

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

Spécialité : **Matériaux**

Présentée par

Imène Lahouij

Ingénieur ENIS

*Mécanismes de lubrification des nanoparticules
à structure Fullerène. Approche multi-échelle*

Soutenance le 27 Novembre 2012, devant le jury composé de :

Pr. Reshef Tenne
Dr. Christophe Geantet
Pr. Stefan Csillag
Pr. Mitjan Kalin
Pr. Fabrice Dassenoy
Pr. Jean-Michel Martin

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Ce travail de thèse a été financé par le 7^{ème} programme de recherche et de développement (7^{ème} PCRD) dans le cadre du projet Européen AddNano (NMP4-LA-2009-229284)

Table des matières

	1
Avant-propos	6
Abbréviations et acronymes	8
Introduction générale	9
1 Synthèse Bibliographique	13
1.1 La lubrification automobile	13
1.1.1 Les enjeux industriels	13
1.1.2 La lubrification du moteur	14
1.1.3 Réduction du frottement dans un moteur	16
1.2 Le lubrifiant moteur : une formulation complexe	17
1.2.1 La composition d'un lubrifiant	17
1.2.1.1 L'huile de base	17
1.2.1.2 Les additifs	18
1.2.2 Les additifs de lubrification à action tribologique	20
1.2.3 La rupture technologique : les nanolubrifiants	22
1.3 Les nanoparticules lubrifiantes	23
1.3.1 État de l'art	23
1.3.2 Les fullerènes IF-MeS ₂ (Me=Mo, W)	25
1.3.2.1 Description des fullerènes	25
1.3.2.2 Propriétés lubrifiantes	27
1.3.2.3 Mécanismes d'action	29
1.4 Conclusion et démarche expérimentale	34

2	Étude <i>in situ</i> sous MET du comportement en compression et en cisaillement de nanoparticules d'$IF - MeS_2$ isolées	42
2.1	Introduction	42
2.2	Méthodologie	43
2.3	Description des systèmes de nanoparticules d' $IF - MeS_2$ étudiés	46
2.3.1	Fullerènes de bisulfure de molybdène à haut degré de cristallinité : $IF - MoS_2C$	46
2.3.2	Fullerènes de bisulfure de molybdène de structure quasi-amorphe : $IF - MoS_2A$	49
2.3.3	Fullerènes de bisulfure de tungstène : $IF - WS_2$	50
2.4	Comportement en compression des nanoparticules d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W) . . .	52
2.4.1	Influence de la structure parfaitement ordonnée des fullerènes sur leur comportement en compression dans un MET : $IF - MoS_2C$	52
2.4.2	Influence de la structure fortement désordonnée des fullerènes sur leur comportement en compression dans un MET : $IF - MoS_2A$	66
2.4.3	Influence de la cavité centrale des fullerènes sur leur comportement en compression dans un MET : $IF - WS_2$	70
2.5	Comportement en compression des nanoparticules d' $IF - MeS_2$: l'apport de la dynamique moléculaire	80
2.6	Comportement en cisaillement des nanoparticules d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W) . . .	85
2.6.1	$IF - MoS_2C$	85
2.6.2	$IF - MoS_2A$	87
2.6.3	$IF - WS_2$	87
2.7	Bilan sur l'influence des propriétés intrinsèques des nanoparticules $IF - MeS_2$ sur leur comportement en compression et en cisaillement	89
2.8	Conclusions	91
3	Étude des propriétés lubrifiantes de différents systèmes de nanoparticules $IF - MeS_2$ en régime limite de lubrification	95
3.1	Introduction	95
3.2	Méthodologie	96
3.3	Influence du taux d'organisation de la structure des fullerènes sur leurs propriétés tribologiques et leurs mécanismes d'action : $IF - MoS_2C$ et $IF - MoS_2A$	98
3.3.1	Propriétés tribologiques	99
3.3.2	Mécanismes de lubrification des $IF - MoS_2$	103
3.3.2.1	Observations MEB des traces de frottement	103

3.3.2.2	Analyse par spectroscopie Raman des traces de frottement	106
3.3.2.3	Caractérisation chimique des tribofilms :Analyse de surface (XPS) .	107
3.3.2.4	Nature de l'interface entre le film et le substrat : Analyse de pro- fondeur	112
3.3.2.5	Analyse des particules d'usure	118
3.3.3	Synthèse des observations et des analyses effectuées	120
3.4	Influence de la cavité centrale des fullerènes sur leurs propriétés tribologiques et mécanismes de lubrification : $IF - WS_2$	123
3.4.1	Propriétés tribologiques	123
3.4.2	Mécanismes de lubrification des $IF - WS_2$	125
3.4.2.1	Observation MEB de la trace de frottement	125
3.4.2.2	Caractérisation chimique du tribofilm : Analyse de surface (XPS) .	129
3.4.2.3	Nature de l'interface entre le film et le substrat : Analyse de pro- fondeur	130
3.4.2.4	Analyse des particules d'usure	134
3.4.3	Synthèse des observations et des analyses effectuées	136
3.5	Influence de la nature des surfaces frottantes sur les propriétés tribologiques des différents systèmes de nanoparticules étudiés	137
3.5.1	Contact Alumine-Alumine	137
3.5.1.1	Méthodologie	137
3.5.1.2	Résultats	138
3.5.2	Contact DLC-DLC	144
3.5.2.1	Méthodologie	144
3.5.2.2	Résultats	145
3.6	Synthèse et conclusions	150
4	L'introduction des nanoparticules dans la chaîne industrielle de la formulation des lubrifiants moteurs	155
4.1	Introduction	155
4.2	Conditions d'essai	157
4.2.1	Principe de fonctionnement du tribomètre Cameron-plint	157
4.2.2	Validation des essais	158
4.3	Systèmes de nanoparticules étudiés	159
4.4	Dispersion des nanoparticules	160

