.

5.6 Conclusion

Le comportement tribologique des additifs modificateurs de frottement sans cendre (FM1 et FM2) a été analysé dans une large gamme de pression, de vitesse, de température et de cinématique de contact sur trois couples de surface différents acier/acier, $acier/SiO_2$ et acier/chrome. La réponse globale de l'interface a été caractérisée via une courbe de Stribeck généralisée permettant de tracer l'évolution du coefficient de frottement en fonction de $\mathbf{K} = \eta \mathcal{O}_e / P \sigma_{RMS}$ qui intègre à la fois les conditions de sollicitations et la topographie de surface. Cette représentation nous a permis d'identifier le rôle des conditions opératoires, ainsi que les effets de surface, en particulier les affinités chimiques entre les oxydes et les additifs modificateurs de frottement dans le processus de réduction de frottement. Un modèle empirique séparant la contribution en frottement des contacts entre aspérités de celle du film hydrodynamique a permis de simuler complètement les courbes expérimentales. La détermination de la contribution visqueuse du frottement, à partir des données expérimentales a permis de relier la viscosité au taux de cisaillement comme défini par le modèle rhéologique de Cross. En régime mixte-limite, si les additifs modificateurs de frottement ont peu d'influence sur la valeur critique, K_c , du nombre modifié de Hersey adimensionné marquant la transition BL - ML, ils abaissent significativement le niveau de frottement limite par rapport à la base PAO4 seule, pour les contacts $acier/SiO_2$ et acier/chrome. A l'inverse pour les contacts acier/acier, les molécules FM1 et FM2 ont tendance à décaler la transition BL - ML vers les faibles valeurs \mathbb{R}_c sans diminuer le coefficient de frottement limite.

Grâce à l'analyse chimique des surfaces après essai de frottement, nous avons proposé un mécanisme d'action des additifs modificateurs de frottement sans cendre FM1 et FM2. Celui-ci dépend fortement de la flexibilité des chaînes qui les constituent, de la nature des oxydes surfaciques et bien sûr des conditions de sollicitations locales. La rigidité des chaînes d'oléate constituant les molécules de FM1 entraîne la formation d'une couche moins rigide pour résister aux conditions locales de sollicitation, mais elle favorise la formation d'un film tribochimique en régime limite. Les molécules de FM2 contenant des chaînes de stéarate sont plus souples et s'adsorbent en formant une monocouche auto-assemblée plus rigide pour résister aux contraintes de pression et au cisaillement. Ces différents types de films interfaciaux doivent pour être efficaces en terme de réduction du frottement, non seulement accommoder les déformations de cisaillement, mais aussi adhérer aux surfaces. Cette adhérence se fait via les couches d'oxydes transformées par la base PAO4 pure selon un processus probable de tribocorrosion qui reste encore méconnu et, sans doute, plus ou moins perturbé par l'interaction avec les modificateurs de frottement. Une étude plus approfondie de la cinétique de formation de films interfaciaux et de la façon dont celle-ci est influencée par les couches d'oxydes modifiées peut permettre de mieux comprendre le comportement des MF en présence d'autres oxydes de surface que l'oxyde de fer.

Conclusion générale

Les ensembles segment-piston-chemise (SPC) et maneton-bielle-coussinet (MBC) sont des systèmes tribologiques complexes. Sans une lubrification de ces ensembles SPC et MBC, la durée de vie du moteur se résumerait qu'à quelques minutes de fonctionnement. Une lubrification parfaite consisterait à séparer les surfaces en contact soumises à des conditions de fonctionnement sévères et variées par un film lubrifiant. Cependant, la sévèrité du contact peut empêcher la formation de ce film et favoriser avec les additifs présents dans le lubrifiant, la formation d'un tribofilm capable de réduire le frottement et l'usure. La formation et la pérénité du film dépendent certes des conditions tribologiques, mais aussi des additifs et des surfaces. Par une démarche expérimentale, cette thèse contribue à la compréhension des mécanismes d'action des additifs modificateurs de frottement et l'influence des couplages additif/surface sur la réduction du frottement dans tous les régimes de lubrification : limite, mixte et élastohydrodynamique.

