



ÉCOLE  
**CENTRALE** LYON

Thèse de l'Université de Lyon

Délivrée par l'**Ecole Centrale de Lyon**

Pour l'obtention du grade de

**Docteur**

Spécialité : **Mécanique** de l'Ecole Doctorale **MEGA**

Alexia CRESPO

---

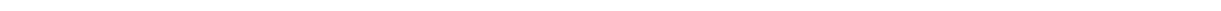
**COMPRÉHENSION DE LA TRIBOLOGIE DE FILMS LIMITES :**  
**DE L'ORGANISATION MOLÉCULAIRE À LA RÉPONSE EN**  
**FRICITION**

---

Préparée au **Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes**  
Soutenue publiquement le 12 Juin 2017 à Ecully devant les membres du jury :

Bureau, Lionel	CR CNRS, HDR	LiPhy	Rapporteur
Crassous, Jérôme	Prof. Univ Rennes	IPR	Rapporteur
Cloarec, Jean-Pierre	Prof. ECL	INL	Président du jury
Lorentz, Gilles	Dr.	Sensient Cosmetic Technologies	Examineur
Spencer, Nicholas	Prof. ETH Zürich	LSST	Examineur
Cayer-Barrioz, Juliette	DR CNRS	LTDS	Directrice de thèse
Mazuyer, Denis	Prof. ECL	LTDS	Directeur de thèse
Morgado, Nazario	Dr, IR CNRS	LTDS	Directeur de thèse

*A mon père*





# Remerciements

---

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes grâce au financement de l'École Centrale de Lyon, d'une ARN jeune chercheur et du laboratoire l'excellence Manutech Sise.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Juliette, Nazario et Denis pour m'avoir fait confiance dès le début et pour m'avoir formée et soutenue tout au long de ces trois ans.

Je remercie ensuite Jean-Pierre Cloarec, Lionel Bureau, Jérôme Crassous, Gilles Lorentz et Nicholas Spencer d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. J'ai été honorée d'échanger avec eux sur ce sujet.

Mes remerciements vont ensuite à toutes les personnes qui ont participé à mon projet thèse. Pour l'analyse de surfaces, je tiens à remercier Thierry Le Mogne, Sophie Pavant, Pierre-Emmanuel Mazeran, Franck Dahlem et Leonard Didier. Pour l'analyse des solutions, j'aimerais remercier Bernard Beaugiraud et Thomas Gehin. Également, Serge Zara pour son aide précieuse pour l'électronique du dispositif, Didier Roux pour la réalisation de nombreuses pièces et Mickael Sylvestre pour son soutien informatique. Enfin, je tiens à remercier Sylvie Navarro, Hélène Schoch, Dominique Vincentelli et Tiffany Achard pour leurs aides dans la gestion administrative du projet.

Je remercie également l'ensemble du personnel du LTDS avec qui j'ai pu interagir durant ces trois années Thomas M, Thibaut, Paul, Jonas, Nicolas, Guillaume, Marieme, Alexa, Sylvain, Thomas T, Pierre, Thibault et Cyrielle. Je voudrais aussi témoigner toute ma gratitude à tous ceux qui m'ont soutenue durant ces trois ans, Paula, Clara, Stéphanie, Catia, Camella, Rafael et Julien et à ceux qui m'ont supportée, mes cobureau, André et Malik et mes compagnons de thèse, Simon et Adalberto.

De plus, je voudrais remercier Olga Gorbatchev sans qui je n'aurais pas fait cette thèse.

Je remercie également mes amies qui m'ont aidée à me ressourcer pour mieux me re-consacrer à ma thèse Aloysia, Anne-Gaëlle, Héloïse, Julie, Lucie, Caroline et Marie.

Enfin merci à ma famille, Kim, Clémence et bien sur mon frère et ma mère pour tout leur soutien.

---



# Table des matières

---

---

Table des matières .....	5
Liste des notations.....	9
Introduction générale .....	11
Chapitre 1 Etat de l'art.....	13
1.1 Lubrification .....	14
1.1.1 Définition.....	14
1.1.2 Les différents régimes de la lubrification .....	14
1.1.3 Les lubrifiants .....	16
1.2 Les acides gras en tant que modificateurs de friction .....	17
1.2.1 Généralités.....	17
1.2.2 Mécanismes d'action modèles des acides gras .....	17
1.2.3 Preuves expérimentales et numériques du mode d'action des OFM ...	19
1.2.4 Paramètres influençant la friction par les OFM.....	23
1.3 Modèles de friction en lubrification limite .....	31
1.3.1 Echelle macroscopique : le contact multi-aspérités.....	32
1.3.2 Echelle nanoscopique : la jonction adhésive .....	35
1.4 Conclusion .....	39
Chapitre 2 Expérimentation .....	41
2.1 Le tribomètre moléculaire ATLAS .....	42
2.1.1 Introduction .....	42
2.1.2 Les déplacements.....	44
2.1.3 Les capteurs capacitifs .....	45
2.1.4 Traitement des signaux.....	46
2.1.5 Résolution de l'appareil .....	51
2.2 Les surfaces.....	53
2.2.1 Préparation des surfaces.....	53

2.2.2	Caractérisation topographique multi-échelles des surfaces .....	53
2.2.3	Mesure du module élastique des solides par nano-indentation .....	55
2.2.4	Analyse chimique par XPS de l'extrême surface des solides .....	57
2.3	Les lubrifiants.....	59
2.3.1	Huile de base .....	59
2.3.2	Les additifs .....	59
2.4	Protocole expérimental .....	60
2.4.1	Montage des échantillons dans l'appareil .....	60
2.4.2	Validation de la propreté des surfaces.....	60
2.4.3	Dépôt d'une goutte de lubrifiant à l'interface entre la sphère/plan .....	62
2.4.4	Essais tribologiques pour un contact lubrifié.....	63
Chapitre 3 : Organisation moléculaire sur les surfaces.....		65
3.1	Rhéologie du lubrifiant .....	66
3.1.1	Impédance mécanique de l'interface.....	66
3.1.2	Hydrodynamique interfaciale .....	68
3.1.3	Adsorption et écoulement à l'interface.....	70
3.2	Propriétés du lubrifiant en fonction du confinement.....	73
3.2.1	Mesures des forces lors du confinement.....	73
3.2.2	Grandeurs caractéristiques des couches confinées .....	75
3.2.3	Propriétés mécaniques des couches confinées.....	77
3.3	Discussion générale sur l'organisation des molécules sur les surfaces.....	81
Chapitre 4 : Friction Interfaciale.....		89
4.1	Effet de la pression .....	90
4.1.1	Caractérisation de la couche en fonction de la charge .....	90
4.1.2	Comportement en friction .....	92
4.1.3	Synthèse .....	94
4.2	Réponse de l'interface aux changements de vitesse.....	95
4.2.1	Réponse globale en friction aux changements de vitesses.....	95
4.2.2	Régime stationnaire .....	97
4.2.3	Régime transitoire .....	99
4.2.4	Modèle de friction à l'échelle moléculaire.....	103

4.3	Conclusions .....	108
Chapitre 5 : Rajeunissement et vieillissement de l'interface .....		111
5.1	Processus de mise en glissement .....	112
5.1.1	Phénomènes caractéristiques .....	112
5.1.2	Observations expérimentales.....	113
5.2	Vieillissement et rajeunissement de l'interface .....	115
5.2.1	Réponses caractéristiques .....	115
5.2.2	Vieillissement structural durant l'arrêt .....	116
5.2.3	Rajeunissement des jonctions au redémarrage.....	118
5.3	Conclusions .....	123
Conclusion générale .....		125
Références bibliographiques.....		129



# Liste des notations

---

$A_r$	Aire réelle de contact
$A_x$	Amortissement visqueux en cisaillement
$A_z$	Amortissement visqueux en confinement
$C$	Capacité
$d$	Epaisseur de film cisailée
$D$	Distance sphère/plan
$D_0$	Distance de renouvellement des jonctions
$F_N$	Force normale
$F_T$	Force tangentielle
$F_{Td}$	Force tangentielle dynamique
$F_{Ts}$	Force tangentielle statique
$F_a$	Force tangentielle expérimentale à l'arrêt
$F_s$	Force tangentielle statique
$F_x$	Force tangentielle expérimentale
$F_x$	Force tangentielle stationnaire
$F_z$	Force normale expérimentale
$G$	Module élastique en cisaillement
$H$	Constante de Hamaker
$K_x$	Raideur élastique en cisaillement
$K_z$	Raideur élastique en confinement
$L$	Longueur de première répulsion
$l^*$	Distance d'élongation critique
$L_c$	Longueur confinée
$L_0$	Longueur estimée
$L_H$	Longueur hydrodynamique
$N$	Nombre de jonction
$N_0$	Nombre de jonction liée
$\eta$	Viscosité
$P$	Pression
$R$	Rayon de sphère
$S$	Surface
$V$	Vitesse de glissement
$X$	Axe tangentiel
$X^*$	Distance seuil
$\dot{x}$	Vitesse de glissement instantanée
$Z$	Axe normal
$\delta A$	Aire d'une jonction
$\mu$	Coefficient de friction

$\nu$	Fréquence
$\sigma_s$	Contrainte de cisaillement
$\tau_0$	Temps de rupture des jonctions
$\tau_1$	Temps de formation des jonctions
$t_a$	Temps d'arrêt
$\tau_a$	Temps de relaxation à l'arrêt
$\tau_n$	Temps de nucléation
$\phi$	Variable d'Etat
$\langle t \rangle$	Durée de vie moyenne d'une jonction
OFM	<i>Organic Friction Modifier</i>

# Introduction générale

---

Les manifestations de la friction sont omniprésentes dans nos comportements quotidiens. La friction est un atout, en nous permettant d'effectuer des actes tels que la marche, le freinage ou la préhension d'un stylo. Elle est également source de dissipation énergétique. C'est pourquoi, dans de nombreuses applications, il est important de savoir la maîtriser.

La tribologie est l'étude des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elle concerne l'analyse de la lubrification, de la friction et de l'usure des surfaces en contact. Les solutions techniques les plus classiques pour réduire la friction, consistent à éviter ou limiter le contact direct entre les matériaux des surfaces en introduisant un lubrifiant à l'interface. Les exigences actuelles en termes de lubrification, imposent des formulations extrêmement complexes afin de s'adapter à une gamme très large de conditions expérimentales (conditions variables avec le temps, réduction de la viscosité, etc) et répondre au besoin précis imposé par de nombreuses applications.

Ainsi, une compréhension précise des mécanismes fondamentaux de lubrification et de réduction de la friction est indispensable, et ce, pour des échelles de pression allant jusqu'au GPa, de vitesses couvrant dix décades, de l'Å/s au m/s et dans le cadre de conditions aussi bien stationnaires que variables avec le temps. Cette thématique est l'objet du projet ANR-13-JS09-0016-01 « Confluence » *Confined fluids under time-varying tribological conditions*, dans lequel s'inscrit cette thèse, également labellisée par le Laboratoire d'Excellence Manutech-Sise via le projet « DySCo » *Dynamics of confined fluids*.

La formulation des lubrifiants doit également être optimisée afin de respecter les normes environnementales. L'étude de molécules naturelles, non nocives pour l'environnement, en tant que candidates pour la formulation de lubrifiant, est alors particulièrement prometteuse. Les graisses animales ou végétales sont utilisées depuis l'antiquité, par exemple afin de mettre en glissement de lourds chargements. Plus spécifiquement, au début des années 1920, l'efficacité d'acides gras en faible concentration dans de l'huile de base a été mise en évidence [1]. Extraits à partir de graisses animales, ces acides gras correspondent à des molécules amphiphiles composées d'un groupement acide carboxylique et d'une chaîne hydrocarbonée. Ils sont connus pour s'auto-assembler en monocouche et ainsi protéger les surfaces en contact [2]. Ces molécules modèles constituent alors des candidates idéales pour la formulation de lubrifiants respectueux de l'environnement. C'est dans ce contexte qu'ont été choisies ces molécules modèles comme sujet d'étude : l'acide stéarique, un acide gras saturé de 18 carbones largement étudié dans la littérature, et ses deux formes insaturées, l'acide oléique et l'acide élaïdique. L'effet de l'architecture

moléculaire, par la comparaison des acides saturés et insaturés, semble particulièrement important : des études précédentes soulignent, en effet, des comportements en friction différents, pour diverses conditions de pressions et vitesses [3] [4]. D'autres auteurs ont également prédit, en dynamique moléculaire, des organisations différentes sur les surfaces en présence ou en absence de double liaison dans la chaîne hydrocarbonée [5].

Dans ce contexte scientifique, l'objectif de cette thèse est de comprendre :

- les mécanismes d'adsorption et d'auto-organisation de différents acides gras sur des surfaces ;
- les mécanismes de friction interfaciale des films limites formés sur les surfaces, pour des conditions stationnaires et transitoires, variables au cours du temps ;
- le couplage et le lien avec l'architecture moléculaire.

La démarche expérimentale mise en œuvre s'appuie sur l'identification de ces mécanismes, à l'échelle moléculaire et à des échelles temporelles rapides, pour des cinématiques de contact contrôlées. Le tribomètre ATLAS développé au LTDS, couplant les capacités d'un appareil à force de surfaces, d'un rhéomètre et d'un tribomètre moléculaire, a ainsi été utilisé. Cet appareil permet des déplacements quasi-statiques et dynamiques, d'une sphère mise en regard d'un plan, suivant trois directions, ainsi que la mesure simultanée des forces mises en jeu. Des mesures dynamiques superposées fournissent une caractérisation rhéologique du fluide confiné à l'interface, simultanément, en termes d'amortissement et de raideur. Cette analyse expérimentale sera associée à un modèle théorique de friction, d'origine moléculaire, mettant en exergue les phénomènes spatio-temporels locaux se produisant au sein de l'interface confinée.

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres. Le premier dresse un état de l'art des connaissances actuelles sur l'action des acides gras en tant que molécules modifiant la friction et sur les modèles de friction en régime limite. Le second chapitre décrit le principe de fonctionnement du tribomètre ATLAS ainsi que la démarche expérimentale suivie. Le troisième chapitre propose une description de l'organisation moléculaire des films limites formés par adsorption des trois acides gras étudiés sur les surfaces métalliques à partir du dodécane. Enfin, les chapitres 4 et 5 présentent les comportements en friction des films limites d'acides gras en régime stationnaire et transitoire sous différentes conditions de pression (jusqu'à 50 MPa) et de vitesses comprises entre l'Å/s et le  $\mu\text{m/s}$ . Le modèle théorique de friction permettant de corréliser les effets moléculaires aux réponses macroscopiques, aussi bien en termes d'échelles spatiales que temporelles, sera mis en relation avec les mesures expérimentales et présenté dans ces chapitres.

# Chapitre 1 Etat de l'art

---

Le mouvement relatif entre deux surfaces en contact engendre une dissipation d'énergie qui résulte principalement des phénomènes de friction. L'impact de la friction sur le fonctionnement de systèmes tribologiques peut être notablement réduit grâce à la lubrification par voie liquide, comme par exemple dans les composants moteurs ou les prothèses articulaires. Après un rapide panorama des principes généraux de la lubrification, un état de l'art focalisé à la fois sur les mécanismes physiques à l'origine du frottement en régime limite et sur les stratégies utilisées pour les contrôler, sera présenté. Dans ce contexte, nous aborderons le cas particulier des modificateurs de frottement organiques et leurs modes d'action: l'exemple des acides gras sera approfondi, d'une part, parce que ces acides gras constituent un système modèle de lubrifiant limite largement référencé dans la littérature, et d'autre part parce qu'ils sont l'objet d'étude principal de ce travail de thèse. Entre autres, seront décrits les différents modèles actuellement admis pour décrire les processus moléculaires impliqués dans la régulation de la friction par les couches adsorbées formées par les acides gras sur les surfaces. C'est sur cette base qu'une approche théorique de modélisation de la friction à l'échelle moléculaire sera construite et proposée dans la dernière partie de cette thèse.

## 1.1 Lubrification

### 1.1.1 Définition

Le déplacement relatif de deux surfaces solides mises en contact génère des forces de friction entraînant des pertes énergétiques, voire l'usure des pièces. La lubrification consiste alors à interposer, sous la forme d'un film mince (épaisseur variant de  $10^{-9}$  m à  $10^{-5}$  m), un troisième corps, gazeux, liquide, solide ou colloïdal afin d'empêcher le contact direct, intermittent ou permanent, entre les aspérités et ainsi prévenir leur endommagement. Ce film doit transporter une charge tout en dissipant une puissance minimale. Dans le cas où le film intercalaire est une phase liquide, la portance est assurée par des effets hydrodynamiques au sein du convergent (i.e. la zone d'entrée du contact) et l'accommodation des vitesses par le cisaillement visqueux du film lubrifiant au sein du contact. La portance hydrodynamique dépend des conditions de fonctionnement imposées à l'interface, en particulier de la vitesse d'entraînement du fluide, des propriétés visqueuses du fluide et de la géométrie du contact éventuellement modulée par la pression de contact lorsque celle-ci est suffisante pour déformer les solides. Ces paramètres gouvernent le débit de lubrifiant dans le contact et par conséquent l'épaisseur du film hydrodynamique.

### 1.1.2 Les différents régimes de la lubrification

En régime stationnaire, l'épaisseur du film dépend de la vitesse relative,  $V$ , des solides, de la viscosité du lubrifiant,  $\eta$ , et de la charge normale,  $F_N$ , qui induit une pression  $P$ . On construit ainsi, un paramètre sans dimension, noté  $He$ , appelé nombre de Hersey et donné par :

$$He = \frac{\eta \times V}{\sigma_{RMS} \times P}$$

*Équation 1-1*

où  $\sigma_{RMS}$  est la rugosité composite des solides. Réécrit en introduisant l'épaisseur du film lubrifiant,  $h$ , ce nombre représente le coefficient de frottement visqueux et compare l'épaisseur du film lubrifiant à la rugosité moyenne des surfaces. Utilisé en fonction du coefficient de frottement dans une représentation de Stribeck, ce nombre est donc un paramètre pertinent pour décrire les différents régimes de lubrification (figure 1-1).

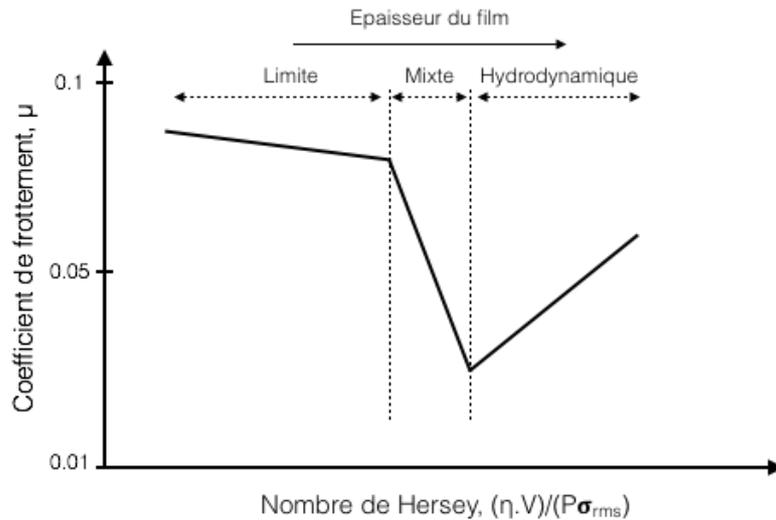


Figure 1-1 Représentation schématique de la courbe de Stribeck.

- Le régime hydrodynamique

Le régime hydrodynamique est observé pour les grands nombres de Hersey (vitesse élevée, pression faible ou surfaces lisses). Dans ces conditions, un film de lubrifiant dont l'épaisseur est grande devant la rugosité des surfaces sépare complètement les solides. Les efforts de cisaillement sont alors concentrés dans le film conduisant à une friction faible, d'origine visqueuse.

L'écoulement du lubrifiant peut être analysé dans ce régime grâce à l'équation de Reynolds. Cette dernière (1-2) relie le champ de pressions dans le film lubrifiant à la géométrie et à la cinématique du contact. Dérivée de l'équation de Navier-Stokes, en supposant une pression constante dans l'épaisseur du film, elle s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\rho h^3}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\rho h^3}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial y} \right) - U_e \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} - \rho h \frac{\partial U_e}{\partial x} - \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = 0$$

Équation 1-2

avec  $p(x,y)$  la pression de contact,  $h(x,y)$  l'épaisseur de film lubrifiant,  $U_e$  la vitesse d'entraînement du lubrifiant,  $\eta(x,y)$  la viscosité dynamique du lubrifiant,  $\rho(x,y)$  sa densité et  $t$  le temps. Elle exprime la conservation du débit massique du lubrifiant en s'appuyant sur les hypothèses suivantes : le milieu est considéré comme continu, l'écoulement est laminaire, les forces massiques extérieures et les forces d'inertie sont négligées devant les forces visqueuses, il y a adhérence aux parois, le fluide est newtonien et de densité constante.

- Le régime limite

Pour des nombres de Hersey faibles (vitesse faible, forte pression ou surfaces rugueuses), l'épaisseur de film lubrifiant devient trop petite devant la rugosité des surfaces empêchant la génération d'une portance hydrodynamique, même locale. Il

s'agit du régime limite. L'effort normal transmis est intégralement supporté par les contacts entre ces aspérités solides (figure 1-2). La force de friction est régie par les propriétés physico-chimiques des surfaces et du lubrifiant.

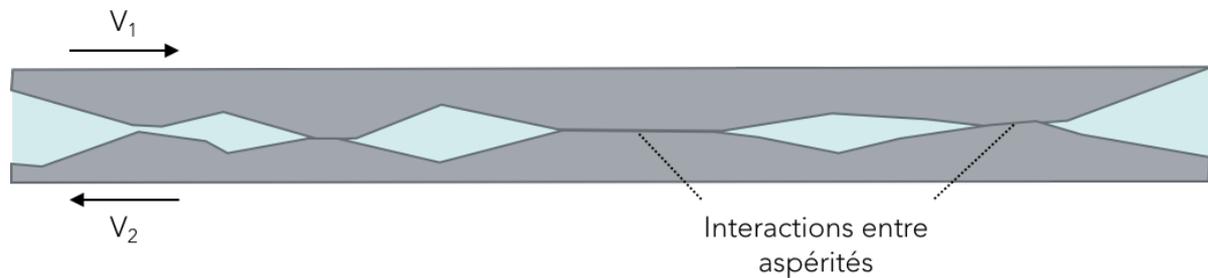


Figure 1-2 Représentation schématique d'un contact en régime de lubrification limite.

- Le régime mixte

La transition entre ces deux régimes marque le régime de lubrification mixte. Dans ce régime, les conditions tribologiques ne permettent plus la formation d'un film suffisamment épais pour provoquer une séparation complète et permanente des surfaces. La charge normale est alors supportée conjointement par le film lubrifiant et par les aspérités en contact. Lorsque le nombre de Hersey croît, la contribution hydrodynamique à la portance augmente progressivement au fur et à mesure de la disparition des micro-contacts solides.

### 1.1.3 Les lubrifiants

Les lubrifiants principalement utilisés dans l'industrie sont composés d'huiles de base et d'additifs dont la concentration en masse varie de 1 à 30 % selon le cahier des charges de la formulation.

- L'huile de base

La base lubrifiante peut être d'origine minérale et dans ce cas, être obtenue par un processus de raffinage du pétrole. Elle peut également être produite par synthèse chimique. Dans tous les cas, elle est composée de chaînes hydrocarbonées linéaires ou branchées, plus ou moins longues, pouvant contenir des cycles aromatiques ou aliphatiques.

L'huile de base possède des propriétés physiques intrinsèques qui permettent au lubrifiant formulé d'assurer trois fonctions principales :

- sa viscosité pour contrôler le comportement tribologique du contact, en termes de génération du film hydrodynamique et de réduction de la friction visqueuse ;

- sa capacité calorifique pour contrôler l'évacuation de la chaleur et la stabilité thermique ;
- son pouvoir solvant pour contrôler la dilution des additifs.

- Les additifs

Les additifs sont ajoutés en faible quantité dans l'huile de base pour, d'une part, améliorer les performances intrinsèques du lubrifiant ainsi constitué, et d'autre part lui conférer des fonctionnalités autres que les trois citées précédemment. Il existe de nombreuses classes d'additifs telles que les additifs anti-usure, les anti-oxydants, les améliorants d'indice de viscosité ou les modificateurs de friction. Ces derniers sont utilisés pour diminuer la contrainte de cisaillement interfacial en régime de lubrification limite, en formant sur les surfaces des couches physi- ou chimisorbées faiblement adhésives. Parmi les typologies de molécules capables de remplir cette fonction, quatre ont été plus particulièrement développées : les composés organiques contenant du molybdène, les polymères fonctionnalisés, les nanoparticules et les modificateurs de friction organique (OFM). Dans cette famille, les acides gras sont utilisés depuis des temps très anciens et ont fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle [6].

## 1.2 Les acides gras en tant que modificateurs de friction

### 1.2.1 Généralités

Les acides gras sont des molécules tensioactives dont les propriétés résultent de leur nature amphiphile liée à la présence d'une tête polaire hydrophile prolongée d'une queue hydrocarbonée hydrophobe. Lorsque ces molécules sont mises en solution, la compétition entre les interactions répulsives d'origine entropique liées à la solvatation des têtes polaires et les interactions attractives entre les chaînes aliphatiques pilotent l'équilibre thermodynamique de la solution en fonction de la concentration. Lorsque celle-ci atteint un seuil critique, appelé concentration micellaire critique, CMC, les molécules se regroupent en agrégats de forme et de taille variables.

Ajoutées en faible concentration dans l'huile de base, ces molécules permettent de réduire la friction [1].

### 1.2.2 Mécanismes d'action modèles des acides gras

À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, les scientifiques supposaient que le niveau de friction dépendait uniquement de la viscosité des lubrifiants [7]. Des expériences ont ensuite montré qu'un lubrifiant naturel de même viscosité qu'un lubrifiant minéral possédait de meilleures propriétés réductrices de friction, mettant en évidence l'influence de la physico-chimie du lubrifiant sur la force de friction.

Une des premières explications est donnée par le modèle phénoménologique de Hardy qui invente alors le terme de « lubrification limite ». Hardy suppose que les molécules de lubrifiant s'adsorbent et s'orientent verticalement sur les surfaces pour former, par un processus d'auto-assemblage, un film mono-moléculaire [2] (figure 1-3). Cette structure est confirmée par des expériences aux rayons X par Trillat, Bragg et Müller [2] qui confirment la présence d'un film adsorbé orienté sur des surfaces métalliques.

Le groupe polaire interagit directement avec la surface métallique et le contact se produit au niveau des extrémités des chaînes aliphatiques des molécules en regard. L'efficacité du lubrifiant est corrélée à la capacité du film mono-moléculaire à écranter les forces adhésives entre les surfaces métalliques. Ainsi, elle dépend fortement de la polarité des molécules de lubrifiant et de la longueur de leur chaîne. La réduction de friction s'effectue alors en réduisant les contacts métalliques grâce à la présence d'un film fortement adsorbé et en localisant le glissement dans la zone d'interpénétration entre les groupements méthyles terminaux des monocouches opposées.

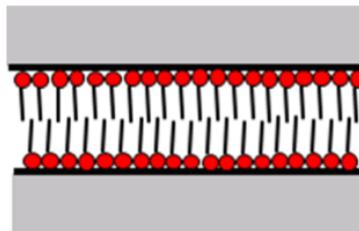


Figure 1-3 Schéma de principe du mode d'action des OFM sur les surfaces selon Hardy [8].

Cette vision, valable pour une surface lisse, est remise en cause par le modèle de Bowden et Tabor [2] qui prend en compte la rugosité des solides et leur comportement élastoplastique. Ils supposent ainsi que la force de friction  $F_T$  s'écrit  $F_T = A_r \sigma_s$  où  $A_r$  est l'aire réelle de contact entre les surfaces métalliques et  $\sigma_s$  la contrainte de cisaillement des jonctions formées par le contact direct entre les aspérités. Celles-ci étant de petite taille, elles subissent une pression locale élevée qui provoque une décohésion puis une rupture des couches auto-assemblées suivant le processus imaginé par Hardy. Il en résulte une adhésion entre les surfaces métalliques et la création d'une interface schématisée par la figure 1-4.

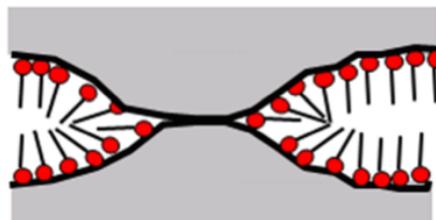


Figure 1-4 : Schéma de jonction métallique entre les surfaces, proposé par Bowden et Tabor [8].

### 1.2.3 Preuves expérimentales et numériques du mode d'action des OFM

Bowden et Leben [2] ont observé qu'une monocouche d'acide stéarique, déposée suivant la technique de Langmuir-Blodgett sur deux surfaces en acier, réduisait la friction du contact acier/acier de la même façon qu'en immergeant le contact dans une solution du même acide gras. En revanche, après un certain nombre de passages, la friction augmente car le contact n'est pas réalimenté en acide gras et les monocouches sont consommées progressivement.

A partir des années 1980, l'apparition et le développement de techniques de « nanotribologie » ont permis la mesure directe de film fin sur des surfaces et au sein de contacts ainsi que la mesure de la friction à l'échelle micrométrique.

Par exemple, des expériences de réflectométrie de neutrons ont mis en évidence l'existence d'une couche adsorbée d'acide palmitique sur des surfaces de fer oxydé de rugosité faible (quelques Å RMS) [9]. L'épaisseur de cette monocouche évaluée à  $16 \pm 4$  Å est inférieure à la longueur étirée de la molécule estimée à 21 Å, suggérant une inclinaison de  $50^\circ$  des molécules vis-à-vis de la surface. Ces expériences prédisent également la formation d'une seconde couche, plus diffuse, dont l'épaisseur dépend de la concentration en additifs ( $35 \pm 17$  Å pour 150 ppm et  $45 \pm 22$  Å pour 500 à 1000 ppm).

Des caractérisations, en microscope à force atomique (AFM) en cellule liquide [10], de surfaces avant et après injection d'une solution d'acide stéarique diluée (0.001 M) sur des surfaces de mica, révèlent la formation d'îlots irréguliers de 14 Å d'épaisseur et de 250 nm de diamètre. Ces motifs semblent également correspondre à des monocouches inclinées d'environ  $56^\circ$  par rapport aux surfaces.

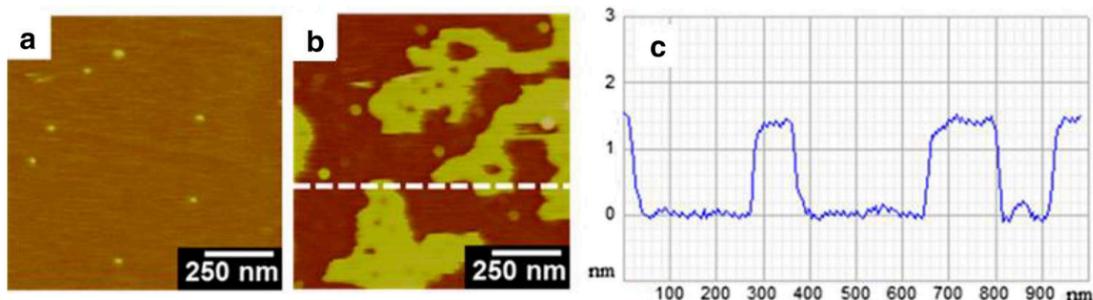


Figure 1-5 Image obtenue par AFM de surfaces de mica immergées dans de l'hexadécane (a) avant et (b) après injection d'acide stéarique de concentration 0.001 M. (c) Profil de l'épaisseur des îlots d'acide stéarique observés en (b) [10].

Une approche par dynamique moléculaire a également été utilisée pour modéliser l'adsorption de molécules d'acide stéarique, diluées dans du squalène, sur des surfaces d'oxyde de fer [5]. Les auteurs ont étudié différents taux de couverture de surface via différents rapports entre le nombre de molécules de surfactant et le nombre de molécules de solvant. Les résultats montrent, qu'en l'absence de

mouvement de glissement et pour une interface fonctionnant en régime d'écrasement hydrodynamique, un film d'acide stéarique s'adsorbe sur les surfaces en monocouches séparées par un film de squalène (Figure 1-6). A faible taux de couverture ( $0.58 \text{ nm}^{-2}$ ), les molécules de squalène pénètrent abondamment dans la couche d'acide stéarique dont l'épaisseur est alors de l'ordre de quelques Angström (orientation quasi-parallèle aux surfaces). A fort taux de couverture ( $2.59 \text{ nm}^{-2}$ ), la couche d'acide stéarique plus compacte a une épaisseur d'environ 2 nm (orientation perpendiculaire aux surfaces).

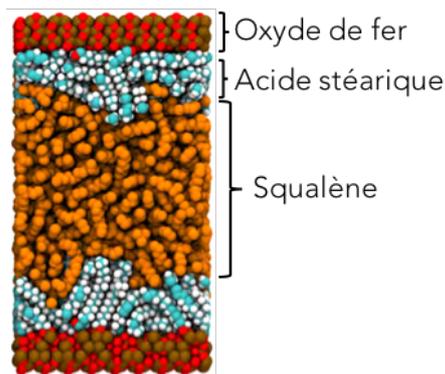


Figure 1-6 Image instantanée obtenue par simulation en dynamique moléculaire de couches d'acide stéarique séparées par du squalène lors d'un processus d'adsorption sur des surfaces d'oxyde de fer. La situation représentée ici, correspond à un taux de couverture élevé de  $2.59 \text{ nm}^{-2}$  d'après [5].

Enfin, des mesures dynamiques d'amortissement à l'échelle nanométrique ont été réalisées sur le tribomètre moléculaire développé au LTDS, pour un contact cobalt/cobalt lubrifié par une solution faiblement diluée (0.1% w/w) d'acide stéarique dans du dodécane [11]. Ces mesures soulignent l'existence d'un film d'acide stéarique adsorbé, dit "immobile", épais de  $21 \text{ \AA}$  sur chaque surface qui ne participe pas à l'écoulement. Lorsque les surfaces se rapprochent à une vitesse de  $0.1 \text{ nm/s}$ , la force normale augmente brutalement jusqu'à  $1 \text{ mN}$  ( $P \approx 30 \text{ MPa}$ ) avec une distance de séparation entre les deux surfaces constante ( $48 \text{ \AA}$ ). Les auteurs suggèrent l'expulsion du solvant, ici le dodécane, hors de l'interface et la formation d'un contact entre les deux monocouches d'acide stéarique.

D'autres expériences, menées en SFA, avec des surfaces de mica en cylindres croisés sur des solutions diluées d'acide stéarique dans de l'hexadécane [4], proposent une organisation un peu différente impliquant une monocouche sur chaque surface qui sous confinement, piège des molécules de solvant. Cette différence de comportement peut être liée à la nature des surfaces, à la vitesse de rapprochement plus élevée ( $0.3 \text{ nm/s}$ ) et à l'aire de contact de contact plus grande conduisant à une pression moindre ( $P \approx 5 \text{ MPa}$ ).

Certaines de ces analyses expérimentales ont été couplées à des essais de friction. Ainsi, des expériences de friction, menées en SFA avec des surfaces de mica et un lubrifiant composé d'acide stéarique dilué dans de l'hexadécane, ont été conduites pour des vitesses de glissement de l'ordre du  $\mu\text{m/s}$  et pour des charges de 0 à 30 mN [4]. La comparaison du coefficient de friction pour la solution d'additifs ( $\mu = 0.055$ ) et pour le solvant pur ( $\mu = 0.11$ ) montre une réduction significative de la friction avec l'ajout d'acide stéarique (Figure 1-7).

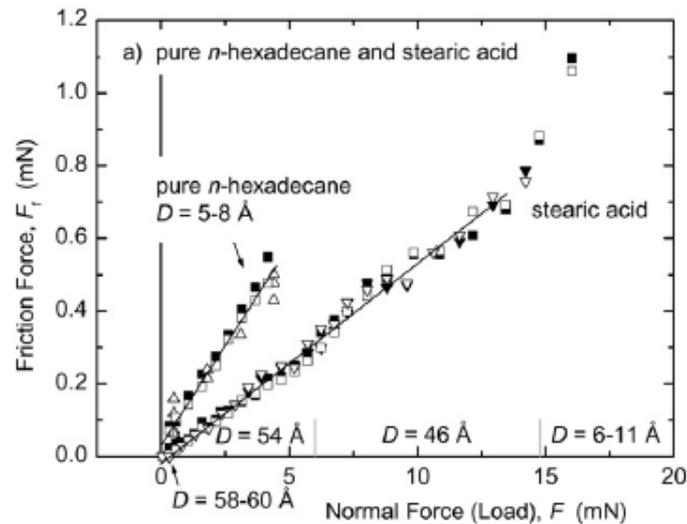


Figure 1-7 Force de friction en fonction de la charge pour une solution d'acide stéarique adsorbé sur des surfaces de mica et pour une solution d'hexadécane pure [4].

De même, les caractérisations des couches d'acide stéarique en squeeze-film réalisées sur le tribomètre moléculaire du LTDS ont été suivies d'essais tribologiques sous une charge normale constante de 1 mN ( $P \approx 30 \text{ MPa}$ ) pour des vitesses de glissement plus faibles comprises entre 0.1 et 5 nm/s [11]. Les résultats montrent une diminution de la friction en régime permanent lorsque la vitesse de glissement augmente, avec une valeur de force de friction d'environ  $13 \mu\text{N}$  pour une vitesse de 0.1 nm/s à environ  $6.5 \mu\text{N}$  pour une vitesse de 5 nm/s (Figure 1-8).

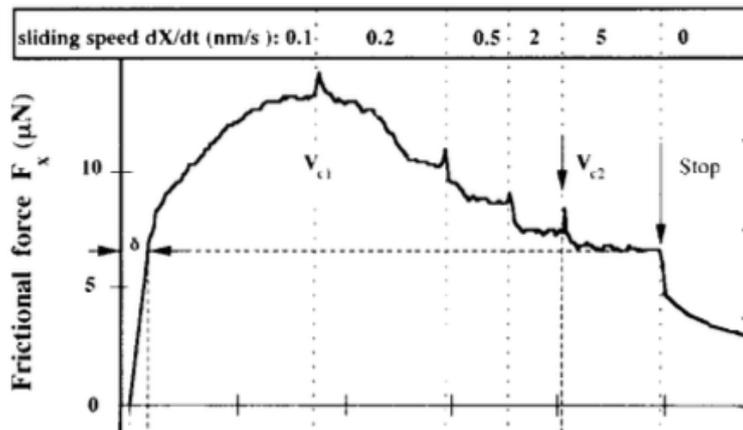


Figure 1-8 Evolution de la force de friction en fonction du temps de glissement pour différentes vitesses et une charge normale constante de 1 mN correspondant à une pression moyenne de contact de environ 30 MPa [11].

D'autres essais de friction utilisant, un appareil à force de surface de type cylindres croisés mica/mica, ont été réalisés avec une solution d'acide palmitique diluée (0.1 w/w) dans une base PAO, plus visqueuse que les solutions à base d'alcanes présentées précédemment [12]. Un mur rigide d'une épaisseur de  $42 \pm 1 \text{ \AA}$  est mesuré pour une charge de 40 mN et une pression de contact de 5.9 MPa. Pour une gamme de vitesse variant de 5.6 nm/s à 5.6  $\mu\text{m/s}$ , la force de friction obtenue pour la solution de PA/PAO est supérieure à celle obtenue pour la base PAO seule. De plus, la force de friction, pour une vitesse donnée, augmente avec la charge. Pour une charge donnée, la force de friction diminue lorsque la vitesse de glissement croît (Figure 1-9).

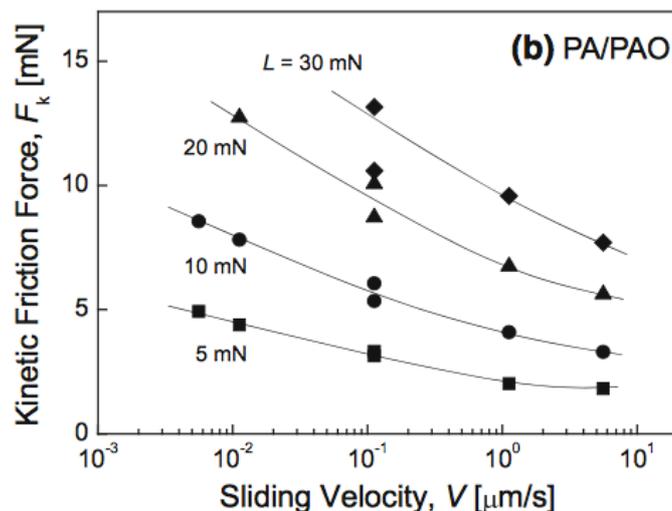


Figure 1-9 Evolution de la force de friction en fonction de la vitesse de glissement pour une solution de PA/PAO sous différentes charges appliquées [12].

Des essais à une pression beaucoup plus importante ont été réalisés pour un contact acier/acier entre une bille et un plan [3]. La rugosité RMS de 12 nm est également

bien supérieure à celle utilisée dans les essais présentés précédemment (les surfaces de mica sont atomiquement lisses et les surfaces de cobalt présentent une rugosité pic-vallée de 0.8 nm avec une longueur d'onde de 70 nm). Le contact est lubrifié avec une solution d'acide stéarique diluée dans de l'hexadécane (0.01 M). La vitesse de glissement varie entre 0.1  $\mu\text{m/s}$  et 1 mm/s et la pression de contact est maintenue constante à 0.69 GPa. Les résultats montrent une augmentation logarithmique de la force de frottement avec la vitesse pour quasiment toute la gamme de vitesses considérées.

La lubrification limite par des acides gras a été très étudiée, notamment en tant que système modèle. Le mécanisme d'action retenu est l'auto-assemblage d'un film lubrifiant qui limite l'adhésion entre les surfaces, réduisant ainsi la friction et l'usure. Une interaction forte semble s'établir entre les groupes polaires des lubrifiants et les surfaces permettant l'adsorption d'une monocouche dense sur les surfaces. Les interactions de van der Waals entre chaînes latérales jouent un rôle prépondérant dans la cohésion de la couche, essentielle pour supporter la charge appliquée. Cependant, les résultats de friction présentés ici montrent des tendances hétérogènes selon les conditions de pression, de charge et de vitesse. Outre ces conditions opératoires, d'autres paramètres liés aux propriétés des surfaces et à la structure des molécules influencent l'établissement des couches, leur organisation et leur réponse frictionnelle.