4.5	Les nanoparticules dans une huile moteur complètement formulée	164
4.6	Approche <i>Top Down</i> : les nanoparticules dans une huile moteur déconvoluée	166
4.7	Approche <i>Bottom up</i> : étude des interactions entre les additifs de l'huile moteur et les nanoparticules	167
4.7.1	Protocole expérimental	168
4.7.2	Propriétés tribologiques	169
4.7.3	Interactions Nanolub/ ZnDTP et Nanoparticules/ ZnDTP	173
4.7.3.1	Interaction Nanolub/ZnDTP	173
4.7.3.2	Interaction Nanoparticules/ ZnDTP	174
4.8	Synthèse et perspectives	176
	Conclusion générale	179
	A Techniques d'analyses	183
	B Publications, communications et distinctions	187

Avant-propos

Ce mémoire marque l'aboutissement de trois années enrichissantes de travail et de rencontres qui n'auraient pas été aussi réussies sans la participation de nombreuses personnes que je souhaite sincèrement remercier.

Je remercie tout d'abord les membres du jury de ma thèse pour avoir accepté d'évaluer ce travail et avoir fait pour certains d'entre eux des kilomètres pour assister à ma soutenance. Je suis profondément reconnaissante à Monsieur Reshef Tenne qui m'a fait l'honneur de juger mon travail, je le remercie aussi pour les discussions et les conseils très intéressants sur le sujet des nanoparticules. Je remercie également Monsieur Christophe Geantet d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Enfin je remercie Messieurs Stefan Scillag et Mitjan Kalin qui ont assuré l'examen attentif de mes travaux.

Cette thèse a été financée par le 7^{ème} programme-cadre de recherche et de développement (PCRD) dans le cadre du projet Européen AddNano. Je tiens à remercier tous les partenaires académiques et industriels de ce projet en particulier sa coordinatrice Dr. Gül Özcan-Taşkın pour le travail exceptionnel qu'elle fait et qu'elle continue à faire pour mener à bien le projet.

Je considère que j'ai eu beaucoup de chance de travailler pendant ces trois années avec Fabrice Dassenoy et Béatrice Vacher. Un duo qui rivalise de qualités humaines et de compétences scientifiques. C'est grâce à leur soutien que j'ai osé me lancer dans le monde vaste du nanomètre!! Avec eux, tout semble possible.

Fabrice, je ne te remercierai jamais assez pour ton suivi, ta disponibilité et ton encadrement. Je te suis reconnaissante d'avoir mis à ma disposition tout ce qu'il faut pour mener à bien cette thèse et d'avoir toujours pris le temps de me demander 'si tout allez bien...' pendant les moments les moins drôles. Merci aussi d'avoir été très passionné et très impliqué durant la période de rédaction de ce manuscrit Sans ton aide je n'aurais pas fini à temps, merci d'avoir été toujours présent pour me corriger et me guider. Merci surtout pour ta gentillesse, ta confiance en moi et tes qualités humaines nobles.

Béatrice, sache que c'est un vrai plaisir de travailler à tes côtés, t'es une microscopiste d'exception, tu m'as appris beaucoup de choses et je continue à tes côtés d'apprendre encore...! Merci d'être

allée avec moi jusqu'au bout de ce travail, Merci pour les jours et les jours qu'on a passé ensemble dans le noir devant le microscope à essayer d'attraper 'la particule' pour faire 'la manipe' Merci pour ta patience, les fous rires, les discussions, la joie de réussir à rattraper une nanoparticule entre deux lames. . . . Je te remercie surtout pour ta simplicité, ta sympathie, ton amitié et d'avoir toujours su relativiser même les moments les plus durs.

Je tiens à remercier Jean Michel Martin de m'avoir accueillie dans son équipe, je le remercie aussi pour son accessibilité et les discussions intéressantes surtout en fin de thèse.

Un grand merci au maître de l'XPS, Thierry le Mogne pour ses conseils et son aide. Merci également à Michel Belin pour son aide et sa disponibilité. Merci à Gilles Montagnac pour son aide aux manip de Raman.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, Merci à l'équipe de choc du semi-marathon Annecy 2011, une belle preuve que l'union fait la force. Une pensée particulière à tous les thésards et post doc que j'ai pu côtoyés pendant ces trois années qui ont rendu la thèse plus agréable, avec qui j'ai partagé des soirées, des repas multinationales, des sorties, du foot, du footing, des voyages, Merci aux filles du bureau pour tous les moments qu'on a partagé ensemble, les poses, les fous rires. . . . Merci à Sam 'The man' du bureau, tu nous a bien gâté avec tes délicieux gâteaux et tiramisus, merci surtout pour ta gentillesse et ta disponibilité. Merci Sophie lool (pour les soirées Japonaise et Alsacienne), Christine l'organisatrice des événements, mes collègues de promo (2009-2012) : Alexandre (le compétiteur) et Gaylord (l'imitateur). Merci mes Amis Olga et Anton (le petit séjour en Allemagne et pleins d'autres bonnes choses. . .), merci Julian (mon coéquipier de la descente d'Ardèche), Kiki (crêpe party), la joyeuse Jao (pour la cuisine chinoise), Pavel et Sheng mes premiers amis à LTDS. Paule, Keny, Romain et Fp (le petit séjour à Albi), Sophia (pour la journée à Disneyland), Juliette pour tes conseils pour la dernière ligne droite. Merci à Gaétan, Max, Mamadou, Florian, Mariam, Simon, Medhi, Fabien, Thibaut, Medard, Cécile, Olga.G, Marine, . . ., ainsi que tous ceux que j'ai involontairement oublié. Je souhaite aussi bon courage aux nouveaux arrivants.