Dans un premier temps, un bilan des techniques de mesure topographiques a été réalisé et a permis de choisir les outils de mesure topographique adaptés aux caractéristiques de la surface étudiée. Cette caractérisation topographique a permis le contrôle de la rugosité de surface. Une analyse chimique de celle-ci, par la technique de spectrométrie de photoélectrons X, a montré la composition chimique de la surface et des oxydes natifs présents. L'utilisation des techniques de spectroscopie RMN et IR a permis d'analyser les lubrifiants et d'en déduire que l'additif FM1 est un oléate de glycérol tandis que l'additif FM2 est un stéarate de glycérol.

Dans un second temps, l'influence des additifs modificateurs de frottement et du couplage additif/surface ont été étudiés par le biais de la modélisation expérimentale dans tous les régimes de lubrification sur des surfaces polies miroir :

— Au travers d'une étude comparative sur les contacts acier/acier et acier/fonte dans des conditions de fonctionnement simulant le contact SPC, nous avons montré que la réponse tribologique des huiles complétement formulées sans ou avec les additifs modificateurs de frottement dépend de la nature de la surface, sans négliger l'influence de la rugosité et les interactions synergiques ou antagonistes entre les additifs du lubrifiant. Néanmoins, les lubrifiants formulés avec les MF offrent de meilleures performances en frottement tribologique de ces MF sur un contact acier/acier entre une sphère et un plan, avec des mélanges simples a permis d'observer dans différentes conditions tribologiques que les deux additifs utilisés ont des modes d'action différents. Les réponses en frottement et en usure des MF sont pilotées par la nature de l'additif définissant ainsi les propriétés de la couche adsorbée et des conditions locales de pression, de vitesse et de température agissant sur l'épaisseur du film lubrifiant et/ou sur la cinétique de formation du tribofilm. L'approche macroscopique avec la courbe de Stribeck représentant le coefficient de frottement en fonction du nombre modifié de Hersey

montre que les deux additifs réduisent la force de frottement de manière significative en régime limite pour l'additif FM1 et en régime mixte pour l'additif FM2.

- En régime élastohydrodynamique, nous avons observer le comportement non newtonien rhéo-fluidifiant des huiles complètement formulées du fait de la présence de polymères dans la formulation en roulement pur et l'existence d'un film limite avec les mélanges simples base + MF. L'étude du comportement rhéologique des mélanges simples par le biais d'une expérience en roulement-glissement à vitesse d'entraînement fixé, a permis de mettre en évidence l'effet des couches de surface sur la réduction du frottement et de déterminer les propriétés de cette couche qui permet de réduire le frottement dans des conditions de sollicitations sévères. A taux de glissement fixé, l'approche avec la courbe de Stribeck permet d'observer l'effet du couplage MF/surface et de constater que les performances du mélange des MF dépendent de la nature des surfaces plus particulièrement des oxydes natifs.
- En régime mixte-limite, l'évolution du coefficient de frottement et celle de l'épaisseur de film lubrifiant a été étudiée sur le contact $acier/SiO_2$ en modélisant expérimentalement la cinématique du contact SPC afin de relier le coefficient de frottement à l'épaisseur du film et d'expliciter la cinétique de formation de film liée à la distribution de pression et à la vitesse. Nous avons ainsi observé une asymétrie liée à l'accélération et la décélération qui semble aussi contrôler le volume de lubrifiant piégé au zone de rebroussement. Une bonne corrélation qui semble relier la diminution du frottement à une augmentation de l'épaisseur du film dans l'interface, est faite avec les épaisseurs de film lubrifiant et l'évolution du frottement en présence des MF.

L'utilisation de l'approche avec la courbe de Stribeck généralisée a permis de caractériser l'influence du couplage MF/surface sur la réponse tribologique et de mettre en place un modèle empirique en prenant en compte la contribution visqueuse du régime EHL et la contribution limite du régime limite pour décrire tous les régimes de lubrification. De plus, la technique d'analyse de surface par XPS a permis l'observation des traces de frottement et d'identifier les éléments constitutifs du tribofilm sur la surface d'acier. Le comportement tribologique et les analyses chimiques des traces ont permis de proposer un mécanisme d'action de ces MF et d'en déduire que la cinétique de formation du film dépend de la rigidité de la couche adsorbée pilotée par la raideur de la chaîne moléculaire de l'additif modificateur de frottement.