#### 1.2.4 Paramètres influençant la friction par les OFM

Plusieurs paramètres ont été identifiés comme ayant un impact sur la réduction de friction et seront plus précisément étudiés dans cette partie. Cette analyse présentera le rôle de la nature des surfaces utilisées, de la nature des acides gras (longueur et degré d'insaturation de la chaîne aliphatique) et des paramètres expérimentaux tels que l'environnement, les solvants et la concentration des solutions lubrifiantes.

- Nature des surfaces

La nature physico-chimique des surfaces joue un rôle prépondérant sur les propriétés en friction des OFM. Hardy (1936) puis Sameshima (1940) [2], par des mesures du coefficient de friction, ont montré que les molécules d'acide gras saturés avaient un pouvoir lubrifiant moindre vis-à-vis de substrats en acier que vis-à-vis de substrats en verre. D'autres expériences ont été menées par Bowden, Gregory et Tabor (1945) [2] avec de l'acide laurique pur ou dilué dans une l'huile paraffinique sur différentes surfaces métalliques chauffées à 150°C (charge constante de 40 N et vitesse de glissement de 0 à 0.01 m/s). Les résultats obtenus mettent en évidence que les propriétés en lubrification des acides gras dépendent fortement de la nature du métal des surfaces. En effet, pour des surfaces peu réactives telles que le nickel,

le chrome, l'argent ou le verre, les acides gras sont à peine plus efficaces que l'huile de base. En revanche, pour des métaux réactifs tels que le zinc, le cadmium ou le cuivre, une friction faible et stable est observée. Les auteurs supposent une première réaction d'oxydation des surfaces avec l'air ambiant, suivie d'une réaction chimique entre la fonction acide de l'acide gras et les groupements hydroxyles des oxydes métalliques.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, Bowden et Tabor [2], ont étudié le comportement en friction de solutions d'acides gras et ont reproduit les expériences précédentes en faisant varier la température. Dans le cas de surfaces faiblement réactives, ils ont ainsi montré que la force de friction augmentait brutalement à partir d'une température correspondant à la température de fusion des acides gras lorsque les essais sont réalisés avec des surfaces peu réactives. Dans le cas de surfaces réactives telles que le fer, cette transition est toujours observée, avec les mêmes acides gras, mais pour une température plus élevée. Celle-ci correspond à la température de fusion des ions carboxylate correspondant aux acides gras.

Tingle [13] a étudié la friction de surfaces métalliques fraîchement clivées pour analyser le comportement en friction des acides gras en présence de surfaces non oxydées. Dans ce cas, l'ajout d'acide laurique (1% w/w) dans une huile paraffinique n'apporte aucune diminution de la friction par rapport au solvant seul. Ces expériences prouvent le rôle prépondérant de l'oxydation des surfaces sur la capacité d'adsorption des acides gras nécessaire à l'obtention d'un film limite réducteur de friction.

Bien que de nombreux auteurs invoquent l'hypothèse d'une réaction chimique produisant des carboxylates métalliques [2], il est difficile d'exclure totalement un processus d'adsorption physique (liaison faible et réversible) par liaisons hydrogènes entre les groupements acides carboxyliques et les groupements hydroxydes de l'oxyde métallique [14] qui expliquerait la formation d'un film lubrifiant. La figure 1-10 représente une vision schématique de ces deux types d'adsorption.

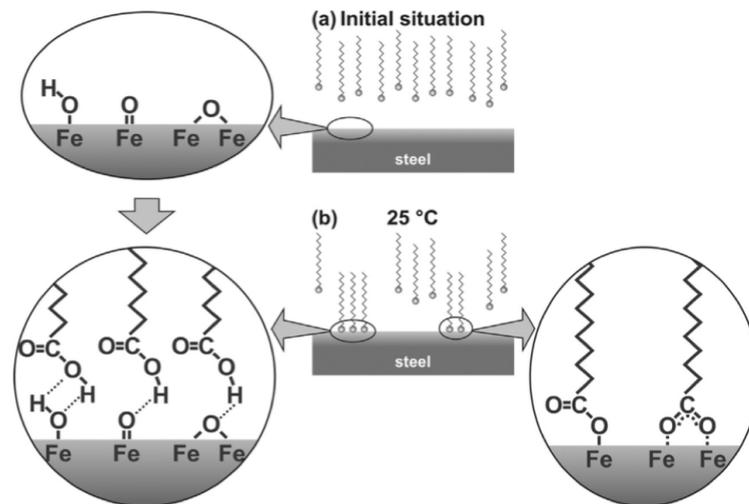


Figure 1-10 Représentation schématique des processus d'adsorption, physique (à gauche) et chimique (à droite), d'acides gras sur des surfaces de fer partiellement oxydées [14].

De nombreuses études de SFA sont réalisées avec des surfaces fraîchement clivées de mica [4] [12] choisies parce qu'elles sont "atomiquement" lisses. Le mica est un minéral de la famille des silicates et possède une structure cristalline avec des feuillets contenant de l'hydroxyde d'aluminium octaédrique pris en sandwich entre deux feuillets de silice tétraédrique [15]. Il a été montré que des feuillets fraîchement clivés de mica exposent en surface principalement des groupements hydroxyles [15] qui facilitent la physisorption des acides gras.

La plupart des références disponibles sur le comportement tribologique des couches d'acides gras à l'échelle moléculaire utilisent des surfaces de très faible rugosité, comme les lames de mica. L'influence de la topographie de surface sur la friction est donc difficile à évaluer. Néanmoins, une étude par simulation numérique de l'adsorption d'acide stéarique sur des surfaces de fer avec trois niveaux de rugosité RMS (0.2, 0.5 et 0.8 nm) a été menée [16]. Elle montre seulement une légère diminution de la capacité des OFM à réduire la friction dans le cas de surfaces rugueuses à l'échelle nanométrique par rapport au cas de surfaces atomiquement lisses. Une meilleure organisation des molécules d'acides gras sur des surfaces moins rugueuses pourrait expliquer ces résultats.

- La longueur des chaînes alkyles

Hardy suggère initialement que l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles améliore l'efficacité du lubrifiant. Il justifie cette hypothèse par une meilleure cohésion latérale des monocouches ou une plus grande séparation des surfaces.

Des mesures de friction pour des contacts acier/acier lubrifiés avec des acides gras, confortent cette hypothèse en soulignant l'existence d'une transition entre un régime de frottement saccadé de type stick-slip et un régime de frottement stable pour une longueur de chaîne de 5 à 6 carbones [17]. En parallèle, Levine et Wisman [18] réalisent des essais de friction avec une bille d'acier inoxydable se déplaçant à

une vitesse de 0.1 mm/s sur des lames de verre recouvertes de monocouche d'acide gras ayant différentes longueurs de chaîne. La friction atteint un minimum ( $\mu = 0.05$ ) et se stabilise à cette valeur à partir d'une longueur de chaîne supérieure à 14 carbones (Figure 1-11).

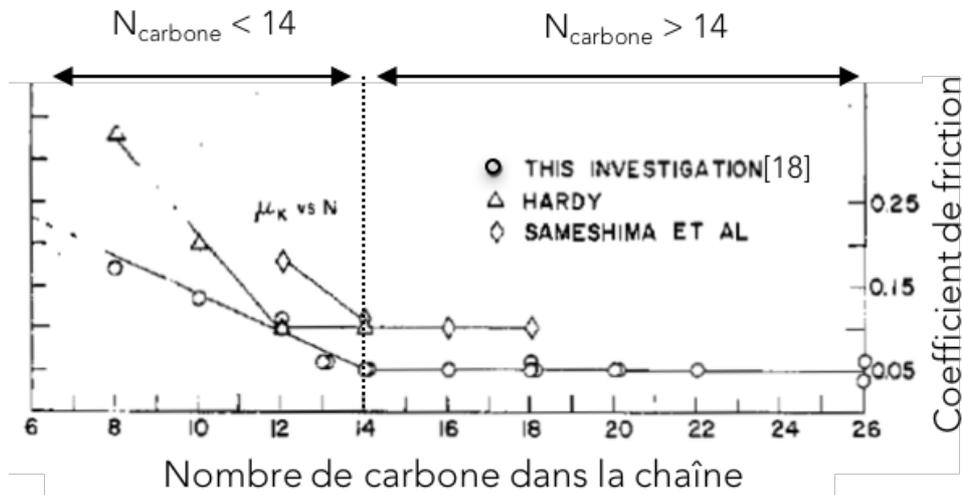


Figure 1-11 Propriétés en friction de monocouche d'acides gras [18].

La substitution des atomes d'hydrogène par des atomes fluorés à différentes positions de la chaîne, conduit à une variation importante du coefficient de friction. L'effet de cette modification chimique sur les forces cohésives intermoléculaires perturbe alors l'efficacité de la couche lubrifiante.

Jahanmir [19] confirme que la tenue à l'endommagement d'un film lubrifiant augmente avec le poids moléculaire des molécules et est associée à une diminution du coefficient de friction. En effet, l'augmentation du nombre de groupements méthyles permet d'établir davantage d'interactions entre les chaînes et de créer des couches plus résistantes à la pression ou à la température. Ainsi, le nombre de contacts entre les surfaces métalliques est limité, ce qui conduit à une diminution du coefficient de friction.

De plus, il a été montré, par observation de la polarisation des films d'acides gras, que plus la longueur de la chaîne aliphatique est courte, plus les acides gras ont tendance à s'orienter perpendiculairement aux surfaces [20].

- Nature du solvant

Des expériences à faibles vitesses et haute pression sur un tribomètre "quatre billes" [21] ont montré l'influence néfaste sur la friction d'une parfaite correspondance entre la longueur et la forme des chaînes alkyles des acides gras avec celles du solvant. L'équation de Langmuir fournit une explication à cette rupture de la lubrification : cette condition particulière induit une compétition entre l'adsorption du composé polaire et du solvant qui perturbe la formation du film lubrifiant, augmentant ainsi la friction.

Ces phénomènes d'adsorption ont été également observés, grâce à l'analyse par microscopie électronique, de monocouches formées sur des surfaces de mica à partir d'acides gras dilués dans de l'hexadécane [22]. Ces auteurs montrent que les surfaces sont partiellement couvertes d'acide stéarique. Ils suggèrent que l'hexadécane s'oriente aux côtés des acides gras et peut être progressivement remplacé par des molécules d'acides gras diffusant vers la surface. Cette observation pourrait expliquer les grandes valeurs d'angle d'inclinaison et les faibles taux de couverture obtenus par [10].

- La concentration

La concentration en acide gras joue également un rôle clef dans la densité du film de lubrifiant limite. Ainsi, la quantité adsorbée d'acide palmitique sur des surfaces d'oxyde de fer augmente linéairement avec la concentration pour une gamme comprise entre 150 et 1000 ppm [9]. Plus généralement, Spikes [8] constate que les OFM produisent une réduction de friction pour une large gamme de couples de métal lorsque la concentration atteint 0.00001 M (2 ppm). Au-delà d'une concentration de 0.01 M (2000 ppm), le coefficient de friction atteint un niveau minimum plateau d'environ 0.05 [23]. Ces essais ont été réalisés avec un tribomètre bille/cylindre et des surfaces de cuivre sous une pression de contact de 325 MPa et une vitesse de rotation de 0.5 mm/s (Figure 1-12).

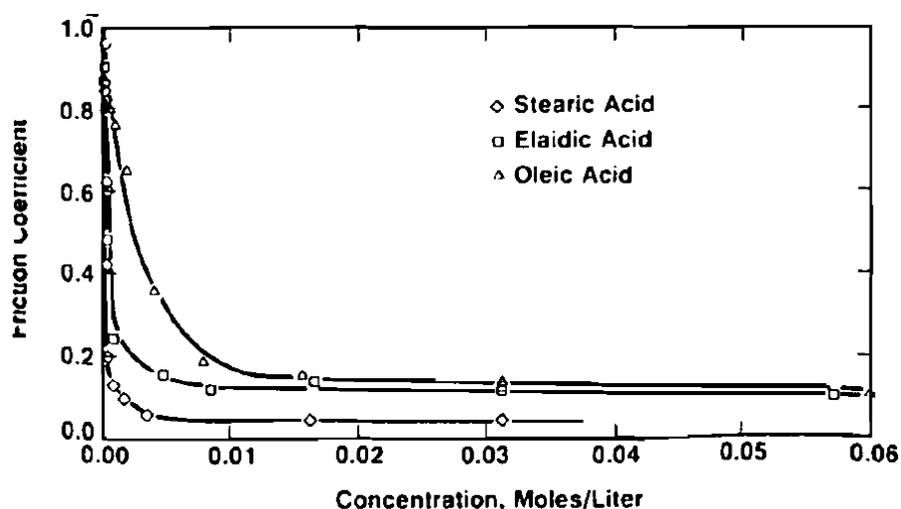


Figure 1-12 Coefficient de friction en fonction de la concentration pour des solutions d'acide stéarique, élaidique et oléique dilués dans de l'huile paraffine [23].

- L'environnement

Hardy [2] montre que les acides gras sont caractérisés par une température de transition, à partir de laquelle le film limite se dégrade et la lubrification cesse d'être efficace. Pour des acides gras avec une longueur de chaîne inférieure à 28 carbones, cette température correspond à la température de fusion des ions carboxylates des acides gras. Ces observations ont été comparées, par Hardy, à des mesures de diffraction des électrons qui montrent l'existence d'une transition d'un état ordonné

à désordonné à cette même température. L'interprétation proposée est que l'accroissement de la température provoque une augmentation de l'agitation thermique capable de rompre les liaisons moléculaires, donnant ainsi, des structures plus diffuses et désorientées.

L'air et humidité, via la présence d'oxygène et d'eau, jouent aussi un rôle très important dans l'adsorption des lubrifiants sur les surfaces. Grâce à des essais tribologiques effectués sur des surfaces fraîchement clivées et en absence d'humidité [13], la formation d'une couche d'oxyde permet de promouvoir l'interaction des acides gras avec les surfaces et de générer une faible friction.

L'humidité peut également être un frein à l'établissement d'un film d'acide gras sur les surfaces en favorisant leur précipitation, sous forme d'agrégats d'acides gras/eau. Ceci a été observé en particulier pour l'acide linoléique [24].

- Le degré d'insaturation des acides gras

Des mélanges d'acides gras insaturés sont utilisés de façon usuelle dans la formulation des modificateurs de friction contenus dans les carburants [4]. L'acide stéarique est l'acide gras saturé le plus décrit dans la littérature. C'est pourquoi ses formes insaturées, à savoir, l'acide oléique et son isomère l'acide élaïdique, ont été étudiées.

L'acide oléique possède une double liaison de configuration CIS en position  $\omega 9$ . Celle-ci introduit une courbure dans la chaîne, car les atomes de carbones adjacents à la double liaison sont situés du même côté. De plus, la double liaison empêche la rotation autour de la liaison C=C, ce qui réduit la flexibilité de la chaîne par rapport à celle de l'acide stéarique.

L'acide élaïdique possède aussi une double liaison en position  $\omega 9$ , mais en configuration TRANS qui lui confère également une plus grande rigidité que celle de l'acide stéarique. Cependant, dans ce cas, les atomes de carbone adjacents à la double liaison sont disposés de part et d'autre de cette dernière, ce qui donne à cette molécule une forme proche de celle de l'acide stéarique.

Les longueurs respectives projetées de l'acide stéarique, et de ses isomères insaturés, l'acide élaïdique et l'acide oléique, sont de 21.4 Å, 21.2 Å et 19.25 Å (Figure 1-13) [25].

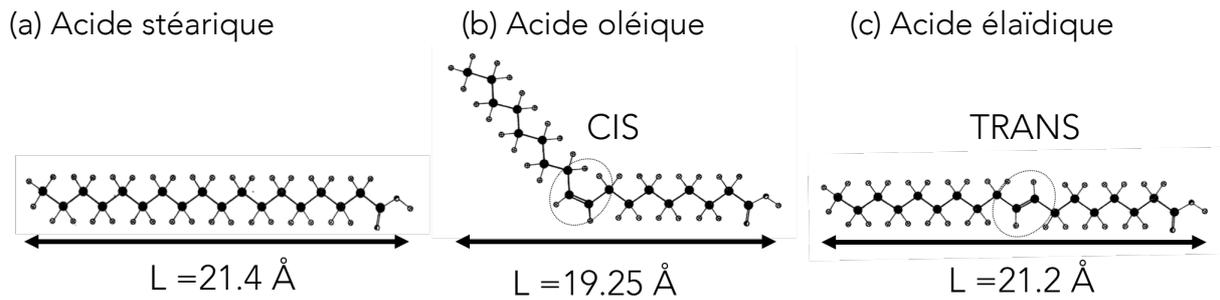


Figure 1-13 Représentation de l'acide stéarique, oléique et élaïdique avec la même échelle d'après [25].

Fox et al. ont étudié [26] le comportement tribologique de différents acides gras (acides stéarique, oléique et linoléique), en solution à différentes concentrations dans de l'huile de tournesol, avec un tribomètre bille/disque dans des conditions de lubrification limite (pression 1.4 GPa et vitesse de glissement 0.04 m/s). Ils ont montré, en suivant le volume d'usure et le coefficient de friction, que l'augmentation du degré d'insaturation des acides gras diminuait les performances en réduction de friction en régime limite (figure 1-14).

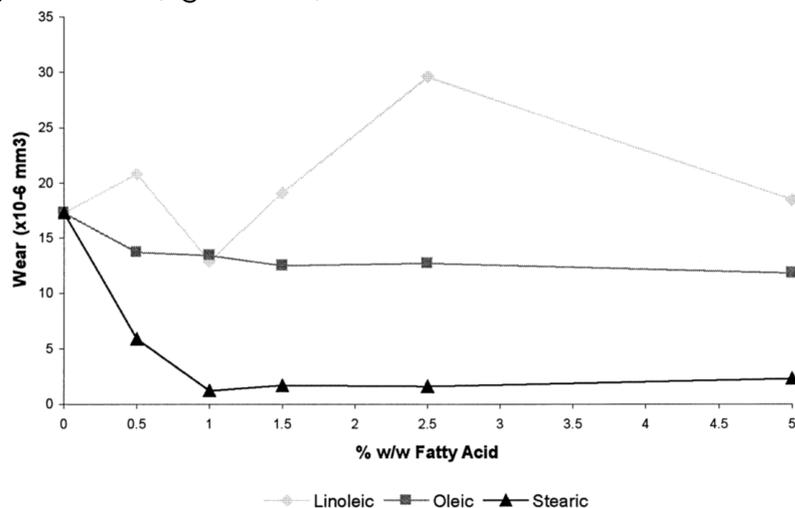


Figure 1-14 Volume d'usure en fonction de la concentration en acide gras pour des solutions d'acides stéarique, oléique et linoléique dilués dans de l'huile de tournesol [26].

D'autres expériences [3], citées précédemment, ont comparé la capacité de réduction de friction de solutions d'acide stéarique, oléique et élaïdique pour une gamme de vitesses comprise entre 0.1  $\mu\text{m/s}$  et 0.01 m/s et pour deux températures (35 et 100°C). Ces essais montrent un comportement variable selon la température pour l'acide élaïdique alors que la réponse en friction des acides stéarique et oléique est identique pour les deux températures étudiées (figure 1-15). A faible température, l'acide élaïdique se comporte comme l'acide oléique avec un coefficient compris entre 0.10 et 0.12, variant peu avec la vitesse de glissement. A

haute température, l'acide élaïdique a un comportement plus proche de celui de l'acide stéarique avec un coefficient de friction compris entre 0.04 et 0.08 augmentant avec la vitesse de glissement. Ceci pourrait s'expliquer par les conformations similaires de l'acide stéarique et de l'acide élaïdique. Cependant la double liaison TRANS qui rigidifie la chaîne aliphatique, engendre une réponse en friction analogue à celle de l'acide oléique à faible température. A haute température, l'agitation thermique diminue la rigidité de la molécule d'acide élaïdique, ce qui conduirait alors à un comportement tribologique plus proche de celui de l'acide stéarique. Ces résultats montrent que la présence intrinsèque de la double liaison et sa conformation ont un impact sur le comportement tribologique des dérivés insaturés de l'acide stéarique.

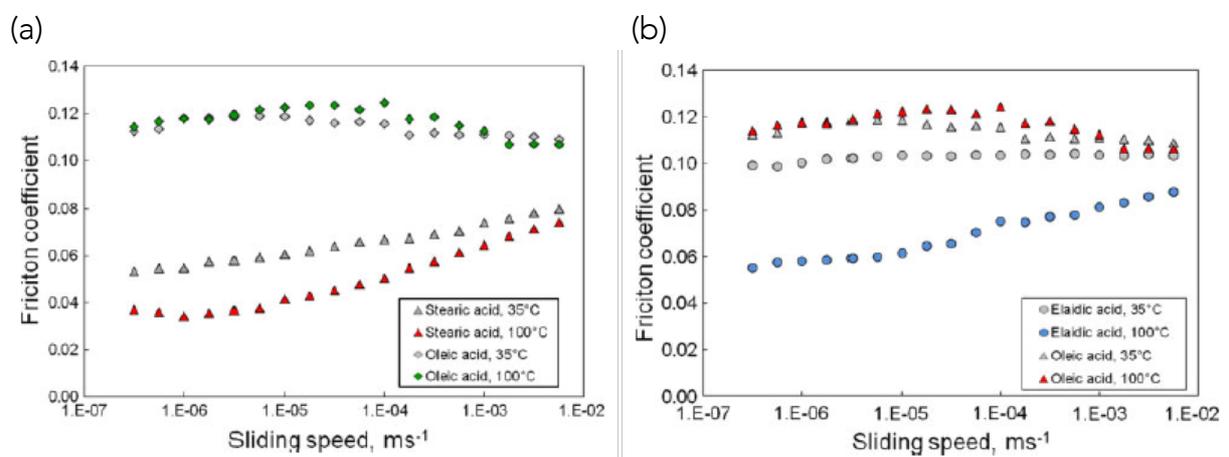


Figure 1-15 Coefficient de friction en fonction de la vitesse de glissement pour des solutions (a) d'acide stéarique et d'acide oléique et (b) d'acide oléique et élaïdique dilués dans de l'hexadécane à 0.01M [3].

De plus, des caractérisations par microbalance à quartz (QCM) de couches d'acides gras auto-assemblées à partir d'hexadécane [27] ont permis de calculer une aire par molécules de 0.24 nm<sup>2</sup> pour l'acide stéarique et 0.48 nm<sup>2</sup> pour l'acide oléique. Selon les auteurs, la double liaison de l'acide oléique l'empêche de former une couche dense et ordonnée sur les surfaces, induisant un comportement en friction différent.

Ces suppositions ont été étayées par Koshima et al [28], montrant une corrélation entre le coefficient de friction et l'organisation des couches d'acides adsorbées sur les surfaces. La structure de la couche, formée par dépôt d'une solution de différents additifs modificateur de friction, dilués à 1 % w/w (40°C), par méthode de Langmuir-Blodgett, a été caractérisée par spectroscopie « Sum Frequency Generation » (SFG). En parallèle, des tests avec un tribomètre bille/plan ( $\varnothing_{\text{bille}}$  10 mm) ont été réalisés sous une charge de 50 N avec un déplacement oscillant sur une gamme de 2.5 à 5 Hz. Pour ces essais, les surfaces en acier sont immergées dans des solutions d'additifs dilués à 1 % w/w chauffées à 100°C. D'après les caractérisations de couches d'acides gras et les mesures de friction, les auteurs ont établi qu'une

structure ordonnée des couches conduisait à un coefficient de friction faible. Ils ont mesuré un coefficient de friction de 0.108 pour l'acide oléique et de 0.090 pour l'acide stéarique. De plus, ces expériences ont été comparées à des résultats de corrélation de la nature chimique de l'additif à son comportement en friction par une méthode statistique basée sur une analyse de relation quantitative structure à activité (QSPR) [28]. Cette approche confirme la corrélation organisation/friction mesurée expérimentalement.

Les résultats présentés indiquent que le mécanisme de réduction de friction par des acides gras réside dans leur capacité à former des monocouches denses et ordonnées sur les surfaces. Quand deux monocouches sont présentes sur des surfaces en glissement, elles empêchent le contact direct entre les surfaces et une faible friction est alors observée. Les natures des surfaces utilisées, l'environnement et le type d'acides gras conditionnent l'organisation des molécules sur les surfaces et par conséquent leur efficacité lubrifiante. Cependant, les études présentées au cours de ce chapitre ont également montré que les conditions expérimentales influencent considérablement la réponse en friction. Afin de mieux comprendre les processus physiques de friction de ces systèmes moléculaires, un état de l'art des principaux modèles de friction en lubrification limite est réalisé dans la suite de ce chapitre.

### 1.3 Modèles de friction en lubrification limite

Quand un lubrifiant avec des additifs modificateurs de friction organiques est introduit dans un contact, les molécules d'acides gras se physisorbent sur les surfaces : la partie polaire des acides gras interagit avec les surfaces et le contact a ainsi lieu au niveau des groupements apolaires. Le contact peut être considéré à deux échelles (Figure 1-16) :

- l'échelle mésoscopique de l'interface multi-contacts, à laquelle les aspérités antagonistes des solides, recouvertes de monocouche de lubrifiant, forment des jonctions ;
- l'échelle nanoscopique, au sein des jonctions, à laquelle des interactions moléculaires se produisent.

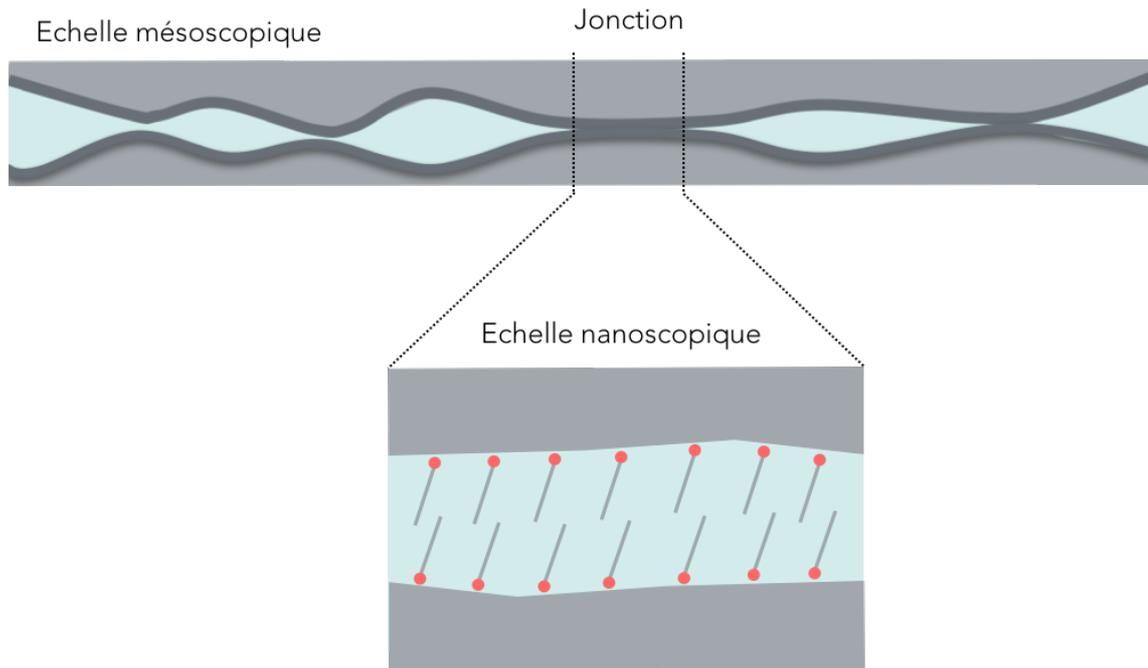


Figure 1-16 Représentation schématique du contact à une échelle macro et nanoscopique. Cette dernière est illustrée par un zoom au niveau d'une jonction formée par deux aspérités antagonistes.

### 1.3.1 Echelle macroscopique : le contact multi-aspérités

Quand un lubrifiant est confiné à l'interface entre deux surfaces lisses, la structure du lubrifiant et ses propriétés dynamiques diffèrent fortement de celles mesurées à l'état non confiné. Les mouvements moléculaires sont fortement réduits et le système présente alors un comportement de "type-solide" lorsqu'il est sollicité en cisaillement. En faisant le parallèle avec des contacts multi-aspérités, il est possible d'utiliser des théories établies dans ce cadre précédent, pour modéliser la lubrification en régime limite.

Amontons, en 1699, puis Coulomb, en 1781, proposent les premières lois de friction entre solides et de sa dépendance vis-à-vis de la vitesse de glissement, de la charge appliquée, de l'aire apparente de contact et du temps de repos avant glissement.

La loi d'Amontons-Coulomb prévoit que la force de friction,  $F_T$ , est proportionnelle à la force normale,  $F_N$ , supportée par les surfaces en contact, définissant ainsi le coefficient de frottement,  $\mu$ , par :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N}$$

Équation 1-3

Deux types de force tangentielle peuvent être distinguées (figure 1-17) :

- la force seuil,  $F_{TS}$ , appelée force de friction statique, à partir de laquelle s'initie le glissement ;

- la force  $F_{TD}$ , appelée force de friction dynamique, nécessaire au maintien du glissement à vitesse constante.

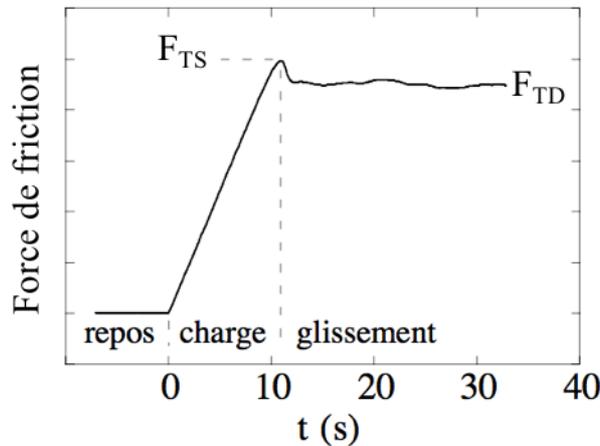


Figure 1-17 Représentation de la force de friction en fonction du temps, pour une interface PMMA/PMMA à température ambiante sous force normale constante : le patin, initialement au repos, est soumis à une force tangentielle qui croît linéairement jusqu'au voisinage du seuil  $F_{TS}$ . Après une réponse transitoire, le patin glisse à  $V=10 \mu\text{m/s}$  sous  $F_{TD}$ , d'après [29]

Deux siècles plus tard, Bowden et Tabor proposent une interprétation physique de la friction solide prenant en compte les propriétés mécaniques des matériaux et la rugosité des surfaces. Le contact multi-aspérités a une aire réelle,  $A_r$ , très petite devant l'aire apparente, ce qui conduit à la formation de jonctions cohésives plastiques qui doivent être cisailées pour produire le glissement. Ces auteurs introduisent le concept de contrainte de cisaillement interfacial donnée par :

$$F_T = \sigma_s \cdot A_r$$

Équation 1-4

où  $F_T$  est la force de friction et  $\sigma_s$  la contrainte de cisaillement interfacial.

Plus tard, Dieterich a montré que la friction non stationnaire dépendait non seulement de la vitesse mais aussi de l'histoire du contact [30]. A partir de ces résultats, Rice et Ruina [31] ont proposé un modèle phénoménologique dit « state and rate » où la force de friction dépend de la vitesse de glissement instantanée,  $\dot{x}$ , et d'une variable d'état,  $\phi$ , exprimant l'âge du contact. Des expériences de visualisation des micro-contacts entre deux surfaces rugueuses de PMMA menées par Dieterich et Kilgore, [32] ont permis d'une part, de valider ce formalisme et d'autre part, de lui donner un sens physique, en mesurant une augmentation quasi-logarithmique de l'aire de contact avec le temps préalable au glissement, cohérente avec l'accroissement du pic de friction statique (figure 1-18).

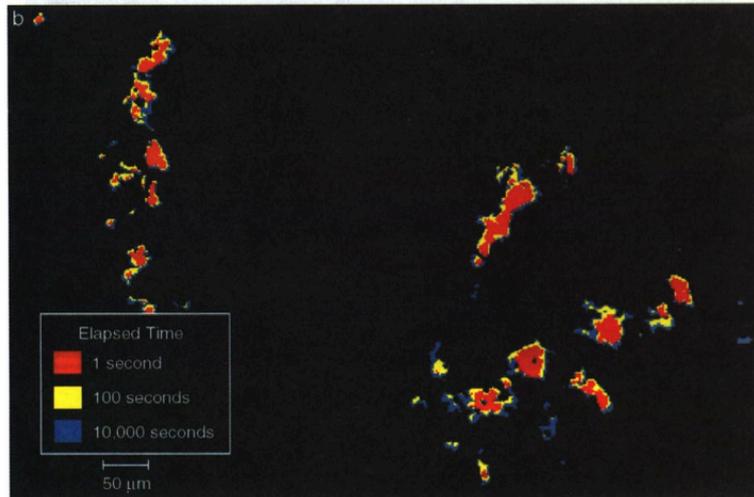


Figure 1-18 Visualisation in-situ des micro-contacts, sous pression macroscopique moyenne constante de 4 MPa. En rouge, est représentée l'aire de contact 1 s après la formation de l'interface. En jaune, est portée son augmentation entre 1 et 100 s, et en bleu, l'augmentation entre 100 et 10000 s [32].

Ils suggèrent ainsi que l'interface multi-contacts vieillit par croissance lente de l'aire réelle de contact en raison à la fois du fluage des aspérités portant la charge (vieillessement géométrique) et de la création de nouveaux micro-contacts, et rajeunit sous l'action du glissement qui renouvelle la population des aspérités en contact (affaiblissement cinétique) après une distance caractéristique  $D_0$ . L'observation d'un pic de friction statique est la signature de ce phénomène de vieillissement/rajeunissement de l'interface. Les travaux de Heslot [33] et de Berthoud et al. [34] ont confirmé ces mécanismes de dynamique de glissement sur une large gamme de matériaux. Par ailleurs, Dieterich et Kilgore [32] observent une augmentation transitoire de la force de friction lors d'un saut de vitesse, alors que l'aire réelle de contact diminue. Baumberger et al. [35] attribuent cet effet à la dépendance en vitesse de la rhéologie du milieu interfacial au niveau de chacune des jonctions adhésives. Cette hypothèse les conduit à utiliser une extension de la loi de Bowden et Tabor pour fournir une nouvelle formulation de l'équation constitutive établie par Rice et Ruina [31] sous la forme :

$$F_T = \sigma_s(\dot{x}) \times A_r(\phi)$$

Équation 1-5

Grâce à l'analyse expérimentale du glissement entre une surface lisse et une surface rugueuse, avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, Bureau [29] met en évidence l'existence d'un vieillissement structural analogue à celui observé dans des solides vitreux. Il en découle une contrainte de cisaillement interfacial dépendant non seulement de la vitesse de glissement mais aussi de l'histoire du glissement.

Généralement, la jonction adhésive où siège le cisaillement interfacial est décrite par une couche d'épaisseur nanométrique, dont l'écoulement résulte du

piégeage/dépiégeage thermiquement activés d'unités élémentaires multi-stables ayant un volume nanométrique [35]. La théorie des nano-blocs couplés par des ressorts [36] constitue une première approche schématique pour modéliser ces unités élémentaires et leur contribution à la rhéologie interfaciale.

Yamada, se base sur ce modèle pour décrire le comportement dynamique de films moléculaires de 1,3-diméthylbutyl octyl ether confinés entre des surfaces de mica, mesuré sur un appareil à force de surface [37]. Cet auteur considère que le confinement réduit les mouvements moléculaires et donne au fluide un comportement de "type solide" lors du cisaillement. Un pic de friction statique est détecté quand le déplacement tangentiel entre les deux surfaces est amorcé. La liquéfaction de la structure interfaciale, quasi solide, est nécessaire pour amorcer le déplacement tangentiel et se traduit par un pic statique de friction.

### 1.3.2 Echelle nanoscopique : la jonction adhésive

Par définition, la plupart des modèles de lubrification limite impliquant des monocouches auto-assemblées ou greffées ne permettent pas prédire les effets de la vitesse de glissement observés expérimentalement sur le coefficient de friction, en particulier parce que ces modèles négligent la statistique de rupture et de formation des jonctions ainsi que les temps associés à ces processus. Drummond et al. [38] ont, les premiers, pris en compte cette dynamique dans le cas de la friction limite en extrapolant les approches introduites par Schallamach [39] dans le cas du contact frottant élastomère/verre. Celles-ci sont fondées sur l'idée que les surfaces interagissent localement par des liens, résultant de l'adhésion moléculaire, qui se forment et se reforment selon une cinétique thermiquement activée. Lorsqu'une force tangentielle externe est appliquée, l'interface est mise en tension produisant une énergie élastique qui réduit la barrière d'activation et le temps de rupture du lien ainsi que sa probabilité de survie. Drummond et al. [38] ont adapté ce concept pour modéliser les évolutions de la friction en fonction de la vitesse obtenues sur un SFA lors d'un glissement entre deux monocouches de surfactant adsorbées sur des lames de mica, à partir d'une solution. Ils formulent les hypothèses suivantes :

- L'interface est constituée de  $N$  nano-domaines ou jonctions, ayant une aire  $\delta A$  et constituant l'analogie des liens considérés par Schallamach ;
- Ces jonctions peuvent être libres ou liées dans une proportion qui dépend de la vitesse  $V$  et des propriétés de l'interface ;
- Le cisaillement résulte de la rupture et de la reformation de ces jonctions supposées indépendantes les unes des autres ;
- La cinétique de formation et de rupture de ces jonctions est caractérisée par deux temps :  $\tau_0$ , le temps pour rompre une jonction par agitation thermique et  $\tau_1$ , le temps d'activation d'une jonction. La durée de vie de la jonction cisillée s'écrit alors :

$$\tau_{\text{cisaillement}} = \tau_0 \exp\left(-\frac{\gamma f_{\text{élastique}}}{k_B T}\right)$$

Équation 1-6

où  $\gamma$  une constante homogène à une longueur et  $f_{\text{élastique}}$  est la force de tension élastique de l'interface, à un instant  $t$  du glissement, donnée par la relation :

$$f_{\text{élastique}} = \frac{\delta A G V t}{d}$$

Équation 1-7

avec  $G$  le module élastique en cisaillement et  $d$  l'épaisseur de la jonction.

- La transition d'une jonction d'un état lié vers un état libre se produit avec une probabilité unité lorsque l'interface a glissé d'une distance critique  $l^*$ .

En supposant que la dissipation provient seulement de l'énergie élastique, accumulée lors du cisaillement d'une jonction liée, puis restituée lors de sa rupture, la force de friction se met sous la forme suivante :

$$F_T = N_0 \overline{f_{\text{élastique}}(V, l^*)}$$

Équation 1-8

où  $N_0$ , le nombre de jonctions dans l'état lié vaut :  $N_0 = \frac{\langle t \rangle}{\langle t \rangle + \tau_1} N$  avec  $\langle t \rangle$  la durée de vie moyenne d'une jonction.

Dans le cas où  $\tau_0 \gg \tau_1$ , différents régimes de friction sont observés en fonction de la vitesse :

- Aux faibles vitesses,  $V \ll \frac{l^*}{\tau_0}$ , pratiquement toutes les jonctions ont le temps de se rompre par activation thermique et  $\langle t \rangle \approx \tau_0$  et par conséquent  $N_0 \approx N$ . La contrainte de cisaillement,  $\sigma_s = \frac{F_T}{S}$ , s'écrit alors  $\sigma_s \sim \frac{G V \tau_0}{d}$ . Dans ces conditions, la friction varie linéairement avec la vitesse.
- Lorsque la vitesse augmente,  $V \approx \frac{l^*}{\tau_0}$ , l'énergie thermique et l'énergie élastique contribuent toutes deux au processus de rupture des jonctions. Dans ces conditions, la contrainte de cisaillement a été définie telle que  $\sigma_s \sim \frac{k_B T}{\gamma \delta A} \ln(V/V_0)$  où  $V_0 = (k_B T d) / (\gamma \delta A G \tau_0)$  et la force de friction augmente alors de façon logarithmique avec la vitesse comme dans les régimes de fluage décrits dans le paragraphe précédent pour les interfaces multi-contacts.

- Quand la vitesse augmente encore,  $\frac{l^*}{\tau_0} \ll V \ll \frac{l^*}{\tau_1}$ , la proportion des jonctions qui ont le temps de se rompre spontanément grâce par activation thermique diminue et alors la majorité des jonctions se rompent après avoir atteint la déformation critique. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement devient  $\sigma_s \sim \frac{Gl^*}{2d}$  avec le nombre de jonctions liées quasi constant au cours du glissement. La force de friction est alors indépendante de la vitesse de glissement.
- Aux vitesses élevées,  $V \gg \frac{l^*}{\tau_1}$ , le taux de jonctions libres devient très important et la contrainte de cisaillement commence à diminuer avec la vitesse de glissement.

Ce modèle théorique prédit que la force de friction totale devient nulle à grande vitesse, en contradiction avec les mesures expérimentales. Au-delà d'une valeur de vitesse critique, la contrainte de cisaillement augmente de nouveau linéairement avec la vitesse. Un régime visqueux apparaît, dans lequel les jonctions libres glissent à la façon de molécules dans un état liquide. Il faut alors ajouter la contribution visqueuse à la contribution élastique précédemment détaillée. La force totale s'exprime ainsi :

$$F_T(V) = \frac{N_0}{N}(V)N\overline{f_{elas}}(V) + \left[1 - \frac{N_0}{N}(V)\right]Nf_{vis}(V)$$

Équation 1-9

où  $N_0/N$  correspond à la fraction de jonction liées et  $f_{vis} = \eta VA/d$  avec  $\eta$  la viscosité effective de l'interface.

L'évolution de la force de friction en fonction de la vitesse au cours de ces différents régimes, issue de l'équation 1-9, est représentée sur la figure 1-19.

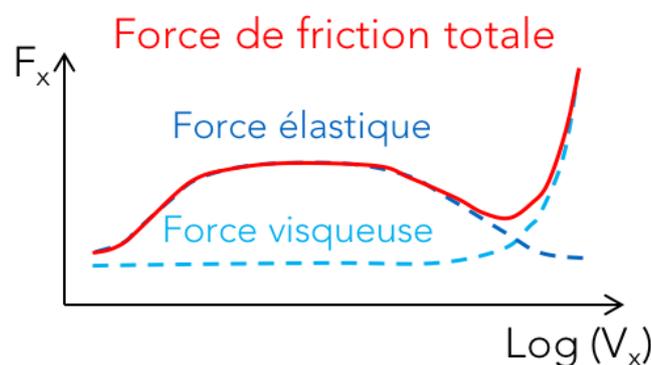


Figure 1-19 Représentation de la force de friction en fonction de la vitesse d'après le modèle viscoélastique de Drummond et al [38].