Enfin je tiens à remercier les personnes qui comptent le plus pour moi à qui je dédie ce travail : Ma mère, celle qui a le plus cru en moi et encouragé pour aller plus loin dans mes études, à qui je dois tous. Un grand merci à mon père, Karim, Ibtissem et Iftikhar pour leurs soutiens et leurs encouragements, sans vous je ne serais pas arrivée.

Imène Lahouij

Abbréviations et acronymes

AES	Auger electron spectroscopy, Spectroscopie d'électrons Auger
AVI	Améliorants d'Indice de Viscosité
CED	Cellule à Enclume de Diamant, Diamond Anvil Cell
DLC	Diamond-Like Carbon
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometer, Spectroscopie sélectif en énergie de rayons X
EP	Extreme Pressure, Additif extrême-pression
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FEG	Field Emission Gun, Canon à émission de champ
FIB	Focused Ion Beam, Faisceau d'ion focalisé
HRTEM	High Resolution Transmission Electronic Microscope, Microscope électronique à transmission haute résolution (HRTEM)
IF	Inorganic Fullerene
MEB	Microscope Electronique à Balayage, Secondary Electron Microscope (SEM),
MET	Microscope Electronique à Transmission, Transmission Electronic Microscope (TEM)
MOCVD	Metal Organique Chemical Deposition
MoDTC	Dithiocarbamate de molybdène
OCP	Copolymères d'Oléfines
PAO	Polyalphaoléfine
PMA	Polymétacrylates d'Alkyles
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X ray photoelectron spectroscopy, spectroscopie de photoélectrons
ZnDTC	Dialkyldithiophosphate de zinc, Zinc dithiophosphate (ZDDP)

Introduction générale

Depuis que le physicien Richard Feynman a lancé le défi à la communauté scientifique d'aller au cœur de la matière pour la contrôler à l'échelle nanométrique lors de la conférence annuelle de l'American Physical Society au Caltech en 1959, le terme '*Nanotechnologie*' n'a été utilisé qu'en 1974 par Norio Taniguchi de l'université des sciences de Tokyo pour faire référence à la capacité de fabriquer des matériaux à l'échelle du nanomètre. Il a ensuite fallu attendre la découverte du premier nanomatériau '*le fullerène C60*' en 1985 par Smalley, Curl et Kroto (Prix Nobel de chimie 1996), lequel a conduit à la découverte des nanotubes de carbone, ainsi que les fullerènes inorganiques, pour que les nanotechnologies sortent des laboratoires et se projettent dans le monde des applications industrielles.

Aujourd'hui les nanomatériaux connaissent un engouement scientifique et industriel important grâce à leurs propriétés remarquables (mécanique, électronique, magnétique,...) et à leurs applications potentielles dans divers secteurs industriels (industrie automobile, industrie chimique, industrie électronique, l'énergie, l'aéronautique, les matériaux de construction, cosmétique...). Cela a donné lieu à la commercialisation de nombreux produits contenant des nanoparticules dans le monde entier. Une partie de ces produits sont référencés sur le site internet concernant '*The Project on Emerging Nanotechnologies*'. Le site recense 1317 produits fabriqués dans 587 compagnies localisées dans 30 pays en 2011, avec une augmentation de 521% depuis 2006. Parmi ces produits on retrouve des raquettes de tennis contenant des nanotubes de carbone, des soins anti-âge contenant des fullerènes C60, des vêtements antimicrobiens contenant des nanoparticules d'argent, des revêtements antipollution et autonettoyants contenant des nanoparticules d'oxyde de titane, des catalyseurs automobiles contenant des nanoparticules d'oxyde de cérium, ...)[1]

Par ailleurs l'effort de recherche sur le développement de nouvelles nanotechnologies est en pleine croissance sur le plan international. En effet d'après des estimations de la commission Européenne et du Nanoforum, le marché des nanotechnologies, alors qu'il représentait 3 milliards de dollars en 2008, pèsera au moins 750 milliard de dollars d'ici à 2015.

Ainsi, de plus en plus de budgets et de ressources humaines sont consacrés aux nanotechnologies.

En 2008, près de 28 milliards de dollars ont été investis dans le monde en RD sur les nanotechnologies. En Europe, 3.5 Md d'euros ont été investis entre 2007 et 2013 dans le cadre du 7^{ème} PCRD (Programme-Cadre de recherche et de développement).

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette mouvance. Il est financé par le 7^{ème} PCRD dans le cadre d'un projet Européen intitulé '*Addnano*' dont le nom complet est « *Introducing innovative nanotechnology into the value chain of the lubricant markets* ». L'objectif de ce projet Européen est le développement à grande échelle et la mise sur le marché d'une nouvelle génération de lubrifiants à base de nanoparticules de bisulfure métallique [2].