Ces travaux ont permis d'étudier le comportement tribologique des additifs modificateurs de frottement sur différents couples de matériau et d'expliciter les mécanismes d'action mis en jeu par ces additifs pour réduire le frottement. Parmi les pistes d'approfondissement, plusieurs axes de recherche seraient à poursuivre :

- l'étude de la cinétique complète d'adsorption et de formation de tribofilm avec des molécules modèles de même nature;
- la compréhension de la modification des oxydes natifs par l'huile de base et l'effet de l'oxyde modifié sur le frottement et sur la physisorption des additifs modificateurs de frottement;
- une étude plus fine de la couche adsorbée sur SFA afin de définir les propriétés de celle-ci et l'influence de la raideur de la chaîne moléculaire sur la rigidité du film;
- une étude du comportement rhéologique sous pression avec différents lubrifiants.

Bibliographie

- [1] Michelin Challenge Bibendum Efficacité énergétique & réduction des émissions de GES, 2012
- [2] W. D'Hardivilliers. Lubrification automobile : espacement des intervalles de vidange, spécialité Génie des Matériaux. 2005, Ecole Centrale de Lyon : Lyon.
- [3] Seinfeld J.H., Pandis S.N., Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change. New york : Wiley; 1998, p.1326
- Zielinska B., Atmospheric transformation of diesel emissions, Experimental and Toxicologic Pathology 2005, 57, pp. 31-42
- [5] Stachowiak G. W., Batchelor A. W., Engineering Tribology second edition, Hydrodynamic Lubrication, ed. Butterworth-Heinemann, 2001
- [6] Spearot J. A., Friction, wear, health and environmental impacts Tribology in the new millenium, A key note lecture at the STLE Annual Meeting, Nashville, Tennessee, 2000
- [7] Keller J., Etude de l'endommagement tribologique des chemises de moteurs diesel poids lourds et optimisation des matériaux et états de surfaces, PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, 2006
- [8] El Fassi M., Advanced engine lubrication course, Ingénieur en Lubrification et architecture moteur PSA, INSA de Lyon ,2010
- [9] Schwaderlapp, M., J. Dohmen, and N. Andraos, FEV Motorentechnik Base engine design improves fuel efficiency MTZ. Ing. Auto- mob., 2003. 726(3) : p. 44-46
- [10] Andersson P., Tamminen J. and Sandström C.E., piston ring tribology-A literature survey, VTT Research notes, 2002.
- [11] Taylor R.I., Tribological Scaling, 33rd Leed-Lyon Symposium on Tribology, 2006.
- [12] Lubrecht A.A., An introduction to elastohydrodynamic lubrification, Cours INSA de lyon, 2010.
- [13] Michail S.K. and Barber G.C, The effects of roughnesson piston ring lubrication Part 2 : The relationship between cylinder wall surface topography and oil film thickness, STLR, vol. 38, p. 173-177, 1995.
- [14] Georges, J. M., Frottement, usure et lubrification la tribologie ou science des surfaces, Sciences et Technologie de l'Ingénieur, CNRS, Editions Eyrolles, 2000.
- [15] Dragomi Fatu, Ramona, Thèse : Etude et modélisation de la lubrification mixte et des modes d'avaries associes dans les paliers moteur, Université de Poitiers, 2009.