Ce modèle, basé sur la statistique de rupture et formation de jonctions, ne tient cependant pas compte des échelles moléculaires.

Des courbes similaires d'évolution de friction-vitesse peuvent être obtenues en utilisant la théorie développée par Chernyak et Leonov [40] en 1986 qui considèrent que la rupture spontanée des liens moléculaires (ou des jonctions adhésives) sous l'action des fluctuations thermiques est indépendante de la force externe, autrement dit, que la barrière d'énergie n'est plus abaissée par le travail de la force de cisaillement externe. La rupture forcée intervient alors systématiquement à l'élongation seuil,  $l^*$ , définie précédemment. L'introduction d'un temps de relaxation moléculaire de Maxwell, qu'il convient de comparer aux temps  $\tau_1$  et  $\tau_0$ , permet d'évaluer l'effet de la viscoélasticité sur la relation friction-vitesse. Leonov [41] affine la description précédente en intégrant un temps de latence entre l'instant où l'interface est soumise à l'extension  $l^*$  et la rupture effective du lien, en raison du mouvement brownien des segments terminaux des chaînes.

Joanny [42] a également établi un modèle de friction entre deux couches de polymères en brosse prenant en compte ces interactions entre extrémités de chaînes (figure 1-21). Il propose, en faisant une analogie avec le comportement de brosses adsorbées approchant d'une paroi [43] que celles-ci s'interpénètrent lors de leur mise en contact. Joanny décrit ensuite l'évolution de cette zone d'interpénétration au cours du glissement, zone où se localise un cisaillement visqueux dû à la friction entre les chaînes et décrit par un modèle de Rouse. La force de friction est alors reliée à la fraction de polymères dont l'extrémité est présente dans cette bande d'interdigitation. Lorsque l'interface est cisailée, les chaînes de polymères sont étirées, ce qui a tendance à réduire l'épaisseur de la zone d'interpénétration. A partir d'une certaine contrainte de cisaillement, les chaînes de polymères ne supportent plus la tension appliquée et finissent par se "désinterpénétrer".

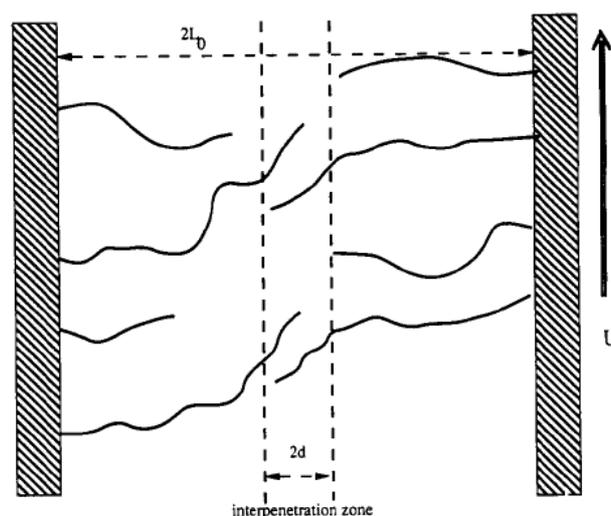


Figure 1-20 Représentation schématique de deux couches de polymères en brosse adsorbées sur des surfaces et mises en mouvement l'une par rapport à l'autre à une vitesse  $U$  [42].

## 1.4 Conclusion

Les acides gras sont utilisés depuis longtemps pour réduire la friction en régime de lubrification limite, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du film lubrifiant est du même ordre de grandeur que la rugosité des surfaces. Ainsi, de nombreuses études montrent que les acides gras forment sur chaque surface une monocouche qui limite le contact adhésif entre les solides et concentre le cisaillement dans un plan de glissement à faible contrainte.

Des études sur l'organisation de lubrifiants adsorbés sur différentes surfaces, associées à des essais de friction, ont confirmé ce mécanisme de friction. Les différents dispositifs utilisés couvrent de larges gammes de pression (du MPa au GPa) et de vitesse (du nm/s au cm/s).

Cet état de l'art a également permis de mettre en évidence les couples molécules/surface optimaux, en termes d'interaction, de taille de chaînes aliphatiques et de concentration. Il a aussi été montré que la présence et la conformation de doubles liaisons au sein de la chaîne aliphatique modifient la capacité des acides gras à construire des couches bien ordonnées.

Enfin, de nombreux modèles décrivant l'évolution de la force de friction en régime limite de lubrification ont été présentés. Le modèle "state and rate" généralement utilisé pour les interfaces multi-contacts à sec montre que la friction dépend de la vitesse mais également d'une variable d'état,  $\phi$ , caractéristique de l'histoire du glissement de l'interface, et peut être décrite par une loi dérivée de celle de Bowden et Tabor :

$$F_T = \sigma_s(\dot{x}) \times A_r(\phi, t)$$

*Équation 1-10*

où  $\sigma_s$  est la contrainte de cisaillement interfaciale et  $A_r$  l'aire réelle de contact.

Ces approches qui rendent bien compte des réponses transitoires en friction introduisent la notion de vieillissement géométrique et structural des jonctions entre les surfaces. Certains modèles développés pour modéliser l'évolution du coefficient de friction avec la vitesse, en régime établi, dans le cas de contact sec élastomère/surface rigide, ont été étendus à des cas de contacts lubrifiés par des monocouches de surfactants. Ces théories se basent sur la description de la dynamique de formation et de rupture, de liens moléculaires ou de jonctions. Elles conduisent à des interprétations différentes de l'origine de la force de friction, selon les hypothèses choisies. La comparaison avec des mesures réalisées à l'échelle micrométrique avec un contact mica/mica, en cylindres croisés, lubrifié avec des

additifs ioniques en solution aqueuse ( $R_{\text{cylindre}} = 2\text{cm}$ , charge mN et vitesse  $\mu\text{m/s}$ ) semble confirmer la validité de certaines d'entre elles [38].

Cet état de l'art nous a incité à étudier trois molécules modèles, l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide élaïdique. Le dispositif utilisé dans le cadre de cette thèse est le tribomètre moléculaire de l'Ecole Centrale de Lyon en configuration sphère/plan. Utilisé en mode d'écrasement, il permet de déterminer l'organisation des films adsorbés sur les surfaces, selon le type d'acide gras ajouté, en mesurant leurs épaisseurs caractéristiques et les propriétés mécaniques des couches. Utilisé en mode de glissement, il permet de déterminer leur signature en friction en régime transitoire ou stationnaire. Le but de ces travaux sera d'établir une corrélation entre l'organisation moléculaire, le comportement rhéologique et la réponse en friction des couches pour une gamme de vitesse de 1 à 500  $\text{\AA/s}$  et sous une pression d'environ 30 MPa. La suite de ces travaux s'articulera en quatre chapitres. Le chapitre 2 décrira, en détail le dispositif expérimental utilisé et son fonctionnement. Le chapitre 3 présentera la caractérisation de l'organisation moléculaire des couches constituées par les trois acides gras. Enfin, les chapitres 4 et 5 vont décrire et discuter les mécanismes de friction en régime stationnaire et transitoire pour les différentes couches adsorbées.

# Chapitre 2 Expérimentation

---

Ce chapitre a pour but de décrire le tribomètre moléculaire ATLAS, basé sur un appareil à force de surface (SFA), utilisé lors de ces travaux. Le principe de mesure et les caractéristiques techniques sont détaillés. La préparation et la caractérisation des surfaces et des solutions étudiées seront également décrites ainsi que le protocole expérimental suivi au cours des essais.

## 2.1 Le tribomètre moléculaire ATLAS

### 2.1.1 Introduction

Dans les années 70, de nouvelles techniques expérimentales ont été développées offrant une résolution suffisante pour permettre l'étude directe de films moléculaires d'additifs adsorbés sur des surfaces. Les dispositifs de mesures de forces de surfaces (SFA) font partie de ces techniques capables de mesurer les interactions entre deux surfaces séparées par un milieu liquide ou gazeux.

Les premiers instruments ont été imaginés par D. Tabor et H.S. Winterton à l'Université de Cambridge dans le but de mesurer les forces de van der Waals (vdW) dans l'air entre deux surfaces de mica incurvées distantes de 1.4 à 130 nm [44].

- Les différents types de SFA

Les appareils développés par Israelachvili [45] et ses collaborateurs à partir de cet instrument pionnier réalisent des contacts entre deux surfaces constituées de feuilles de mica atomiquement lisses, collées sur des cylindres orthogonaux en verre de 20 mm de rayon. L'un des cylindres est fixé sur un système élastique et l'autre sur un translateur piézo-électrique pour permettre son déplacement. Les contres-faces des feuilles de mica sont métallisées pour la mesure directe, par interférométrie, de la distance entre les lames de mica. De sa différence avec la consigne appliquée au dispositif de translation, est déduite la force exercée entre les surfaces au sein du liquide dans lequel elles sont immergées.

Les évolutions de ces différents SFA permettent aujourd'hui de réaliser des déplacements tangentiels des surfaces pour mesurer la friction et d'y ajouter des mouvements oscillatoires. Ces appareils ont l'avantage d'offrir des fonctions diversifiées tout en étant faciles à coupler à d'autres techniques d'analyses. Les résolutions en déplacement données pour ces appareils sont inférieures à l'angström.

Kurihara a développé un autre dispositif basé sur le SFA mica en intégrant un système de mesure du cisaillement à partir de l'étude de la fréquence de résonance du contact et de son évolution par rapport à un contact de référence [46]. Cette technique est utilisée afin d'étudier la rhéologie et les propriétés tribologiques de liquides confinés avec une grande sensibilité et une grande stabilité. La difficulté de cette technique réside dans l'analyse et la modélisation des courbes de résonance.

E. Charlaix et ses collaborateurs ont développé en 2002 un SFA avec des mesures optiques [47] de déplacements quasi-statique et dynamique dans une direction avec des résolutions respectivement de l'ordre de l'angström et de quelques picomètres. A la différence des contacts cylindre-cylindre, évoqués précédemment il s'agit ici d'un contact sphère-plan. La force normale est détectée en mesurant la déformation élastique du support élastique de la sphère.

- Le tribomètre moléculaire SFA développé à l'Ecole centrale de Lyon

Le tribomètre moléculaire, dérivé d'un appareil à force de surface, utilisé dans le cadre de ces travaux a été développé à partir de 1988 par A. Tonck, J.L. Loubet et J.M. Georges [48].

Ce système, qui réalise un contact entre une sphère et un plan, permet des déplacements de la sphère dans trois directions, grâce à des quartz piézo-électriques, à des vitesses comprises entre  $1 \text{ \AA/s}$  et  $1 \text{ \mu m/s}$ . Deux modes de fonctionnement sont possibles, à déplacement imposé ou force imposée. De plus, un mouvement oscillant de petite amplitude (inférieur à  $1 \text{ \AA}$ ) avec une fréquence comprise entre 0.01 et 200 Hz, est sur-rajouté dans deux directions (normale et tangentielle au plan) pour accéder à la rhéologie et aux conditions d'écoulement à la paroi du fluide en fonction du confinement. Ce système a la particularité de mesurer indépendamment les déplacements et les forces résultantes grâce à des capteurs capacitifs dont les résolutions de l'ordre de l'Angström pour les premiers et de quelques centaines de nanoNewtons pour les seconds.

Une sphère de silice avec un rayon de 2 mm est placée en regard d'un plan de silicium de surface  $1 \text{ cm}^2$  et de 1 mm d'épais. Les deux surfaces sont recouvertes d'un dépôt de cobalt de quelques dizaines de nanomètres. Le système conducteur ainsi réalisé permet de mesurer à la fois l'impédance électrique de l'interface, ses propriétés diélectriques et la distance de séparation entre les surfaces. De plus, l'application d'un champ électrique de faible amplitude ( $\pm \text{qqV}$ ) peut aussi être utilisé pour analyser les couplages entre les réponses électriques et mécaniques de liquides polaires.

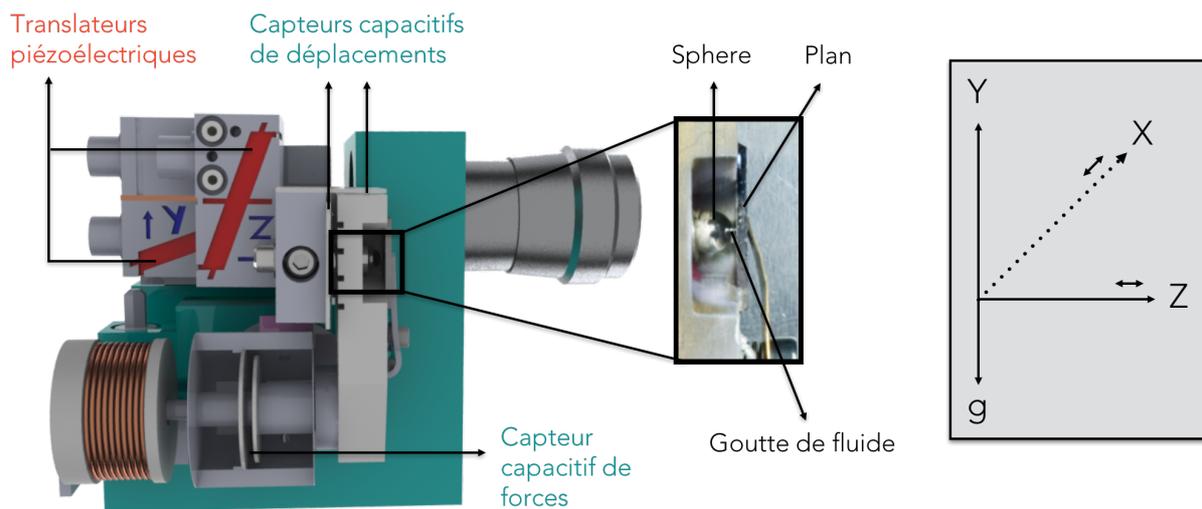


Figure 2-1 Schéma du principe du tribomètre moléculaire ATLAS utilisé.

## 2.1.2 Les déplacements

La sphère est placée dans la zone de travail à l'aide de moyens mécaniques (position dans le porte-échantillon et vis micrométrique). Les déplacements fins, relatifs de la sphère par rapport au plan, sont ensuite réalisés au moyen de trois éléments piézoélectriques d'une amplitude maximale de +/- 20  $\mu\text{m}$ . Ce système est capable de réaliser des mouvements quasi-statiques et dynamiques permettant de solliciter un gaz ou un liquide, qui aura été préalablement placé, entre la sphère et le plan.

- Les mouvements quasi-statiques

Ils sont réalisés dans les trois directions X et Y (tangentielles) et Z (normale au plan). En mode de déplacement imposé, une boucle d'asservissement compare la position mesurée à la position de consigne. L'écart est alors compensé grâce à un amplificateur correcteur haute tension qui agit sur l'élément piézo-électrique pour maintenir la position de consigne. Le déplacement se fait à une vitesse comprise entre 1  $\text{\AA}/\text{s}$  et 1  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Les mouvements selon l'axe normal, Z, confinent le fluide entre la sphère et le plan et les mouvements selon l'axe tangentiel, X, le cisailent. Un mouvement tangentiel selon l'axe Y permet de déplacer la sphère ( $\approx 20 \mu\text{m}$ ) pour analyser une nouvelle zone de contact.

- Les mouvements dynamiques

Un mouvement sinusoïdal de faible amplitude (quelques dixièmes d' $\text{\AA}$  en Z et X) dans les directions normale et tangentielle peut être superposé aux mouvements quasi-statiques. Les excitations (qq mV) sont générées par des oscillateurs intégrés dans des démodulateurs synchrones. Ces mouvements, avec une gamme de fréquences comprise entre 0.01 et 200 Hz, permettent de mesurer la réponse dynamique du fluide confiné donnant accès à la rhéologie (élasticité et viscosité dans les deux directions x et z) ainsi qu'aux conditions limites à la paroi.

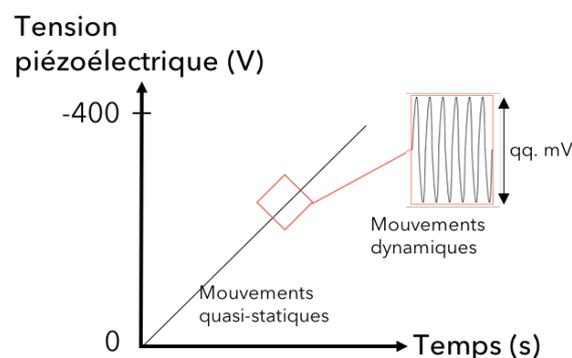


Figure 2-2 Représentation de la tension appliquée aux quartz piézoélectriques pour générer des mouvements quasi-statique et dynamique.

### 2.1.3 Les capteurs capacitifs

Les déplacements et les forces engendrés sont mesurés en continu, de façon indépendante et simultanée par des capteurs capacitifs.

- Principe du capteur capacitif

Un capteur capacitif plan est un condensateur, composé de deux plaques parallèles séparées de quelques dizaines de microns, et associé à une inductance L pour constituer un circuit oscillant de type LC (inductif capacitif). La charge et décharge de ces capteurs génèrent une oscillation (figure 2-3 partie bleue), de fréquence  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ , entretenue par un circuit amplificateur (figure 2-3 partie verte). En mesurant cette fréquence, il est possible de déterminer l'écartement des plaques d'un condensateur plan/plan, h, suivant la relation  $C = \frac{\epsilon S}{h}$  où S représente la surface des armatures du condensateur et  $\epsilon$  la permittivité du milieu qui les sépare.

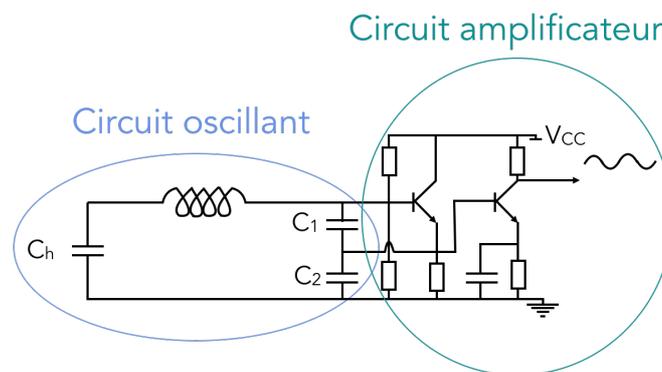


Figure 2-3 Schéma électrique des circuits LC intégrant les capteurs capacitifs d'un capteur de force. Dans le cas d'un capteur de déplacement, une capacité  $C_3$  est mise en parallèle par rapport à  $C_1$  et  $C_2$ .

Ce type de capteur est utilisé pour mesurer d'une part, les déplacements de la sphère par rapport au plan fixe, et d'autre part, les forces qu'ils induisent au sein du contact.

- Les capteurs de déplacement

Trois capteurs capacitifs mesurent les déplacements Z, X et Y (respectivement  $C_z$ ,  $C_x$  et  $C_y$ ) de façon indépendante. Les armatures des condensateurs sont fixées d'une part sur le porte-sphère, et d'autre part, sur le porte-plan (figure 2-4). La position de la sphère par rapport au plan selon X, Y et Z est alors mesurée par une variation de l'écartement entre les armatures et donc de la fréquence d'oscillation du capteur. De même, les surfaces métallisées sont intégrées dans un circuit oscillant pour suivre la variation de capacité entre la sphère et le plan indispensable pour déterminer l'origine électrique du contact.

- Les capteurs de force

Les capteurs d'efforts sont constitués d'un cylindre creux fixe sur lequel est montée une des armatures du capteur capacitif. L'autre armature du condensateur est reliée à deux lames circulaires élastiques vissées aux extrémités du cylindre et solidaires du porte-plan, comme le montre la figure 2-4 pour le capteur de force normal. Ces deux lames élastiques déterminent la raideur du capteur de force fixée à 40 000 N/m (raideur identique pour le capteur de force suivant X). Lorsqu'une force normale s'applique sur le plan, le porte-plan se déplace suivant Z, il entraîne la plaque mobile du capteur capacitif duquel il est solidaire.

La force mesurée sera donc égale au produit de la raideur du capteur et du déplacement mesuré. Ces forces sont mesurées suivant les directions Z et X respectivement par les capteurs  $C_{Fz}$  et  $C_{Fx}$ , et correspondent aux forces normale  $Fz$  et tangentielle  $Fx$ .

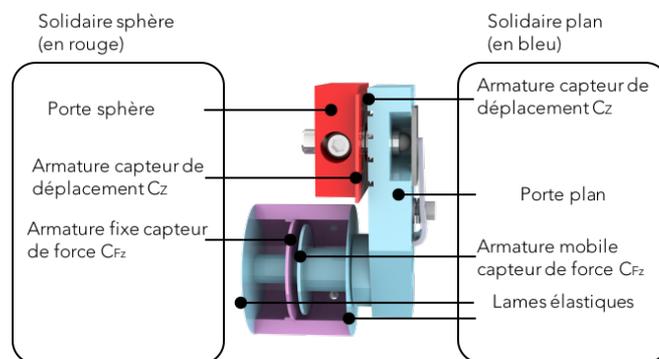


Figure 2-4 Schéma présentant le fonctionnement des capteurs de force et de déplacement suivant la direction Z

### 2.1.4 Traitement des signaux

Le pilotage du dispositif et l'acquisition des signaux se font sur un logiciel dédié, PilotX, programmé en C. Les variations de fréquences résultant des déplacements quasi statiques et dynamiques sont enregistrées et traitées de façon différente.

- Signaux quasi-statiques

La mesure de la fréquence d'oscillation des capteurs capacitifs en mode quasi statique s'effectue via un compteur-décompteur par comptage numérique de la pulsation avec un temps d'acquisition de 1.2 s.

La fréquence  $\nu$  est ensuite reliée à la distance  $h$  (écartement des plaques) par la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r L S / h} + \frac{1}{L} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)}$$

Équation 2-1

En utilisant les constantes  $\epsilon LS$  et  $C_0$ , qui représentent les caractéristiques de tout le système électrique de l'oscillateur, on peut réécrire l'équation 2-1 sous la forme :

$$h = \frac{v^2 \cdot \epsilon LS}{1 - v^2 \cdot C_0}$$

Équation 2-2

où  $\epsilon LS$  et  $C_0$  sont déterminées par étalonnage.

Pour l'étalonnage du capteur  $C_z$ , un déplacement contrôlé d'une des armatures du capteur est réalisé à l'aide d'une vis micrométrique, avec un pas de 1  $\mu\text{m}$ , tout en suivant la variation de fréquence sur une plage de 30  $\mu\text{m}$ . A partir de l'équation 2-2, la relation 2-3 est obtenue :

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\epsilon LS}{h} + C_0$$

Équation 2-3

Les points expérimentaux permettent alors de tracer la courbe de  $1/v^2$  en fonction de  $1/h$  pour une gamme de déplacement de 40  $\mu\text{m}$ . Le coefficient directeur de la droite donne  $\epsilon LS$  et l'ordonnée à l'origine  $C_0$ . Ces deux constantes sont obtenues par ajustement avec un coefficient de confiance proche de 1.

L'étalonnage du capteur  $C_x$ , est effectué en contrôlant le déplacement d'une des armatures par la tension du quartz piézo-électrique. Les variations de distance, sur une plage de déplacement de 25  $\mu\text{m}$ , sont alors mesurées par un vibromètre laser (Laser OFV505 Polytec).  $\epsilon LS$  et  $C_0$  sont définis de la même façon que pour le capteur  $C_z$  (figure 2-5).

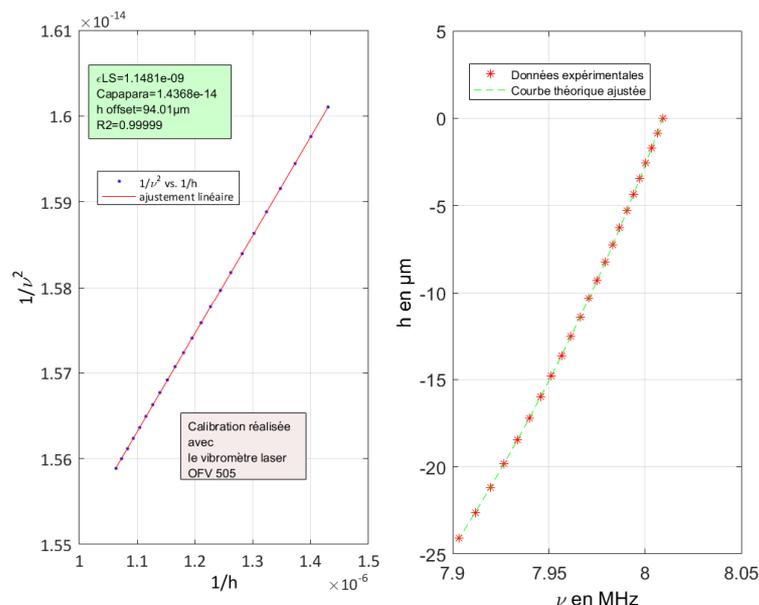


Figure 2-5 Représentation de  $1/v^2$  vs  $1/h$  et de  $h$  vs  $\nu$  pour l'étalonnage du capteur X. Les paramètres  $\epsilon LS$  et  $C_0$  ajustent parfaitement les représentations des équations 2-2 et 2-3.

L'étalonnage des capteurs de forces se fait selon une procédure identique. Il s'agit d'établir une relation  $F = f(v)$ . Pour cela, le capteur est monté au-dessus d'une balance de précision calibrée et différentes forces ont été appliquées permettant d'établir une relation telle que :

$$\frac{1}{v^2} = k \frac{\epsilon LS}{F} + C_0$$

Équation 2-4

- Signaux dynamiques

Le comportement dynamique du système sphère-plan est obtenu à partir des variations de tensions liées à la variation de fréquence des oscillateurs intégrés dans les capteurs de déplacement et de force dans les deux directions. Les fréquences d'oscillation, appliquées aux transducteurs piézoélectriques qui mettent en vibration la sphère dans la direction normale et tangentielle, sont choisies pour avoir un découplage total entre les composantes mesurées dans ces deux directions.

Lors des mesures dynamiques, les très faibles amplitudes de vibration (inférieures à l'Å) induisent de très faibles variations de fréquence (0.1 Hz). Le compteur-décompteur n'est pas assez rapide pour permettre une acquisition en temps réel. Une carte électronique dédiée dite "tuner" a été développée dans ce cadre. Cette carte permet de convertir, en temps réel, le signal en fréquence en une tension grâce à deux filtres passe-bande légèrement décalés en fréquence. En sortie de ces filtres, une tension proportionnelle à la fréquence est obtenue (figure 2-6). Afin de mesurer ces faibles variations de fréquences avec une bonne précision, il est nécessaire d'y associer une grande variation de tension mais ceci limite la plage de travail en force et en déplacement.

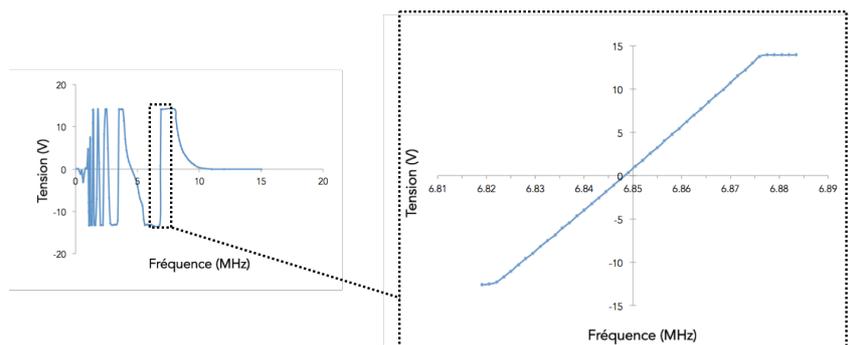


Figure 2-6 Courbe reliant la tension et la fréquence pour le capteur de déplacement  $C_z$ .

La tension est ensuite analysée par des détecteurs synchrones double-phase qui permettent d'extraire du bruit un signal de faible amplitude aux fréquences de travail.

A partir de ce signal, les composantes en phase (1) et en quadrature de phase (2) des signaux de force et de déplacement sont déduites et s'écrivent sous la forme complexe (pour la direction z) ci-dessous :

$$dz = dz_1 + j \cdot dz_2 \quad \text{et} \quad dFz = dFz_1 + j \cdot dFz_2$$

Équation 2-5

Il en résulte la fonction de transfert mécanique suivante :

$$FT_e = \frac{dFz}{dz} = \frac{(dFz_1 \cdot dz_1 + dFz_2 \cdot dz_2) + j \cdot (dFz_2 \cdot dz_1 - dFz_1 \cdot dz_2)}{dz_1^2 + dz_2^2}$$

Équation 2-6

La partie réelle correspond à la raideur de l'interface et peut être associée au comportement élastique du fluide confiné entre les surfaces. Elle se note  $Ree$  et vaut :

$$Ree = \frac{(dFz_1 \cdot dz_1 + dFz_2 \cdot dz_2)}{dz_1^2 + dz_2^2}$$

Équation 2-7

La partie imaginaire correspond à la composante dissipative de l'interface et permet d'accéder à la viscosité ainsi qu'aux conditions limites de l'écoulement du fluide confiné. Elle se note  $Ima$  et vaut :

$$Ima = \frac{j \cdot (dFz_2 \cdot dz_1 - dFz_1 \cdot dz_2)}{dz_1^2 + dz_2^2}$$

Équation 2-8

Le tribomètre ATLAS est composé d'une chaîne d'acquisition, de traitement et de restitution des données. Il est ainsi nécessaire d'extraire la réponse de la machine de la réponse globale mesurée pour accéder à la seule réponse de l'interface. Pour cela, une fonction de transfert de l'appareil est déterminée lors d'une étape préalable dite de « calibration dynamique ».

Pour mesurer la réponse dynamique de l'interface confinée en la découplant de la réponse de la machine, l'équation de mouvement du système mécanique est établie telle que [49]:

$$m \frac{d^2l}{dt^2} + C_2 \frac{dl}{dt} + kl + C_1 \frac{dh}{dt} + f \left( h, \frac{dh}{dt} \right) = 0$$

Équation 2-9

où les grandeurs sont représentées figure 2-7.

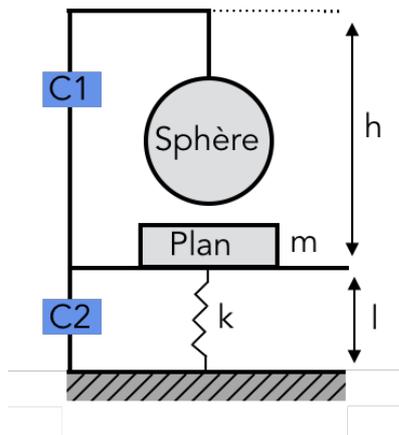


Figure 2-7 Modélisation du système mécanique

$h$ , déplacement de la sphère par rapport au plan  
 $l$ , déplacement d'une armature du capteur de force par rapport à la référence  
 $m$ , la masse du plan de son support  
 $C1$  et  $C2$  amortisseurs associés aux capteurs de déplacement ( $h$ ) et de force ( $F$ )  
 $k$  la raideur équivalente du capteur de force  
 $F(h, h')$  force qui s'exerce entre sphère et plan (écoulement visqueux, forces de surface, forces hertziennes, forces de mouillage, forces électrostatiques)

Pour simplifier cette équation, la transformation de Laplace est utilisée. La transformée de Laplace,  $\mathcal{L}$ , d'une fonction  $g(t)$ , s'écrit telle que :

$$G(P) = \mathcal{L}[g(t)] = \int_0^{\infty} e^{-pt}g(t)dt \quad \text{et} \quad \mathcal{L}[g'(t)] = p\mathcal{L}[g(t)]$$

L'équation 2-9 devient alors :

$$p^2ml(p) + pC_2l(p) + kl(p) + pC_1h(p) + F(p) = 0$$

Équation 2-10

L'excitation dynamique est de type sinusoïdal et d'amplitude très faible (fraction d'Å). Dans ces conditions, s'établit un régime sinusoïdal où l'équation non linéaire 2-10 peut être linéarisée. On obtient alors une relation fréquentielle en remplaçant  $p$  par  $j\omega$  telle que :

$$-\omega^2ml(j\omega) + pC_2l(j\omega) + kl(j\omega) + pC_1h(j\omega) + F(j\omega) = 0$$

Équation 2-11

En divisant cette équation par  $h(j\omega)$  l'équation 2-12 est obtenue :

$$\frac{F(j\omega)}{h(j\omega)} = \frac{l(j\omega)}{h(j\omega)} \cdot (\omega^2m - j\omega C_2 - k) - j\omega C_1$$

Équation 2-12

$\frac{F(j\omega)}{h(j\omega)}$  est la fonction de transfert de l'interface.

$\frac{l(j\omega)}{h(j\omega)}$  est la fonction de transfert globale mesurée.

La partie  $j\omega C_1$  est négligeable, car les pièces des capteurs de déplacement ont été rainurées pour minimiser l'amortissement dans la chaîne mécanique de ces capteurs.

L'équation 2-12 permet de déduire la fonction de transfert expérimentale et est égale à la fonction de transfert totale multipliée par la composante du système mécanique ( $w^2m - j\omega C_2 - k$ ). Cette composante ne prend cependant pas en compte les effets induits par l'électronique de l'appareil.

Une fonction de transfert de l'appareil incluant les parts mécanique et électronique est alors mesurée grâce à une procédure d'étalonnage avec le tribomètre ATLAS. Une force harmonique de référence est appliquée au moyen d'un électro-aimant, sur un montage sphère/plan, afin d'en déduire les raideurs et amortissements du système ainsi que les déphasages provoqués par la chaîne électronique d'acquisition. Cette fonction de transfert associée à l'appareil s'exprime par la relation suivante :

$$FT_a = \frac{dF}{dh} = \frac{(dF1.dh1 + dF2.dh2) + j(dF2.dh1 - dF1.dh2)}{dh1^2 + dh2^2}$$

*Équation 2-13*

Cette fonction de transfert peut là aussi être décomposée en une composante en phase et une composante en quadrature de phase données par :

$$FT_{a\text{phase}} = \frac{(dF1.dh1 + dF2.dh2)}{dh1^2 + dh2^2} \quad FT_{a\text{quad}} = \frac{(dF2.dh1 - dF1.dh2)}{dh1^2 + dh2^2}$$

*Équations 2-14*

Les valeurs expérimentales  $Ree$  et  $Ima$  (définis précédemment) sont alors corrigées de la façon suivante pour obtenir les parties réelles et imaginaires de l'interface :

$$K = \frac{(Ree.FT_{a\text{phase}}) + (Ima.FT_{a\text{quad}})}{FT_{a\text{phase}}^2 + FT_{a\text{quad}}^2} \quad Im = \frac{(Ima.FT_{a\text{phase}}) - (Ree.FT_{a\text{quad}})}{FT_{a\text{phase}}^2 + FT_{a\text{quad}}^2}$$

*Équations 2-15*

### 2.1.5 Résolution de l'appareil

- Résolution des capteurs

La détermination des déplacements et des forces, en mode quasi-statique se base sur la mesure de la fréquence d'oscillation des capteurs aux environs de quelques MHz. Les variations de fréquences sont mesurées au Hertz près. D'après les relations 2-3 et 2-4, il est possible de calculer l'incertitude à partir de l'incertitude sur la mesure de fréquence ( $\pm 1$  Hz). Celles-ci sont résumées dans le tableau 2-1. Le temps d'acquisition de la fréquence est de 1.2 s : c'est le temps minimal nécessaire pour obtenir cette précision sur la fréquence, compte-tenu de celle du compteur-décompteur.

La résolution des mesures dynamiques dépend du bruit électronique des cartes et de la précision de la mesure de la tension par les détecteurs synchrones donnée à  $\pm 30 \mu\text{V}$ . Ainsi, d'après les équations 2-3 et 2-4, il est possible de définir une incertitude sur la fréquence, en utilisant la correspondance tension/fréquence pour chaque carte tuner.

Tableau 2-1 Fréquences de travail, incertitudes et gammes de travail pour les différents capteurs.

Capteur	Z	X	Fz	Fx
Fréquence de travail (MHz)	6.8	7.8	5.5	7.1
Résolution quasi-statique	0.4 (Å)	1 (Å)	115 (nN)	204 (nN)
Résolution dynamique	0.05 (Å)	0.1 (Å)	13 (nN)	36 (nN)
Gamme	7 ( $\mu\text{m}$ )	19 ( $\mu\text{m}$ )	7 (mN)	20 (mN)

- Conception du dispositif

Le dispositif a été conçu pour obtenir des mesures avec la meilleure résolution possible. Les lames élastiques des capteurs de forces sont faites d'acier et ont une épaisseur d'environ  $100 \mu\text{m}$  pour donner au capteur une raideur de  $40\,000 \text{ N/m}$ . Cette raideur globale élevée apporte une stabilité mécanique indispensable à la mesure de petites forces.

Le porte-plan et le porte-sphère sont constitués de Macor®, vitrocéramique usinable et possédant un faible coefficient de dilatation thermique ( $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Les capteurs de forces et les éléments de la structure (sauf le porte-plan et le porte-sphère) sont constitués d'Invar, un alliage de fer et nickel à très faible coefficient de dilatation thermique ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ces matériaux ont été choisis pour éviter que des variations de température puissent perturber les mesures de forces et de déplacements.

L'environnement du dispositif participe également à cette résolution. En effet, l'appareil est placé dans une salle fermée pour limiter les variations de température et sur un marbre de 1.5 T, lui-même reposant sur une dalle béton isolée, pour éviter la propagation des vibrations extérieures. Plus la masse du dispositif est grande et plus la fréquence de coupure du système amortissant sera faible, pour une meilleure isolation du dispositif. La fréquence de résonance d'un oscillateur harmonique est donnée la relation :

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Équation 2-16

La masse importante du châssis permet d'obtenir une fréquence de résonance de quelques Hertz alors que celle des capteurs de forces est de  $150 \text{ Hz}$ .

## 2.2 Les surfaces

### 2.2.1 Préparation des surfaces

La réussite de l'expérience réside dans l'absence de poussière, même nanométrique, au niveau de la zone de contact. La préparation des échantillons se fait sous hotte à flux laminaire. Les sphères de silice, d'un diamètre d'environ 4 mm, sont produites par fusion d'une tige de verre et collées sur une vis sans tête. Les wafer de silicium polis, d'orientation <100>, de 2 pouces de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, sont nettoyés à l'aide d'une tournette à très haute vitesse (8000 tr/min) en utilisant un jet d'alcool isopropylique et d'eau dé-ionisée et un coton-tige non pelucheux. Une fois l'échantillon nettoyé, un fin film de polymère liquide First Contact® est déposé pour protéger la surface au cours de la phase de stockage et de clivage. Les wafer sont clivés à l'aide d'une pointe diamant en plans carrés ayant une aire de 1 cm<sup>2</sup>.

Les deux surfaces sont recouvertes d'un dépôt de cobalt de 40 nm par pulvérisation cathodique magnétron, à courant continu, sous pression partielle d'argon de 2.10<sup>-3</sup> mbar et à faible puissance électrique. Ces paramètres de dépôt ont été choisis afin d'obtenir une faible vitesse de dépôt (inférieure à l'Å/s) qui préserve une très faible rugosité de surface. Ce dépôt a pour but de rendre les surfaces conductrices afin de réaliser des mesures électriques au sein du contact. Après dépôt, les surfaces sont observées en microscopie à champ sombre pour s'assurer qu'elles sont exemptes de défaut, avant d'être montées dans le dispositif ATLAS. Les surfaces sont systématiquement caractérisées en topographie 3D après essai.

### 2.2.2 Caractérisation topographique multi-échelles des surfaces

Après les essais, une analyse topographique est réalisée grâce à un profilomètre interférométrique Bruker Contour GT-K 3D pour déterminer les propriétés morphologiques des surfaces, l'épaisseur du dépôt de cobalt ainsi que le rayon de courbure de la sphère au niveau de la zone de contact (sommet).

Cette technique utilise une source lumineuse séparée en deux faisceaux par une lame semi-réfléchissante, l'un se réfléchissant sur un miroir de référence et l'autre sur l'échantillon. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés par la lame semi-réfléchissante pour produire des franges d'interférences caractéristiques des variations de hauteur de la surface sondée. En effet, la différence de chemin optique due à la topographie de l'échantillon induit une différence de phase par rapport à la référence qui se traduit par une variation de l'intensité lumineuse sur l'interférogramme (franges d'interférence). Le logiciel Vision 64 de Brücker réalise ensuite un traitement d'images pour relier les variations de l'intensité à la topographie de surface.

Les rugosités RMS mesurées sont comprises entre 0.4 et 0.6 nm, pour les différentes surfaces (sphère et plan) utilisées au cours de cette thèse, au grossissement 50 X 2

qui correspond à une surface échantillonnée de  $47 \times 23 \mu\text{m}^2$ . La rugosité RMS (root mean square = moyenne des racines carrées) est égale à la racine carrée de l'écart à la moyenne au carré. Les préparations de surface n'étant pas automatisées, le diamètre des sphères est compris entre 1.90 et 2.10 mm et l'épaisseur du dépôt de cobalt comprise entre 35 et 45 nm avec une précision de l'ordre de 1%.

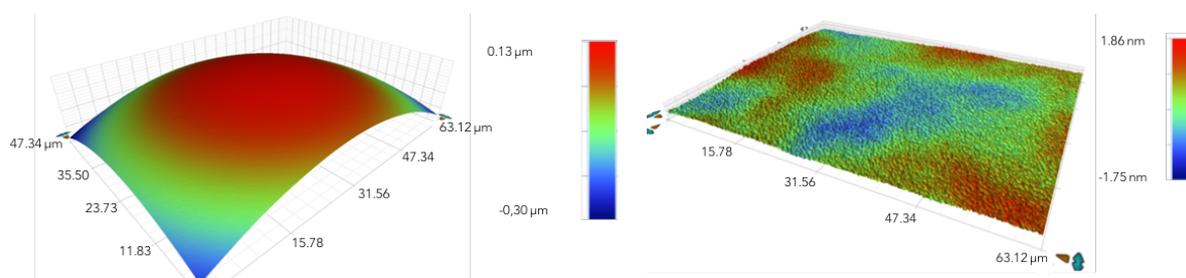


Figure 2-8 Images interférométriques d'une sphère et d'un plan revêtus d'un dépôt de 40 nm de cobalt avec une rugosité de 0.5 nm RMS et un rayon de courbure de la sphère de 1.73 mm.