En effet, le potentiel de ces nanoparticules comme alternative aux additifs à action tribologique actuellement utilisés dans les lubrifiants moteur est important. Dispersées dans une base lubrifiante elles permettent d'atteindre des coefficients de frottement et des taux d'usure extrêmement bas. De plus ces nanoparticules s'avèrent être efficaces dès les premiers cycles de sollicitation et à température ambiante les rendant ainsi plus efficaces que les additifs traditionnels nécessitant une période d'induction avant de devenir actif.

Par ailleurs, ces nanoparticules sont particulièrement intéressantes d'un point de vue environnemental en raison de leur structure fermée qui leur confèrent une inertie chimique ainsi que de par leur mode d'action basé uniquement sur une modification structurale ne nécessitant aucune réaction chimique et ne générant aucuns produits réactionnels dangereux.

Cependant, leur utilisation dans la formulation d'une nouvelle génération de lubrifiants nécessite d'une part une parfaite maîtrise de leur comportement à l'échelle nanométrique, ainsi qu'une compréhension fine de leur mécanisme d'action dans un contact tribologique. Une maîtrise de leur cohabitation avec l'ensemble des additifs présent dans un lubrifiant formulé y compris le dispersant est également indispensable.

L'objectif dans ce travail de thèse réside dans l'optimisation de la compréhension des mécanismes de lubrification de fullerènes inorganiques de bisulfures métalliques. Il consiste à explorer le comportement des nanoparticules à différentes échelles et en présence de différents environnements en prenant en compte à chaque échelle l'ensemble des paramètres influençant leur mode d'action. Ainsi la démarche adoptée est une démarche dite "ascendante" qui consiste dans un premier temps à étudier le comportement des nanoparticules à l'échelle d'une particule isolée dans un contact dynamique, puis à étudier leur mode d'action dans une base lubrifiante en régime de lubrification limite et enfin à étudier leurs propriétés tribologiques dans une huile moteur.

Cette démarche est présentée dans ce manuscrit à travers quatre chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique présentant les enjeux industriels de la lubrification automobile et dresse l'état de l'art sur les nanoparticules lubrifiantes, leur propriétés tribologiques et leurs mécanismes d'action.
- Le deuxième chapitre sera dédié à l'étude *in situ* dans un microscope électronique à transmission du comportement en compression et en cisaillement de nanoparticules isolées. Trois systèmes de fullerènes d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W) seront testés nous permettant ainsi d'identifier l'influence de leurs caractéristiques intrinsèques (taille, morphologie, structure,...) sur leur réponse lorsqu'elles sont sollicitées dans un contact dynamique.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés tribologiques ainsi qu'aux mécanismes de lubrification de ces trois systèmes de fullerènes en régime de lubrification limite. L'influence de la nature des surfaces frottantes sur le mode d'action de ces nanoparticules sera évaluée.
- Dans le quatrième chapitre, les verrous technologiques liés à la mise en dispersion des nanoparticules ainsi qu'à leur introduction dans la formulation d'une huile moteur seront abordés.

Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble de ces travaux et dégagera les perspectives ouvertes par cette étude.

Bibliographie

- [1] <http://www.nanotechproject.org/inventories/>
- [2] <https://sites.google.com/site/addnanoeu/>

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de présenter les enjeux industriels actuels dans le domaine de l'automobile, et plus particulièrement ceux liés aux économies d'énergie, en particulier à la consommation du carburant ainsi que ceux portant sur les aspects environnementaux. Dans ce contexte-là, l'accent sera mis sur la lubrification automobile, moyen permettant la réduction des pertes par frottement dans les moteurs ainsi que la protection contre l'usure des organes mécaniques soumis à des contraintes toujours plus importantes. Après avoir exposé quelques notions générales sur la lubrification automobile, les principaux régimes de lubrification seront présentés. Nous définirons ce qu'est un lubrifiant automobile et expliquerons la nécessité de la présence des additifs de lubrification ainsi que leur rôle d'un point de vue tribologique. Les additifs réducteurs de frottement et anti-usure actuellement utilisés seront présentés ainsi que leur mode d'action et leur limites/faiblesses. Des additifs d'un nouveau genre susceptibles de constituer une alternative aux additifs moléculaires classiques seront présentés ainsi que leurs remarquables propriétés tribologiques. Il s'agit des nanoparticules lubrifiantes. L'accent sera mis sur les fullerènes inorganiques de bisulfure métallique, particules présentant de loin les propriétés lubrifiantes les plus prometteuses. Les barrières technologiques à lever afin de faire de ces matériaux de futures additifs tribologiques plus performants que les additifs actuels seront présentés. Une partie de ces challenges s'inscrit dans le cadre de mon travail de thèse dont les objectifs seront présentés en fin de chapitre.

1.1 La lubrification automobile

1.1.1 Les enjeux industriels

Les exigences de l'industrie automobile augmentent continuellement. Chaque nouvelle génération de moteurs apporte d'énormes percées innovatrices représentant autant de challenges pour le développement des lubrifiants. La tendance actuelle dans la conception des moteurs est d'optimiser leur fonctionnement pour être plus puissant, consommer moins de carburant et être ainsi plus respec-

tueux des normes environnementales de plus en plus sévères. Une des conséquences de ces exigences est la sévèrisation des sollicitations auxquelles sont soumis les différents organes du moteur, impliquant ainsi une augmentation des frottements. Or le frottement dans les moteurs constitue l'une des principales causes de perte de rendement de ces derniers. De 10 à 20 % de la puissance contenue dans le carburant moteur est absorbée par la puissance mécanique dissipée par frottement [1]. Dans ce contexte, les pétroliers se doivent d'être en mesure de développer des lubrifiants répondant aux évolutions technologiques, aux normes environnementales mais également plus performants en terme de réduction du frottement et de l'usure.