- [16] Stribeck R. Kugellager f
 ür beliebige Belastungen. Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1901;45(3):73–9 (pt I) & 45(4): 118–125 (pt II).
- Stribeck, R., Die wesentlischen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager. Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, 1902. 46(37 (part. I) p.1341-1348, 38 (part. II) p.1432-1438, 39 (part. III) p.1463-1470).
- [18] Woydt, M. and R. Wäsche, The history of the Stribeck curve and ball bearing steels : The role of Adolf Martens. Wear, 2010. 268(11-12) : p. 1542-1546.
- [19] Jacobson, B., The Stribeck memorial lecture. Tribology International, 2003. 36(11) : p. 781-789.
- [20] Frêne, Jean et al., Lubrification hydrodynamique : paliers et butées, Collection de la direction des études et recherches d'électricité de France, N° 72, 1990, Editions Eyrolles.
- [21] Hersey, M.D., The laws of lubrication of horizontal journal bearings. J.Wash.Acad.Sci., 1914. 4 : p. 542-552.
- [22] Hersey, M.D.: Theory of Lubrication, J Wiley and Sons Inc, New York (1936)
- [23] Priest, M. and C.M. Taylor, Automobile engine tribology approaching the surface. Wear, 2000. 240 : p. 193-203.
- [24] Taylor, C.M., Automobile engine tribology design considerations for efficiency and durability. Wear, 1998. 221 : p. 1-8.
- [25] Langmuir, I. : The mechanism of the surface phenomena of flotation. Trans. Farad. Soc. 15, 62–74 (1920)
- [26] Desvaux, H. : Le frottement des solides : epaisseur minimum d'un enduit lubrefiant. J de Phys et la Radium 5, 845 (1924)
- [27] Hardy, H.B., Doubleday, I. : Boundary lubrication the paraffin series. Proc Roy Soc Lond A100, 550–757 (1922)
- [28] Bowden, F.P., Leben, L. : The Friction of Lubricated Metals. Phil Trans Roy Soc A239, 1–27 (1940)
- [29] Gelinck, E., R. ,M., Mixed lubrication of line contacts, PhD thesis, University of Twente Enschede, 1999
- [30] Schipper, D. J., Vroegop, P. H., De Gee, A. W. J. TI, Prediction of lubrication regimes of concentrated contacts, Lubrication Science, volume 3, John Wiley & Sons, Ltd SN - 1557-6833, 1991.
- [31] Arcoumanis, C. and P. Ostovar, Mixed Lubrication Modelling of Newtonian and Shear Thinning Liquids in a Piston-Ring Configuration. SAE, 1997. 972924.
- [32] Coy, R.C., Practical application of lubrication models in engines. Tribology International, 1998. 31(10) : p. 563–571.
- [33] Durga, V., N. Rao, B.A. Boyer, H.A. Citanek, and D.M. Kabat, Influence of surface characteristics and oil viscosity on friction behaviour of rubbing surfaces in reciprocating engines. Proceedings of 1998 Fall Technical Conference ASME-ICE, 1998. 31(2 Paper No 98- ICE) : p. 23-35.

- [34] Wakuri, Y., M. Soejima, Y. Ejima, T. Hamatake, and T. Kitahara, Studies on friction characteristics of recirpocating engines. Society of Automobile Engineers, Inc. (SAE), 1995. SAE Technical Paper Series 952471 : p. 15p.
- [35] Rycroft, J.E., R.I. Taylor, L.E. Scales, D. Dowson, and C.M. Taylor, Elastohydrodynamic Effects in Piston Ring Lubrication in Modern Gasoline and Diesel Engines, in Tribology Series. 1997, Elsevier. p. 49-54.
- [36] Ligier, J.L. and P. Ragot, Mixed lubrication and roughness surface effects application to piston rings. Society of Automobile Engineers, Inc., 2007. 2007-01-1246.
- [37] Mathia, T. and J.M. Georges, Considérations sur les mécanismes de la lubrification limite. Journal de Mécanique Appliquée, 1978. 2(2) : p. 1-34.
- [38] Mathia, T., B. Lamy, and P. Kapsa, Remarques sur les corrélations entre les critères statistiques des états de surface et le comportement en lubrification limite. Frottement, Usure et Lubrification dans l'Industrie, ed. E.C.de. Lyon. 1978.
- [39] Michail, S.K. and G.C. Barber, The Effects of Roughness on Piston Ring Lubrication Part II : The Relationship between Cylinder Wall Surface Topography and Oil Film Thickness. Tribol. Trans., 1995. 38(1) : p. 173-177.
- [40] Meunier Cédric, Vieillissement des lubrifiants et compréhension des mécanismes de lubrification, PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, 2008
- [41] Castrol, ABC du graissage, structure, utilisation et propriétés des lubrifiants, 2009
- [42] Denis J., Briant J., Hipeaux J.-C., Physico-Chimie des lubrifiants. Analyses et essais, Publications de l'institut français du pétrole, ed. Technip, 1997
- [43] A.J. Stipanovic, J.P. Schoonmaker, J.K. Mowlen, et M.P. Smith. The impact of base oil composition on the friction reducing mechanism of organomolybdenum compounds in engine oil applications. Recueil des Conférences du Congrès International sur la Tribologie, Yokohama, 1995, pp. 807-812.
- [44] Bernard F., Formulation des huiles moteur partie 1, Cours moteurs ENSPM,2005
- [45] Duchesne P., Physico-chimie et constitution des huiles lubrifiantes, ENSPM, 2006
- [46] H. Moriya et H. Yamada. Activities of lubricating oil industry for recycle of used lubricating oils in Japan. International Tribology Conference. 2005. Kobe (Japon).
- [47] L. Xu, G. Guo, D. Uy, A.E O'Neill, W.H. Weber, M.J. Rokosz et R.W. McCabe. Cerium phosphate in automotive exhaust catalyst poisoning. Applied catalyst B : environmemental 50(2), 2004, pp. 113-125. 11
- [48] Minfray, C., Réactions tribochimiques avec le dithiophosphate de zinc, spécialité Génie des Matériaux. 2004, Ecole Centrale de Lyon : Lyon. N° 2004-18.
- [49] Martin J. M., Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate : a chemical hardness approach. Tribology Letters 6, 1999, pp. 1-8.
- [50] Martin J. M., Contribution à la tribologie : Etude du mécanisme d'action d'un additif antiusure en régime de lubrification limite. Aspects chimiques dasn le cas des organodithiophosphates métalliques, PhD Thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 1978