La rugosité a également été mesurée par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique est basée sur l'interaction de contact entre la surface de l'échantillon à analyser et une pointe sonde nanométrique, fixée sous un micro-levier. La pointe balaye la surface et suit le relief de l'échantillon, donnant une image tridimensionnelle du matériau analysé (cf figure 2-9). La rugosité mesurée est de 0.25 nm RMS pour une surface échantillonnée de  $1 \mu\text{m}^2$ .

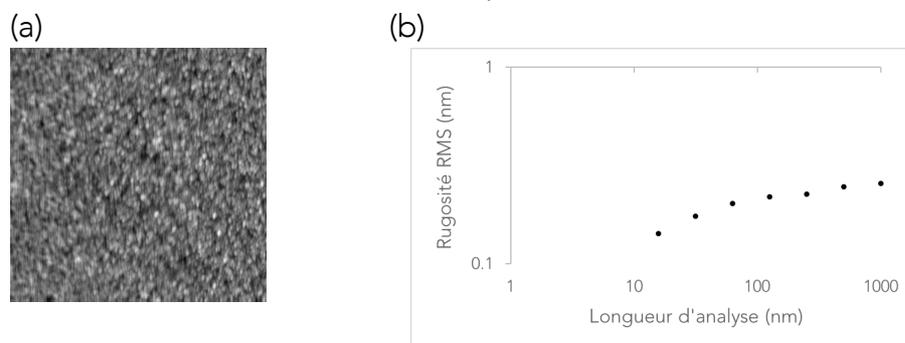


Figure 2-9 (a) Image AFM de  $1 \mu\text{m}^2$  et (b) rugosité RMS en fonction de la longueur analysée pour un échantillon de silicium recouvert d'un dépôt de cobalt d'environ 40 nm.

La résolution spatiale est de 150 nm en interférométrie alors qu'elle n'est que de quelques angströms en AFM. Ces deux techniques d'analyse topographique sont complémentaires. L'AFM permet d'affiner, à une plus petite échelle de l'ordre de la taille des contacts qui seront étudiés dans la suite, la rugosité obtenue en "routine" par profilométrie interférométrique. De plus, elle permet de mettre en évidence l'absence de rugosité périodique, de faible longueur d'onde, susceptible de « contrôler » l'organisation des molécules sur les surfaces.

### 2.2.3 Mesure du module élastique des solides par nano-indentation

Des essais de nano-indentation ont été menés avec le dispositif MTS NanoIndenter® XP. Cette technique consiste à faire pénétrer un indenteur, de géométrie et de propriétés mécaniques connues, dans le matériau à analyser. Un indenteur en diamant, de type Berkovich, a été utilisé en appliquant une charge croissante jusqu'à une valeur maximale de 450 mN en mode dynamique (Continuous Stiffness Measurement method). Les oscillations provoquent des répétitions de charge et décharge au cours du processus d'indentation. Durant ce test, un système d'acquisition enregistre l'évolution continue de la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. En mode dynamique, les courbes de force en fonction de l'enfoncement permettent de déterminer la raideur de contact,  $S$ . La pente de la courbe prise au début de la phase de déchargement permet d'obtenir la hauteur de pénétration,  $h_r'$  à charge maximum. L'aire de contact,  $A$ , est déterminée à partir de la profondeur de pénétration et de la géométrie de l'indent. Le module de Young réduit,  $E_r$  est alors défini par la relation :

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{\sqrt{A} \cdot 2}$$

Équation 2-17

Le modèle de Loubet [50] est ensuite utilisé pour apporter diverses corrections tenant notamment compte de la dérive thermique et de la formation de bourrelet.

Un module élastique réduit  $E_{R \text{ plan,}}$  de 195 GPa  $\pm$  5 GPa a été obtenu pour le disque de silicium recouvert d'un dépôt de 40 nm de cobalt par une moyenne sur 10 indents. Cette valeur est représentative du volume du silicium compte tenu de l'épaisseur de pénétration supérieure à celle du dépôt de cobalt.

Un module réduit de 60 GPa  $\pm$  5 GPa a été mesurée pour la sphère de silice (non revêtue). Cette valeur est relativement faible : ceci peut être attribué à la difficulté de localiser les indents au sommet de la sphère.

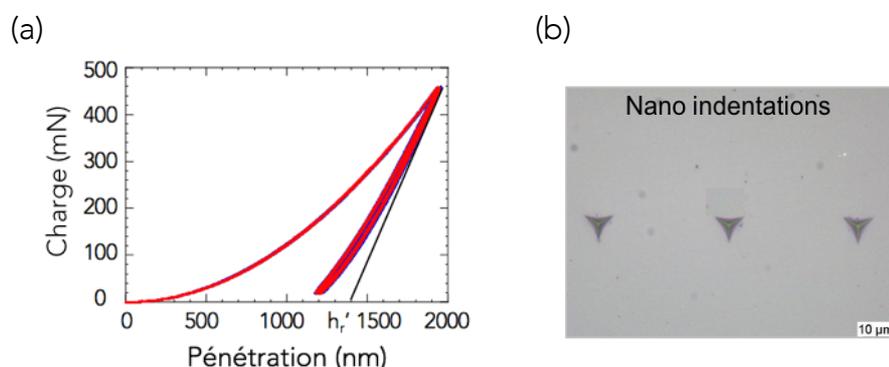


Figure 2-10 (a) Courbe schématique de charge et décharge et (b) image des empreintes de nano-indentation sur le wafer de silicium recouvert de cobalt.

Préalablement à la campagne d'expérimentations sur contact lubrifié, un essai d'indentation est réalisé avec le tribomètre ATLAS dans le but de mesurer les propriétés mécaniques des solides dans des conditions expérimentales similaires à celle des essais tribologiques.

Un chargement/déchargement normal entre la sphère et le plan est réalisé à une vitesse de 1 Å/s. La force maximale atteinte est de 6 mN. La figure 2-11 représente l'évolution de la force normale,  $F_N$ , en fonction du déplacement lors du déchargement. Une forte adhésion de -250 µN, notée égale à  $F_N$  min est observée au retrait.

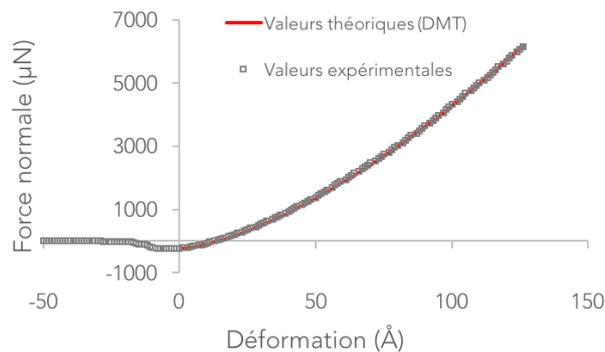


Figure 2-11 Courbe théorique (ligne rouge) et expérimentale (carré gris) de la variation de la force normale en fonction de la déformation lors du déchargement.

Un tel contact ponctuel élastique et adhésif peut être décrit par la théorie de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) dont les équations caractéristiques sont reportées dans le tableau 2-2 [51] et comparées à la théorie de Hertz.

Tableau 2-2 Equations définissant le rayon de contact, la déformation, le rayon de contact équivalent et module de Young équivalent dans le cas d'un contact ponctuel entre une sphère et un plan soumis à une charge normale  $F_N$ .

Rayon de contact selon Hertz	Rayon de contact selon DMT	Déformation
$a = \left( \frac{3 \cdot F_N \cdot R^*}{2 \cdot E^*} \right)^{\frac{1}{3}}$	$a = \left( \frac{3R^* (F_N + F_N \text{ min})}{2E^*} \right)^{\frac{1}{3}}$	$\delta = \frac{a^2}{2 \cdot R^*}$
Rayon de courbure équivalent	Module de Young équivalent	
$R^* = \frac{1}{\frac{1}{R_{1x}} + \frac{1}{R_{1y}} + \frac{1}{R_{2x}} + \frac{1}{R_{2y}}}$	$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_1^*} + \frac{1}{E_2^*}}$	

Les valeurs expérimentales sont parfaitement ajustées par les valeurs calculées avec la théorie de DMT pour un module de Young composite  $E^*$  de 74 GPa  $\pm$  1 GPa. Avec

ces essais, le module réduit pour le couple sphère/plan est supérieur à celui issu des caractérisations mécaniques par nano-indentation (46 GPa). La différence peut s'expliquer par le fait que le module défini avec le tribomètre ATLAS tient compte d'effets parasites mécaniques potentiels. Un module réduit équivalent de 74 GPa sera donc utilisé pour traiter les données expérimentales de ces travaux et évaluer les déformations élastiques des substrats lors des expériences sur le tribomètre moléculaire.

## 2.2.4 Analyse chimique par XPS de l'extrême surface des solides

Une analyse par spectroscopie de photoélectrons X a été réalisée afin d'obtenir la composition chimique en extrême surface des matériaux utilisés. Une source de rayon X monochromatique irradie l'échantillon provoquant l'ionisation des atomes par effet photoélectrique. Les électrons extraits de la matière sont ensuite analysés par un collecteur d'électrons pour déterminer leur énergie cinétique,  $E_C$ . En effet, lors de l'interaction du photon avec l'atome, une partie de l'énergie transférée rompt la liaison de l'électron avec l'atome,  $E_L$ , l'autre partie est transmise à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Il est alors possible de déterminer l'énergie de liaison et par conséquent la nature et l'environnement atomique d'où l'électron provient via la relation d'Einstein :

$$E_L = h \cdot \nu - E_C$$

*Équation 2-18*

où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.

Ainsi, un spectre du nombre d'électrons en fonction de l'énergie de liaison mesurée peut être tracé, mettant en évidence des pics caractéristiques des électrons émis. Presque tous les éléments sont détectés, sauf l'hydrogène, sur une profondeur d'environ 10 nm.

L'appareil utilisé pour ces travaux est un spectromètre Phi VERSAPROBE équipé d'une source X monochromatique Al  $K\alpha$  (1486.6 eV) d'une puissance de 42 W et dont le diamètre de sonde peut varier entre 10 et 200  $\mu\text{m}$  (200  $\mu\text{m}$  pour les essais). L'analyse des spectres est réalisée à l'aide du logiciel MultiPak de PHI Electronics pour détecter les pics d'énergie dans le spectre. Les espèces présentes dans l'échantillon sont ensuite identifiées par comparaison des énergies mesurées, à  $\pm 1$  eV près, avec les références répertoriées dans la littérature (via le site internet du NIST) [52]. Les espèces chimiques et la nature de leurs liaisons sont ainsi déterminées.

L'analyse des spectres, obtenus pour un plan de silicium recouvert d'un dépôt de 40 nm de cobalt, révèle des pics situés dans trois zones du spectre d'énergie (présentées sur la figure 2-12). Les figures 2-12 a, b et c correspondent

respectivement aux gammes d'énergie de liaison du carbone, de l'oxygène et du cobalt. L'énergie des spectres a été recalée à partir de l'énergie connue du pic de carbone de contamination estimée à 284.8 eV [53].

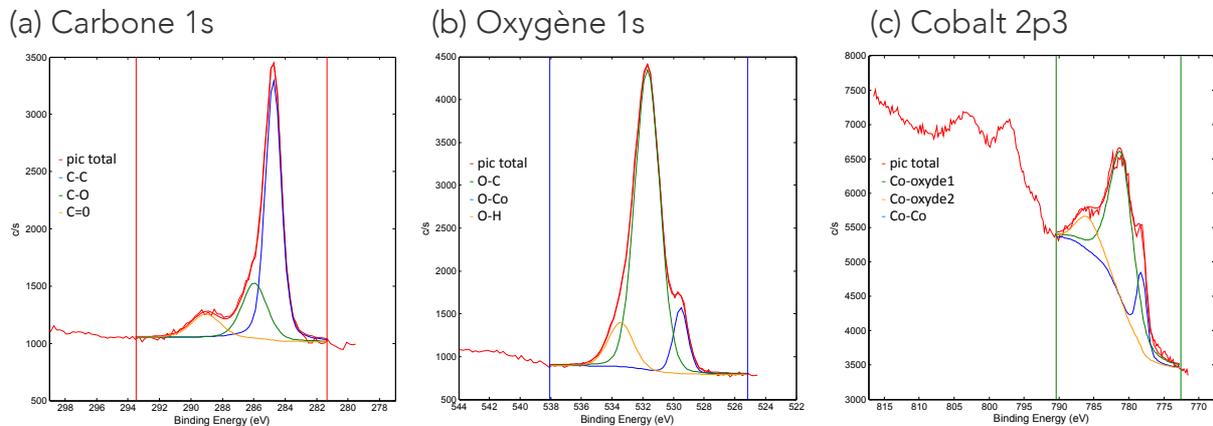


Figure 2-12 Spectres des éléments (a) Carbone 1s, (b) Oxygène 1s et (c) Cobalt 2p3 pour des plans de silicium recouverts de 40 nm de Cobalt.

Les spectres, de la figure 2-12 (a), présentent trois pics correspondant à des énergies de liaisons de 284.8 [53], 286 [54] et 288.5 [55] eV, c'est-à-dire à des carbones 1s respectivement engagés dans des liaisons C-C, C-O et dans une liaison ester. Cela indique la présence d'une couche de contamination organique sur les surfaces.

Les spectres, de la figure 2-12 (b), présentent trois pics correspondant à des énergies de liaison de 529.5 [56], 531.7 [57] et 533.4 [58] eV assimilables à des oxygènes 1s respectivement engagés dans des liaisons O-Co, O-C et O=C. Ces mesures semblent indiquer la présence d'atomes d'oxygène liés à l'oxyde de cobalt et aux molécules organiques.

Les spectres, de la figure 2-12 (c), présentent trois pics correspondants à des énergies de liaisons de 777.9 [59], 781 [56] et 787.6 [59] eV. Le premier pic correspond à du cobalt métallique et les deux derniers à de l'oxyde de cobalt (Co-O,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ).

Des essais ont également été réalisés en orientant l'échantillon par rapport au faisceau incident pour analyser différentes profondeurs des couches de surface. La profondeur d'analyse est fonction du parcours des photoélectrons dans le matériau. En faisant varier l'angle entre le détecteur et la normale à la surface, il est possible d'obtenir des profondeurs d'analyses variant de 3 à 10 nm. Les résultats montrent la présence d'une couche de contamination en extrême surface, composée de carbones et d'oxygène, puis lorsque la profondeur sondée augmente, la présence d'oxyde de cobalt puis de cobalt métallique est observée. D'après les expériences de XPS réalisées, il est possible de dire que les surfaces sont recouvertes d'une

couche nanométrique de contaminant organique recouvrant une fine couche d'oxyde formée sur le métal. Dans les conditions expérimentales utilisées, il est cependant difficile de définir précisément l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Bien que le protocole de préparation et d'installation des surfaces recouvertes de cobalt dans le SFA vise à limiter leur exposition à l'air ambiant et à l'humidité, la formation d'une très fine couche d'oxyde est observée. Ces mesures sont cohérentes avec les précédentes observations de Georges et al [60].

## 2.3 Les lubrifiants

### 2.3.1 Huile de base

Du dodécane anhydre, avec une pureté supérieure ou égale à 99.0%, fourni par Sigma Aldrich, est utilisé comme solvant ou huile de base. Sa viscosité est égale à 1.3 mPa·s à 25°C. Ce dodécane est purifié par tamis moléculaire (de type 4 nm) pendant plusieurs jours afin de retirer le maximum d'eau et ainsi éviter l'interaction entre les molécules d'eau et les acides gras. Enfin, la solution est filtrée à l'aide d'un filtre nucléopore de 200 nm pour retirer les contaminants éventuellement présents dans la solution.

### 2.3.2 Les additifs

Les solutions d'additifs sont préparées respectivement à partir d'acides stéarique, oléique et élaïdique achetés chez Sigma Aldrich, de qualité standard analytique et avec une pureté supérieure ou égale à 99.0%. La concentration des solutions préparées est de 0.002 M dans du dodécane anhydre. Cette concentration est choisie à la fois, pour éviter la formation de micelles entre les molécules d'acides gras et pour maintenir la viscosité des mélanges au voisinage de celle du dodécane pur.

## 2.4 Protocole expérimental

### 2.4.1 Montage des échantillons dans l'appareil

Après préparation des surfaces, la sphère et le plan sont montés dans le dispositif. L'enceinte est pompée durant une dizaine d'heures afin de limiter les contaminations dans l'enceinte du tribomètre. Un vide d'environ  $2.10^{-6}$  mbar est alors obtenu. L'enceinte est ensuite remplie avec un flux d'argon et des cristaux de  $P_2O_5$  sont introduits afin de maintenir l'atmosphère anhydre. Pour abaisser au maximum l'hygrométrie de l'enceinte, une ventilation à l'argon de 20 minutes de l'enceinte presque fermée est réalisée. L'enceinte est ensuite complètement refermée sous pression atmosphérique.

### 2.4.2 Validation de la propreté des surfaces

Avant chaque essai tribologique, un premier test d'approche-retrait « à sec » sans lubrifiant est réalisé, jusqu'à une distance d'environ 50 Å entre la sphère et le plan, à une vitesse de 1 Å/s avec un mouvement oscillant normal à 38 Hz et d'amplitude  $\pm 4.5$  Å. L'absence de force normale répulsive, de raideur et d'amortissement à cette distance permet de s'assurer de l'absence de contaminant sur les surfaces.

Durant le rapprochement, la mesure de capacité entre la sphère et le plan est utilisée pour déterminer l'origine électrique du contact, et ainsi en déduire une distance de séparation absolue entre la sphère et le plan. Cependant, les valeurs de capacité, très faibles, sont difficilement mesurables, c'est pourquoi nous nous intéressons à sa dérivée par rapport à la distance, elle aussi mesurée directement mais plus facilement détectable. La variation de la capacité est mesurée grâce à la composante dynamique induite par la vibration mécanique imposée.

L'expression de la capacité pour un condensateur sphère-plan étant complexe, une expression simplifiée a été définie [49]. L'expression de l'inverse de la dérivée de la capacité simplifiée donne une relation linéaire décrite par la relation suivante :

$$\frac{dZ}{dC(Z)} = \frac{Z}{2\pi\epsilon_0\epsilon R}$$

*Équation 2-19*

L'origine électrique,  $Z_0$ , est définie par l'intersection de l'asymptote à la courbe de l'inverse de la dérivée de la capacité avec l'axe des abscisses (figure 2-13).

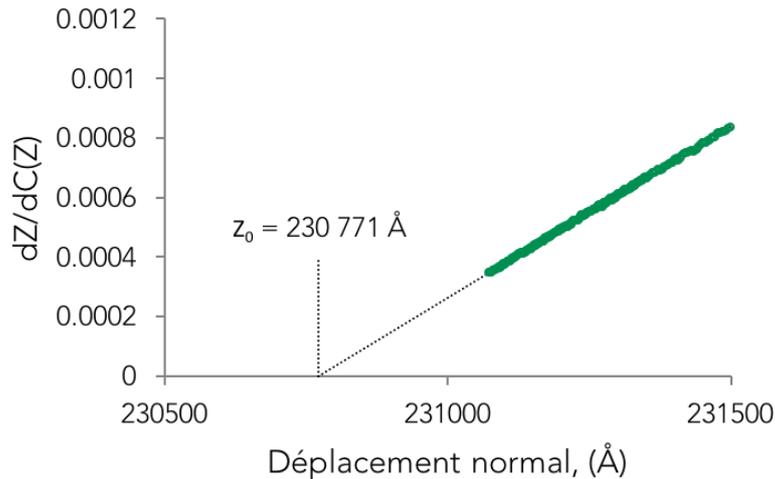


Figure 2-13 Origine électrique du contact définie par l'intersection de l'asymptote de la dérivée de la capacité  $dZ/dC(Z)$  avec l'axe des abscisses.

La couche d'oxydation qui recouvre les surfaces n'est pas prise en compte dans la détermination de cette origine. Son épaisseur,  $Z_{\text{oxyde}}$ , a été estimée à environ 3 Å en s'appuyant sur les analyses passées [61]. Cette épaisseur doit être déduite afin de déterminer la distance de séparation effective entre la sphère et le plan :

$$Z = Z_0 - 2Z_{\text{oxyde}}$$

Équation 2-20

Après ces corrections, il est possible de porter la force normale en fonction de la distance de séparation sphère/plan. Pour une distance d'environ 200 Å entre les surfaces, des forces attractives faibles sont observées, comme le montre la figure 2-14.

La force de van der Waals à l'origine de cette attraction est déterminée entre une sphère de rayon  $R$  et un plan distant de  $Z$ , par l'équation :

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A \times H}{6 \times Z^2}$$

Équation 2-21

où  $H$  est la constante de Hamaker.

Considérons les surfaces de silice et silicium (1) recouvertes par un dépôt de cobalt (2) et interagissant à travers un milieu composé d'argon (3). Si l'épaisseur du dépôt est supérieure à l'épaisseur du milieu 3, alors il est possible de considérer que le milieu 1 n'intervient que très faiblement dans l'interaction de VDW [62]. Les propriétés diélectriques d'un milieu d'argon étant proches de celles du vide, la constante de Hamaker théorique entre deux surfaces de cobalt séparées par de

l'argon va être considérée comme proche de la constante de Hamaker du cobalt dans le vide soit  $3.10^{-19}$  J [62].

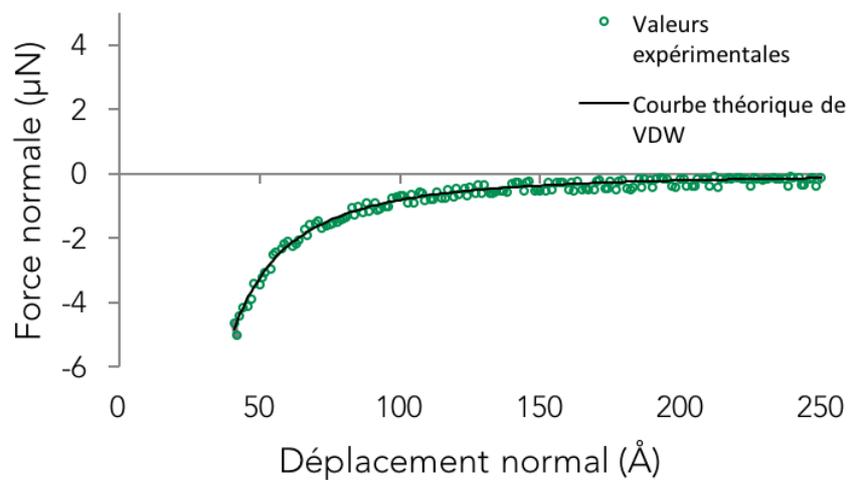


Figure 2-14 Courbe théorique (ligne noire) et expérimentale (carré rouge) de la variation de la force normale en fonction de la distance entre les surfaces pour une interface Cobalt/Argon/Cobalt.

La force de VDW est déterminée d'après l'équation 2-21 en ajustant la constante de Hamaker pour obtenir le meilleur accord avec les points expérimentaux (voir figure 2-14). Une valeur de constante de Hamaker expérimentale de  $2.6.10^{-19}$ J très proche de celle estimée théoriquement est obtenue. Ces résultats confirment l'absence de contaminant, de type poussière, sur les surfaces et permettent de valider la propreté de l'interface pour réaliser les essais tribologiques subséquents.

### 2.4.3 Dépôt d'une goutte de lubrifiant à l'interface entre la sphère/plan

Une goutte de lubrifiant de quelques nanolitres est ensuite déposée entre la sphère et le plan. Le système est laissé au repos pendant 3h afin d'atteindre une bonne stabilité thermique et électronique. Ceci permet également d'atteindre un équilibre d'adsorption des molécules sur les surfaces. Lorsque la goutte de lubrifiant est déposée à l'interface entre la sphère et le plan, un ménisque de quelques millimètres de diamètre se forme par capillarité et une force de mouillage apparaît. C'est une force attractive qui agit à une distance micrométrique. Dans le cadre de ces travaux, le volume du ménisque est considéré comme suffisamment grand pour que le rapprochement effectué, de quelques dizaines de nanomètres, n'induisse pas une augmentation significative de son diamètre. Par conséquent, la force de mouillage est considérée constante au cours du rapprochement et il est possible de la soustraire des forces totales mesurées.

#### 2.4.4 Essais tribologiques pour un contact lubrifié

Un essai d'approche/retrait consiste à rapprocher la sphère du plan avec un mouvement oscillant, dans les directions Z et X, jusqu'à atteindre une force normale de 1 mN. Aux mesures des forces et déplacements quasi-statiques sont associées des mesures dynamiques de raideur et d'amortissement de l'interface confinée.

De ce type d'essai, seront déduites et discutées, l'organisation moléculaire au voisinage des surfaces, les forces en présence et leur origine ainsi que les propriétés mécaniques et rhéologiques des couches adsorbées. Les résultats sont présentés dans le chapitre 3 pour les trois solutions d'acides gras.

Il est par exemple, possible de représenter l'évolution de la force normale en fonction du déplacement, corrigé d'après les théories de déformations des solides, afin d'en déduire les épaisseurs des couches confinées. Toutes les figures présentées par la suite tiendront compte de cette correction. La figure 2-15 illustre cette évolution pour du dodécane pur.

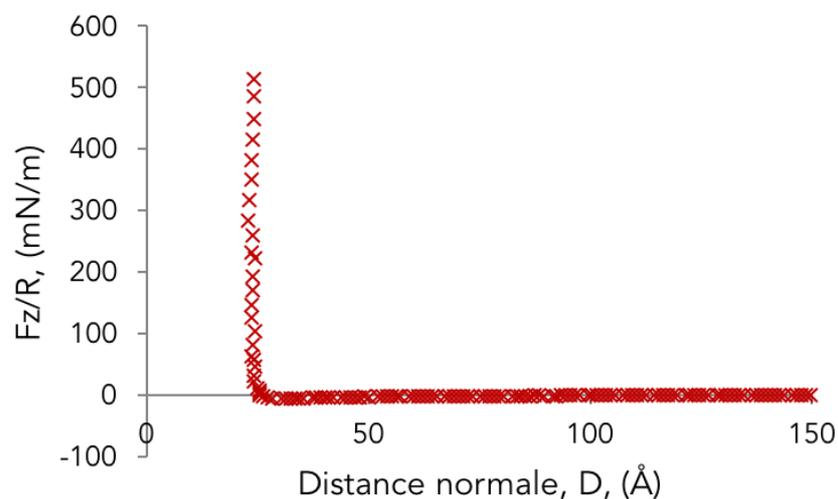


Figure 2-15 Evolution de la force normale en fonction de la distance entre la sphère et le plan pour un rapprochement 3h après dépôt d'une goutte de dodécane.

Différents types d'essai de friction sont réalisés : sous charge normale constante et asservie de 1 mN pour différentes vitesses comprises entre 5 et 500 Å/s ou à vitesse de glissement constante de 10 Å/s en appliquant une force normale croissante jusqu'à 3 mN. Des séries d'arrêts et de redémarrages sont également effectuées.

Les résultats obtenus sont présentés et discutés en termes de mécanismes de friction en prenant en compte à la fois les phénomènes stationnaires et transitoires (temporels rapides) mis en jeu lors de la mise en glissement et lors de régimes établis de glissement (chapitres 4 et 5).



# Chapitre 3 : Organisation moléculaire sur les surfaces

---

Ce chapitre présente les résultats obtenus grâce au tribomètre moléculaire, sur les propriétés de couches adsorbées formées à partir de solutions diluées d'acides gras, à 0.002 M, dans une base de dodécane. L'objectif est de déterminer l'organisation des additifs sur les surfaces.

Au préalable, le comportement du dodécane, ici utilisé comme solvant, sera étudié et considéré comme un liquide de référence.

Des tests d'approche-retrait, sont réalisés à une vitesse de 1 Å/s avec des mouvements oscillants, selon les directions normale et tangentielle au contact, Z et X, respectivement à 38 Hz et d'amplitude +/- 4.5 Å et à 70 Hz et d'amplitude +/- 0.5 Å. Ce chapitre présente dans un premier temps les propriétés rhéologiques des liquides à grande distance puis leur caractérisation en situation de confinement géométrique, c'est-à-dire lorsque le rapport de la séparation sphère/plan à la longueur de contact est de l'ordre de 1/100 à 1/1000.

## 3.1 Rhéologie du lubrifiant

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Lorsque la sphère se rapproche du plan, tout en effectuant un mouvement oscillant, le fluide est sollicité et il est possible de déduire les propriétés rhéologiques du fluide à partir de la réponse dynamique du système.

### 3.1.1 Impédance mécanique de l'interface

L'impédance mécanique de l'interface est mesurée en superposant un mouvement oscillant au mouvement d'approche continue de la sphère par rapport au plan. L'analyse du modèle mécanique sphère/plan (décrit au chapitre 2) a permis d'établir une fonction de transfert mécanique de l'interface qui résulte des interactions entre la sphère et le plan et qui s'écrit telle que  $F(j)/Z(j)=a+jb$ . La partie réelle,  $a$ , représente la contribution conservative qui donne la raideur élastique  $K(\omega)$ , tandis que la partie imaginaire,  $b$ , constitue la contribution dissipative qui donne l'amortissement visqueux  $A(\omega)$ .

Les premiers rapprochements, présentés dans cette partie sont réalisés trois heures après dépôt des gouttes de lubrifiant. La figure 3-1 montre qu'à grande distance ( $D > 8$  nm), la raideur ( $K_z$ ) et l'amortissement ( $A_z \cdot \omega_z$ ) augmentent lentement lors du confinement et que la composante dissipative est nettement prépondérante. Ce comportement, observé à la fois pour le solvant pur ainsi que pour les mélanges avec les acides gras, correspond à l'écoulement visqueux induit par l'écrasement des liquides. La présence d'additifs ne semble donc pas modifier cette propriété à grande distance, en raison de la faible concentration en acide gras.

A partir d'une distance critique qui varie selon les liquides, la raideur  $K_z$  augmente brutalement. Cette distance vaut 30 Å pour le dodécane pur, 50 Å pour la solution d'acide stéarique et 40 Å pour la solution d'acide élaïdique. Pour l'acide oléique, l'augmentation soudaine de la raideur  $K_z$  se produit à partir d'environ 30 Å lors du premier essai de compression (3h après le dépôt de la goutte) et à partir de 40 Å pour les essais suivants (au-delà de 5h après le dépôt de la goutte). Ce décalage semble indiquer qu'après un temps d'adsorption de 3h, la couche formée d'acide oléique n'est pas encore stabilisée. Ceci est caractérisé par une distance pour laquelle la raideur en confinement augmente du même ordre de grandeur que celle mesurée pour le solvant seul.

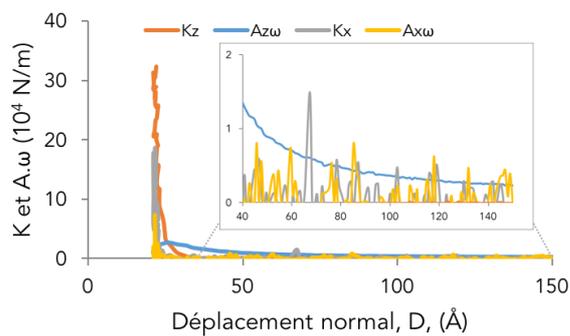
En-deçà de ces distances critiques, la raideur élastique  $K_z$  devient alors très importante et du même ordre de grandeur que celle d'un contact sec ( $K_z$  de 400 000 N/m), suggérant une interaction fluide/structure dominée par l'élasticité des solides.

C'est pourquoi cette gamme de distance ne sera pas exploitée dans la suite, en termes de comportement rhéologique des fluides en confinement.

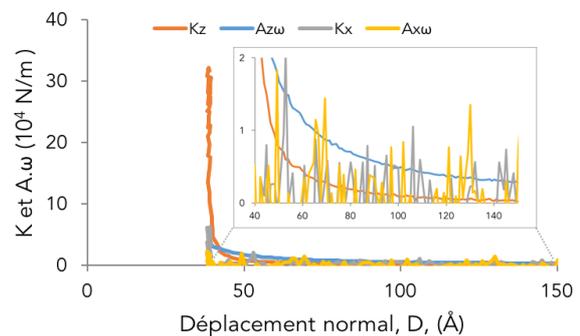
L'augmentation de cette raideur  $K_z$  est également associée à une stabilisation de l'amortissement en confinement et à une augmentation de l'amortissement et de la raideur en cisaillement qui sera analysée en détail dans les paragraphes suivants.

L'impédance mécanique de l'interface dans la direction normale au contact mesurée lors de l'approche est superposable à celle mesurée lors du retrait. Ces observations montrent une adsorption stable des couches moléculaires peu ou pas perturbée par le cycle de chargement/déchargement.

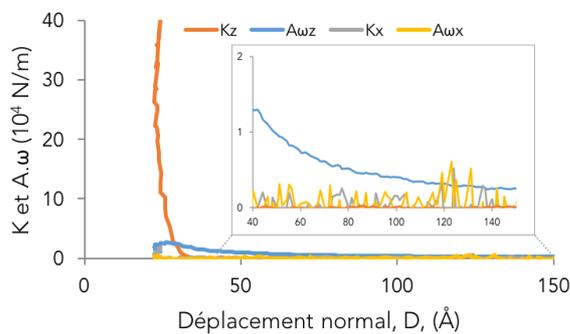
(a) Dodécane



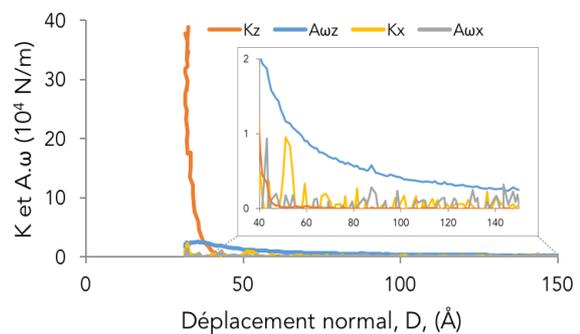
(b) Acide stéarique



(c) Acide oléique 3h



(d) Acide oléique 5h



(e) Acide élaïdique

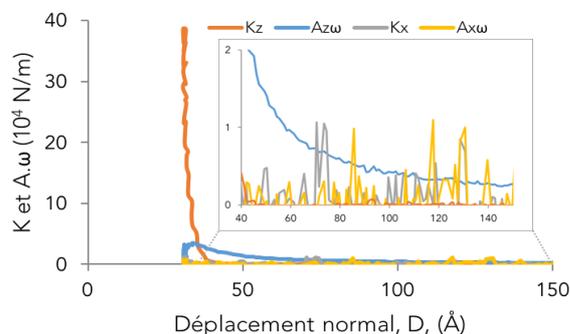


Figure 3-1 Amortissement visqueux et raideur élastique, dans les directions normale (Z) et tangentielle (X) au contact en fonction de la distance entre la sphère et le plan pour (a) le dodécane, les solutions (b) d'acide stéarique, (c) d'acide oléique à 3h, (d) d'acide oléique à 5h, (e) d'acide élaïdique.

### 3.1.2 Hydrodynamique interfaciale

Pour une distance de séparation supérieure à celle où la raideur en confinement de l'interface commence à augmenter, les fluides sont considérés comme visqueux et soumis à un écoulement hydrodynamique entre la sphère et le plan bien décrit par la loi de Stokes. Dans ce cadre théorique et en supposant que le fluide ne glisse pas sur les parois définies par les surfaces solides, la fonction d'amortissement est définie par l'équation :

$$A_z = \frac{6 \times \pi \times \eta \times R^2}{D}$$

*Équation 3-1*

où  $\eta$  représente la viscosité Newtonienne du fluide, R le rayon de la sphère et D la distance entre la sphère et le plan.

Cependant, lorsqu'une couche de molécules est adsorbée à la surface, elle peut, en ne participant pas ou partiellement à l'écoulement, modifier la condition d'adhérence à la paroi. Tout se passe comme si cette dernière était décalée au-dessus ou au-dessous de la surface des solides, d'une distance  $L_H$  que nous nommerons "longueur hydrodynamique". L'équation (3-1) devient :

$$A_z = \frac{6 \times \pi \times \eta \times R^2}{D - 2L_H}$$

*Équation 3-2*

Par conséquent, le liquide est ici utilisé comme une sonde permettant de détecter les propriétés et les caractéristiques physiques des couches de molécules adsorbées. Cette sonde s'étend sur la zone sollicitée par le mouvement oscillant dont le rayon,  $r$ , en l'absence de déformation des solides, est défini par [49]:

$$r = \sqrt{\frac{2}{3}RD}$$

*Équation 3-3*

Pour une distance de 100 Å entre les surfaces et un rayon de sphère de 2 mm, le rayon de sonde vaut 3.7 µm.

La figure 3-2, montre l'évolution de l'inverse de la fonction d'amortissement multiplié par la pulsation du mouvement d'oscillation,  $1/A_z \cdot \omega_z$ , en fonction de la distance sphère-plan. A grande distance, la variation est linéaire avec la distance de séparation sphère-plan, conformément à l'équation 3-2 et permet ainsi de déterminer la viscosité du volume du liquide,  $\eta$ , d'après la pente et  $L_H$  par

extrapolation pour un amortissement infini. La valeur de  $L_H$  est donc une mesure moyennée sur la taille de sonde, de l'épaisseur des couches de molécules qui ne participent pas à l'écoulement. Les points expérimentaux de la figure 3-2 correspondent aux premiers rapprochements effectués 3h après le dépôt de goutte des différentes solutions. Dans ces conditions, la couche n'a pas encore été perturbée par le processus de confinement. Quand les surfaces sont proches, les points expérimentaux dévient de la loi de Stokes qui n'est plus valable en raison de la déformation élastique des surfaces.

Les viscosités mesurées pour les différentes solutions sont récapitulées dans le tableau 3-1. Elles sont comprises entre 1.5 et  $1.8 \pm 0.1$  mPa.s pour les différents essais réalisés à une température moyenne de 25°C. Elles sont cohérentes avec les valeurs relevées dans la littérature pour le dodécane qui sont de  $1.44 \pm 0.04$  mPa.s à 23.5°C [48].

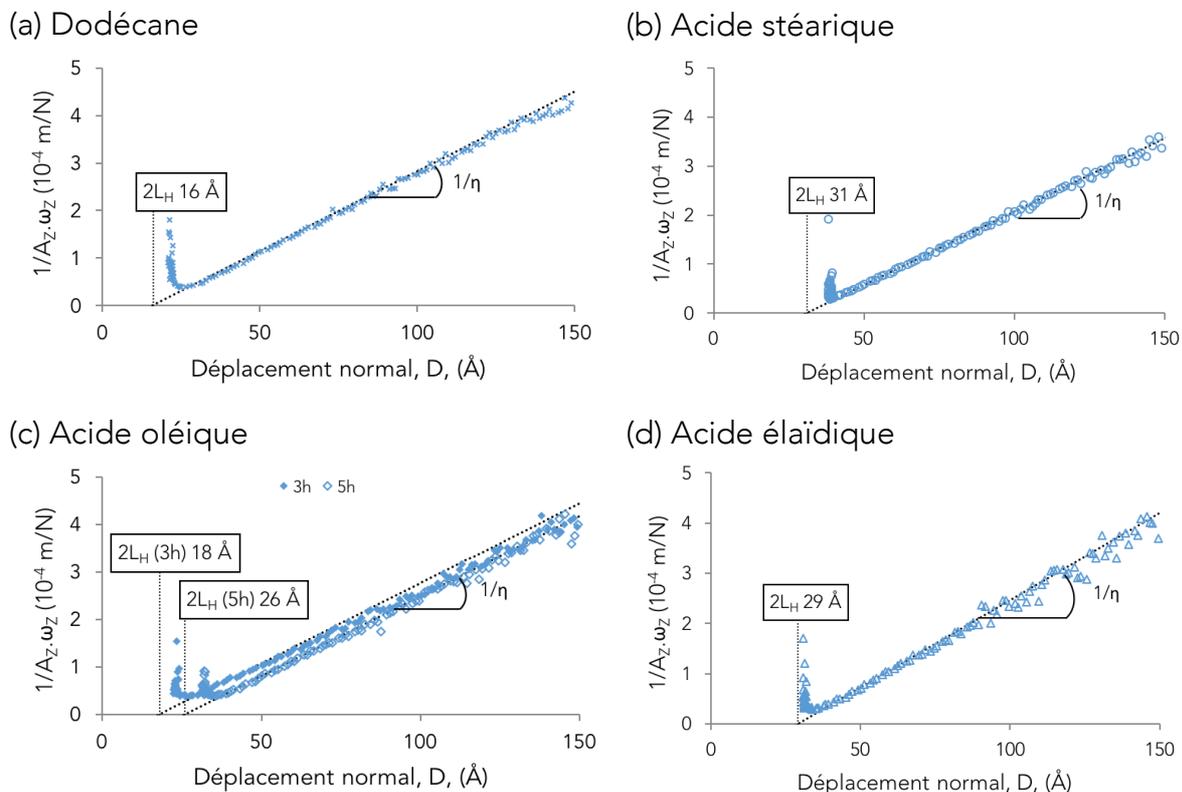


Figure 3-2 Inverse de l'amortissement en fonction de la distance sphère-plan pour des rapprochements avec les solutions de (a) dodécane, (b) acide stéarique, (c) acide oléique à 3h et 5h et (d) acide élaïdique.

Les mesures de longueur hydrodynamique sont regroupées dans le tableau 3-1. Comme les surfaces de part et d'autre du contact sont symétriques, il est supposé que les couches adsorbées sur chaque surface sont identiques. La valeur de  $L_H$

obtenue pour le dodécane pur ( $8 \pm 0.4 \text{ \AA}$ ) est inférieure à celles des solutions d'acides gras comprises entre 13 et  $15 \text{ \AA}$ .

*Tableau 3-1 Epaisseurs hydrodynamiques formées sur les surfaces et viscosités des différentes solutions de lubrifiants à 25°C. Les valeurs indiquées sont mesurées après stabilisation de l'adsorption.*

Grandeurs	Dodécane	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$L_H (\pm 0.4 \text{ \AA})$	8	15.5	13	14.5
Viscosité ( $\pm 0.05 \text{ mPa.s}$ )	1.5	1.8	1.65	1.7

Ces résultats sont représentatifs de plusieurs essais d'approche/retrait sur lesquels on note un écart type moyen de  $L_H$  de  $0.9 \text{ \AA}$  pour l'acide stéarique et  $0.7 \text{ \AA}$  pour l'acide élaïdique. Cependant, dans le cas de l'acide oléique, la valeur de  $L_H$  mesurée pour le premier rapprochement réalisé 3h après le dépôt de la goutte est proche de celle mesurée pour la solution de solvant pur ( $9 \pm 0.4 \text{ \AA}$ ) et se stabilise à  $13 \pm 0.4 \text{ \AA}$  pour les tests menés au-delà de 5h après le dépôt de goutte, soit un niveau proche de celui obtenu pour les solutions d'acide stéarique et élaïdique. Le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption des molécules d'acide oléique semble plus important. En effet, l'auto-assemblage est un processus qui peut prendre de quelques minutes à quelques heures et la cinétique de diffusion latérale et d'organisation moléculaire au sein de la monocouche peut encore être plus lente [63]. Il est possible que le processus soit plus long pour les molécules d'acide oléique en raison de la présence d'une courbure dans leur chaîne aliphatique. La valeur de  $L_H$ , retenue pour la suite de l'étude, sera celle obtenue lorsque la couche paraît stabilisée.