1.1.2 La lubrification du moteur

Les moteurs sont des assemblages d'organes mécaniques qui fonctionnent en entraînant des mécanismes de contact métal/métal (figure 1.1). Pour faciliter le bon fonctionnement du moteur, on utilise des lubrifiants qui ont pour fonction principale de limiter les mécanismes d'usure engendrés par ces contacts métal/métal et de réduire les pertes d'énergie d'origine mécanique.

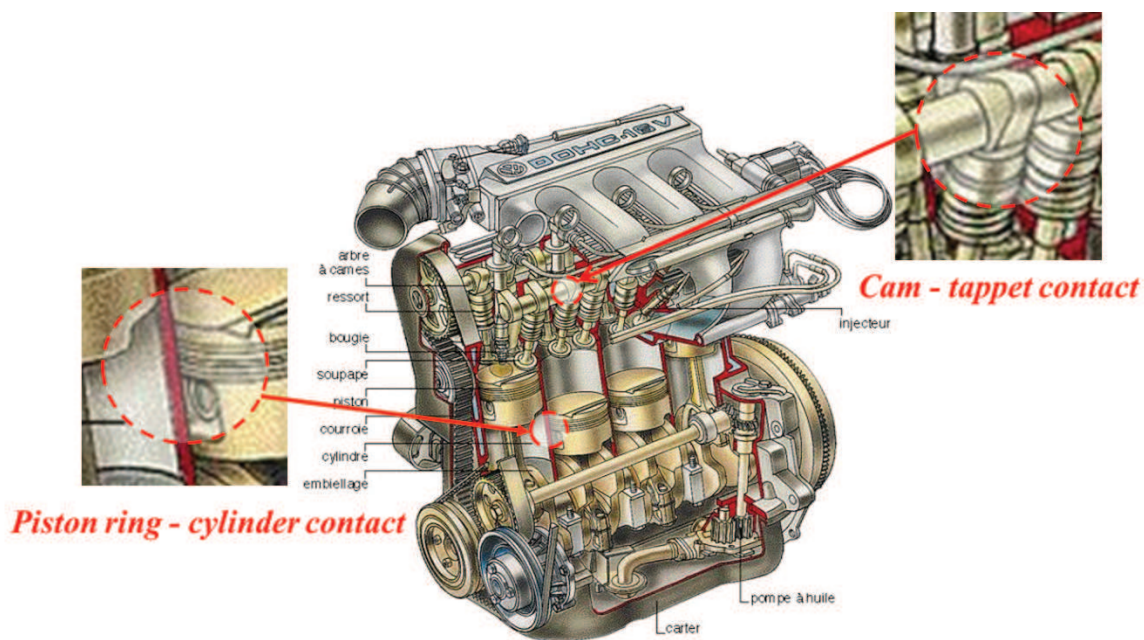


FIGURE 1.1 – Contact mechanisms of engines subject to severe tribological conditions

En fonction de la nature du contact, on rencontre deux principaux régimes de lubrification : les régimes de lubrification fluides sans contacts métalliques (hydrodynamique et élastohydrodynamique) qui sont rencontrés lorsque les surfaces sont complètement séparées par un film continu de lubrifiant et le régime limite avec contacts métalliques. Ces différents régimes de lubrification sont présentés sur la courbe de Stribeck (figure 1.2) [2] qui décrit l'évolution du coefficient du frottement

en fonction du rapport (épaisseur du film lubrifiant/rugosité des surfaces). La figure 1.2 montre également dans quels régimes sont sollicités les différents organes mécaniques du moteur.

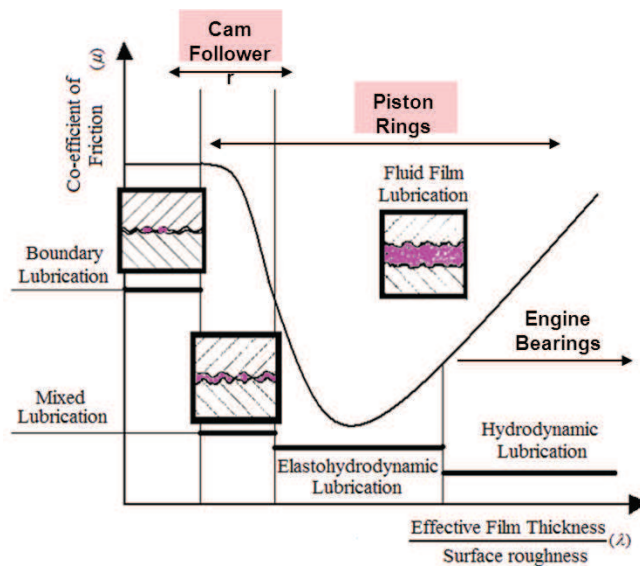


FIGURE 1.2 – Stribeck curve showing the different lubrication regimes for the different parts of the engine [2]

Ainsi, les différents paliers lisses sont en régime de lubrification hydrodynamique, pour lequel la viscosité du lubrifiant constitue le paramètre essentiel pour la formation d'un film d'huile épais. Les cames, les engrenages et les roulements sont en régime de lubrification élastohydrodynamique, régime qui se caractérise par une déformation plastique des surfaces et une augmentation considérable de la viscosité du lubrifiant sous l'effet des très fortes pressions de contact pour former un film très résistant mais très mince.