- [51] Eng Patent 130,677
- [52] Wells, H.M., Southcombe, J.E. : The theory and practice of lubrication : the 'germ' process. J. Soc. Chem. Ind. 39, 51T–60T (1920)
- [53] Bowden F. P. and Tabor D., The friction and lubrication of solids. Oxford University press, part 1, 1950.
- [54] Matta Christine, Lubrication des couches minces de carbone adamantin non hydrogéné : Supraglissement avec les alcools, thèse, Ecole centrale de Lyon, 2008
- [55] Dick Kenbeck and Thomas F. Buenemann, Organic Friction Modifiers, Lubricant Additives. Jan 2003, 203-221
- [56] Korcek, S. et al. Retention of fuel efficiency of engine oils. 11th International Colloquium, Esslingen, 1998.
- [57] Crawford, J., A. Psaila. In R.M. Mortier and S.T. Orszulik, eds. Chemistry and Technology of Lubricants, Miscellaneous Additives. London, 1992, pp. 160–165.
- [58] Christakudis, D. Friction modifi ers and their testing, additives for lubricants. Kontakt Stud 433 :134–162, 1994.
- [59] Beltzer, M., S. Jahanmir. Effect of additive molecular structure on friction, Lubrication Science 1–1: 3–26, 1998.
- [60] Akhmatov, A.S. Molecular physics of boundary lubrication. Gos. Izd. Frz.-Mat. Lit., Moscow, p. 297, 1969.
- [61] Grossiord, C., Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène, spécialité Matière Condensée, Surfaces et Interfaces. 1999, Ecole Centrale de Lyon : Lyon. N° 1999-11.
- [62] Yamamoto Y. and Gondo S., Tribol. Trans. 32 (1989) 251–257.
- [63] Davis F.A. and Eyre T.S., Tribol. Int. 23 (1990) 163–171.
- [64] Martin J.M., Mogne T.L., Grossiord C. and Palermo T., Tribol. Lett. 2 (1996) 313–326.
- [65] Graham J., Spikes H. and Korcek S., Tribol. Trans. 44 (2001) 626–636.
- [66] Graham J., Spikes H. and Jensen R., Tribol. Trans. 44 (2001) 637–647.
- [67] Grossiord C., Varlot K., Martin J.M., Mogne T.L., Esnouf C. and Inoue K., Tribol. Int. 31 (1998) 737–743
- [68] Kasrai M., Cutler J.N., Gore K., Canning G. and Bancroft G.M., Tribol. Trans. 41 (1998) 69–77.
- [69] Muraki M., Yanagi Y. and Sakaguchi K., Tribol. Int. 30 (1997) 69-75.
- [70] Unnikrishnan R., Jain M.C., Harinarayan A.K. and Mehta, Wear 252 (2002) 240-249.
- [71] Morina Ardian, Lubricant additive interactions, surface reaction and the link tribological performance in engines, PhD Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 2005