### 3.1.3 Adsorption et écoulement à l'interface

Les résultats précédents ont montré que, à grande distance, le dodécane et les solutions de dodécane à faible concentration d'acide gras se comportent comme des fluides visqueux avec une viscosité proche de celle connue pour des solutions de dodécane.

Pour la solution de dodécane, une couche de  $8 \text{ \AA}$  d'épaisseur ne participant pas à l'écoulement, est mesurée. D'après la littérature, une molécule de dodécane mesure environ  $4 \text{ \AA}$  de diamètre et  $14 \text{ \AA}$  de long [60]. De plus, des simulations en dynamique moléculaire montrent que, durant le confinement, les molécules de dodécane s'alignent dans des plans parallèles aux surfaces [64].

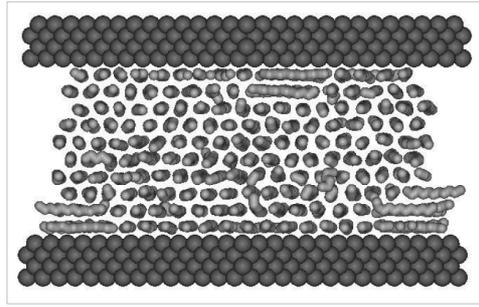


Figure 3-3 Image d'une représentation en dynamique moléculaire de l'organisation cristalline de molécules de dodécane confinées entre deux surfaces de mica [64].

En faisant l'hypothèse qu'une telle organisation se mette en place dans nos expériences, la valeur de  $L_H$  (8 Å) suggère qu'une couche de deux molécules est adsorbée sur chaque surface.

En ajoutant des acides gras, l'épaisseur  $L_H$ , qui ne participe pas au flux, augmente et atteint des valeurs similaires pour les trois acides gras étudiés.

D'après la littérature, les acides gras s'adsorbent préférentiellement de façon perpendiculaire aux surfaces, via leur groupement acide carboxylique [10]. L'interaction entre les acides gras et les surfaces métalliques, peut se faire par physisorption ou par chimisorption. L'exposition des surfaces métalliques à l'air ambiant favorise la formation d'une couche d'oxyde de cobalt. Ce résultat est confirmé par l'analyse des surfaces réalisée par XPS et présentée au chapitre 2. Ceci suggère que l'interaction entre les acides gras et les surfaces se produit au niveau des couches d'oxyde, dont Tabor a montré que la présence était nécessaire à une réduction efficace de la friction par une solution d'acide gras [2].

La physisorption, schématisée figure 3-4, se ferait ainsi principalement par des liaisons hydrogène entre les groupements acides carboxyliques des acides gras et les groupements d'oxyde de cobalt mis en évidence par XPS (Co-O,  $Co_3O_4$  ou  $Co_2O_3$ ). Les liaisons hydrogène peuvent se former chaque fois que l'atome d'hydrogène est lié à un atome fortement électronégatif (ici O). La taille, très faible de l'atome d'hydrogène (rayon de Van der Waals :  $r_w = 120$  pm), lui permet d'approcher très près de l'atome d'oxygène de l'oxyde de cobalt et donc d'interagir fortement avec lui. L'énergie de dissociation d'une liaison hydrogène est d'environ 15 kJ/mol ce qui est intermédiaire entre la liaison covalente ( $\approx 400$  kJ/mol) et les liaisons de van der Waals ( $\approx 1$  kJ/mol). Ce type d'interaction relativement "énergétique" confère une bonne capacité d'adsorption des molécules sur les surfaces.

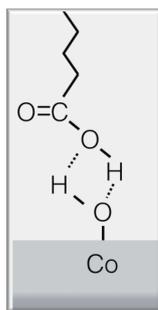


Figure 3-4 Représentation schématique de la physisorption d'une molécule d'acide gras sur des surfaces oxydées de cobalt.

L'intervention d'un phénomène de chimisorption a également été émis pour expliquer l'adsorption d'acides gras sur des surfaces métalliques [14]. L'acide gras se dissocierait en anion carboxylate ( $R-COO^-$ ) et proton ( $H^+$ ) menant à une réaction chimique entre l'anion et l'oxyde métallique. Des réactions chimiques qui font intervenir un ou deux oxygènes de l'anion carboxylate ont été observées dans la littérature [65].

Cependant, dans le cadre de ces travaux, l'exposition à l'humidité est limitée et les acides gras sont dilués dans une solution d'huile. Les conditions expérimentales de ces travaux ne sont donc pas favorables à la dissociation du groupe acide carboxylique et à la stabilisation de l'ion carboxylate. L'hypothèse d'adsorption par physisorption est alors privilégiée.

Les tailles moléculaires,  $L_0$ , estimées dans la littérature [25] sont de 21.4 Å pour l'acide stéarique, 19.25 Å pour l'acide oléique et 21.2 Å pour l'acide élaïdique. Les longueurs hydrodynamiques mesurées sont alors nettement inférieures aux longueurs des molécules. Il est possible d'émettre plusieurs hypothèses pour expliquer cet écart en termes d'organisation des molécules sur les surfaces :

- Les molécules d'acides gras peuvent être inclinées (environ  $50^\circ$  par rapport au plan de la surface d'après le ratio  $L_H$ /taille molécule) et organisées sous forme de mono-couche complète (Figure 3-6 a).
- Les molécules peuvent également se disposer avec ou sans inclinaison sur les surfaces mais former une couche incomplète ce qui conduit à une longueur hydrodynamique moyenne inférieure à la celle d'une molécule (Figure 3-6 b).
- Enfin, les molécules peuvent former une structure plus hétérogène constituée d'une distribution d'îlots en bicouches ou en monocouche qui induit également une valeur moyenne de  $L_H$  inférieure à la taille de la molécule (Figure 3-6 c).

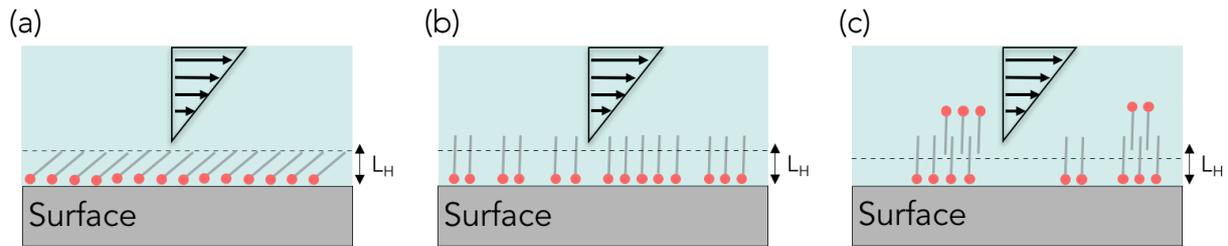


Figure 3-5 Schémas descriptifs des différentes hypothèses concernant l'organisation des molécules d'acides gras sur les surfaces dans les conditions où  $L_H < \text{Longueur de molécule}$  :  
 (a) monocouche complète de molécules inclinées, (b) monocouche incomplète et (c) distribution de bicouches et de monocouches incomplètes.

Des publications récentes [10], montrent que des molécules d'acide stéarique s'adsorbent avec une inclinaison ( $56^\circ$  par rapport à la surface) et forment des îlots irréguliers de  $14 \text{ \AA}$  de hauteur sur les surfaces de mica. L'analyse approfondie des forces d'interaction mesurées lors du confinement du dodécane pur et des solutions d'acides gras, qui suit, permettra de mieux décrire la structure des couches adsorbées et de proposer l'organisation la plus probable parmi les trois hypothèses précédentes.

## 3.2 Propriétés du lubrifiant en fonction du confinement

### 3.2.1 Mesures des forces lors du confinement

Les résultats présentés dans cette partie correspondent au premier rapprochement (3h après le dépôt de goutte) sauf pour la solution d'acide oléique pour laquelle il s'agit du deuxième rapprochement (5h après le dépôt de goutte), lorsque l'adsorption est stabilisée.

L'évolution de la force normale en fonction du déplacement de la sphère par rapport au plan présente une première phase avec une force attractive pour toutes les solutions (figure 3-6). Cependant, dans le cas de la solution d'acide stéarique, cette force d'attraction n'est pas mesurable en raison d'une répulsion à grande distance. Les forces expérimentales mesurées sont comparées aux forces d'attraction de van der Waals calculées à partir l'équation 2-23. Selon les hypothèses faites au chapitre 2, on considère une interface constituée de deux surfaces de cobalt (milieu 2) immergées dans du dodécane (milieu 3). La constante de Hamaker s'écrit alors d'après [66] :

$$H_{232} = H_{22} + H_{33} - 2H_{23} \approx [\sqrt{H_{22}} - \sqrt{H_{33}}]^2$$

Équation 3-4

où  $H_{22}$  correspond à la constante de Hamaker du cobalt ( $3.10^{-19}$  J [62]) et  $H_{33}$  à la constante de Hamaker du dodécane ( $5.10^{-20}$  J [66]).

L'équation 3-4 donne une constante de Hamaker théorique de  $1.10^{-19}$  J ce qui est cohérent avec des valeurs estimées dans la littérature pour une même interface ( $2.10^{-19}$  J [60]).

Les constantes de Hamaker plus précisément déterminées pour ajuster au mieux les courbes expérimentales de la figure 3-6 sont présentées dans le tableau 3-2. Elles sont similaires aux valeurs calculées et issues de la littérature. Ceci confirme que l'attraction mesurée pour les solutions de dodécane, d'acide oléique et d'acide élaïdique résulte des interactions de Van der Waals.

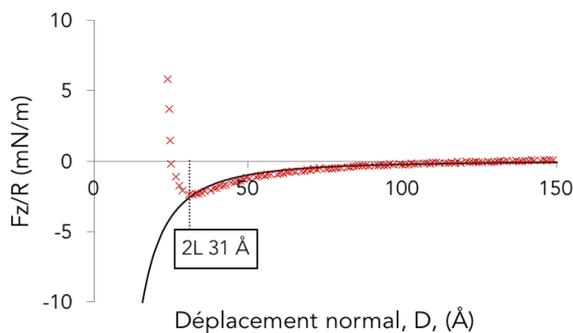
Tableau 3-2 Constantes de Hamaker déterminées par ajustement des courbes expérimentales pour les solutions étudiées et des surfaces de cobalt.

	Dodécane	Acide oléique	Acide élaïdique
Constante de Hamaker (J)	$1.5 \times 10^{-19}$	$1.4 \times 10^{-19}$	$1.4 \times 10^{-19}$

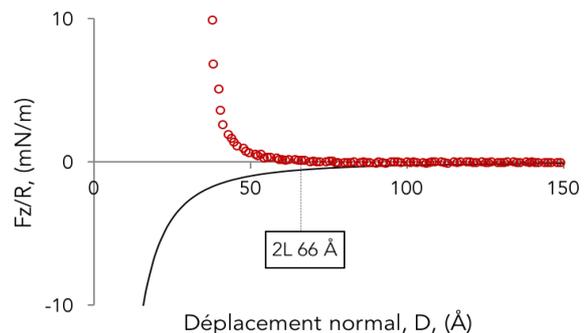
Lorsque la distance entre la sphère et le plan diminue, apparaissent des forces répulsives dont le gradient dépend du liquide testé. Elles résultent de la combinaison :

- des effets stériques principalement d'origine entropique, liés aux différentes configurations que peuvent prendre les molécules au voisinage des surfaces ;
- de la déformation élastique de l'interface, liée aux propriétés mécaniques des couches confinées et des solides.

(a) Dodécane



(b) Acide stéarique



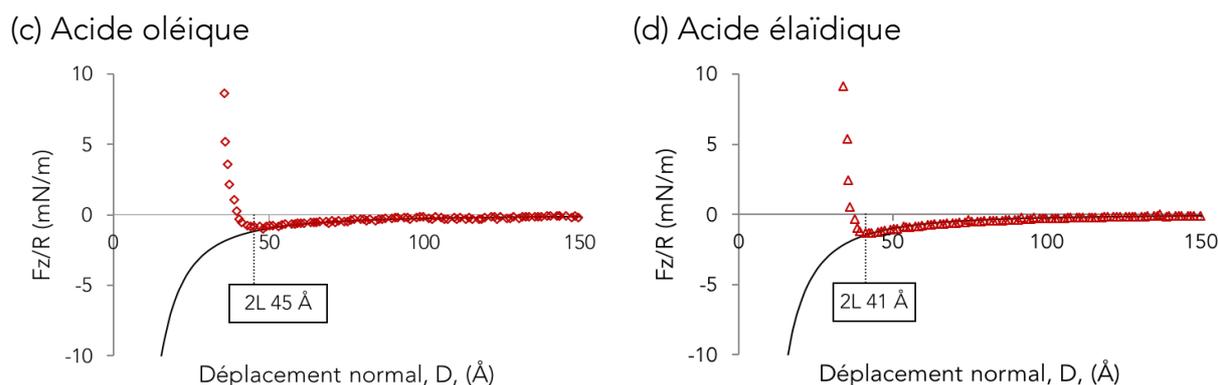


Figure 3-6 Courbes expérimentales de forces normales en fonction du déplacement normal (marqueurs rouges) et forces de VDW (ligne noire) pour les solutions de (a) dodécane, (b) acide stéarique, (c) acide oléique et (d) acide élaïdique.

La distance de première répulsion,  $2L$ , correspond à environ deux longueurs de molécule d'acide gras dans le cas des acides gras insaturés, alors que cette distance correspond à trois fois la taille de la molécule dans le cas de l'acide stéarique.

Tableau 3-3 Epaisseurs de première répulsion pour les différentes solutions.

	Dodécane	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$2L (\pm 0.4 \text{ \AA})$	31	66	45	41

### 3.2.2 Grandeurs caractéristiques des couches confinées

La figure 3-7 présente l'évolution de la force normale, jusqu'à sa valeur maximale, en fonction du déplacement de la sphère par rapport au plan ou de l'épaisseur du film,  $D$ . Pour les trois solutions d'acides gras et la solution de dodécane, ces courbes correspondent aux premiers rapprochements (3h après dépôt des gouttes). La force normale mesurée lors du deuxième rapprochement a également été ajoutée pour la solution d'acide oléique. Les approches et retraits sont présentés pour les acides gras et uniquement la courbe d'approche pour la solution de dodécane.

La force répulsive augmente rapidement alors que la distance entre la sphère et le plan diminue lentement, ce qui suggère qu'en situation de fort confinement, les couches adsorbées se comportent comme un mur rigide. L'épaisseur de ce mur est donnée par une grandeur caractéristique,  $2L_c$ , appelée longueur confinée qui correspond à la distance à partir de laquelle la pente de la courbe  $F_z(D)$  est quasiment verticale. Ce critère est atteint pour la charge normale définie de 1 mN. Les valeurs de  $2L_c$  obtenues pour cette charge critique sont reportées dans le tableau 3-4.

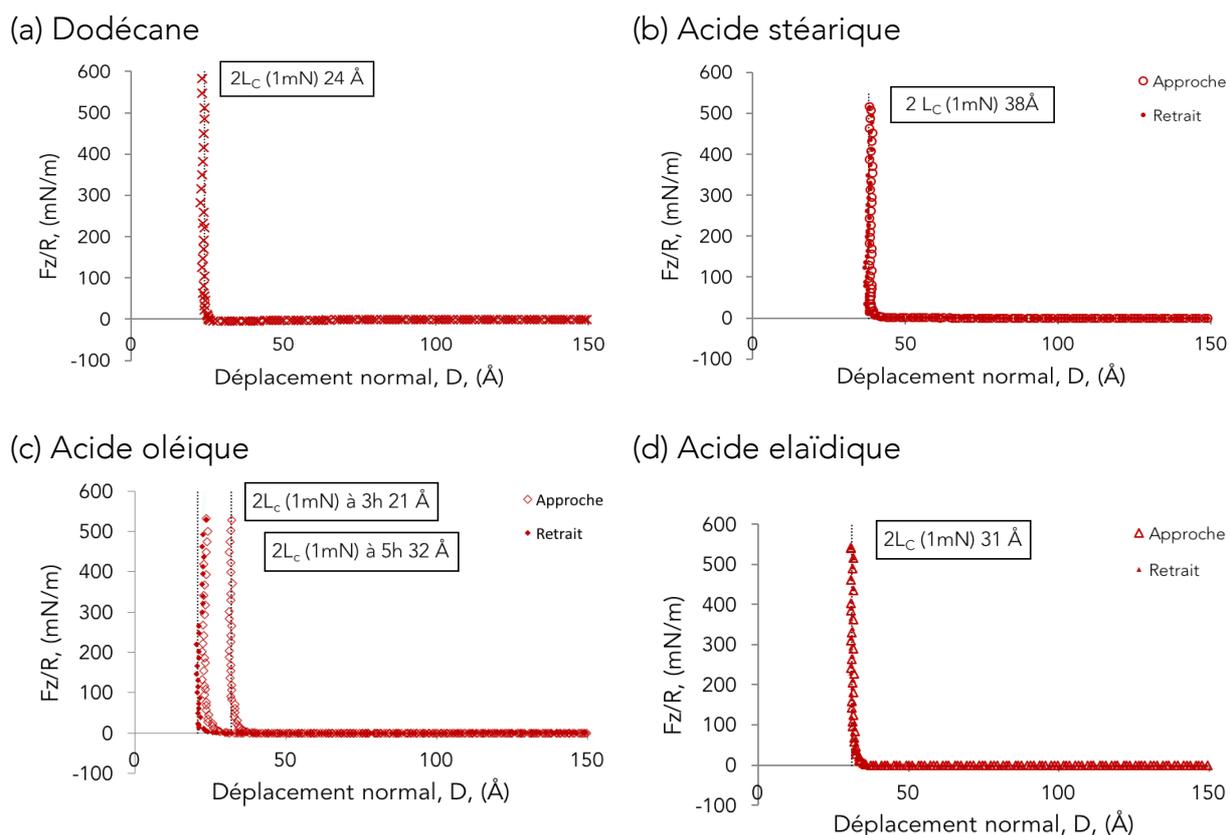


Figure 3-7 Courbe de force normale en fonction de la distance sphère/plan au cours de chargement/déchargement pour les solutions de (a) dodécane, (b) acide stéarique (c) acide oléique à 3h et 5h et acide élaïdique.

Tableau 3-4 Longueurs confinées pour une force normale d'environ 1 mN pour les différentes solutions.

	Dodécane	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$2L_c (\pm 0.4 \text{ \AA})$	24	38	32	31

Les courbes d'approche et de retrait pour le premier rapprochement sont superposables pour les trois solutions d'acides gras. Ceci indique qu'il n'y a pas de dissipation d'énergie dans un cycle de chargement/déchargement. L'interface peut-être considérée comme élastique et non-adhésive.

Les résultats convergent avec les mesures de longueurs hydrodynamiques présentées précédemment. L'ajout d'acides gras en faible concentration augmente l'épaisseur confinée entre les surfaces.

Dans le cas de l'acide oléique, une longueur confinée de 21 Å est mesurée lors du premier rapprochement alors qu'elle vaut 32 Å lors du second rapprochement. Ceci confirme l'hypothèse que 3 heures après le dépôt de la solution dans le contact, seule une faible quantité d'acide oléique est adsorbée sur les surfaces et que sa

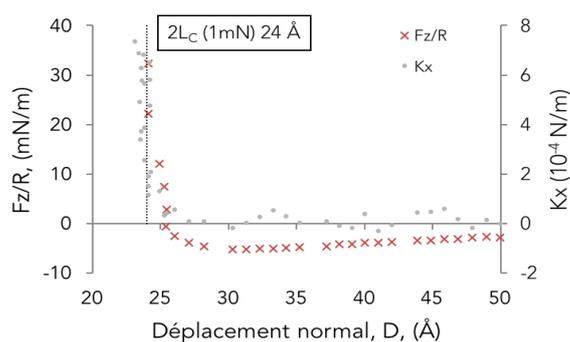
cinétique d'adsorption est plus lente que celle des autres acides gras. Ainsi, quand les surfaces sont rapprochées, deux monocouches incomplètes sont mises en regard ce qui se traduit par une épaisseur confinée de l'ordre de grandeur de la longueur d'une molécule d'acide oléique. Lors du deuxième rapprochement, les surfaces sont couvertes d'une couche plus complète. Quand l'interface est confinée, des monocouches sont mises en regard et ne peuvent pas s'interpénétrer totalement ce qui conduit à la mesure d'une plus grande épaisseur confinée.

Malgré cela, une fois l'équilibre d'adsorption atteint (3h après le dépôt de la goutte pour l'acide élaïdique et 5h après pour l'acide oléique), les molécules d'acides gras insaturés forment des couches avec des épaisseurs proches et des allures de courbes de chargement similaires. Pour l'acide stéarique, l'allure de la courbe de chargement est similaire mais l'épaisseur confinée est supérieure.

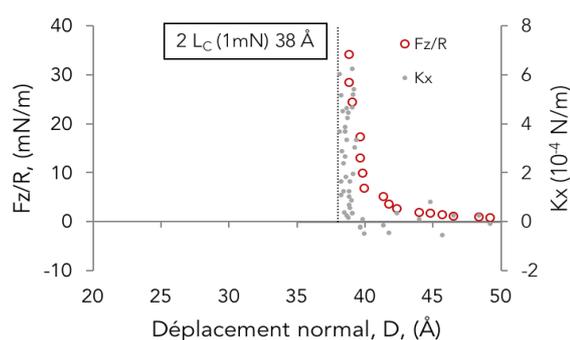
### 3.2.3 Propriétés mécaniques des couches confinées

Les courbes de la figure 3-8 montrent que la raideur  $K_x$  augmente à courte distance, passant brutalement d'une valeur inférieure à la résolution du dispositif expérimental à quelques milliers de N/m. Lorsque la séparation entre la sphère et le plan atteint la longueur confinée, les raideurs  $K_x$  se stabilisent à des valeurs moyennes de 120 000, 43 000, 11 500 et 3 400 N/m respectivement pour le dodécane, l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide élaïdique. Ces mesures suggèrent que lorsque la distance sphère/plan atteint la longueur confinée  $2L_C$ , la raideur tangentielle  $K_x$  est la signature de l'élasticité de l'interface.

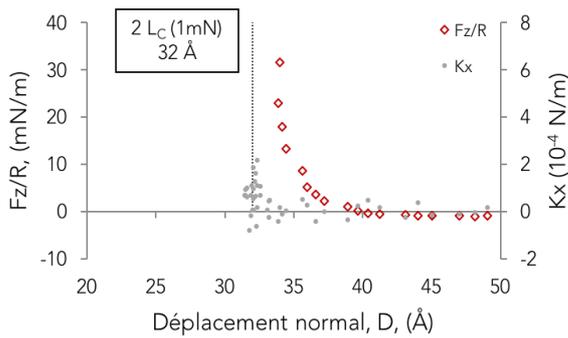
(a) Dodécane



(b) Acide stéarique



(c) Acide oléique



(d) Acide élaïdique

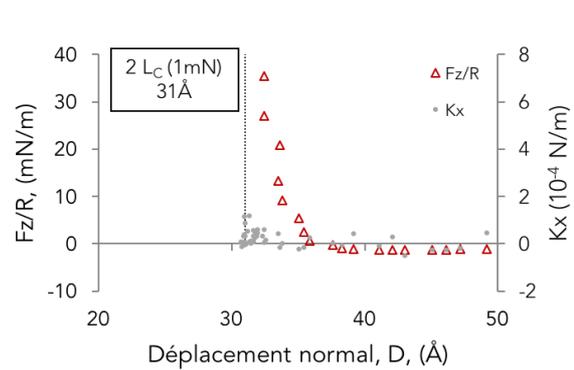


Figure 3-8 Evolutions de la raideur tangentielle et de la force normale en fonction de la distance sphère plan pour les solutions de (a) dodécane, (b) acide stéarique, (c) acide oléique à 5h et (d) acide élaïdique.

Le module d'élasticité moyen en cisaillement,  $G$ , de l'interface peut alors être déterminé [67] en faisant les hypothèses suivantes :

- L'interface élastique est très souple par rapport aux substrats ;
- L'amplitude d'oscillation choisie pour mesurer la raideur  $K_x$  est suffisamment petite pour éviter le glissement ( $\pm 0.5 \text{ \AA}$ ).

Ainsi, on peut considérer que la raideur  $K_x$  est caractéristique de la réponse en cisaillement des couches confinées et, que la force  $F_x$  induite par les oscillations d'amplitude  $\Delta X$  s'écrit :

$$F_x = K_x \cdot \Delta X$$

Équation 3-5

Si l'interface est sollicitée de façon homogène dans toute l'épaisseur,  $D$ , la contrainte de cisaillement  $\tau$  est donnée par la loi de Hooke telle que :

$$\tau = \frac{F_x}{S} = \frac{K_x \cdot \Delta X}{S} = G \cdot \frac{\Delta X}{D}$$

Soit

$$G = \frac{K_x \cdot D}{S}$$

Équation 3-6

où  $S$  est l'aire de contact.

De plus, comme la raideur  $K_x$  reste constante à une valeur  $K_0$  dépendant de la nature des acides lorsque la distance  $D$  atteint sa valeur de saturation à savoir, la longueur confinée  $2L_c$ , le module d'élasticité en cisaillement  $G_0$  de l'interface confinée s'écrit :

$$G_0 = \frac{2K_0 \cdot L_c}{S}$$

Équation 3-7

$S$  et  $D$ , étant tous deux reliés de manière bijective à  $F_z$ , les modules élastiques en cisaillement calculés à partir de l'équation 3-7 en fonction de la distance peuvent être portés en fonction de la pression de contact pour les trois solutions. La pression maximale correspond à une charge de 1 mN à laquelle la longueur confinée  $2L_c$  a été définie. Dans une gamme de pression entre 20 et 45 MPa, le module élastique ne semble pas être influencé par la pression. De plus, les modules élastiques des couches sont plus faibles en présence d'acides gras.

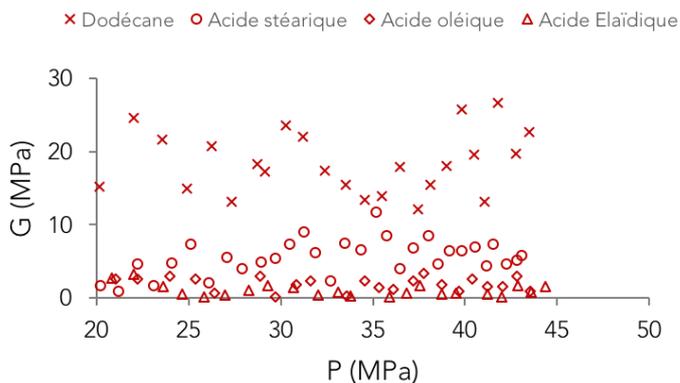


Figure 3-9 Module élastique en cisaillement en fonction de la pression pour les trois solutions d'acides gras.

Un second modèle, développé par Gacoïn et al [68] permet de déterminer la raideur en cisaillement du contact d'une couche mince en tenant compte de l'élasticité des substrats. Les modules élastiques moyens mesurés pour une pression, correspondant à une charge de 1 mN à laquelle la longueur confinée  $2L_c$  a été définie, sont présentés dans le tableau 3-5.

Les valeurs calculées d'après les deux modèles sont similaires et montrent que le module élastique en cisaillement des couches composées avec la solution d'acide stéarique est plus important que dans le cas des solutions d'acides gras insaturés.

*Tableau 3-5 Modules élastiques pour les différentes solutions d'acides gras pour une pression d'environ 40 MPa.*

	Dodécane	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$G_0$ (1 <sup>er</sup> modèle) (MPa)	19.97 ± 5.0	6.27 ± 1.15	1.64 ± 0.59	0.35 ± 0.28
$G_0$ (2 <sup>nd</sup> modèle) (MPa)	23.30 ± 6.9	6.57 ± 1.25	1.65 ± 0.60	0.35 ± 0.28

### 3.3 Discussion générale sur l'organisation des molécules sur les surfaces

Les trois solutions d'acides gras testées se comportent en volume comme des fluides visqueux. En revanche, au voisinage des surfaces, les liquides se structurent et les acides gras s'adsorbent, modifiant la condition d'écoulement à la paroi. Les longueurs hydrodynamiques,  $L_H$ , mesurées montrent que l'épaisseur de la couche moléculaire qui ne participe pas à l'écoulement est proche pour les trois molécules. Néanmoins, elles sont toutes inférieures à la longueur  $L_0$  des molécules d'acides gras estimées dans la littérature [25]. Ainsi, trois modèles d'organisation ont été proposés, les molécules peuvent se disposer *a priori* sous forme :

de couches complètes de molécules inclinées avec un angle d'environ  $50^\circ$  par rapport aux surfaces,

de couches incomplètes de molécules plus ou moins inclinées sur les surfaces,

de bicouches incomplètes de molécules plus ou moins inclinées sur les surfaces.

Le confinement des couches d'acides gras a ensuite permis de définir une longueur de première répulsion,  $2L$ , et une longueur confinée,  $2L_C$ .

La longueur de première répulsion est supérieure dans le cas de l'acide stéarique (3 fois  $L_0$ ) par rapport aux longueurs mesurées pour les solutions d'acides oléique et élaïdique (2 fois  $L_0$ ). La longueur confinée est légèrement supérieure pour les couches d'acides stéariques, par rapport aux couches d'acides oléique et élaïdique, et inférieure à une épaisseur correspondant à deux fois  $L_0$ . Ainsi, la longueur  $2L_C$  pour les trois films, indique à l'état confiné (sous une charge de 1mN) une épaisseur correspondant à deux monocouches sans dodécane à l'interface.

Le module élastique en cisaillement,  $G_0$ , du film confiné est également plus élevé pour l'acide gras saturé par rapport à celui des couches confinées formées avec les acides gras insaturés.

Toutes les épaisseurs et les modules élastiques en cisaillement caractéristiques des films sont résumés dans le tableau 3-6.

*Tableau 3-6 Epaisseurs et module en cisaillement pour les solutions de dodécane, d'acide stéarique, d'acide oléique et d'acide élaïdique.*

Solutions	Dodécane	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$L_0$ (Å)	/	21.4	19.25	21.2
$2L_H$ (Å)	16	31	26	29
$2L$ (Å)	31	66	45	41
$2L_C$ (Å) à 1mN	24	38	32	31
$L_H/L_0$	/	0.72	0.67	0.68
$L_C/L_0$	/	0.89	0.83	0.73
$L_H/L_C$	0.67	0.82	0.81	0.94
$G_0$ (MPa)	19.97	6.27	1.64	0.35

Des expériences de réflectométrie [9], ont mesuré l'adsorption forte d'acide palmitique dilué dans de l'hexadécane sur des surfaces d'oxyde de fer. La longueur d'une molécule d'acide palmitique étirée est estimée à 21 Å. Ces expériences prédisent l'adsorption d'une monocouche d'environ 16 Å ce qui suggère que les molécules sont inclinées sur les surfaces. De plus, des mesures par AFM en cellule liquide [10], pour de l'acide stéarique dilué dans de l'hexadécane, montrent des îlots irréguliers d'acide stéarique mesurant 14 Å d'épaisseur. D'après la longueur d'une molécule d'acide stéarique, les auteurs prédisent également une inclinaison des molécules adsorbées sur des surfaces de mica.

Ces résultats issus de la littérature nous incitent à penser que, dans le cadre de ces travaux, les molécules sont vraisemblablement inclinées sur les surfaces. Cependant, les angles estimés, grâce aux valeurs de  $2L_C$  et de  $L_0$ , indiqueraient pour une couche complète une forte inclinaison des molécules par rapport aux surfaces (proche de 45°).

Les valeurs de  $L_H$  pourraient donc s'expliquer par un effet couplé de l'inclinaison et de la couverture partielle des surfaces. Afin de mieux identifier cette dernière grandeur, les valeurs des longueurs hydrodynamiques et confinées,  $L_H$  et  $L_C$ , sont comparées en utilisant le rapport  $L_H/L_C$ . Un modèle établi dans le cas d'adsorption de mono-couches permet d'estimer, d'après le ratio  $L_H/L_C$ , le taux de couverture des molécules sur les surfaces indépendamment de leur forme et leur hauteur [67]. Il se base sur le calcul de l'amortissement visqueux du fluide, en fonction de la distance sphère-plan, à partir de la résolution de l'équation de Reynolds en écrasement. Deux situations peuvent se présenter :

- Si  $L_H/L_C = 1$ , alors les molécules forment une monocouche dense et homogène sur la surface (Figure 3-10 (a)) ;
- Si  $L_H/L_C < 1$ , alors la monocouche est incomplète (Figure 3-10 (b)) ;

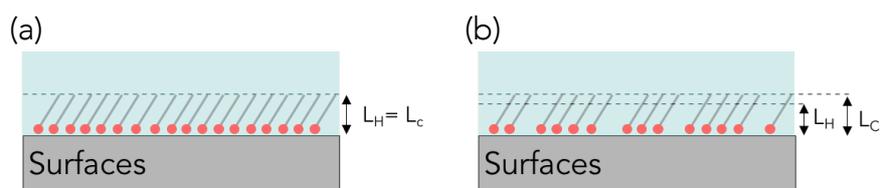


Figure 3-10 Schéma représentatif de l'organisation des molécules si (a)  $L_H=L_C$  ou (b)  $L_H<L_C$ .

Ce modèle permet d'estimer un taux de couverture de 82% pour l'acide stéarique et oléique et de 94% pour l'acide élaïdique.

La conformation CIS de la double liaison impose un angle dans la chaîne aliphatique de l'acide oléique qui lui donne une forme coudée. La conformation TRANS de la double liaison confère à l'acide élaïdique une forme linéaire proche de la forme de l'acide stéarique.

Kipling et Wright [69] ont mesuré l'aire occupée par l'acide stéarique, adsorbé sur de l'alumine par méthode BET. Cette aire vaut  $20.5 \text{ \AA}^2$  pour une orientation perpendiculaire des molécules sur les surfaces et cette valeur a été confirmée par d'autres auteurs qui ont obtenu des résultats similaires pour des surfaces et des solvants différents. Harkins et Gans [70] ont étudié l'adsorption d'acide oléique à partir d'une solution de benzène sur du  $\text{TiO}_2$  et mesurent un diamètre apparent de  $20 \text{ \AA}$ . D'autres expériences de mesure de l'adsorption d'acides gras à partir de solvants organiques sur des surfaces recouvertes d'oxyde de fer ont permis d'évaluer les aires occupées par un modèle moléculaire de Prentice-Hall [71]. Pour l'acide stéarique, les résultats sont en accord avec les valeurs citées précédemment ( $20 \text{ \AA}^2$ ). Pour l'acide oléique, la forme coudée de la molécule permet de définir deux aires en fonction de la configuration prise par deux molécules adjacentes. Si deux molécules s'interpénètrent, une aire moyenne de  $25 \text{ \AA}^2$  est définie alors que si les molécules ne s'interpénètrent pas, l'aire moyenne est de  $43 \text{ \AA}^2$ . Pour les molécules d'acides élaïdique, il est attendu que l'aire moyenne occupée soit proche de celle occupée par les molécules d'acide stéarique.

La figure 3-11 représente, à l'échelle, la disposition de molécules d'acide stéarique (a) et oléique (b) sur des surfaces en utilisant les grandeurs  $L_0$  et une aire occupée de  $20 \text{ \AA}^2$  pour l'acide stéarique et de  $43$  et  $25 \text{ \AA}^2$  (rapport 1) pour l'acide oléique.

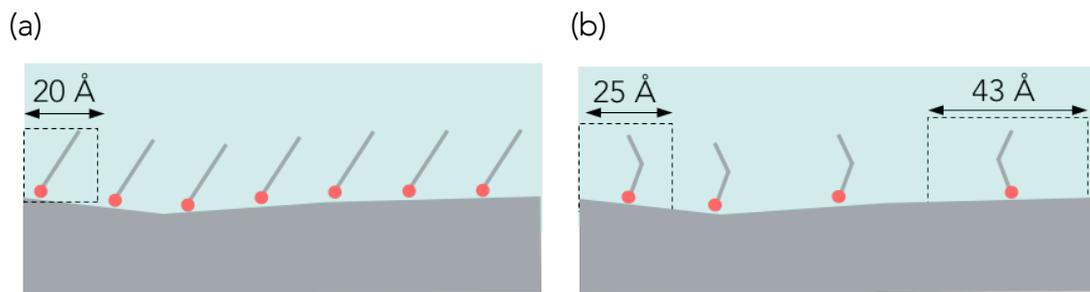


Figure 3-11 Représentation schématique de l'adsorption de molécules d'acides stéarique et oléique sur des surfaces lisses.

Ces mesures expliquent que les molécules d'acide oléique forment des couches avec un taux de couverture plus faible. En effet, la présence de coude au sein de la chaîne hydrocarbonée peut induire la formation d'une couche moins dense en comparaison aux deux autres acides gras. Loehlé et al. [72] ont également conclu que les couches d'acides gras insaturés (conformation CIS) sont moins ordonnées en raison de l'effet stérique lié à la forme des molécules. L'architecture coudée de la molécule d'acide oléique est vraisemblablement aussi à l'origine de sa cinétique d'adsorption plus longue.

Le taux de couverture, plus élevé pour l'acide élaïdique par rapport à celui défini pour l'acide oléique paraît logique d'après ces arguments. Cependant, ces derniers n'expliquent pas un taux de couverture similaire pour l'acide oléique et stéarique.

Le modèle qui permet de définir le taux de couverture est basé sur le concept de bloc rigide qui recouvre une surface. Dans notre cas, il est possible que des îlots de molécules ne forment pas des blocs rigides possédant une viscosité infinie. La présence ou non de double liaison dans la chaîne aliphatique des acides gras peut notamment introduire un biais dans la mesure des longueurs hydrodynamiques. Si les molécules sont plus rigides, ce qui est attendu pour l'acide oléique et élaïdique, les îlots sont susceptibles d'avoir une rigidité infinie. Si les molécules sont plus flexibles, ce qui est attendu pour l'acide stéarique, la viscosité des blocs peut alors être inférieure et conduire à une sous-estimation de  $L_H$  et du taux de couverture.

Lors du confinement, des différences majeures sont observées entre les couches d'acide stéarique et les couches d'acides gras insaturés. La distance de première répulsion et la longueur confinée sont plus importantes dans le cas des couches d'acide stéarique.

Deux hypothèses peuvent être discutées pour interpréter l'origine de cet écart.

La première hypothèse peut être la formation de bicouches moléculaires incomplètes sur les surfaces. Des expériences de réflectométrie effectuées sur l'acide palmitique (C14 :0) [9], ont prédit l'adsorption d'une deuxième couche diffuse s'étendant dans le volume de l'interface et dont l'épaisseur varie en fonction de la

concentration en acides gras. En considérant que les chaînes aliphatiques saturées favorisent la formation de bicouches, une répulsion à grande distance peut être observée puis, sous l'effet du confinement, les molécules participant à la deuxième couche sont expulsées hors du contact ou se réorganisent au sein de la monocouche. A l'état confiné, le film résulte de la mise en contact de deux monocouches. Une représentation schématique de l'organisation sous différents états de confinement est présentée figure 3-12.

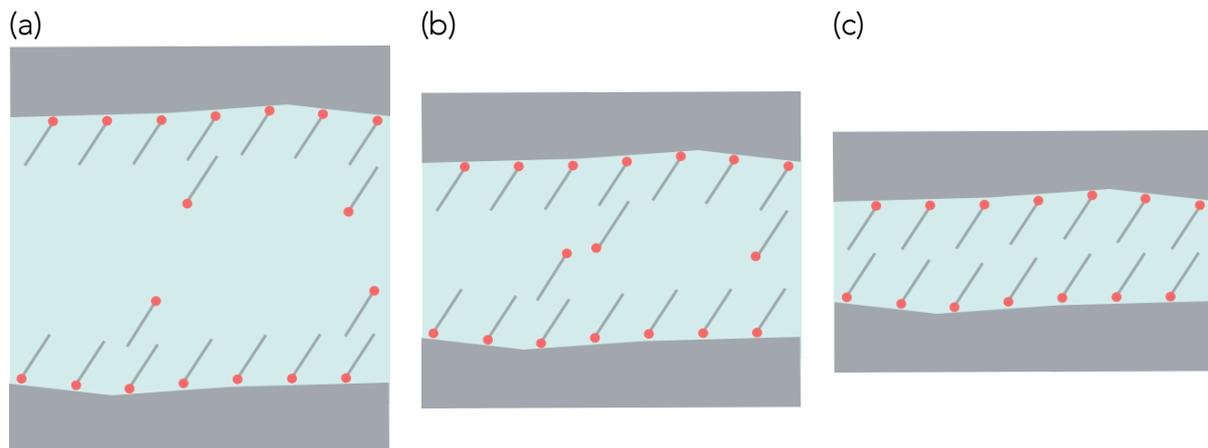


Figure 3-12 Représentation schématique de l'organisation de molécules d'acide stéarique sur des surfaces lisses pour différents états de confinement (a) 100 Å, (b) 66 Å et (c) 38 Å.

Cependant, de nombreuses études, portant sur l'auto-assemblage de films d'acides gras, ne rapportent pas l'observation de systèmes de bicouches [10] [73]. De plus, la réversibilité mesurée lors du rapprochement et du retrait ne semble pas en faveur de cette hypothèse.

Une deuxième hypothèse pourrait être la formation de monocouches d'acides gras différentes sur les surfaces n'entraînant pas la même structuration du dodécane à leur voisinage. Koshima [73] présente que l'acide stéarique s'oriente sous forme de monocouches avec ces chaînes aliphatiques perpendiculaires par rapport aux surfaces alors que l'acide oléique est plus désordonné et forme des monocouches beaucoup plus inclinées sur les surfaces. Les acides élaïdiques en raison de leur double liaison peuvent également conduire à la formation de films moins ordonnés. Ces modèles d'organisation sont cohérents avec les températures de fusion des trois acides gras qui traduisent la facilité des molécules à établir des liaisons de van der Waals entre elles. Les températures de fusion sont respectivement de 68.8 °C, 13.4 °C et 43 °C pour l'acide stéarique, oléique et élaïdique. Ceci conduit à penser que les films d'acide stéarique sont les plus ordonnés et ceux composés d'acide oléique les moins ordonnés. Ainsi, les films d'acide stéarique peuvent induire une structuration différente des molécules de dodécane à leur surface, ralentissant leur expulsion lors du confinement. Ceci pourrait alors engendrer la répulsion à grande distance mesurée par 2L plus importante des films d'acide stéarique.