Dans la phase de démarrage et d'arrêt, l'ensemble du moteur est en régime de lubrification limite. Ce régime concerne donc des surfaces sollicitées sous fortes pressions et avec de faibles vitesses de déplacement. L'épaisseur de film est proche de zéro et la charge est principalement supportée par les aspérités présentes à la surface des deux solides en contact. Le rôle du lubrifiant se limite alors à dissiper la chaleur et à introduire les additifs (cf partie suivante) qui peuvent s'adsorber sur les surfaces. Les valeurs du coefficient de frottement μ sont généralement élevées et déterminées par les propriétés des surfaces ainsi que par les propriétés physico-chimiques des molécules adsorbées. Enfin, les différents organes du moteur peuvent être soumis à un régime de lubrification mixte, intermédiaire entre le régime limite et les régimes de lubrification fluides. Ce régime est caractérisé par la présence simultanée dans une même zone d'une portance fluide et des contacts sévères entre les aspérités. C'est le cas des contacts came-culbuteur au passage du nez de came et pour les contacts segment-cylindre au voisinage des points morts haut et bas (figure 1.1). Compte tenu des contraintes toujours plus sévères imposées aux moteurs, les régimes limite et mixte sont de plus

en plus rencontrés dans les moteurs automobiles. Dans le paragraphe suivant nous expliquerons comment les exigences imposées aux moteurs en terme de réduction de frottement font basculer leur lubrification vers le régime limite et quelles sont les solutions envisagées pour remédier à ce problème.

1.1.3 Réduction du frottement dans un moteur

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'en fonction de la nature et de la sévérité du contact différents régimes de lubrification pouvaient être rencontrés dans un moteur. En régime fluide, c'est le film lubrifiant qui assure la séparation des deux surfaces antagonistes, l'épaisseur de ce film étant une fonction croissante de la viscosité du lubrifiant. Cependant le frottement est lui proportionnel à la viscosité du lubrifiant. Par conséquent une réduction de la viscosité du lubrifiant est indispensable pour réduire le frottement dans les régimes fluides. Cela correspond à la tendance actuelle en terme de formulation des nouveaux lubrifiants afin d'obtenir des huiles dites "basses consommations". Or cette réduction de viscosité a également pour conséquence une diminution des épaisseurs des films lubrifiants et donc une plus grande sévérité des contacts et un basculement vers les régimes de lubrification mixte et limite.

En régime mixte et limite, la viscosité de l'huile ne suffit plus pour empêcher l'apparition des contacts métal/métal, générant ainsi un frottement élevé et une usure rapide des mécanismes. Deux solutions sont alors envisageables pour pallier la défaillance de la base lubrifiante :

La première solution concerne le " traitement " des surfaces en contact. Il s'agit d'optimiser leurs propriétés en optant par exemple pour des revêtements comme les couches minces de carbone amorphe (DLC : Diamond-Like Carbon) dont les propriétés réductrices de frottement et d'usure s'avèrent être très intéressantes [3]. L'inconvénient de cette démarche réside dans la complexité des géométries dans certaines zones du moteur, rendant ainsi très difficile le dépôt d'un revêtement.

La deuxième solution consiste à travailler sur les "propriétés du lubrifiant", autre que sa viscosité. Il s'agit de faire appel aux additifs de lubrification. Ils sont censés prendre le relais du lubrifiant et agir lorsque le film lubrifiant n'est plus suffisamment épais pour prévenir les contacts directs entre les aspérités des surfaces frottantes. L'ajout des additifs modificateur de frottement et anti-usure constitue une solution de choix pour permettre de réduire les frottements et les taux d'usure en régime limite sans pénaliser le régime hydrodynamique.

Les exigences continues en termes de conception mécanique des moteurs imposent à ces additifs d'être très efficaces tout en respectant les nouvelles législations environnementales. C'est pourquoi leur étude et leur optimisation s'avèrent plus que jamais nécessaire.

1.2 Le lubrifiant moteur : une formulation complexe

Les lubrifiants doivent assurer le bon fonctionnement des mécanismes en s'intercalant entre les surfaces en mouvement relatif. Ils assurent donc la tenue mécanique, diminuent les résistances dues aux frottements et limitent l'usure des pièces en mouvement. Ils couvrent aussi d'autres fonctions telles que l'évacuation de la chaleur ou encore la protection contre l'oxydation et la corrosion. Par ailleurs, une lubrification optimisée augmente le rendement en limitant les pertes mécaniques dues aux frottements. Afin de satisfaire ces fonctions ainsi que les contraintes de plus en plus sévères auxquelles ces huiles sont soumises dans les moteurs, la formulation d'un lubrifiant est ainsi devenue au fil du temps quelque chose d'extrêmement complexe.

1.2.1 La composition d'un lubrifiant

Les lubrifiants actuels se composent généralement d'un mélange de bases minérales et synthétiques auxquelles on rajoute une quantité d'additifs dont la teneur est comprise entre 2% et 25% [4]. Les huiles de moteur peuvent contenir jusqu'à vingt additifs comptant parfois plusieurs fonctions. Les additifs viennent alors renforcer ou apporter des propriétés supplémentaires aux huiles de base. Dans ce qui suit nous détaillerons la composition d'un lubrifiant ainsi que le rôle de chaque additif dans la formulation.