- [72] Greenwood J.A., Williamson J.P.B., Contact of Nominally Flat Surfaces, Proc. R. Soc. London, Ser.A. A295, pp300-319, 1966.
- [73] Greenwood J.A., Tripp J.H., The contact of two nominally flat rough surfaces, Proc. Instn. Mech. Engrs., 1971, Vol. 185, 48/71.
- [74] Haar Ter, R., Friction in sheet metal forming, PhD Thesis University of Twente, 1996
- [75] Emmens, Wilko Cornelis, Tribology of flat contacts and its application in deep drawing, PhD thesis University of Twente, 1997
- [76] Lubbinge, H., On the lubrication of mechanical face seals, PhD thesis, University of Twente Enschede, 1999
- [77] Schipper, Dirk, Jan, Transitions in the lubrication of concentred contacts, PhD thesis, University of Twente, 1966
- [78] Beaugiraud, Bernard, Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier, Cours d'approfondissement chimie moléculaire, Ecole centrale de Lyon
- [79] Tables IR, http://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.php
- [80] Guibert, M. and al., Design and Manufacturing of reciprocating linear tribometer. Tribologie et couplages multiphysiques, ed. P.P.e.U. Romande. 2006.
- [81] Williams J.A., Engineering Tribology. 1994, Oxford : Oxford University Press
- [82] Taylor L. J., Spikes H., Friction-Enhancing Properties of ZDDP Antiwear Additive : Part I—Friction and Morphology of ZDDP Reaction Films, Tribology Transactions Vol. 46, Iss. 3, pp. 303-309, 2003
- [83] Taylor L. J., Spikes H., Friction-Enhancing Properties of ZDDP Antiwear Additive : Part II—Influence of ZDDP Reaction Films on EHD Lubrication, Tribology Transactions Vol. 46, Iss. 3, pp. 310-314, 2003
- [84] Taylor L., Dravta A. and Spikes H. A., Friction and Wear Behaviour of Zinc Dialkyldithiophosphate Additive, Tribology Transactions, Vol. 43, pp. 469-479, 2000.
- [85] Ksenija Topolovec Miklozic, Reg Forbus T., Spikes H., Performance of Friction Modifiers on ZDDP-Generated Surfaces, Tribology Transactions Vol. 50, Iss. 3, 2007
- [86] Georges, J.M. Colloidal behaviour of film in boundary lubrication. Microscopic aspects of adhesion and lubrication. in proceeding og 19th Leeds-Lyon : Thin solid film, 1991, Lyon (France). Published by D. Dowson, Elsevier, 1992.
- [87] Mazuyer, Denis, La force de frottement limite, thèse Ecole centrale de lyon, 1989.
- [88] Westlake, F.J. and Cameron, A., Optical elastohydrodynamic fluid testing, ASLE Transactions, 1972. vol.15, pp.81-95
- [89] Colacicco, P., Rôle de l'aggrégation des suies sur la lubrification des moteurs diesel, Thèse LTDS Ecole Centrale de Lyon, 1992.
- [90] Jacobson, B.O., Rheology and elastohydrodynamic lubrication, Tribology Series, Elsevier, vol.19, 1991.