Une représentation schématique de l'organisation obtenue sous une charge de 1 mN, soit des épaisseurs  $2L_c$ , est présentée figure 3-13. La figure représente, à l'échelle, la disposition de molécules d'acide stéarique (a), d'acide oléique (b) et d'acide élaïdique (c) sur des surfaces lisses en utilisant les grandeurs  $L_0$  et une aire de  $20 \text{ \AA}^2$  pour l'acide stéarique et élaïdique et des aires de 43 et  $25 \text{ \AA}^2$  (rapport 1) pour l'acide oléique.

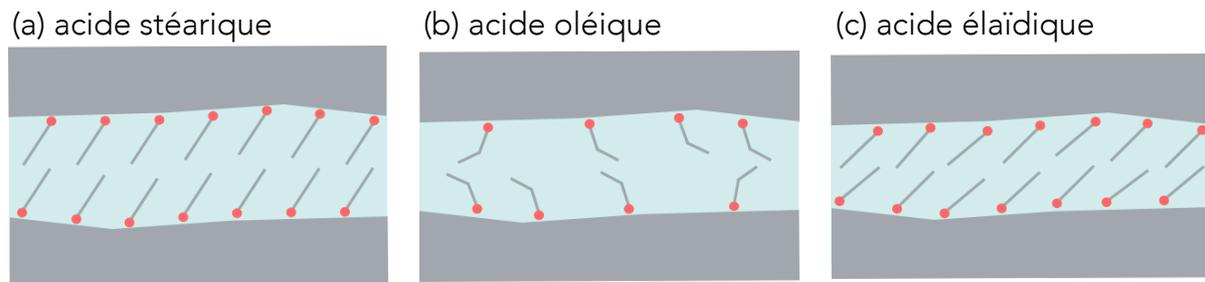


Figure 3-13 Représentation schématique de la structuration de molécules (a) d'acide stéarique, (b) d'acide oléique et (c) d'acide élaïdique respectivement pour des longueurs confinées de 38, 32 et 31  $\text{\AA}$ .

Enfin, en faisant l'hypothèse que l'augmentation de la raideur en cisaillement correspond au début de l'interpénétration des monocouches adsorbées sur les surfaces, il est possible d'estimer une épaisseur moyenne d'interpénétration des chaînes hydrocarbonées au cours du confinement. En effet, l'augmentation de la raideur en cisaillement se produit pour une distance proche de la longueur confinée,  $2L_c$ , ce qui conduit à une épaisseur d'interpénétration faible, de l'ordre de la taille d'un groupement méthyle.

En conclusion, bien que la tête polaire ait un rôle prépondérant dans l'établissement d'une interaction entre les molécules d'acide gras avec les surfaces [74], la queue hydrophobe, par sa configuration, engendre un encombrement stérique différent qui a un rôle tout aussi fondamental dans l'adsorption des molécules sur les surfaces et l'organisation des monocouches qu'elles y forment. Ceci conduit également à de fortes différences en termes de module élastique en cisaillement des couches. En termes d'interprétation des phénomènes de confinement, il est considéré que :

- La longueur de première répulsion,  $2L$ , qui marque la distance à partir de laquelle la force normale augmente, est caractéristique de la structuration des molécules de solvant au voisinage des parois constituées, soit du substrat dans le cas du dodécane pur, soit des couches adsorbées dans le cas des solutions diluées d'acide gras ;
- La longueur confinée  $2L_c$  correspond à la distance à partir de laquelle la pente de la courbe représentant la force normale en fonction du déplacement normal devient verticale. Elle correspond également à la distance à partir de laquelle la raideur tangentielle augmente. Cette distance est caractéristique du contact entre

les couches adsorbées dont le comportement tribologique sera analysé dans les chapitres 4 et 5. Nous tenterons notamment de comprendre l'influence de l'organisation moléculaire des couches d'acides gras sur la réponse en friction.



# Chapitre 4 : Friction Interfaciale

---

Les films fins d'épaisseur nanométrique ne possèdent plus un comportement tribologique statique et dynamique pouvant être décrit par les propriétés visqueuses en volume de la solution. En effet, sous confinement, les mouvements moléculaires sont fortement restreints et les films présentent une réponse de "type solide", caractérisée par une organisation des molécules, sous forme de couches distinctes, orientée par le cisaillement [75].

Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu durant le cisaillement, deux paramètres mis en évidence dans le chapitre 1 comme ayant un impact important sur le comportement en friction, seront étudiés. Dans un premier temps, l'effet de la pression est mesuré lors d'essais de friction à charge normale croissante. Dans un second temps, des essais à différentes vitesses de glissement et sous pression constante vont être présentés et comparés à un modèle de prédiction de la friction en fonction de la vitesse à l'échelle moléculaire.

## 4.1 Effet de la pression

Les propriétés élastiques de la couche confinée de lubrifiant peuvent changer le comportement en friction en fonction de l'état de confinement.

Le but des essais présentés est d'obtenir, par un seul essai tribologique, des informations sur la rhéologie des lubrifiants sur une large gamme de charges normales (0 à 3 mN) et donc de pression. Ainsi, la sphère est déplacée dans deux directions (Z et X) simultanément avec un ratio de vitesse de 0.1 (1 Å/s en Z et 10 Å/s en X) jusqu'à atteindre une charge normale de 3 mN correspondant à une pression d'environ 60 MPa. En préambule à ce paragraphe, il est important de préciser que ces expériences ont été menées après une série de tests tribologiques à charge normale constante avec différents cycles de vitesse. Ceux-ci seront décrits et analysés en détail dans la suite du chapitre et dans le chapitre 5.

### 4.1.1 Caractérisation de la couche en fonction de la charge

- L'épaisseur de la couche

La figure 4-1 présente la variation de l'épaisseur en fonction de la charge pour la solution de dodécane et les trois solutions d'acides gras. Elle montre un impact du glissement, sur les effets de confinement, très différents de ceux observés dans le chapitre précédent, en l'absence de friction. Ces courbes confirment également le rôle de la structuration des molécules de dodécane entre et au voisinage des "parois" constituées par les couches d'acides gras adsorbés, structuration elle aussi dépendante du glissement.

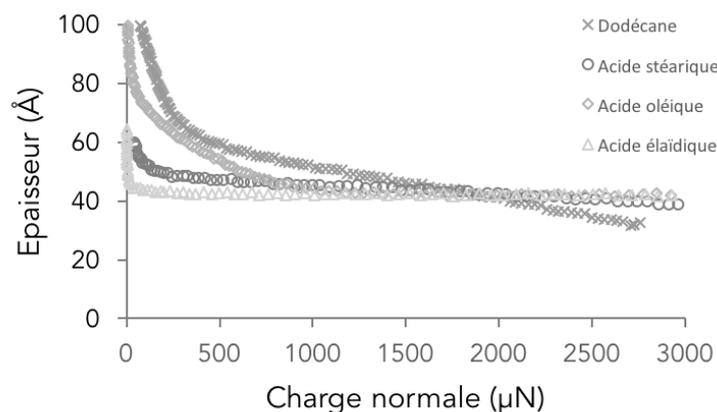


Figure 4-1 Variation de l'épaisseur en fonction de la charge normale pour les solutions de dodécane, d'acide stéarique, d'acide oléique et d'acide élaïdique.

A faibles charges, l'épaisseur de l'interface est nettement plus élevée dans le cas du dodécane et de l'acide oléique par rapport à celle mesurée pour l'acide stéarique et élaïdique. Ceci montre, pour l'acide oléique, l'apparition d'une force normale répulsive à une distance bien supérieure à celle attendue dans l'hypothèse d'une monocouche adsorbée sur chaque surface (voir chapitre 3). A partir de 1 mN, un état stationnaire de confinement est atteint avec une épaisseur d'interface de 42 Å. Dans le cas de l'acide élaïdique, l'épaisseur diminue brutalement à faible charge puis se stabilise à une valeur de 42 Å. Enfin, dans le cas de l'acide stéarique, l'épaisseur diminue rapidement à faible charge (0.15 mN) puis diminue très légèrement au cours du chargement.

La stabilisation de l'épaisseur confinée n'est pas observée pour la solution de dodécane ce qui confirme l'adsorption d'acides gras sur les surfaces. De plus, les épaisseurs d'interfaces à la charge normale de 3 mN, sont similaires pour les trois solutions d'acides gras mais supérieures à celles mesurées lors des essais de chargement sans déplacement tangentiel. Cette différence suggère que le processus conjoint d'écrasement et de cisaillement, favorise le piégeage des molécules de dodécane entre les monocouches d'acides gras.

- Elasticité interfaciale

Le module moyen d'élasticité en cisaillement de l'interface a été calculé, d'après l'équation 3-7, pour les quatre solutions et représenté en fonction de la charge normale sur la figure 4-2.

A faibles charges, le module élastique,  $G$ , pour le dodécane et la solution d'acide oléique est élevé en comparaison de celui des autres solutions. A mesure que la charge augmente, les modules diminuent et atteignent un niveau proche de celui correspondant aux couches d'acides stéarique et élaïdique. Un module moyen, pour une charge comprise entre 1 et 3 mN, de  $6.8 \pm 2.7$  MPa est défini pour l'acide stéarique et de  $3.8 \pm 1.6$  MPa pour l'acide élaïdique. Les évolutions de la réponse élastique de l'interface lors du confinement/glissement sont cohérentes avec celles de son épaisseur, cette dernière se stabilisant pour les 3 solutions, à une charge critique (0.15 mN pour les acides stéarique et élaïdique, 1 mN pour l'acide oléique) au-delà de laquelle le module d'élasticité devient constant.

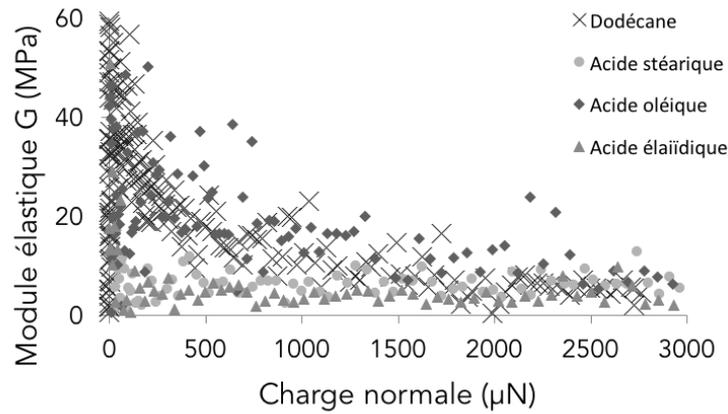
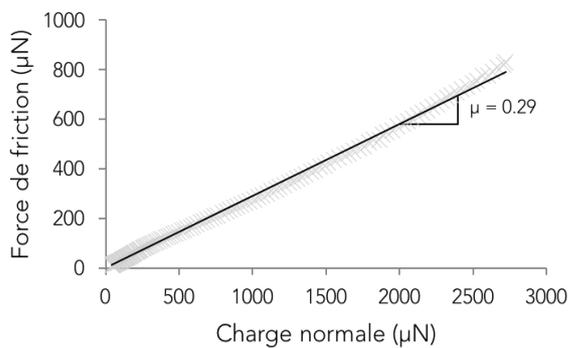


Figure 4-2 Variation du module élastique en cisaillement en fonction de la charge normale pour les solutions de dodécane, d'acide stéarique, d'acide oléique et d'acide élaïdique.

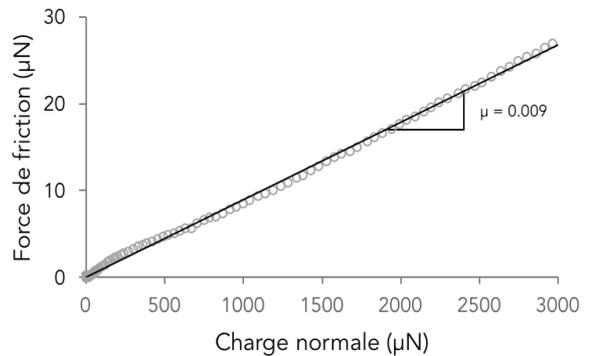
#### 4.1.2 Comportement en friction

La variation de la force de friction en fonction de la charge normale est présentée figure 4-3. On observe des comportements très différents pour chacune des quatre solutions.

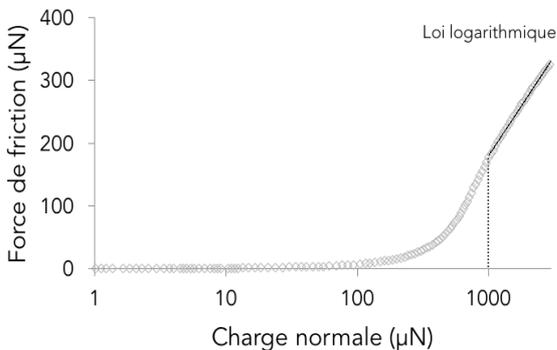
(a) Dodécane



(b) Acide stéarique



(c) Acide oléique



(d) Acide élaïdique

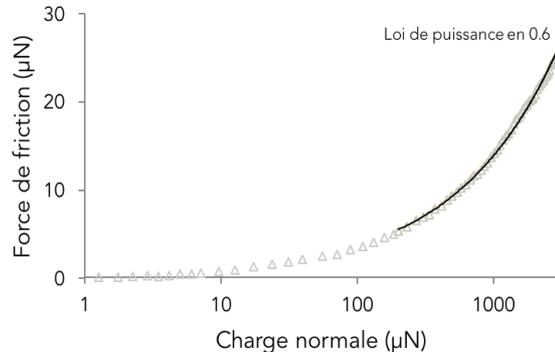


Figure 4-3 Evolution de la force de friction en fonction de la charge normale pour les solutions de dodécane, d'acide stéarique, d'acide oléique et d'acide élaïdique.

- Loi d'Amontons-Coulomb

La force de friction qui croît linéairement avec la force normale dans le cas de la solution de dodécane et d'acide stéarique et peut être modélisée par la loi d'Amontons-Coulomb donnée par la relation :

$$F_x = \mu \cdot (F_z + F_0)$$

*Équation 4-1*

avec  $\mu$  le coefficient de frottement,  $F_z$  la force normale ou charge appliquée et  $F_0$  la force résiduelle.

Un coefficient de friction est obtenu par régression linéaire de la pente de la courbe de la force de friction en fonction de la charge. Une valeur de 0.29 est obtenue pour la solution de dodécane et de 0.009 pour la solution d'acide stéarique. Des résultats similaires ont été présentés dans la littérature [76] où les auteurs ont mesuré, pour une solution d'acide stéarique dilué dans du dodécane avec l'appareil à force de surface du LTDS, un coefficient de friction de 0.0075 dans une gamme de pression allant de 4 à 50 MPa. La force résiduelle  $F_0$  correspond à l'intersection entre la courbe de friction-charge et l'axe des abscisses. Elle est reliée à la force adhésive de l'interface. Elle est donc nulle dans le cas de la solution d'acide stéarique (voir chapitre 3). Pour la solution de dodécane, il semble également que la friction soit dominée par la charge et non par la force adhésive.

- Cobblestone model

Dans le cas de la solution d'acide élaïdique, la force tangentielle varie dans une gamme similaire à celle de l'acide stéarique sur l'intervalle de charges normales exploré. Cependant, elle augmente de façon non linéaire avec la force normale selon une loi puissance d'exposant proche de 2/3 et ce, à partir de 200  $\mu\text{N}$  (soit approximativement la charge au-delà de laquelle l'épaisseur de l'interface reste constante). Dans l'hypothèse d'un contact élastique faiblement adhésif (comme celui observé pour l'acide élaïdique dans le chapitre 3) décrit par la théorie de DMT, cela implique que la contrainte de cisaillement interfaciale est constante et indépendante de la pression. J.N. Israelichvili [77] a observé ce type de signature tribologique sur un dispositif de mesure de forces de surfaces dans le cas d'un contact glissant entre deux monocouches de stéarate de calcium adsorbées sur des lames de mica. L'origine de la friction est attribuée à la pression dominée par les forces de van der Waals et non pas par la charge externe appliquée au contact. Le plan de glissement se situe à l'interface entre les deux monocouches dont le cisaillement nécessite leur séparation localisée au niveau du contact entre les extrémités des molécules. L'énergie dissipée est une fraction du travail d'adhésion et induit une contrainte tangentielle indépendante de la charge normale, dont on peut montrer qu'elle n'est liée qu'à l'énergie de surface et l'aire effective des groupements moléculaires [78].

Ce modèle dit "cobblestone model" semble bien rendre compte de la dépendance de la force de friction à la force normale pour l'acide élaïdique.

- Cas de l'acide oléique

Dans le cas de la solution d'acide oléique, le comportement en friction est très différent de celui observé pour les deux acides gras présentés précédemment. Il est associé à un niveau de friction globalement plus élevé avec deux régimes distincts séparés par une charge critique de l'ordre de 1 mN, pour laquelle les valeurs de l'épaisseur et du module d'élasticité se stabilisent. Lorsque la force normale dépasse cette valeur, la force de frottement suit une loi logarithmique ce qui ne semble pas correspondre un à un modèle connu de friction.

Ces résultats semblent montrer que la combinaison du confinement et du cisaillement, après une série de glissements effectués selon des cinématiques variées, conduit à une "déstructuration" des couches d'acide oléique qui se produit dès les faibles charges, contrairement aux essais d'écrasement sans cisaillement présentés au chapitre 3.

#### 4.1.3 Synthèse

En conclusion, l'acide oléique forme vraisemblablement, dans ces conditions expérimentales, une structure complexe à grande distance. Puis aux fortes pressions, une structure plus stable se forme avec une épaisseur et un module élastique proche de ceux mesurés pour les couches d'acide stéarique et élaïdique. Cependant, le niveau de friction mesuré reste très élevé, suggérant que l'organisation des molécules d'acide oléique est fragile et très sensible à l'historique du glissement subi par l'interface.

Par ailleurs, pour l'acide stéarique et l'acide élaïdique, ces mêmes essais donnent des épaisseurs, des modules élastiques en cisaillement de couche et des niveaux de frottement similaires mais avec des dépendances à la pression de contact très différentes. Ceci pourrait s'expliquer par la force d'adhésion mesurée uniquement dans le cas de la solution d'acide élaïdique conduisant à une relation sous-linéaire entre la force de friction et la charge appliquée.

Les essais de friction, pour les trois solutions d'acides gras, présentés dans la suite de ces travaux sont réalisés à une charge normale constante de 1 mN qui correspond à une condition favorable en termes de stabilité, à la fois de l'épaisseur et du module en cisaillement des différentes couches.

## 4.2 Réponse de l'interface aux changements de vitesse

Les essais consistent à imposer une charge normale de 1 mN (pression de contact,  $P$ , de l'ordre de 30MPa) puis à mettre en glissement la sphère par rapport au plan fixe à une vitesse de 5 Å/s. Après avoir atteint un régime permanent de friction, la vitesse est augmentée brutalement, par paliers successifs, jusqu'à atteindre une vitesse maximale d'environ 500 Å/s. La vitesse est ensuite diminuée, de manière symétrique, jusqu'à la vitesse initiale de 5 Å/s.

Nous cherchons à caractériser l'effet de la vitesse de glissement sur le comportement en friction des trois solutions de lubrifiant.

Dans un premier temps, la réponse globale en friction au cours de changements de vitesses sera décrite. Dans un second temps, la friction interfaciale en régime stationnaire puis en régime transitoire lors des changements de vitesse sera présentée. Enfin, un modèle basé sur la dynamique des liens formés entre les couches adsorbées à l'échelle moléculaire sera développé et comparé aux résultats expérimentaux.

### 4.2.1 Réponse globale en friction aux changements de vitesses

Lorsque la vitesse de cisaillement est brusquement changée, une réponse visqueuse est observée sous la forme d'une variation instantanée de la force tangentielle. Si le cisaillement est augmenté (resp. diminué), la force de friction augmente (resp. diminue) immédiatement. Ce changement est suivi d'une relaxation lente de la force de friction dans le sens opposé vers un nouvel équilibre dépendant de la vitesse de glissement. Ce comportement en friction typique a été également mis en évidence dans la littérature [79].

La figure 4-4 représente l'évolution de la force de friction lors d'un accroissement de vitesse pour le cas de la solution d'acide stéarique et oléique. Le nouvel équilibre de friction, pour une vitesse  $V_2$  avec  $V_1 < V_2$ , est légèrement supérieur dans le cas de la solution d'acide stéarique (figure 4-4 (a)) et inférieur pour les solutions d'acide oléique (figure 4-4 (b)) et élaïdique.

La figure 4-5 représente l'évolution de la force de friction lors d'une diminution de vitesse pour le cas de la solution d'acide stéarique et oléique. Le nouvel équilibre de friction, pour une vitesse  $V_2$  avec  $V_1 > V_2$ , est légèrement inférieur dans le cas de la solution d'acide stéarique (figure 5-4 (a)) et supérieur pour les solutions d'acide oléique (figure 4-5 (b)) et élaïdique.

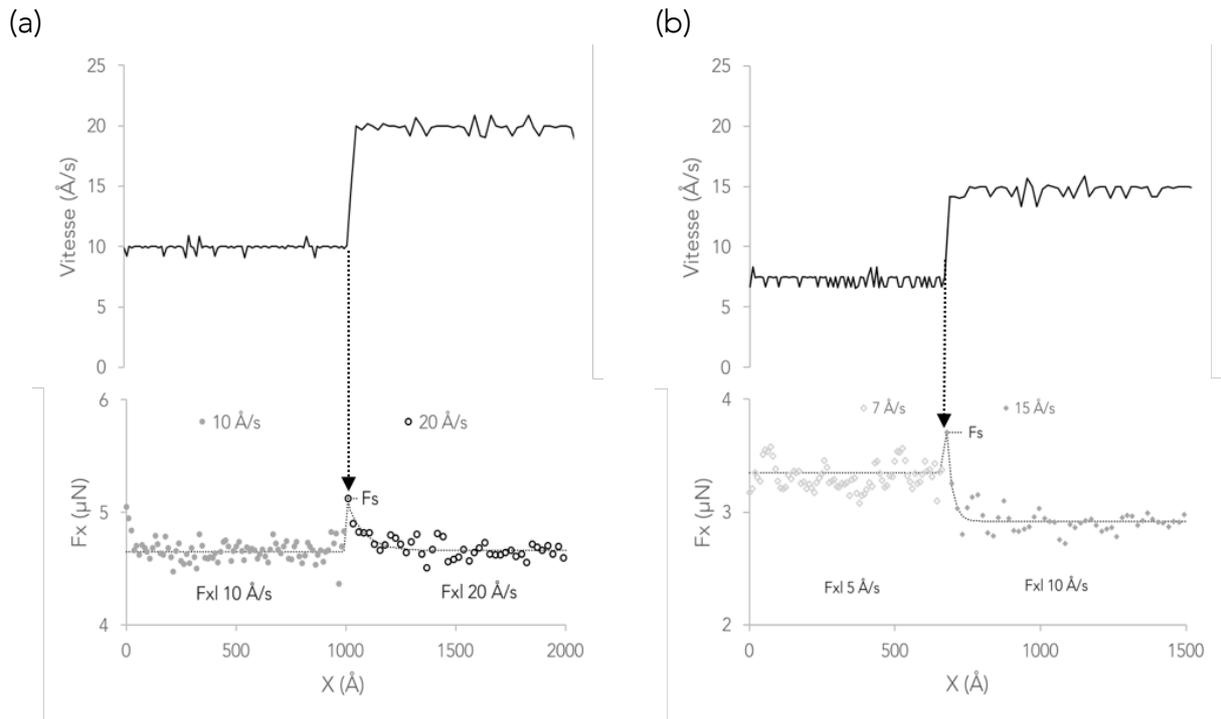


Figure 4-4 Evolution typique de la force de friction lors d'une augmentation de la vitesse sous une charge normale constante 1mN pour (a) la solution d'acide stéarique et (b) la solution d'acide oléique.

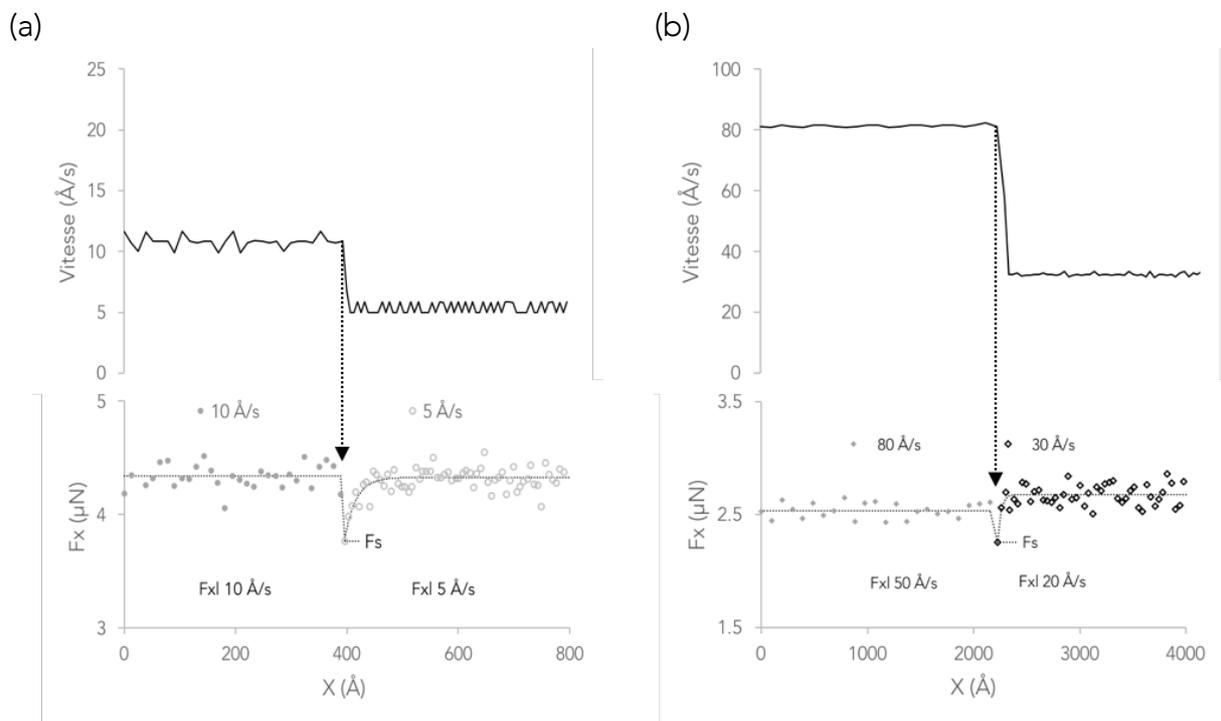


Figure 4-5 Evolution typique de la force de friction lors d'une diminution de la vitesse sous une charge normale constante 1mN pour (a) la solution d'acide stéarique et (b) la solution d'acide oléique.

## 4.2.2 Régime stationnaire

La valeur moyenne de force tangentielle, lorsqu'elle a atteint son niveau stationnaire, est mesurée pour chaque palier de vitesse et portée en fonction de la vitesse en échelle logarithmique pour les trois acides gras à la figure 4-6. Les marqueurs pleins montrent les résultats obtenus dans la phase d'augmentation de la vitesse et les marqueurs vides ceux obtenus pendant la phase de diminution de la vitesse. Les niveaux de friction diffèrent par rapport au niveau mesuré pour les essais de chargement et cisaillement simultanés. Ceci s'explique car l'effet de la pression a été mesuré après de nombreux essais à charge normale constante qui ont pu perturber l'organisation des couches.

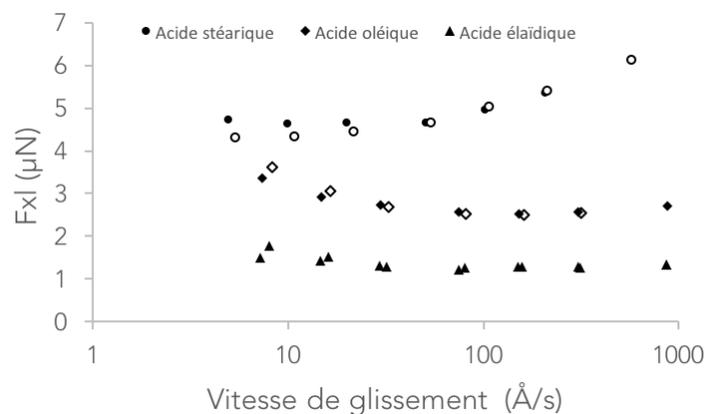


Figure 4-6 Variation de la force de friction stationnaire moyenne pour différents paliers de vitesse de 5 à 500  $\text{\AA}/\text{s}$  en fonction de la vitesse pour des solutions d'acide stéarique, oléique et élaïdique. Les marqueurs pleins représentent les mesures lorsque la vitesse est augmentée et les marqueurs vides lorsque la vitesse est diminuée. Tous les essais sont effectués à la charge normale de 1 mN.

Tout d'abord, le niveau de friction mesuré pour la solution d'acide stéarique est supérieur à celui mesuré pour les solutions d'acides gras insaturés.

De plus, la figure 4-6 montre trois cinétiques d'évolution différentes :

- Pour la solution d'acide stéarique, la force de friction est constante jusqu'à 100  $\text{\AA}/\text{s}$  puis augmente avec la vitesse.
- Pour la solution d'acide oléique, la friction diminue avec la vitesse jusqu'à 100  $\text{\AA}/\text{s}$  puis devient indépendante de la vitesse.
- Pour la solution d'acide élaïdique, la friction montre un comportement similaire à celui de l'acide oléique. Cependant, les variations sont très faibles en comparaison aux deux autres solutions.

On observe pour les trois lubrifiants, une bonne superposition des résultats obtenus pour les paliers de vitesses croissantes et décroissantes.

Ces évolutions de la friction en fonction de la vitesse sont proches des résultats présentés par Campen [3] pour des solutions d'acides stéarique, oléique et élaïdique étudiées avec un tribomètre sphère-plan sous une pression de contact de 0.69 GPa et pour des vitesses  $10^{-7}$  m/s et  $10^{-2}$  m/s. La diminution de la friction avec la vitesse pour l'acide oléique est cependant plus marquée dans le cadre de nos essais. Néanmoins, Campen [3] et d'autres auteurs [4], pour des expériences tribologiques menées à différentes échelles de pressions et de vitesses montrent une réduction de la friction plus importante pour l'acide stéarique par rapport aux acides gras insaturés.

L'épaisseur et les propriétés mécaniques des différentes couches ont également été mesurées lors des différents paliers de vitesses.

Aucune variation transitoire de l'épaisseur n'est détectée lors des changements de vitesses pour les trois solutions. De plus, l'épaisseur moyenne reste inchangée tout au long de l'essai pour les solutions d'acides stéarique et élaïdique. En revanche, dans le cas de la solution d'acide oléique, l'épaisseur moyenne diminue d'environ 2 Å à hautes vitesses (à partir de 100 Å/s) par rapport aux basses vitesses. Cette variation d'épaisseur semble coïncider avec le changement de l'évolution de la friction en fonction de la vitesse observé sur la figure 4-6.

La figure 4-7 présente la raideur  $K_x$  moyenne, mesurée à chaque palier de vitesse, en fonction de la vitesse de glissement pour les différents lubrifiants. Pour l'acide stéarique, la raideur  $K_x$  est constante à basses vitesses (jusqu'à 100 Å/s) puis diminue avec la vitesse. Une tendance similaire semble être observée pour l'acide oléique et élaïdique mais d'une amplitude plus faible.

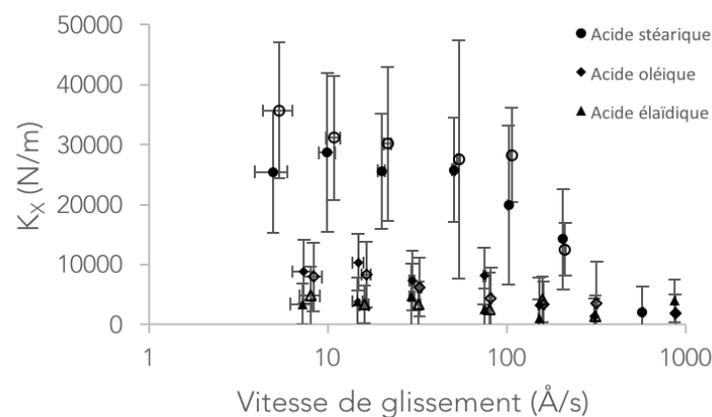


Figure 4-7 Variation de la raideurs  $K_x$  moyenne par palier de vitesse en fonction de la vitesse pour des solutions d'acides stéarique, oléique et élaïdique. Les marqueurs pleins représentent les mesures lorsque la vitesse est augmentée et les marqueurs vides lorsque la vitesse est diminuée.

L'amortissement visqueux reste faible et difficile à discriminer du bruit pour les trois solutions et ne sera pas exploité au cours de ces essais.

Les tendances observées pour les trois lubrifiants sont très différentes. La solution composée d'acide élaïdique produit le niveau de friction le plus faible. La réponse tribologique des couches adsorbées formées par l'acide élaïdique est la plus stable et la moins sensible à la vitesse que ce soit en termes de friction interfaciale, d'épaisseur ou de rhéologie. La solution d'acide stéarique présente un comportement quasi-indépendant de la vitesse jusqu'à 100 Å/s. Au-delà une augmentation de la friction accompagnée d'une chute de la raideur  $K_x$  est observée quand la vitesse de glissement croît. Pour la solution d'acide oléique, la force de friction diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente puis atteint un plateau associé à une épaisseur plus faible et une décroissance de la raideur tangentielle  $K_x$ . Les effets de la vitesse de glissement vont être caractérisés par des réponses instantanées en friction, décrites dans la suite de ce chapitre.

#### 4.2.3 Régime transitoire

Le comportement en friction lors de changements de vitesse a été décrit dans la littérature. Dans le cas d'un contact sec multi-aspérités, Bureau [29] reporte que, lors d'un saut d'une vitesse  $V_1$  à une vitesse  $V_2$  (avec  $V_1 < V_2$ ), la force de friction augmente transitoirement avant de rejoindre son niveau stationnaire (figure 4-8). La distance caractéristique pour atteindre le niveau stationnaire est appelé  $D_0$  et a été interprétée par Dieterich [30] comme étant la distance glissée nécessaire pour renouveler complètement la population des aspérités portant la charge.

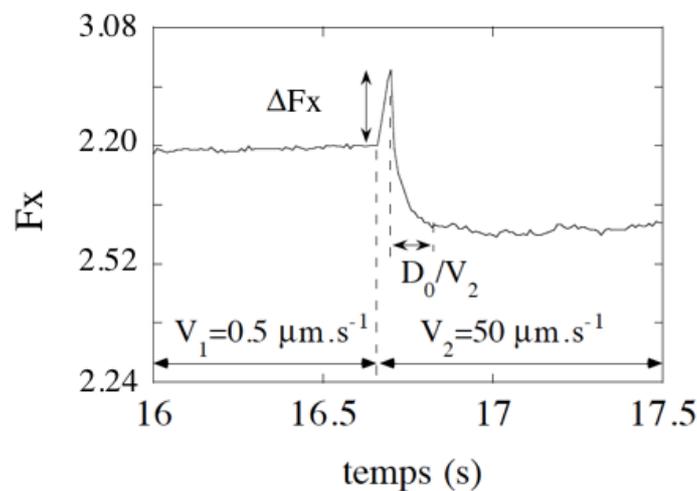


Figure 4-8 Réponse transitoire lors d'un saut de vitesse, pour une interface PMMA/PMMA à température ambiante,  $K=160\,000\text{ N/m}$  et  $W=7\text{ N}$  d'après [29].

Les signaux de friction obtenus dans ce travail présentent parfois ces pics statiques suite aux changements de vitesses ; d'autres fois, ceux-ci ne conduisent qu'à des variations du niveau de friction sans pics associés. L'absence de pic n'est pas nécessairement le reflet d'une signature particulière de la friction de l'interface mais peut s'expliquer par l'acquisition d'un point de mesure seulement toutes les 1.2 s ce qui ne permet pas d'accéder en continu aux variations de la force tangentielle.

La figure 4-9 représente la force de friction,  $F_x$ , en fonction de la distance glissée,  $X$ , pour deux sauts de vitesses (passage de 0.5 nm/s à 1 nm/s puis de 10 nm/s à 20 nm/s) dans le cas de l'acide stéarique. La figure 4-9 (a) montre une transition provoquant un pic de friction alors que la figure 4-9 (b) montre une transition avec un simple changement du niveau de friction. Les courbes correspondantes pour l'acide oléique et élaïdique montrent des comportements similaires à ceux présentés figure 4-9 mais avec des valeurs de friction différentes.

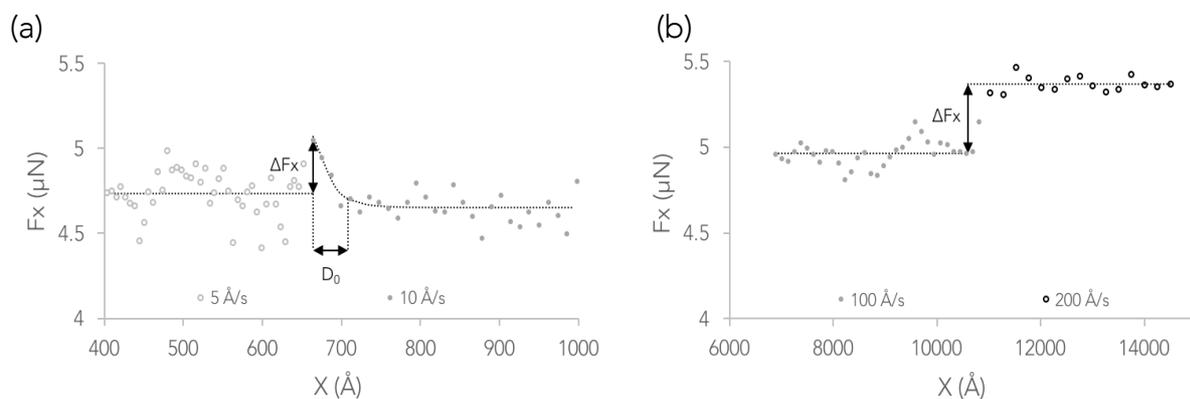


Figure 4-9 Variation de la friction en fonction de la distance glissée pour deux transitions de vitesses pour une solution d'acide stéarique (a) avec un pic de friction et (b) sans pic de friction associé.

Lors de changement de vitesse conduisant à un pic de friction, la relaxation de la force tangentielle, liée à l'accommodation de l'interface à la nouvelle vitesse de glissement, est ajustée par une courbe exponentielle dont l'équation est utilisée pour définir la distance  $D_0$ . Les valeurs moyennes de ce paramètre sont calculées à partir de tous les pics mesurés sur l'ensemble des d'essais menés pour les différentes solutions et sont présentées dans le tableau 4-1. Compte tenu du faible nombre pic, il n'est pas possible d'établir une corrélation entre l'écart de vitesse ou le niveau de vitesse et la distance d'acomodation.

Tableau 4-1 Distance d'accommodation moyenne,  $D_0$ , pour les solutions d'acides stéarique, oléique et élaïdique.

Solutions	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$D_0$ (Å)	$39 \pm 7$	$48 \pm 14$	$48 \pm 10$

Au-delà d'une vitesse de glissement de  $50 \text{ \AA/s}$ , les déplacements effectués en  $1.2 \text{ s}$  sont supérieurs à la distance  $D_0$ . Ceci justifie qu'à partir de cette vitesse, aucun pic statique de friction ne puisse être mesuré.

Ces changements rapides de la vitesse de glissement ont également été interprétés, dans la littérature [67], par une contribution visqueuse de l'interface responsable de la variation instantanée de friction.

Dans le cadre d'une telle hypothèse, il est possible de déduire une viscosité effective  $\eta_P$ , lors d'un saut de vitesse en présence ou en absence de pic statique de friction. Celle-ci est alors donnée par la relation suivante [67]:

$$\eta_P = \frac{\Delta F_x \cdot d}{\Delta V \cdot S}$$

Équation 4-2

où  $\Delta F_x$  est l'écart de la force de friction entre deux paliers de vitesse consécutifs distants de  $\Delta V$ ,  $S$  la surface de contact de l'interphase et  $d$  l'épaisseur impliquée dans le cisaillement visqueux.

La valeur de  $\Delta F_x$  est définie sur la figure 4-9, en présence ou l'absence de pic.

Cette variation de viscosité a été calculée en faisant l'hypothèse que le cisaillement se produit dans toute l'épaisseur de l'interface et par conséquent  $d=2L_c$ . Cependant, il est aussi possible que le cisaillement soit localisé dans un plan de cisaillement correspondant à la zone d'interpénétration des chaînes alkyles.

La figure 4-10 représente, en échelle semi-logarithmique, l'évolution de la viscosité effective en fonction de la vitesse de glissement. Une diminution de la viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente est observée pour les trois solutions. Cette tendance est caractéristique d'un comportement rhéo-fluidifiant des lubrifiants.

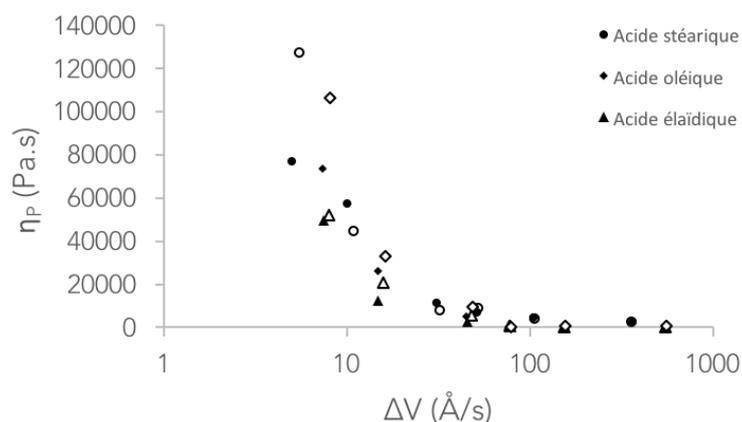


Figure 4-10 Variation de la viscosité effective pour les différentes transitions de vitesse en fonction des écarts de vitesse pour des solutions d'acide stéarique, oléique et élaïdique. Les marqueurs pleins représentent les mesures lorsque la vitesse est augmentée et les marqueurs vides lorsque la vitesse est diminuée

Les résultats reportés dans ce paragraphe montrent que les films limites formés par les trois types d'acides gras possèdent des réponses tribologiques très différentes en fonction de la vitesse de glissement notamment avec des distances caractéristiques de renouvellement de jonctions bien distinctes. Néanmoins, la dépendance en vitesse de la viscosité effective, en considérant un cisaillement concernant toute l'interface, est identique pour les trois solutions et ne permet pas d'expliquer ces différences de comportement en friction observées. La friction interfaciale ne peut donc être interprétée simplement en termes de rhéologie interfaciale.