1.2.1.1 L'huile de base

On distingue deux grandes familles d'huile de base

- Les huiles minérales d'origine pétrolière sont extraites de coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole brut. Ces coupes, que l'on nomme des distillats, subissent des opérations de raffinage dont la complexité dépend à la fois de l'origine du brut utilisé et de la qualité recherchée des produits. Les huiles de base minérales se classent en deux grandes catégories suivant la composition du pétrole brut de départ. Les bases à structures paraffiniques formées d'hydrocarbures saturés à chaîne droite constituent la première catégorie. Ces bases présentent une grande stabilité à l'oxydation et possèdent un indice de viscosité élevé (de l'ordre de 100). Cependant le haut poids moléculaire de certaines chaînes peut entraîner la cristallisation de l'huile dès la température ambiante. Les isoparaffiniques qui possèdent un indice de viscosité moins élevé ne présentent pas cet inconvénient. Elles sont désignées par les raffineurs et par les professionnels des lubrifiants par un symbole comportant un chiffre (60, 100, 150, 350, etc.) et une ou deux lettres (S pour Solvant ou NS pour Neutral Solvant) indiquant le degré de finition de l'huile. Le chiffre représente la viscosité de l'huile exprimée dans l'ancien système d'unité empirique Second Saybolt Universal (SSU), mesurée à 37,8 °C. Les bases à structure naphthénique, formées de noyaux cycliques, rentrent dans la seconde catégorie. Ces bases sont

moins stables à l'oxydation, et présentent un indice de viscosité plus faible (de l'ordre de 50). Elles possèdent par contre d'excellentes caractéristiques à basse température [5].

- Les bases synthétiques, sont obtenues par synthèse chimique telles que l'addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation, ou l'addition d'un produit sur un autre comme l'estérification, l'alkylation, la fluoration, etc., de composants provenant de la pétrochimie, la carbochimie, la lipochimie (ou chimie des corps gras) et de la chimie minérale tels que : oléfines, aromatiques, alcools, acides, composés halogènes, phosphorés, etc. et offrent des performances supérieures à celles des huiles de base minérales : meilleure tenue thermique, plus grande résistance à l'oxydation, indice de viscosité plus élevé [5].

Il existe une très grande variété de bases synthétiques. Les plus utilisées dans le domaine de l'automobile sont plus particulièrement les hydrocarbures de synthèse (en grande majorité des Polycristallines ou PAO), les esters et les polyglycols. Les PAO sont utilisées pour les mêmes applications que les huiles minérales. Elles constituent la plus importante famille d'hydrocarbures de synthèse. Ce sont des produits entièrement isoparaffiniques ne contenant ni impuretés, ni composés aromatiques. Le terme PAO est suivi d'un chiffre indiquant leur viscosité cinématique en mm^2/s à 100°C (PAO4, PAO6,...) [5, 6].

1.2.1.2 Les additifs

Ce sont des produits organiques, minéraux ou organométalliques venant compléter les propriétés de la base. Ils ont pour rôle soit de renforcer certaines propriétés de l'huile de base soit de lui en apporter de nouvelles qu'elle ne possède pas naturellement. De nombreux additifs sont ajoutés à la formulation du lubrifiant dont l'efficacité dépend fortement de leurs affinités avec les bases employées. Pour répondre aux cahiers des charges des constructeurs, la diversité des additifs utilisés est importante. De plus un additif peut avoir plusieurs fonctions.

- Les anti-oxydants : ils résistent à l'oxydation des huiles et allongent la durée de vie du lubrifiant. Ils agissent de plusieurs façons selon leurs structures chimiques. Par exemple les composés phénoliques, phénates, amines aromatiques, sont des inhibiteurs radicalaires qui agissent sur l'amorçage de l'oxydation ; les dialkyldithiophosphates de zinc (ZnDTP) sont des destructeurs d'hydroperoxydes qui ralentissent la propagation de la réaction d'oxydation.
- Les détergents : ils assurent un bon état de propreté des pièces. Ces additifs possèdent un pH basique ou neutre pour prévenir la formation des dépôts à chaud sur les surfaces et pour maintenir la propreté des circuits de distribution. Ce sont des sels organo-solubles alcalino-terreux de la famille des carbonates, sulfonâtes, les phénates, salicylates de calcium et/ou de magnésium.
- Les dispersants : les dispersants sont des produits entièrement organiques qui comportent une tête polaire et une chaîne lipophile. Ils servent à mettre en suspension dans l'huile des impuretés solides (suies, poussières, métaux d'usure) formées au cours du fonctionnement des moteurs. Ces composés agissent en empêchant les résidus solides de s'agglomérer et évitent ainsi le risque de

dépôts (boues) dans les parties froides du moteur. On peut citer comme exemple les alkénylsuccinimides, les esters succiniques.