- [91] Ninove, F.P., Texturation de surface par LASER femtoseconde en régimes de lubrification Limite et ÉlastoHydroDynamique, Thèse LTDS Ecole Centrale de Lyon, 2011
- [92] Molimard, J., Etude expérimentale du régime de lubrification en film mince application aux fluides de laminage, Thèse LAMCOS, INSA de Lyon, 1999.
- [93] Bouré, Ph., Lubrification et usure du contact fil/outil en trefilage humide, Thèse LTDS Ecole Centrale de Lyon, 1999.
- [94] Georges, E. and Georges, J.M., Rheology of olefinic copolymer layers adsorbed on solid surfaces, Tribology Transactions, vol. 39, pp.563-570, 1996.
- [95] Spikes H.A., Cann P.M. The thickness and rheology of boundary lubricating films Proceedings of the International Tribology Conference, Yokohama 1995, p. 1089- 1994.
- [96] Bou-Chakra, E., Cayer-Barrioz, J., Mazuyer, D. and al., A non-Newtonian model Based on Ree Eyring theory and surface effect to predict friction in elastohydrodynamic lubrication, Tribology International vol. 43, pp.1674-1682, 2010.
- [97] Johnson, K., L., Tevaarwerk, J., L., Shear behaviour of elastohydrodynamic oil films. Proceedings of the Royal Society London, Series1977; A356 :215–36.
- [98] Tevaarwerk, J.L.The shear of elastohydrodynamic oil films. PhDthesis, Department of engineering, University of Cambridge, UK, 1976.
- [99] Cayer-Barrioz, J., Mazuyer, D. and al., Frictional Rheology of Confined Adsorbed Polymer Layer, Langmuir, 25(18), pp. 10802-10810, 2009
- [100] Glovnea RP, Spikes HA, 2001, Elastohydrodynamic film formation at the start-up of the motion, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology, Vol :215, ISSN :1350-6501, Pages :125-138
- [101] Lu, X., Khonsari, M., M., and Gelinck, E.R.M, The Stribeck curve : experimental results and theoretical prediction, Journal of tribology 128 (4), 789-794.
- [102] Roger Smart, Stewart McIntyre, Mike Bancroft, Igor Bello and al., X-ray Photoelectron Spectroscopy, Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong Surface Science Western, UWO
- [103] Bases de données de la surface, http://www.lasurface.com/database/liaisonxps.php
- [104] Campen, S. and al., On the Increase in Boundary Friction with Sliding Speed, Tribology letters, 2012, 48 :237-248
- [105] Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, Chem. Rev. 1996, 96, 1533-1554
- [106] Tao, Y-T., Structural Comparison Of Self-assembled Monolayers Of N-alkanoic Acids On The Surfaces Of Silver, Copper, And Aluminum, Journal of the American Chemical Society, 115(10), 1993, pp. 4350-4358.

Résumé

Le moteur à combustion, utilisé dans l'automobile est en perpétuelle évolution pour des raisons économiques et écologiques. Pour parvenir à de faibles consommations de carburant et émissions polluantes, l'un des axes étudiés est la réduction des pertes mécaniques par frottement du moteur qui constituent 15 à 20% de la consommation totale d'énergie du moteur. 50% de ces frottements proviennent des contacts Segment-Piston-Chemise et de la liaison Maneton-Bielle-Coussinet. De ce fait la compréhension de la tribologie de ce contact, l'optimisation de la lubrification et le vieillissement des lubrifiants deviennent primordiaux. L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes de lubrification de ces contacts segment/chemise et maneton/coussinet, et en particulier de comprendre l'influence du couplage additif, surface et matériau dans les différentes régimes de lubrification. Il s'agira de répondre à la question : comment maîtriser le frottement et l'usure en contrôlant la chimie du lubrifiant, la topographie et le matériau? La démarche expérimentale choisie s'appuie sur l'analyse du comportement tribologique de deux additifs modificateurs de frottement sans cendres d'une part, puis sur l'impact du matériau et enfin sur l'influence de la topographie d'autre part. L'analyse de la cinétique d'évolution du coefficient de frottement et des traces d'usure en régime limite ont notamment permis d'identifier les mécanismes de réduction de frottement induits par les deux modificateurs étudiés.

Mots clefs : Contact Segment-Piston-Chemise, contact Maneton-Bielle-Coussinet, Courbe de Stribeck, additif modificateur de frottement sans cendre, régimes de lubrification

The combustion engine used in automotive industry is constantly changing for economic and ecological reasons. To achieve low fuel consumption and pollutants emissions, one of research axes studied is the reduction of the mechanical friction loss of the motor which constitute 15-20 % of the total energy consumption of the engine. 50% of these come from friction contacts cylinder /piston rings and conrod bearing. Thereby understanding of tribology of the contact, optimizing lubrication and lubricants aging become paramount. The objective of this thesis is to study the mechanisms of lubrication of these contact (piston ring/cylinder and conrod bearing), and in particular to understand the influence of the additive coupling surface and material in the different lubrication regimes. This will answer the question : how to control the friction and wear by controlling the chemistry of the lubricant, the topography and the material? The experimental approach chosen is based on the analysis of the tribological behavior of two friction modifiers additives ashless at first time, and on the impact of material and finally the influence of topography on the second time. XPS Analysis of the evolution of the coefficient of friction and wear track under boundary regime have enabled to identify mechanisms to reduce friction induced by the two modifiers studied.

Abstract Keywords : Piston ring - cylinder, Conrod Bearing, Stribeck curve, ashless friction modifiers additives, lubrication regimes