Les phénomènes impliqués à l'échelle moléculaire lors du glissement pourraient constituer une voie de compréhension de ces différences de comportement mesurées à l'échelle macroscopique. Un modèle basé sur les concepts de la friction décrits au chapitre 1 est présenté dans le paragraphe suivant pour tenter d'apporter une interprétation au moins qualitative de l'effet de la vitesse du glissement sur la friction.

#### 4.2.4 Modèle de friction à l'échelle moléculaire

Les résultats expérimentaux détaillés dans le paragraphe précédent, vont être discutés et interprétés dans le cadre des hypothèses suivantes :

- Les monocouches d'acides gras sont considérées comme des couches élastiques (module d'élasticité en cisaillement,  $G$ ) dans laquelle chaque molécule a une surface d'adsorption offerte  $\sigma$ .

- Sous l'action d'une charge normale externe, les films d'acides gras constituent une interface multi-contacts, dépendante de la rugosité des substrats bien que celle-ci soit faible, formée par  $N$  jonctions d'aire  $\delta A$  et d'épaisseur moyenne  $2L_c$ .

- Au sein de ces jonctions, les monocouches s'interpénètrent sur une profondeur  $d_1$ . Les molécules des monocouches antagonistes interagissent pour former ce que nous appellerons des liens moléculaires. La fraction des chaînes participant à ces liens est notée  $\psi$ . Elle dépend à la fois du temps et de la vitesse de glissement. Les propriétés physiques de la zone d'interpénétration ont été décrites par Joanny [42] dans un article théorique sur les mécanismes de lubrification pour des polymères en brosses. Ainsi, si  $Q$  représente le nombre de monomères d'un lien présents dans la zone d'interpénétration et  $P$  le nombre total de monomères dans une chaîne, les conditions d'incompressibilité et de conservation du nombre de monomères appartenant à une chaîne libre donnée permettent d'établir les relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{d_1}{2L_c} = \psi \times \frac{Q}{N} \\ \psi = \frac{\pi}{2} \left( 1 - \psi \times \frac{Q}{N} \right) - \cot \left[ \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{Q}{N} \right) \right] \end{cases}$$

Équation 4-3

Le système d'équations permet donc de déduire  $d_1$  et  $Q$  en fonction de  $\psi(t,V)$ .

Deux échelles spatiales sont alors définies et couplées entre elles dans le processus de glissement :

- l'échelle mésoscopique reliée à la jonction définie par  $\sqrt{\delta A}$  ;
- l'échelle moléculaire reliée à la zone d'interpénétration définie par  $d_1$ .

La figure 4-11 représente une schématisation de ces deux échelles.

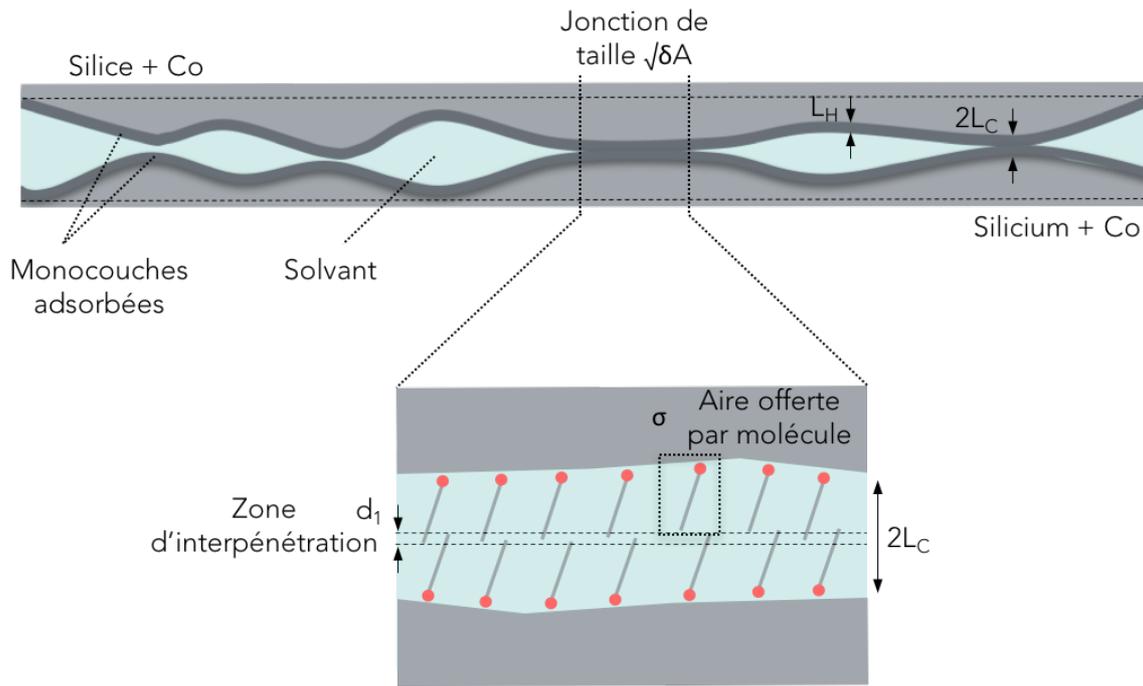


Figure 4-11 Représentation schématique de l'interface à l'échelle mésoscopique et moléculaire.

Cette dualité permet de développer un modèle de friction de type "State and rate" [29] où la force tangentielle s'écrit comme le produit d'une contrainte de cisaillement interfacial,  $\sigma_s(V)$ , d'origine moléculaire, avec l'aire réelle du contact,  $A_r(\phi)$ , dépendant de l'histoire du glissement inclus dans la variable d'état  $\phi$  et du caractère multi-contacts de l'interface. Cette fonction mémoire implique une longueur caractéristique  $D_0$  [80] [29] correspondant à la distance glissée nécessaire au renouvellement complet des jonctions. Nous supposons ici que  $D_0$  est environ égale à  $\sqrt{\delta A}$  [61]. En régime établi, la fonction  $\phi$  est constante et vaut  $D_0/V$ . L'aire réelle du contact s'écrit alors simplement [29] :

$$A_r = A_0 \times \left[ 1 + m \ln \left( 1 + \frac{D_0}{V\tau} \right) \right]$$

Équation 4-4

où  $A_0$  est l'aire de contact au démarrage du glissement à la vitesse  $V$ ,  $m = \frac{d \ln(\sigma_s)}{d \ln(\dot{\epsilon})}$  traduisant la sensibilité de l'interface à la vitesse de déformation et  $\tau$  correspondant au temps de coupure.

Pour déterminer la contrainte  $\sigma_s(V)$ , nous adaptons les modèles établis par Chernyak et Leonov [40] [41] pour prédire la friction des élastomères. Ceux-ci sont basés sur une description statistique de la dynamique de rupture et de formation des liens au cours du glissement, qui se produisent respectivement sur des temps

caractéristiques  $\tau_0$  et  $\tau_1$ . Nous supposons que la zone d'interpénétration est le siège de ces mécanismes (présentés dans la figure 4-12).

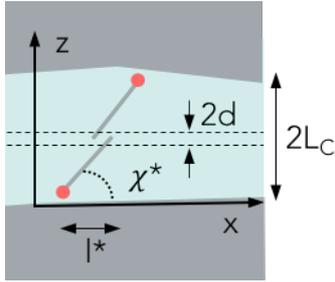


Figure 4-12 Schématisation de l'extension d'un lien à la distance  $l^*$  où se produit sa rupture spontanée.

Si  $N_0$ ,  $N_b$  et  $N_f$  sont respectivement le nombre total de chaînes (nombre de molécules d'acide gras), le nombre de chaînes liées présentes dans la zone d'interpénétration et le nombre de chaînes libres hors de la zone d'interpénétration, alors :

$$N_0 = N_b + N_f$$

Équation 4-5

En régime établi, cette relation s'écrit :

$$-\frac{N_b}{\tau_0} + \frac{N_f}{\tau_1} = 0$$

Équation 4-6

Il est alors possible de déduire que :

$$\frac{N_b}{N_0} = \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_1}$$

Équation 4-7

En présence de cisaillement, les liens s'étirent jusqu'à un angle  $\chi^*$  associé à une distance de glissement,  $l^*$ , ce qui provoque leur rupture spontanée. Pour un glissement en régime permanent à la vitesse  $V$ , le temps nécessaire pour atteindre cette tension critique s'écrit :

$$t_b = \frac{l^*}{V} = \frac{2L_c \times \cot(\chi^*)}{V}$$

Équation 4-8

La durée de vie moyenne  $\langle t \rangle_b$  et le nombre moyen  $\langle N \rangle_b$  de liens sont donnés par les relations :

$$\langle t \rangle_b = \tau_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_b}{\tau_0}\right) \right]$$

Équation 4-9

$$\langle N \rangle_b = N_0 \frac{\langle t \rangle_b}{\langle t \rangle_b + \tau_1}$$

Équation 4-10

Puisque les chaînes travaillant dans un état lié appartiennent à la zone d'interpénétration, on déduit :

$$\psi = \frac{\langle N \rangle_b}{N_0} = \frac{\langle t \rangle_b}{\langle t \rangle_b + \tau_1}$$

Équation 4-11

Apparaissent alors deux échelles de temps, elles aussi couplées :

- la durée de vie d'une jonction correspondant à  $D_0/V$  ;
- la durée de vie d'un lien correspondant à  $\langle t \rangle_b$ .

Comme l'a suggéré Leonov [41], la rupture de lien moléculaire ne se produit pas exactement à l'instant  $t_b$  mais est différé du temps  $\hat{t}$  que met la molécule à s'extraire de la zone d'interpénétration. Nous supposons que  $\hat{t}$  correspond au temps de Rouse,  $T_R$ , associé à la portion de chaînes constituée de  $Q$  monomères présents dans la zone d'interpénétration. Ce temps est défini par la relation :

$$T_R = \frac{\zeta Q^2 a^2}{kT}$$

Équation 4-12

où  $\zeta$  est un coefficient de friction moléculaire,  $a$  est la taille moyenne d'un monomère.

L'introduction de ce retard dans le modèle de Chernyak et Leonov conduit à l'expression suivante de la contrainte de cisaillement interfacial  $\sigma_s$  :

$$\sigma_s = u \cot(\chi^*) \sigma_0 \times \frac{[1 - (1 + m_1 + 1/u)] \exp(-m_1 - 1/u)}{1 + \gamma m_1 - \exp(-m_1 - 1/u)}$$

Équation 4-13

avec  $m_1 = \frac{\tau_1}{\tau_0}$ ,  $\gamma = \frac{\tau_1}{T_R}$  et  $u = \frac{V\tau_0}{2L_C - \cot(\chi^*)}$  et  $\sigma_0$  la contrainte de tension élastique de la monocouche qui est proportionnelle au module d'élasticité en cisaillement  $G$ .

Ceci permet donc de déterminer la force de friction,  $T$ , en régime établi, en fonction de la vitesse, des propriétés physiques des monocouches d'acides gras, tout en prenant en compte l'histoire du glissement via la variable d'état  $\phi = D_0/V$ , telle que :

$$T = \sigma_0 A_0 u \cot(\chi^*) \left( \frac{[1 - (1 + m_1 + 1/u)] \exp(-m_1 - 1/u)}{1 + \gamma m_1 - \exp(-m_1 - 1/u)} \right) \left[ 1 + m \ln \left( 1 + \frac{D_0}{\tau V} \right) \right]$$

Équation 4-14

L'application de ce modèle aux acides stéarique, oléique et élaïdique permet de bien décrire la dépendance en vitesse de leur réponse en friction comme le montre la figure 4-13. Les paramètres ajustables sont  $\zeta$ ,  $\tau$ ,  $\tau_0$ ,  $\tau_1$  et  $m$ .

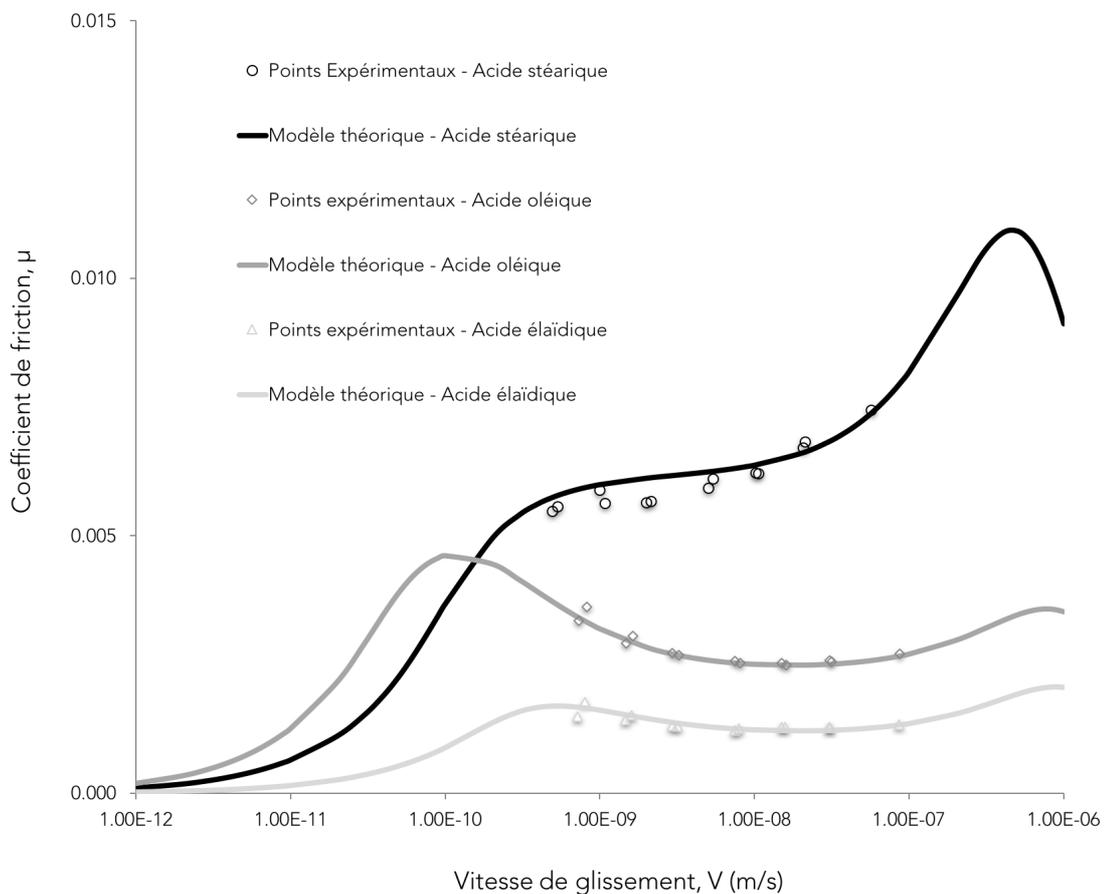


Figure 4-13 Variation du coefficient de friction stationnaire moyen pour différents paliers de vitesse de 5 à 500 Å/s en fonction de la vitesse pour des solutions d'acide stéarique, oléique et élaïdique. Tous les essais sont effectués à la charge normale de 1 mN.

Ainsi ces ajustements théoriques permettent de définir, pour une vitesse de glissement de 5 Å/s, une zone d'interpénétration respectivement de 15.3, 12.9 et 12.5 Å pour l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide élaïdique. Cette zone d'interpénétration diminue avec la vitesse de glissement. Egalement, les temps de vie d'un lien  $\langle t \rangle_b$ , dépendant de  $\tau_0$ ,  $\tau_1$  et  $\hat{\tau}$ , valent 7, 9 et 8 s pour l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide élaïdique. Le niveau de friction du modèle théorique est

contrôlé par le module élastique en cisaillement,  $G$ , qui est obtenu expérimentalement.

En calculant le taux de rupture des liens et intégrant l'équation qui régit l'évolution temporelle de la variable d'état  $\phi(t)$ , il serait possible de déterminer la fonction  $\psi(V,t)$  et par conséquent  $T(V,t)$ .

### 4.3 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent des comportements en friction différents pour les trois acides gras.

Les mesures de friction sous vitesse de cisaillement constante ont mis en évidence un comportement d'Amontons-Coulomb avec une force de friction dominée par la charge normale appliquée, sans composante adhésive pour la solution d'acide stéarique. Dans le cas des acides gras insaturés, la friction n'est plus modélisée par un frottement de Coulomb. Pour l'acide élaïdique, la friction semble être décrite par le modèle Cobblestone mettant en évidence des effets adhésifs lors du glissement. Le comportement en friction des couches d'acide oléique est associé à un niveau de friction beaucoup plus élevé et difficile à caractériser. L'épaisseur et le module élastique en cisaillement sont similaires pour les trois films confinés sous une charge de 3 mN en présence de cisaillement.

En régime stationnaire, l'augmentation de la vitesse de cisaillement se traduit par une augmentation de la force de friction associée à une chute de la raideur en cisaillement de l'interface dans le cas de la solution d'acide stéarique. En revanche, pour les solutions d'acides gras insaturés, l'augmentation de la vitesse est caractérisée par une diminution de la friction. Une diminution de la raideur en cisaillement avec la vitesse est également observée. Les variations de friction et de raideurs en cisaillement, pour la solution d'acide élaïdique, paraissent cependant très faibles en comparaison des variations mesurées pour les deux autres solutions.

En régime transitoire, les variations instantanées de friction ont permis de calculer une viscosité effective traduisant l'accommodation au changement de vitesse en faisant l'hypothèse que la réponse reflète la sollicitation de toute l'épaisseur de l'interface. Son évolution en fonction de la vitesse a permis de mettre en évidence un comportement rhéo-fluidifiant similaire pour les trois solutions. Ceci confirme bien l'origine moléculaire de la friction. Les variations instantanées de friction ont également permis de mesurer des distances  $D_0$  associées, dans la littérature [30], au renouvellement de l'interface. Cette distance vaut environ 40 Å pour l'acide stéarique et 50 Å pour l'acide oléique et l'acide élaïdique.

Enfin, un modèle de friction moléculaire théorique a été proposé pour tenter d'expliquer les différents comportements en friction. Il repose sur le modèle de friction "State and rate" et sur les travaux de Chernyak et Leonov. La force de friction

est alors calculée en faisant l'hypothèse que les monocouches d'acides gras adsorbés sur les surfaces opposées forment des jonctions au sein desquelles les extrémités des chaînes interagissent au niveau d'une zone d'interpénétration. La friction est alors produite par la formation et la rupture de liens entre les extrémités des chaînes d'acides gras dans la zone d'interpénétration.

Ainsi, les différentes évolutions de la friction en fonction de la vitesse mesurées expérimentalement pour les films d'acides stéarique, oléique et élaïdique ont été prédites par ce modèle. Ce dernier montre, de plus, que même pour des surfaces avec une rugosité considérée comme très faible (0.5 nm RMS), le couplage des échelles mésoscopique et moléculaire est nécessaire pour modéliser le comportement en friction.



# Chapitre 5 : Rajeunissement et vieillissement de l'interface

---

Le modèle « State and rate » est une loi empirique utilisée pour décrire, à l'échelle macroscopique, le comportement en friction sec de contacts multi-aspérités pour une large gamme de matériaux. Un aspect fondamental de ce modèle est le vieillissement de l'interface qui se traduit par une augmentation de la friction avec l'âge du contact en raison de fluage des aspérités (vieillissement géométrique) et du renforcement de l'interface (vieillissement structural). Une compétition s'établit alors entre ce vieillissement et un rajeunissement sous cisaillement de l'interface. Cette approche peut être étendue aux contacts en lubrification limite.

L'objet de ce chapitre est d'étudier les phénomènes de rajeunissement/vieillissement de l'interface pour les différentes solutions afin de mieux appréhender les mécanismes moléculaires mis en jeu lors de la mise en glissement, lors du vieillissement structural des jonctions et de la relaxation, ainsi que lors du rajeunissement sous cisaillement. Nous nous attacherons à mettre en évidence l'impact de l'architecture moléculaire sur la réponse transitoire du lubrifiant sous pression.

Dans ce cadre, la première partie de ce chapitre est consacrée au comportement tribologique de l'interface lors d'une première mise en glissement. Dans un second temps, des essais dits de "Stop and Go", successions de démarrages et d'arrêts de durée variable, sont réalisés dans le but d'une part, de définir des temps et des distances caractéristiques du vieillissement et du rajeunissement du contact, et d'autre part de mieux comprendre l'impact de l'organisation moléculaire des différentes couches d'acide gras sur leur réponse en friction.

## 5.1 Processus de mise en glissement

Des essais de glissement à environ 5 Å/s sous une charge normale imposée constante à 1 mN ont été réalisés pour les différentes interfaces. Après application de la charge normale, les temps de contact avant glissement sont de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

### 5.1.1 Phénomènes caractéristiques

D'après la littérature [67], l'évolution typique de la force de friction,  $F_x$ , en fonction de la distance glissée, pour une charge normale constante, est schématisée figure 5-1.

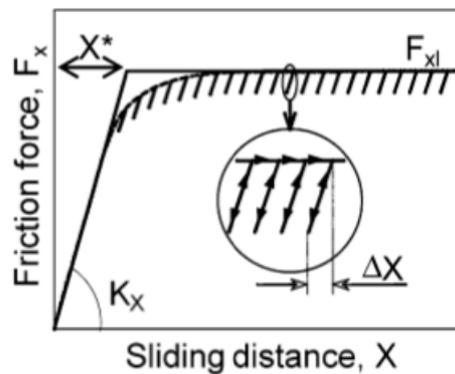


Figure 5-1 Evolution de la force de friction en fonction de la distance glissée lors de la mise en glissement avec la superposition des microdéplacements dans la direction de friction utilisés pour la mesure simultanée de la raideur tangentielle de l'interface [61].

La mise en glissement présente une première phase d'augmentation linéaire de la force tangentielle avec la distance de glissement dont la pente correspond à la raideur élastique en cisaillement de l'interface,  $K_x$ . La force de friction,  $F_x$ , atteint ensuite une valeur limite  $F_{xl}$ . La transition entre les deux phases se produit pour une distance,  $X^*$ , calculée par la relation :

$$X^* = \frac{F_{xl}}{K_x}$$

Équation 5-1

$X^*$  étant définie comme la distance seuil à partir de laquelle la couche cisailée n'est plus en tension élastique.

Dans le cadre de contact adhésif, un pic statique de friction, pouvant conduire à des instabilités de friction de stick-slip [38], est fréquemment observé lors de la mise en glissement. La figure 5-2 représente de façon schématisque la variation de la force tangentielle en fonction de la distance de glissement ainsi que les grandeurs

caractéristiques associées lors d'une mise en glissement accompagnée d'un pic de friction statique.

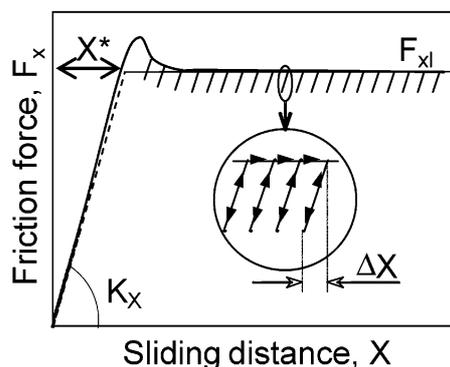


Figure 5-2 Schéma représentatif de la variation de la force de friction en fonction de la distance glissée lors de la mise en glissement avec une force de friction statique supérieure à la force de friction dynamique [61].

### 5.1.2 Observations expérimentales

La réponse en friction mesurée, dans le cas des trois solutions d'acides gras, lors de la première mise en glissement est caractéristique d'un contact adhésif. En effet, la force de friction en fonction de la distance augmente d'abord brutalement jusqu'à une valeur maximale  $F_s$  qui définit le pic de friction statique. Cette force relaxe ensuite progressivement jusqu'à la force de friction limite  $F_{xl}$  (figure 5-3). Ce niveau est atteint après une distance glissée de 80 Å environ. Ce processus s'accompagne pour les trois couches d'acides gras d'un enfoncement de 4 Å qui se stabilise après un glissement sur une longueur d'environ 300 Å.

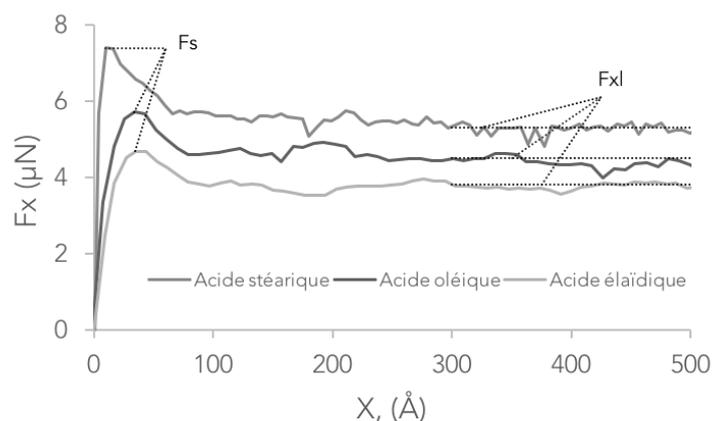


Figure 5-3 Evolution de la force de friction en fonction de la distance glissée lors de la première mise en glissement à 5 Å/s avec une charge normale de 1 mN pour les solutions d'acide stéarique, oléique et élaïdique. Un déplacement tangentiel oscillant de fréquence 70 Hz et d'amplitude de 0.5 Å est superposé au mouvement de glissement pour mesurer la raideur tangentielle du contact.

La force de friction limite mesurée pour une charge normale de 1 mN, dans le cas des trois acides gras est très faible, signature d'un régime de supraglissement.

Les caractérisations mécaniques, en mode dynamique, effectuées simultanément, fournissent des raideurs en cisaillement,  $K_x$ , relativement élevées, comprises entre 36000 et 9500 N/m. Ces raideurs sont plus faibles en glissement qu'à l'arrêt. La raideur en cisaillement,  $K_x$ , est plus élevée pour la solution d'acide stéarique que celle des solutions d'acides gras insaturés.

De plus, à partir de ces valeurs moyennes de raideur  $K_x$  et du niveau de friction  $F_{xl}$ , l'équation 5-1 permet de déterminer la distance seuil,  $X^*$ . Les amplitudes des pics statiques de friction ont également été mesurées avec le paramètre  $\Delta F_x = F_s - F_{xl}$ .  $\Delta T$  correspond au temps d'attente avant la première mise en glissement.

Toutes ces grandeurs sont récapitulées dans le tableau 5-1. Les essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés après ceux présentés au chapitre 4, ce qui explique les légères différences de niveaux de friction et de raideur en cisaillement mesurées.

Tableau 5-1 Grandeurs caractéristiques de la première mise en glissement à 5 Å/s.

Solution	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$\Delta T$ (s)	40	19	13
$F_{xl}$ ( $\mu N$ )	5.3	4.5	3.8
$K_x$ (N/m)	36 000	12 000	9 500
$X^*$ (Å)	1.5	3.8	4
$\Delta F_x$	2.1	1.2	0.9

Les valeurs de friction  $F_{xl}$  et de raideur  $K_x$  présentées dans cette partie confirment les résultats présentés au chapitre 3 qui suggéraient un module d'élasticité en cisaillement plus élevé pour la couche d'acide stéarique et donc une couche plus raide. Corrélativement, celles-ci conduisent également à une distance seuil  $X^*$ , à partir de laquelle la courbe force de friction/distance glissée sort de son domaine de linéarité, inférieure pour l'acide stéarique par rapport à celles obtenues pour les acides gras insaturés.

Une différence, moindre, entre le niveau de friction et la raideur en cisaillement a été mesurée entre les acides oléique et élaïdique, avec un comportement en friction plus « instable » dans le cas de l'acide oléique dont la chaîne aliphatique est coudée. La valeur de  $X^*$  calculée est du même ordre de grandeur pour les deux acides gras insaturés.

Lorsque le sens de glissement est inversé sans arrêt, aucun pic statique de friction n'est observé, ce qui a été qualifié dans la littérature de stick-slip inversé [38]. Ce constat met en évidence la différence entre la première mise en glissement et les

suivantes. Ces phénomènes sont analysés dans la suite de ce chapitre au moyen d'essais alternant phases de glissement et d'arrêt de durée variable.

## 5.2 Vieillessement et rajeunissement de l'interface

Les essais de "Stop and Go" menés pour exacerber les phénomènes de vieillissement et de rajeunissement de l'interface se décomposent en deux phases :

- la sphère est d'abord mise en glissement à une vitesse d'environ  $5 \text{ \AA/s}$  sous une charge normale asservie à  $1 \text{ mN}$  jusqu'à ce que la friction atteigne un niveau stationnaire.
- tout en maintenant le film confiné, le déplacement tangentiel est brutalement stoppé durant un temps,  $t_a$ , puis redémarré à la même vitesse et dans le même sens. Ce processus est ensuite répété successivement pour différents temps d'arrêt compris entre 5 et 80 s. Celui-ci est progressivement augmenté par palier de 5 à 80 s puis diminué de 80 à 5 s. La vitesse faible, de  $5 \text{ \AA/s}$ , a été choisie pour obtenir un nombre suffisant de points de mesure, compte-tenu du temps d'acquisition de 1.2 s.

### 5.2.1 Réponses caractéristiques

Pour les trois interfaces considérées, des phénomènes similaires sont observés lors d'une série de glissements-arrêts : seuls, les niveaux de force et les cinétiques de relaxation diffèrent.

La figure 5-4 présente l'évolution temporelle de la force de friction pour l'acide stéarique lors d'un arrêt de 50 s suivi d'un redémarrage. Le niveau de frottement stationnaire moyen,  $F_{xl}$ , vaut  $5.6 \text{ \mu N}$  pour une vitesse de  $5 \text{ \AA/s}$  et une charge normale de  $1 \text{ mN}$ . La valeur mesurée est cohérente avec celle présentée au chapitre précédent. Un arrêt consécutif à cette phase de glissement stationnaire entraîne une chute brutale de la friction. Pendant cette phase d'arrêt, la force de friction relaxe pour se stabiliser à un niveau  $F_a$  au bout d'un temps  $\tau_a$  qui sera analysé dans le paragraphe suivant. Lors du redémarrage, un pic de friction,  $F_s$ , est mesuré suivi d'une relaxation de la force jusqu'au niveau  $F_{xl}$  (figure 5-4). L'absence ou la présence d'un pic de friction lors de la reprise du glissement dépend du temps d'arrêt  $t_a$  : lorsque  $t_a$  est inférieur à un temps de latence caractéristique,  $\tau_n$  [38] [37], aucun pic n'est observé ; lorsque  $t_a$  est supérieur à  $\tau_n$ , un pic est présent. Ce temps de latence dépend de l'interface considérée.

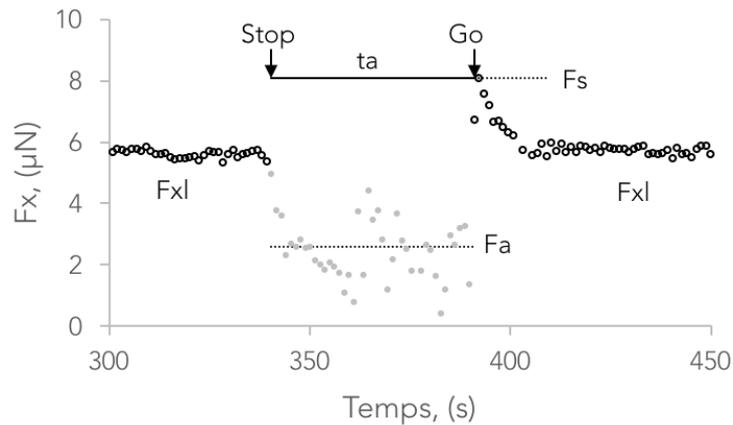


Figure 5-4 Allure typique de la variation de friction lors d'une alternance de glissements et d'arrêts pour l'acide stéarique confiné sous 1 mN.

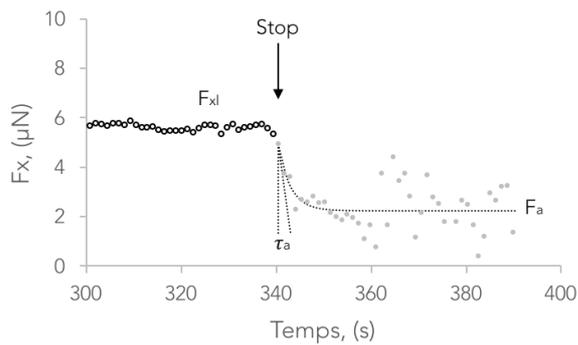
### 5.2.2 Vieillessement structural durant l'arrêt

L'arrêt du glissement provoque une chute brutale et instantanée du niveau de friction attribuée à une relaxation à l'échelle moléculaire [37] suivie d'une stabilisation (figure 5-5).

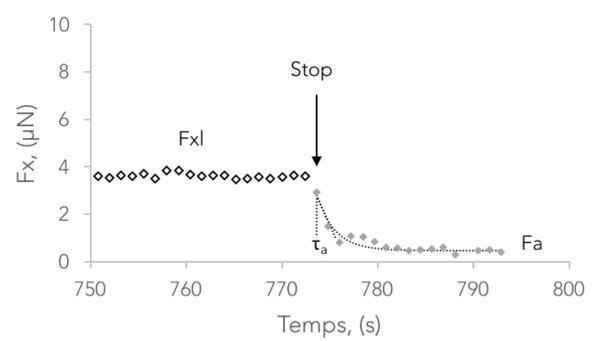
Cette relaxation, dans le cas de la solution d'acide stéarique, peut se caractériser par un temps,  $\tau_a$ , et un niveau moyen de friction,  $F_a$ , non nul. Ces grandeurs sont estimées à partir d'un ajustement en exponentielle décroissante de l'évolution temporelle de la force. Pour l'acide stéarique, un temps de relaxation de  $2 \pm 0.7$  s est obtenu, ainsi qu'un niveau moyen de friction de  $2.4 \pm 0.5$   $\mu\text{N}$  indépendant de la durée de l'arrêt.

Dans le cas des solutions d'acide oléique et élaïdique, l'ajustement exponentiel est réalisé sur un faible nombre d'arrêts, il permet néanmoins d'estimer un ordre de grandeur du temps de relaxation,  $\tau_a$ , similaire à celui obtenu pour l'acide stéarique. Le niveau de friction stabilisé,  $F_a$ , est mesuré sur un nombre plus important d'arrêts mais demeure faible (environ 1  $\mu\text{N}$ ) et se situe dans la résolution du dispositif.

(a) Acide stéarique



(b) Acide oléique



(c) Acide élaïdique

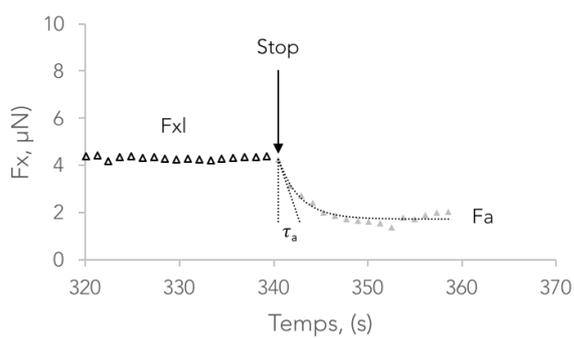


Figure 5-5 Evolution typique de la force de friction lors d'un arrêt (a) de 50 s pour l'acide stéarique, (b) de 20 s pour l'acide oléique et (c) de 20 s pour l'acide élaïdique. Les essais sont réalisés sous une charge normale de 1 mN

De plus, lors de ces phases d'arrêt, la diminution de la force tangentielle s'accompagne d'une augmentation de la raideur en cisaillement,  $K_x$ , d'environ 30 % pour l'acide stéarique (figure 5-6) et 10 % pour l'acide oléique et élaïdique. Paradoxalement, aucune variation significative de l'épaisseur n'est mesurée, lors des transitions ou globalement sur tout l'essai. Il n'est cependant pas exclu qu'un changement du degré d'interpénétration des chaînes entraînant des changements d'épaisseurs faibles, inférieurs aux capacités de mesures du tribomètre moléculaire, puisse se produire.

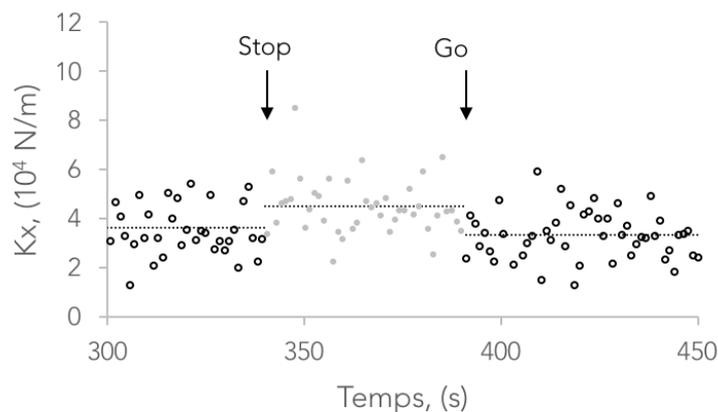


Figure 5-6 Exemple de la variation de raideur en cisaillement lors d'une succession de glissements et d'arrêts pour l'acide stéarique confiné sous 1 mN (ici pour un arrêt de 50 s).

Lors d'expériences similaires, Drummond [79] n'observe, lui aussi, aucune augmentation significative de l'aire de contact pour un film fin d'hydrocarbures, confiné entre des surfaces de mica. Il en déduit que seul le vieillissement structural est responsable du pic statique de friction induit par le glissement consécutif à un arrêt. Ce vieillissement structural est causé par des changements de conformation des molécules au sein du film confiné comme une modification de l'enchevêtrement des molécules ou de leur organisation.

Dans ces essais, puisqu'aucune variation de l'épaisseur n'est mesurée alors qu'une augmentation de la raideur en cisaillement est observée lors des phases d'arrêt, le vieillissement structural pourrait être à l'origine de la modification de l'interface, à l'échelle moléculaire durant les phases d'arrêt. Cela traduirait la relaxation de l'interface cisillée via la zone d'interpénétration : réarrangement, re-interpénétration des chaînes alkyles.

### 5.2.3 Rajeunissement des jonctions au redémarrage

La réponse en friction lors d'un redémarrage après une phase d'arrêt est caractérisée par [29]:

- une augmentation brutale et transitoire de la force tangentielle, correspondant au chargement élastique de l'interface non glissante ;
- une force maximale appelée seuil statique de friction,  $F_s$ , qui marque la fin du régime "élastique" et la mise en glissement de l'interface ;
- une décroissance rapide de la force de friction qui atteint ainsi un niveau stationnaire,  $F_{xl}$ .

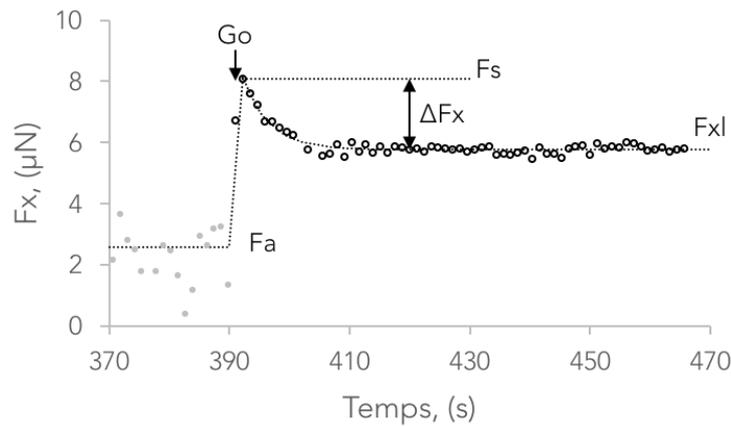


Figure 5-7 Exemple de la variation de friction lors d'un redémarrage après un arrêt de 50 s pour l'acide stéarique confiné sous une charge de 1 mN.

L'existence de cette force  $F_s$  signifie qu'une force supérieure à celle appliquée au contact avant l'arrêt est nécessaire pour remettre les surfaces en glissement. En outre, l'amplitude du pic statique de friction est d'autant plus élevée que la durée de l'arrêt précédant le redémarrage est longue, aussi bien pour des contacts secs [29], que pour des contacts lubrifiés [37]. Ainsi, de nombreux auteurs ont observé une augmentation quasi-logarithmique de la force statique de friction,  $F_s$ , en fonction du temps d'arrêt [37] [79] [29]. Il est, en général, admis que l'épaisseur concernée par le réarrangement des molécules durant le vieillissement qui augmente avec le temps d'arrêt est responsable de cette évolution lente [37]. La dépendance de ce pic avec le temps d'arrêt met donc en évidence les mécanismes de vieillissement (géométrique et/ou structural) au niveau de l'interface relaxée.

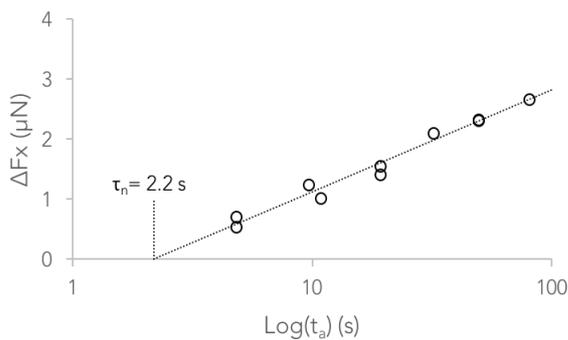
Dans nos essais, la chute de friction,  $\Delta F_x = F_s - F_{xl}$ , est mesurée et représentée en fonction du temps d'arrêt,  $t_a$ , en échelle semi-logarithmique (figure 5-9). L'évolution du pic de force statique  $\Delta F_x$  croît selon une loi logarithmique avec le temps d'arrêt préalable au glissement avec un coefficient de proportionnalité de 0.74, 0.89 et 0.56 respectivement pour les solutions d'acide stéarique, oléique et élaïdique, avec des coefficients respectifs de confiance de 0.97, 0.87 et 0.80. Les valeurs mesurées durant la phase d'augmentation croissante du temps d'arrêt sont proches de celles mesurées durant la phase de décroissance du temps d'arrêt, ce qui montre que le phénomène est dépendant de l'historique du contact à courte durée.

Yamada [37] définit un temps de latence ou nucléation  $\tau_n$ , correspondant au temps d'arrêt minimal, au-delà duquel un pic statique de friction est détecté au redémarrage. Ce temps correspond à l'abscisse à l'origine des courbes d'ajustement logarithmique. Il mesure, par SFA, un temps de latence de  $0.69 \pm 0.07$  s pour une solution de 1,3-diméthylbutyl octyl ester (DBOE) confinée entre des surfaces de mica. Ainsi, dans le cadre de nos essais, des valeurs de 2.2, 3 et 2.6 s ont été obtenues respectivement pour les acides stéarique, oléique et élaïdique. Ces valeurs sont cohérentes avec nos observations lors d'un changement de sens de vitesse, pour

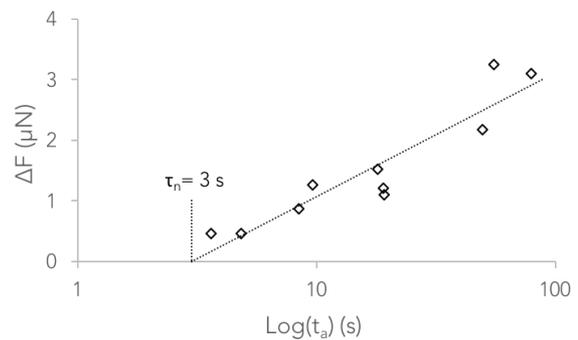
lequel un temps d'arrêt très inférieur à la seconde est appliqué, ce qui pourrait expliquer l'absence de pic de friction statique lorsque la direction de glissement est inversée (cf § 5 1 2).

En contact sec, l'évolution du coefficient de friction statique en fonction du temps d'arrêt a été présenté pour une interface verre/PMMA lors d'essais de Stop and Go [29]. Les auteurs montrent également une augmentation quasi-logarithmique du seuil statique de frottement  $\mu_s$  avec le temps avec le temps d'attente  $t_w$  avec une pente  $d\mu_s/d(\ln(t_w))$  qui varie entre  $1.5 \times 10^{-3}$  et  $6.5 \times 10^{-3}$ . En représentant, dans le cadre de nos essais, la variation du coefficient de friction statique en fonction du temps d'arrêt, la pente  $d\mu_s/d(\ln(t_a))$  vaut  $8 \times 10^{-4}$  pour la solution d'acide stéarique et  $5 \times 10^{-4}$  pour les solutions d'acides oléique et élaïdique. Ces valeurs, sont plus faibles que celles mesurées pour des contacts secs multi-aspérités. Cela montre que même si les hypothèses des modèles de friction des contacts secs multi-aspérités peuvent être étendues aux contacts lubrifiés en conditions limites, les cinétiques relatives du vieillissement structural et par fluage des micro-contacts sont très différentes, dans ces deux situations tribologiques.

(a) Acide stéarique



(b) Acide oléique



(c) Acide élaïdique

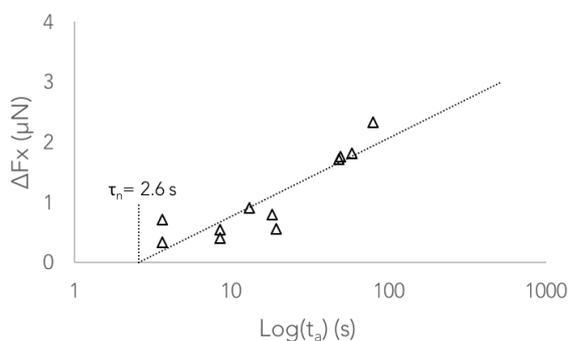


Figure 5-8 Evolution de l'écart entre le pic de friction statique et la force de friction dynamique atteint lors d'un glissement consécutif à un arrêt en fonction de sa durée pour les solutions (a) d'acide stéarique, (b) d'acide oléique et (c) d'acide élaïdique.

La rapide diminution de la force de friction, après avoir atteint son maximum, montre que l'effet du vieillissement durant l'arrêt est « remis à zéro » par le mouvement,

mettant ainsi en évidence un renouvellement des jonctions adhésives et de liens moléculaires au niveau de la zone d'interpénétration, par le glissement [29].

Yamada et al [37], a proposé un ajustement par une double exponentielle de la relaxation de la force de friction. Ils mesurent alors deux temps de relaxation,  $\tau'$  et  $\tau''$ , qui indiquent deux mécanismes moléculaires impliqués dans la dynamique de relaxation. Le temps  $\tau'$ , proche de  $\tau_n$  (1 à 2 s), traduirait un réarrangement individuel des molécules passant d'une conformation statique à dynamique (ou une transition de l'état solide à liquide). Le second temps  $\tau''$ , beaucoup plus long (environ dix fois  $\tau_n$ ), reflèterait plutôt le renouvellement du contact à l'échelle de l'interface multi-aspérités. Dans le cadre de nos essais, cet ajustement n'a pas été possible.

Le phénomène de rajeunissement est alors caractérisé par la distance d'accommodation,  $D_0$  (figure 5-9) correspondant à la distance nécessaire pour atteindre un niveau de friction stationnaire. Cette distance va pouvoir être comparée à la distance d'accommodation mesurée lors des changements de vitesse.

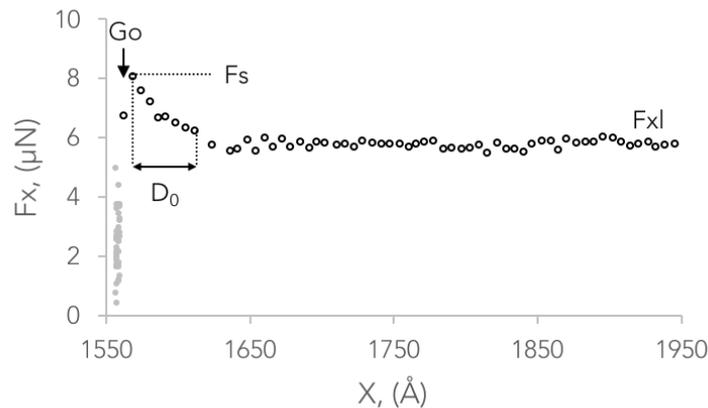


Figure 5-9 Variation de la force de friction en fonction de la distance glissée lors d'un redémarrage à 5 Å/s après un arrêt de 50 s pour une solution d'acide stéarique.

Des valeurs moyennes de distance d'accommodation, indépendantes du temps d'arrêt, de  $48 \pm 14$  Å pour l'acide stéarique, de  $58 \pm 18$  Å pour l'acide oléique et de  $55 \pm 13$  Å pour l'acide élaïdique ont été mesurées. Compte tenu de l'incertitude de mesure et du fait que ces grandeurs aient été mesurées sur un grand nombre de redémarrages par rapport au nombre de changements de vitesse (présentées au chapitre 4), on peut considérer que les distances d'accommodation mesurées au redémarrage sont du même ordre de grandeur que les distances d'accommodation du glissement liées aux changements de vitesse. De plus, elles sont d'un ordre de grandeur supérieur aux tailles caractéristiques des groupements moléculaires qui constituent les acides gras. Ces observations expérimentales suggèrent que lors de l'arrêt du glissement des réorganisations moléculaires se produisent sans augmentation de la taille moyenne des jonctions. Lors de la mise en glissement qui

suit, un déplacement tangentiel égal à  $D_0$  est nécessaire pour "effacer" de la mémoire du contact, le souvenir de l'arrêt. Comme pour l'accommodation de la vitesse de glissement détaillée dans le chapitre précédent, ce phénomène met en jeu des processus coopératifs sur une extension spatiale plus grande que l'échelle des molécules d'acides gras.

D'après le chapitre 4, un modèle type "State and rate", couplé à une analyse statistique de la dynamique de rupture et de formation de liens au sein d'une zone d'interpénétration formant les jonctions entre les couches adsorbées sur chacune des surfaces supposées rugueuses, rend bien compte de l'effet de la vitesse de déplacement dans un mode de glissement en régime permanent. En introduisant les trois éléments suivants :

- l'évolution temporelle de la fonction d'état caractéristique de la mémoire du glissement ;
- le taux instantané de formation des liens moléculaires ;
- la distribution des micro-contacts glissants et non-glissants lors de la mise en mouvement de l'interface après un arrêt ;

le modèle présenté dans le cadre de cette thèse pourrait prédire l'évolution de la force de friction lors d'un redémarrage. Cependant, il en résulte une équation de la force tangentielle en fonction du temps qui n'a pas la structure d'une exponentielle décroissante. Par conséquent, les grandeurs  $\tau'$  et  $\tau''$  estimées par un ajustement doublement exponentiel ne peuvent capter simplement et totalement la physique de la friction dans ces régimes transitoires. Elles reflètent néanmoins le couplage fort des échelles spatiales et temporelles caractéristiques des phénomènes impliquant les liens moléculaires et de ceux impliquant les jonctions entre les couches d'acide gras.

### 5.3 Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser le processus de friction limite à l'échelle moléculaire en termes de vieillissement et rajeunissement de l'interface similaires à ceux décrits dans la littérature traditionnellement pour des contacts secs multi-aspérités.

L'étude de la première mise en glissement a mis en évidence la corrélation entre le vieillissement de l'interface au cours de l'application de la force normale et la présence d'une friction statique dont les caractéristiques, notamment la distance seuil,  $X^*$ , à partir de laquelle l'interface n'est plus cisailée de façon élastique ont été mesurées. Des essais de "Stop and Go" ont ensuite permis de définir plusieurs grandeurs représentatives du processus de vieillissement/rajeunissement de l'interface. L'ensemble des grandeurs sont résumées dans le tableau 5-2.

*Tableau 5-2 Grandeurs caractéristiques lors de la mise en glissement et d'essais d'arrêts/redémarrages pour des films fins confinés d'acides stéarique, oléique et élaïdique (\* respectivement 7 Å/s).*

Solutions	Acide stéarique	Acide oléique	Acide élaïdique
$F_{xl}$ ( $\mu\text{N}$ ) à 5 Å/s*	5.3	4.5	3.8
$K_x$ (N/m) à 5 Å/s*	36 000	12 000	9 500
$X^*$ (Å)	1.5	3.8	4
$\tau_a$ (s)	2	~2	~2
$F_a$ ( $\mu\text{N}$ )	2.4	~1	~1
$K_x$ (N/m) à l'arrêt	43 000	16 000	13 000
$\tau_n$ (s)	2.2	3	2.6
$D_0$ (Å)	$48 \pm 14$	$58 \pm 18$	$55 \pm 13$

Les distances seuil mesurées semblent être cohérentes avec les mesures de raideur élastique en cisaillement et de friction. En effet, plus la couche est rigide en cisaillement et plus le niveau de friction est élevé et la limite élastique faible.

Un phénomène de vieillissement structural, caractérisé par une chute de la force de la friction vers une valeur non nulle, une augmentation de la raideur en cisaillement et une épaisseur constante, dans la limite de la résolution du dispositif expérimental, a été observé. Il semble résulter d'un réarrangement des molécules d'un état dynamique, étirées et orientées par le glissement, à un état statique.

Le temps seuil nécessaire pour amorcer ce réarrangement,  $\tau_n$ , défini pour les trois couches, est de l'ordre de 2 à 3 s. Ce temps semble correspondre aux temps de relaxation,  $\tau_a$ , mesurés lors des phases d'arrêt.

Le phénomène de rajeunissement est caractérisé par une réponse en friction typique largement décrite dans la littérature. Au démarrage du glissement, une

augmentation brutale de la force de friction est observée. Après avoir atteint une force maximale, la force de friction décroît puis se stabilise à un niveau stationnaire.

La force de friction maximale,  $F_s$ , croît de façon quasi-logarithmique avec le temps d'arrêt qui précède le démarrage avec un coefficient de proportionnalité légèrement inférieur à celui mesuré pour des contacts secs multi-aspérités [29]. Ceci constitue un argument pour effectuer une analogie entre le phénomène de vieillissement au sein de contact sec et nos observations expérimentales dans le cas de la lubrification limite par les acides gras, même si les cinétiques relatives du vieillissement structural et du fluage des micro-contacts diffèrent. Ainsi, la distance  $D_0$  peut être considérée comme la distance nécessaire pour renouveler les jonctions du contact.

D'après Yamada [12], en régime de lubrification limite, les molécules de lubrifiant à l'interface ont tendance à s'organiser en structures compactes qui présente un comportement de type solide sous cisaillement. Il décrit que la fusion de ce film quasi-solide, nécessaire pour amorcer un glissement, est responsable du pic statique de friction [37]. Il définit un premier temps correspondant au réarrangement individuel des molécules lors de la transition d'un état statique à dynamique et un second traduisant le renouvellement moyen du contact.

Son approche pour identifier des temps caractéristiques du rajeunissement ne semble pas s'appliquer à cette étude. Elle reflète cependant le couplage fort entre les échelles spatiales et temporelles caractéristiques des phénomènes impliquant les liens moléculaires et de ceux impliquant les jonctions entre les couches d'acide gras.

Ces résultats montrent des comportements, signatures du vieillissement et rajeunissement de l'interface, similaires pour les trois solutions. Les temps et distances mesurées sont légèrement différents mais il n'est pas simple d'établir une relation entre ces écarts et l'organisation des couches ou l'architecture des molécules.

# Conclusion générale

---

La compréhension, le contrôle et la prédiction de la friction limite passent par l'identification des mécanismes moléculaires mis en jeu lors de la mise en glissement et du glissement établi de l'interface lubrifiée. Différentes échelles spatiales et temporelles sont à prendre en compte pour appréhender les phénomènes locaux se produisant au sein de la boîte noire que constitue le contact tribologique : dans le cas particulier d'un contact en régime de lubrification limite, les échelles à considérer sont celles du contact (quelques dizaines de micromètres), des jonctions (quelques dixièmes de micromètres à quelques micromètres) et des molécules. Les échelles de temps, sont associées à la durée de vie des jonctions, des liens moléculaires et à la dynamique de la sollicitation tribologique. A partir d'une démarche essentiellement expérimentale, cette thèse s'est attachée à comprendre les mécanismes fondamentaux de la friction limite, aussi bien pour des conditions stationnaires que transitoires, variables au cours du temps. La corrélation avec les mécanismes de formation et d'auto-organisation des films limites est réalisée à l'échelle moléculaire pour des molécules modèles d'acide gras saturées et insaturées.

Si la solution diluée d'acides gras dans du dodécane se comporte, en volume, comme un fluide visqueux avec une viscosité proche de celle du dodécane, les molécules d'acides gras se structurent au voisinage des surfaces et modifient les conditions d'écoulement à la paroi. Les principaux éléments de conclusion sont illustrés et structurés par l'exemple des films d'acide stéarique. Ainsi, dans ce cas, une longueur hydrodynamique,  $L_H$  de 15.5 Å, ne participant pas à l'écoulement visqueux, est mesurée sur chaque surface. Cette épaisseur est légèrement inférieure à la longueur d'une molécule étirée, estimée à 21.4 Å. Les modèles établis sur la structuration de l'acide stéarique sur des surfaces métalliques confirment les résultats obtenus et semblent indiquer que ces molécules s'adsorbent physiquement sur les surfaces pour former des monocouches faiblement inclinées.

Lors du confinement, une force répulsive apparaît pour une épaisseur de 66 Å et s'explique par le confinement et l'expulsion des molécules de solvant à l'interface entre les monocouches d'acide stéarique. A partir d'une épaisseur,  $2L_C$ , de 38 Å, la force de répulsion et la raideur en cisaillement augmentent sans variation d'épaisseur associée conduisant à un contact entre monocouches qui s'interpénètrent sur une distance de l'ordre de grandeur de la taille d'un groupement méthyle. De plus, un taux de couverture de 82 % est estimé à partir du ratio  $L_H/L_C$ , permettant de suggérer que les monocouches ne couvrent que partiellement la surface, vraisemblablement en formant des îlots denses

conformément à la littérature. L'interpénétration entre les chaînes aliphatiques mises en regard conduit à la formation de jonctions d'extension latérale nanométrique pour une épaisseur sub-nanométrique.

En régime stationnaire, les mesures de friction à vitesse de cisaillement constante ont mis en évidence un comportement d'Amontons-Coulomb avec une force de friction dominée par la charge normale appliquée, sans contribution adhésive. Le faible niveau de friction est caractéristique du supra-glissement avec une valeur d'environ 5  $\mu\text{N}$  pour une charge normale de 1 mN ( $P \sim 30 \text{ MPa}$ ) et une vitesse de glissement de 5  $\text{\AA}/\text{s}$ . Il est associé à une raideur élastique en cisaillement de 36 000 N/m. En revanche, l'augmentation de la vitesse de cisaillement se traduit par une augmentation de la force de friction associée à une chute de la raideur en cisaillement de l'interface.

En régime transitoire, des changements brutaux de vitesses ou des séries d'arrêt/redémarrage donnent naissance à des pics statiques de friction dont l'amplitude dépend de l'historique du contact. Le retour au régime stationnaire est défini par une distance d'accommodation  $D_0$ , d'environ 45  $\text{\AA}$ , interprétée comme une signature du renouvellement moyen des jonctions en contact. Ces essais mettent également en évidence un phénomène de vieillissement et de rajeunissement de l'interface, similaire à celui observé en régime de friction sec pour des interfaces multi-contacts.

Le phénomène de "vieillissement" est associé à une chute brutale de la force de friction (2.4  $\mu\text{N}$ ) et à une augmentation de la raideur en cisaillement (43 000 N/m) dès que le temps d'arrêt dépasse un temps de nucléation,  $\tau_n$  ou  $\tau_a$  (2 s). Ce phénomène correspond à une relaxation de l'interface cisailée et/ou de la zone d'interpénétration (réarrangement, re-interpénétration des chaînes alkyles). Cette relaxation conduit à un pic statique de friction au redémarrage dont l'amplitude croît de façon logarithmique avec le temps d'arrêt.

Le retour de la force de friction à son niveau stationnaire  $F_{xl}$ , après avoir atteint son maximum, est interprété comme une signature du rajeunissement des jonctions adhésives par le glissement. Il est caractérisé par la distance d'accommodation  $D_0$ .

L'effet de l'architecture moléculaire a également été analysé. Les acides gras insaturés s'organisent, comme l'acide stéarique, sous forme de monocouches d'une épaisseur proche de 15  $\text{\AA}$ . La présence et la conformation des doubles liaisons dans les chaînes d'acides gras conditionnent leur adsorption et leur capacité d'auto-organisation de ces acides gras sur les surfaces. En particulier, la présence d'une double liaison conduit à la formation de couches moins ordonnées. De plus, la conformation de la double liaison joue un rôle important. En effet, la liaison en conformation CIS, présente dans l'acide oléique, donne à la molécule une forme coudée qui lui confère un encombrement stérique plus important, ralentit la cinétique d'adsorption et diminue la densité de la couche adsorbée ainsi que la

tenue au cisaillement. La double liaison en configuration TRANS, présente dans l'acide élaïdique, semble plus avantageuse de ce point de vue.

La réponse en friction semble directement impactée par ces différences d'organisations :

- La friction ne suit pas une loi de Coulomb mais, dans le cas de l'acide élaïdique, paraît plutôt mieux décrit par le modèle Cobblestone qui met en évidence des effets adhésifs lors du glissement.
- Le niveau de friction en régime stationnaire est légèrement plus faible et associé à un module élastique en cisaillement également plus faible.
- L'augmentation de la vitesse se traduit, contrairement à ce qui a été observé pour l'acide stéarique, par une diminution de la friction. Cependant, ce comportement est également associé à une diminution de la raideur en cisaillement avec la vitesse.

Le niveau de friction et son évolution avec la vitesse conduisent à penser que l'acide élaïdique est le meilleur candidat en tant de réducteur de friction.

La compréhension des mécanismes de friction est également abordée à l'échelle moléculaire. En effet, le comportement en friction peut être bien décrit par un modèle où la dissipation est d'origine moléculaire. Il repose sur le couplage d'une approche de type "State and rate" avec celle de Chernyak et Leonov sur la friction des élastomères. La force de friction est alors calculée en faisant l'hypothèse que les monocouches d'acides gras adsorbés sur les surfaces rugueuses antagonistes forment des jonctions au sein desquelles les extrémités des chaînes interagissent au sein d'une zone d'interpénétration. La friction est alors régie par la dynamique de formation et de rupture des liens entre les extrémités des chaînes d'acides gras de la zone d'interpénétration. Ainsi, deux échelles, à la fois spatiales et temporelles, sont impliquées dans le processus de friction :

- L'échelle des jonctions dont la taille moyenne est définie par  $D_0$  (environ 45 Å pour l'acide stéarique) et la durée de vie par  $D_0/V$  (environ 10 s à une vitesse de 5 Å/s).
- L'échelle moléculaire caractérisée par l'épaisseur de la zone d'interpénétration,  $d_1$ , siège de la formation et de la rupture de liens moléculaires. Cet état métastable est défini par une durée de vie moyenne des liens moléculaires  $\langle t \rangle_b$ .

Ce modèle, en cours de validation, peut également prédire les comportements en friction associés aux phénomènes de vieillissement et de rajeunissement de l'interface mesurés expérimentalement. En effet, en calculant le taux de rupture des liens et intégrant l'équation qui régit l'évolution temporelle de la variable d'état  $\phi(t)$ , il serait possible de déterminer la fraction de chaînes participant aux liens moléculaires,  $\psi(V,t)$ , et par conséquent  $T(V,t)$ . Cet aspect définit une première perspective scientifique à ce travail.

La rugosité des surfaces, même sub-nanométrique et intégrée dans le concept de formation des jonctions, est également un point de développement. Le contrôle de la topographie de surface, par texturation par exemple, couplé à l'analyse physico-

chimique, rhéologique et tribologique proposée dans ce travail, pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes moléculaires mis en jeu : identification des conditions pour lesquelles la réponse de l'interface est dominée par des effets liés à l'échelle mésoscopique par exemple.

La viscoélasticité des solutions, en jouant avec la longueur des chaînes aliphatiques, et son couplage avec les surfaces, est également une voie de recherche. Ces nouveaux travaux pourraient permettre d'établir un modèle prédictif multifactoriel à même d'identifier les conditions optimales en termes de rugosité et de structure chimique des additifs en fonction de l'application concernée.

Enfin, cette thèse s'inscrit dans le projet ANR « Confluence » portant sur la compréhension des mécanismes de lubrification et de friction sur une plus large gamme d'échelles de pression et de vitesses. Ces travaux seront donc complétés pour des gammes de pression et de vitesse respectivement 10 et  $10^6$  fois supérieures à celles utilisées avec le tribomètre moléculaire. Cette approche multi-échelles combinée aux perspectives décrites dans le paragraphe précédent permettra d'améliorer la compréhension des mécanismes de friction d'interfaces multi-contact en régime limite pour des applications allant de la lubrification des mécanismes mécaniques au sein de boîtier de montre jusqu'à la lubrification de contacts rugueux macroscopiques.

# Références bibliographiques

---

- [1] H. M. Wells, J. E. Southcombe, and S. of Chemical Industry (Great Britain), *The Theory and Practice of Lubrication: The "germ" Process*. Central House, 1920.
- [2] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*. Oxford at the clarendon press, 1950.
- [3] S. Campen, J. Green, G. Lamb, D. Atkinson, and H. Spikes, "On the Increase in Boundary Friction with Sliding Speed," *Tribol. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 237–248, 2012.
- [4] S. M. Lundgren, M. Ruths, K. Danerlöv, and K. Persson, "Effects of unsaturation on film structure and friction of fatty acids in a model base oil," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 326, no. 2, pp. 530–536, 2008.
- [5] M. Doig, C. P. Warrens, and P. J. Camp, "Structure and Friction of Stearic Acid and Oleic Acid Films Adsorbed on Iron Oxide Surfaces in Squalane," *Langmuir*, vol. 30, no. 1, pp. 186–195, 2014.
- [6] D. Dowson, *History of Tribology*, 2nd Edition. Professional Engineering Publishing, 1998.
- [7] O. Reynolds, "On the Theory of Lubrication and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 177, pp. 157–234, Jan. 1886.
- [8] H. Spikes, "Friction Modifier Additives," *Tribol. Lett.*, vol. 60, no. 1, p. 5, 2015.
- [9] M. Campana, A. Teichert, S. Clarke, R. Steitz, J. R. P. Webster, and A. Zarbakhsh, "Surfactant Adsorption at the Metal–Oil Interface," *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 6085–6090, 2011.
- [10] S. Campen, J. H. Green, G. D. Lamb, and H. A. Spikes, "In Situ Study of Model Organic Friction Modifiers Using Liquid Cell AFM; Saturated and Mono-unsaturated Carboxylic Acids," *Tribol. Lett.*, vol. 57, no. 2, pp. 1–20, 2015.
- [11] J.-M. Georges, A. Tonck, and D. Mazuyer, "Interfacial friction of wetted monolayers," *Wear*, vol. 175, no. 1, pp. 59–62, 1994.
- [12] S. Yamada, K. A. Inomata, E. Kobayashi, T. Tanabe, and K. Kurihara, "Effect of a Fatty Acid Additive on the Kinetic Friction and Stiction of Confined Liquid Lubricants," *Tribol. Lett.*, vol. 64, no. 2, p. 23, 2016.
- [13] E. D. Tingle, "Influence of Water on the Lubrication of Metals," *Nature*, vol. 160, no. 4073, pp. 710–710, Nov. 1947.
- [14] R. Simic and M. Kalin, "Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 460–470, 2013.

- [15] B. Liberelle, X. Banquy, and S. Giasson, "Stability of Silanols and Grafted Alkylsilane Monolayers on Plasma-Activated Mica Surfaces," *Langmuir*, vol. 24, no. 7, pp. 3280–3288, 2008.
- [16] J. P. Ewen, S. E. Restrepo, N. Morgan, and D. Dini, "Nonequilibrium molecular dynamics simulations of stearic acid adsorbed on iron surfaces with nanoscale roughness," *Tribol. Int.*, vol. 107, pp. 264–273, 2017.
- [17] F. P. Bowden, J. N. Gregory, and D. Tabor, "Lubrication of Metal Surfaces by Fatty Acids," *Nature*, vol. 156, pp. 97–101, Jul. 1945.
- [18] O. Levine and W. A. Zisman, "Physical Properties of Monolayers Adsorbed at the Solid–Air Interface. I. Friction and Wettability of Aliphatic Polar Compounds and Effect of Halogenation," *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 8, pp. 1068–1077, 1957.
- [19] S. Jahanmir, "Chain length effects in boundary lubrication," *Wear*, vol. 102, no. 4, pp. 331–349, 1985.
- [20] C. Tadokoro, S. Araya, H. Okubo, K. Nakano, and S. Sasaki, "Polarization Observations of Adsorption Behavior of Fatty Acids Using Optical Anisotropy of Liquid Crystal," *Tribol. Lett.*, vol. 64, no. 2, p. 30, 2016.
- [21] W. Grew and A. Cameron, "Friction Transition Temperature Effect of Matching Surfactant and Carrier," *Nature*, vol. 214, no. 5086, pp. 429–430, Apr. 1967.
- [22] R. T. Mathieson, "Electron Microscopy of Oleophobic Monolayers," *Nature*, vol. 183, no. 4678, pp. 1803–1804, Jun. 1959.
- [23] S. Jahanmir and M. Beltzer, "An Adsorption Model for Friction in Boundary Lubrication," *A S L E Trans.*, vol. 29, no. 3, pp. 423–430, 1986.
- [24] S. M. Lundgren et al., "Unsaturated Fatty Acids in Alkane Solution: Adsorption to Steel Surfaces," *Langmuir*, vol. 23, no. 21, pp. 10598–10602, 2007.
- [25] T. C. Askwith, A. Cameron, and R. F. Crouch, "Chain Length of Additives in Relation to Lubricants in Thin Film and Boundary Lubrication," *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 291, no. 1427, pp. 500–519, 1966.
- [26] N. J. Fox, B. Tyrer, and G. W. Stachowiak, "Boundary Lubrication Performance of Free Fatty Acids in Sunflower Oil," *Tribol. Lett.*, vol. 16, no. 4, pp. 275–281, 2004.
- [27] M. Ruths, S. Lundgren, K. Danerlöv, and K. Persson, "Friction of Fatty Acids in Nanometer-Sized Contacts of Different Adhesive Strength," *Langmuir*, vol. 24, no. 4, pp. 1509–1516, 2008.
- [28] H. Koshima, H. Kamano, Y. Hisaeda, H. Liu, and S. Ye, "Analyses of the Adsorption Structures of Friction Modifiers by Means of Quantitative Structure-Property Relationship Method and Sum Frequency Generation Spectroscopy," *Tribol. Online*, vol. 5, no. 3, pp. 165–172, 2010.
- [29] L. Bureau, "Elasticité et Rhéologie d'une Interface Macroscopique: du piégeage au frottement solide," Université Paris VII, 2002.

- [30] J. H. Dieterich, "Modeling of rock friction: 1. Experimental results and constitutive equations," *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 84, no. B5, pp. 2161–2168, 1979.
- [31] J. R. Rice and A. L. Ruina, "Stability of Steady Frictional Slipping," *J. Appl. Mech.*, vol. 50, no. 2, pp. 343–349, Jun. 1983.
- [32] J. H. Dieterich and B. D. Kilgore, "Direct observation of frictional contacts: New insights for state-dependent properties," *pure Appl. Geophys.*, vol. 143, no. 1, pp. 283–302, 1994.
- [33] F. Heslot, T. Baumberger, B. Perrin, B. Caroli, and C. Caroli, "Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics: Experiments and a heuristic model," *Phys. Rev. E*, vol. 49, no. 6, pp. 4973–4988, Jun. 1994.
- [34] P. Berthoud, T. Baumberger, C. G'Sell, and J.-M. Hiver, "Physical analysis of the state- and rate-dependent friction law: Static friction," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 22, pp. 14313–14327, Jun. 1999.
- [35] T. Baumberger, P. Berthoud, and C. Caroli, "Physical analysis of the state- and rate-dependent friction law. II. Dynamic friction," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 60, no. 6, pp. 3928–3939, 1999.
- [36] B. N. J. Persson, "Sliding friction," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 33, no. 3, pp. 83–119, 1999.
- [37] S. Yamada, "Structural aging and stiction dynamics in confined liquid films," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 18, 2009.
- [38] C. Drummond, J. Israelachvili, and P. Richetti, "Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water," *Phys. Rev. E*, vol. 67, no. 6, p. 66110, Jun. 2003.
- [39] A. Schallamach, "The Velocity and Temperature Dependence of Rubber Friction," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 66, no. 5, p. 386, 1953.
- [40] Y. B. Chernyak and A. I. Leonov, "On the Theory of Adhesive Friction of Elastomers," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 452, no. 1, pp. 129–145, 1985.
- [41] A. I. Leonov, "On the dependence of friction force on sliding velocity in the theory of adhesive friction of elastomers," *Wear*, vol. 141, no. 1, pp. 137–145, 1990.
- [42] J. F. Joanny, "Lubrication by molten polymer brushes," *Langmuir*, vol. 8, no. 3, pp. 989–995, 1992.
- [43] T. A. Witten, L. Leibler, and P. A. Pincus, "Stress relaxation in the lamellar copolymer mesophase," *Macromolecules*, vol. 23, no. 3, pp. 824–829, 1990.
- [44] D. Tabor and R. H. S. Winterton, "Surface Forces: Direct Measurement of Normal and Retarded van der Waals Forces," *Nature*, vol. 219, no. 5159, pp. 1120–1121, Sep. 1968.
- [45] J. Israelachvili et al., "Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique," *Reports Prog. Phys.*, vol. 73, no. 3, p. 36601, 2010.

- [46] M. Mizukami and K. Kurihara, "A new physical model for resonance shear measurement of confined liquids between solid surfaces," *Rev Sci Instrum.*, 2008.
- [47] C. Barraud, L. Garcia, J. Giraud, C. Picard, E. Charlaix, and B. Cross, "Nanorhéomètre pour l'étude des liquides confiné," 2016.
- [48] A. Tonck, J. . Georges, and J. . Loubet, "Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 126, no. 1, pp. 150–163, Nov. 1988.
- [49] A. Tonck, "Développement d'un appareil de mesure de forces de surfaces et de nanorhéologie," Ecole Centrale de Lyon, 1989.
- [50] J. L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, and B. Gauthier-Manuel, "Nanoindentation with a Surface Force Apparatus," in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, Dordrecht: Springer Netherlands, pp 429–447, 1993.
- [51] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [52] "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database." [Online]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [53] D. Beamson, G.; Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database," *J. Chem. Educ.*, vol. 70, no. 1, p. A25, Jan. 1993.
- [54] Q. S. Bhatia, M. C. Burrell, and J. J. Chera, "XPS surface studies of injection-molded poly(phenylene ether)/nylon 6,6 and poly(phenylene ether)/HIPS blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 1915–1925, Dec. 1992.
- [55] J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. deVries, and R. A. Dickie, "The application of x-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion," *Corros. Sci.*, vol. 21, no. 3, pp. 239–253, 1981.
- [56] N. S. McIntyre and M. G. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper," *Anal. Chem.*, vol. 47, no. 13, pp. 2208–2213, Nov. 1975.
- [57] T. Lippert, F. Zimmermann, and A. Wokaun, "Surface Analysis of Excimer-Laser-Treated Polyethylene-Terephthalate by Surface-Enhanced Raman Scattering and X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 47, no. 11, pp. 1931–1942, Nov. 1993.
- [58] M. C. Burrell, H. S. Cole, and Y.S. Liu, "No Title," *J. J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 2459, 1986.
- [59] J.T. Beng, and P.M.A Klabunde "XPS studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, 1991.
- [60] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck, "Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 9, pp. 7345–7360, 1993.

- [61] D. Mazuyer, J. Cayer-Barrioz, A. Tonck, and F. Jarnias, "Friction Dynamics of Confined Weakly Adhering Boundary Layers," *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 3857–3866, 2008.
- [62] E. Georges, "Dispersion et forces de surfaces dans les hydrocarbures," Ecole Centrale de Lyon, 1996.
- [63] N. D. Spencer, *Tailoring Surfaces Modifying Surface Composition and Structure for Applications in Tribology, Biology and Catalysis*.
- [64] A. Jabbarzadeh, P. Harrowell, and R. I. Tanner, "Crystal Bridge Formation Marks the Transition to Rigidity in a Thin Lubrication Film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 20, p. 206102, May 2006.
- [65] J. E. Crowell, J. G. Chen, and J. T. Yates, "A vibrational study of the adsorption and decomposition of formic acid and surface formate on Al(111)," *J. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 5, pp. 3111–3122, 1986.
- [66] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Third Edit. 2011.
- [67] D. Mazuyer, A. Tonck, and J. Cayer-Barrioz, "22 - Friction Control at The Molecular Level: From Superlubricity to Stick-Slip," A. Erdemir and J.-M. Martin, Eds. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2007, pp. 397–426.
- [68] E. Gacoin, C. Fretigny, A. Chateauminois, A. Perriot, and E. Barthel, "Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts," *Tribol. Lett.*, vol. 21, no. 3, p. 245, 2006.
- [69] J. J. Kipling and E. H. M. Wright, "683. The adsorption of stearic acid from solution by oxide adsorbents," *J. Chem. Soc.*, no. 0, pp. 3535–3540, 1964.
- [70] W. D. Harkins and D. M. Gans, "An adsorption method for the determination of the area of a powder," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, no. 7, pp. 2804–2806, 1931.
- [71] D. H. Wheeler, D. Potente, and H. Wittcoff, "Adsorption of dimer, trimer, stearic, oleic, linoleic, nonanoic and azelaic acids on ferric oxide," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 48, no. 3, pp. 125–128, 1971.
- [72] S. Loehle, "Understanding of adsorption mechanism and tribological behaviors of C18 fatty acids on iron-based surfaces : a molecular simulation approach," 2014.
- [73] H. Koshima, Y. Iyotani, Q. Peng, and S. Ye, "Study of Friction-Reduction Properties of Fatty Acids and Adsorption Structures of their Langmuir Blodgett Monolayers using Sum-Frequency Generation Spectroscopy and Atomic Force Microscopy," *Tribol. Lett.*, vol. 64, no. 3, pp. 1–8, 2016.
- [74] M. Beltzer and S. Jahanmir, "Role of Dispersion Interactions Between Hydrocarbon Chains in Boundary Lubrication," *A S L E Trans.*, vol. 30, no. 1, pp. 47–54, 1987.
- [75] M. L. Gee, P. M. McGuiggan, J. N. Israelachvili, and A. M. Homola, "Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1895–1906, 1990.

- [76] A. Tonck, D. Mazuyer, and J.-M. Georges, "In-situ measurement of the viscoelastic properties of a sliding lubricated contact," in *The Third Body Concept Interpretation of Tribological Phenomena*, vol. 31, Elsevier, pp. 185–194, 1996.
- [77] A. M. Homola, J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan, and M. L. Gee, "Fundamental experimental studies in tribology: The transition from 'interfacial' friction of undamaged molecularly smooth surfaces to 'normal' friction with wear," *Wear*, vol. 136, no. 1, pp. 65–83, 1990.
- [78] J.-M. Georges, "Frottement, usure et lubrification : La Tribologie ou science des surfaces", 2000.
- [79] C. Drummond and J. Israelachvili, "Dynamic Behavior of Confined Branched Hydrocarbon Lubricant Fluids under Shear," *Macromolecules*, vol. 33, no. 13, pp. 4910–4920, 2000.
- [80] E. Rabinowicz, "The Nature of the Static and Kinetic Coefficients of Friction," *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 11, pp. 1373–1379, Nov. 1951.

## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Madame J. CAYER-BARRIOZ

et les rapports de

M. L. BUREAU

Chargé de recherche CNRS - Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy)  
UMR CNRS 5588 - UJF - 140 rue de la Physique - 38402 Saint-Martin-d'Hères

et de

M. J. CRASSOUS

Professeur - Institut de Physique de Rennes UMR CNRS 6251 - Université de Rennes 1  
Campus de Beaulieu - Bâtiment 11A - 35042 Rennes cedex

**Madame CRESPO Alexia**

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

**Ecole doctorale MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL ET ACOUSTIQUE**

Fait à Ecully, le 1er juin 2017

P/Le directeur de l'E.C.L.  
La directrice des Etudes





## Résumé

Le contrôle de la friction en régime limite s'effectue par le biais de lubrifiants qui, par l'adsorption de molécules sur les surfaces, réduisent les contacts directs entre aspérités. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de comprendre et de coupler les mécanismes, à la fois, d'adsorption et d'auto-organisation de différents acides gras sur des surfaces, et les mécanismes de friction interfaciale sous des conditions stationnaires et transitoires. L'effet de l'architecture moléculaire, modifiée par la présence et la conformation d'une insaturation dans la chaîne aliphatique des acides gras, a également été analysé.

La caractérisation in-situ, à l'échelle moléculaire, a été réalisée avec le tribomètre moléculaire ATLAS développé au LTDS. Cet appareil permet des déplacements quasi-statiques et dynamiques, d'une sphère mise en regard d'un plan, suivant trois axes. Trois solutions d'acides gras, en faible concentration dans du dodécane, ont été analysées. Les déplacements et les forces, normaux et tangentiels, sont mesurés à l'aide de capteurs capacitifs d'une résolution respective de 0.015 nm et 10 nN. Des sollicitations dynamiques superposées permettent de caractériser simultanément la rhéologie de l'interface confinée en termes d'amortissement et de raideur, dans les deux directions.

Les résultats montrent que les acides gras s'adsorbent par interaction physique sur les surfaces pour former des films visco-élastiques d'une épaisseur d'environ 15 Å sur chaque surface. Le taux de couverture et la cinétique d'adsorption de ces couches dépendent de l'architecture moléculaire des acides gras. Cette dernière gouverne également la friction interfaciale, qui a été qualifiée de supraglissement, et la rhéologie des monocouches auto-assemblées. Les différentes organisations de films conduisent ainsi à différentes évolutions de la friction en fonction de la vitesse de glissement et de la pression de contact. La réponse en friction transitoire et l'accommodation lors du glissement vers un nouvel état stationnaire ont de plus été décrites par des distances caractéristiques, de plusieurs nanomètres, reflétant le renouvellement statistique des spots de contact, et par des temps de relaxation, de l'ordre de la seconde, décrivant le réarrangement moléculaire au sein de l'interface. Enfin, une modélisation théorique de la friction limite a été proposée afin de comprendre l'origine moléculaire de la friction entre monocouches d'acides gras mettant ainsi en évidence le couplage fort de deux échelles spatiales et temporelles.

Mots clefs : Acides gras, Forces de surface, Lubrification limite, Nanotribologie.

## Abstract

Friction in boundary lubrication can be controlled by the adsorption of molecules on surfaces that reduce direct contacts between asperities. In this context, the aim of this thesis is to understand and to couple the mechanisms of adsorption and self-organization of different fatty acids on surfaces, with the mechanisms of interfacial friction under steady-state regime and transient conditions. The effect of the molecular architecture, modified by the presence and conformation of one unsaturation in the aliphatic chain of fatty acids, was also analyzed.

In-situ characterization, at the molecular level, was performed with the molecular tribometer ATLAS, developed at LTDS. This apparatus allows quasi-static and dynamic displacements, of a sphere in front of a plane in three directions. Three fatty acids solutions, in low concentration in dodecane, were analyzed. The displacements and the forces, normal and tangential, are measured using capacitive sensors with a resolution of 0.015 nm and 10 nN respectively. Dynamic superimposed measurements allow a simultaneous rheological characterization of the confined interface in terms of damping and stiffness in two directions.

The results show that the fatty acids adsorb on the surfaces by weak interactions and form viscoelastic films with a thickness of about 15 Å on each surface. The coverage rate and adsorption kinetics of these layers depend on the molecular architecture of the fatty acids. This architecture also governs interfacial friction, which has been described as superlubricity, and the rheology of self-assembled monolayers. Various film organizations have thus led to different evolutions of the friction as a function of the sliding speed and the contact pressure. The transient friction response and its accommodation during slip to a new stationary state have also been described by characteristic distances of several nanometers, reflecting the statistic average renewal of the contact spots, and by relaxation times of the order of the second, describing the molecular rearrangement within the interface. Finally, theoretical modeling of boundary friction has been proposed to understand the molecular origin of the friction between monolayers of fatty acids and highlight the strong coupling between both spatial and temporal scales.

Keywords : Boundary lubrication, Fatty acids, Nanotribology, Surface forces.