- Les anti-mousses : ils permettent de corriger la tendance au moussage du lubrifiant (à cause des dispersants et détergents). Ce produit est présent dans le lubrifiant au niveau de quelques ppm. Ils sont souvent à base de silicones de très hautes masses molaires, insolubles dans l'huile. Ils agissent en s'intercalant à l'interface liquide/air et préviennent du fait de leur faible tension de surface la formation de mousse stable par coalescence rapide des bulles d'air.
- Les anti-corrosions : ceux-ci forment un film protecteur de passivation contre la corrosion acide provenant des gaz de combustion. Ce rôle est aussi assuré par les détergents et les dispersants.
- Les améliorants d'indice de viscosité (AVI) : Les AVI épaississent le lubrifiant quand la température augmente. Cela remédie partiellement à la chute de viscosité enregistrée à chaud sans trop perturber le comportement rhéologique à basse température. Il s'agit le plus souvent des polyméthacrylates d'alkyles (PMA) de masses molaires élevées et des copolymères d'oléfines (OCP).
- Les abaisseurs de point d'écoulement : Le point d'écoulement est la température minimale pour laquelle l'huile coule encore. Les abaisseurs de point d'écoulement, comme par exemple les polyméthacrylates (PMA) de faibles masses moléculaires, servent à perturber le processus de cristallisation des paraffines contenues dans les huiles de base. On a donc une meilleure fluidité du lubrifiant à basse température.
- Les extrêmes pressions (EP) : ils apportent au lubrifiant des propriétés de glissement spécifiques et par conséquence protègent les surfaces contre l'usure adhésive dans les conditions tribologiques très sévères. Les molécules EP les plus répandues sont les dérivés organométalliques du molybdène et certains dérivés d'acide gras, des molécules phosphorées soufrées et les borates.
- Les additifs à action tribologique : ils améliorent les propriétés réductrices de frottement et anti-usure de l'huile et accroissent ainsi la longévité du moteur. Les organes du moteur visés par ces additifs fonctionnent dans des conditions de lubrification mixte-limite où le film lubrifiant est trop mince pour éviter l'usure des pièces en contact. C'est le cas de l'assemblage Segment-Chemise et de l'arbre à came.

La figure 1.3 représente la composition moyenne d'un lubrifiant moteur. Les formulations des huiles se font ensuite de façon très précise suivant leur application, en tenant compte des interactions (synergie ou antagonisme) de tous les additifs.

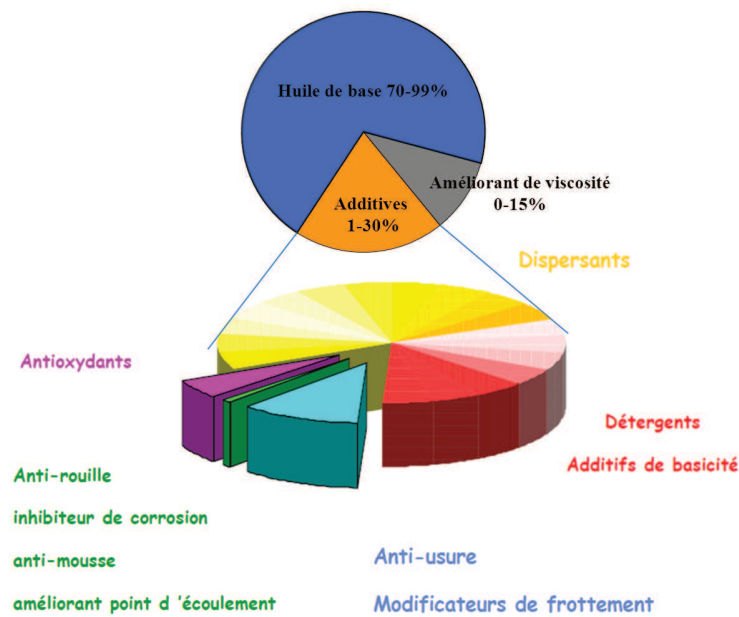


FIGURE 1.3 – Composition of an engine lubricant [Source : TOTAL]

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons plus particulièrement sur les additifs à action tribologique dans la mesure où en régime de lubrification limite ils constituent les derniers remparts aux hauts frottements et aux usures importantes.

1.2.2 Les additifs de lubrification à action tribologique

Les additifs à action tribologique actuellement utilisés sont des composés organiques à base de soufre et de phosphore. Les dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) et le dialkyldithiophosphate de zinc (ZnDTP) figurent parmi les additifs les plus connus et les plus performants en termes de réduction du frottement et de l'usure. Leurs modes d'action aux niveaux des points sensibles du moteur sont complexes. Ils sont principalement basés sur des réactions chimiques induites par la température et la pression. Cela signifie que ces additifs nécessitent une période d'induction au démarrage avant de devenir actifs.

Le MoDTC : Il doit ses propriétés tribologiques à son aptitude à former dans le contact des feuillettes lamellaires de MoS_2 présentant une structure hexagonale. Il agit après adsorption sur les surfaces, par décomposition thermique et tribochimique. Ce composé nécessite une température minimale de fonctionnement en dessous de laquelle il perd son efficacité. Le frottement induit la formation du MoS_2 , produit tribologiquement activé dans la trace de frottement, mais aussi la formation de radicaux très réactifs vis à vis de l'environnement ainsi que des particules de MoO_3 , relativement abrasives pour les surfaces [8]. La forme lamellaire du MoS_2 fait apparaître dans sa structure un nombre important de liaisons dites 'pendantes', rendant de ce fait le matériau très réactif avec les

surfaces avec lesquelles il se trouve en contact mais également avec l'atmosphère ambiante. Ainsi en atmosphère humide et oxydante, ces structures se dégradent au cours du temps pour donner des composés solides et des émissions gazeuses soufrées tels que H_2SO_4 , SO_2 , H_2S extrêmement nocives pour l'environnement et la santé des personnes (figure 1.4).

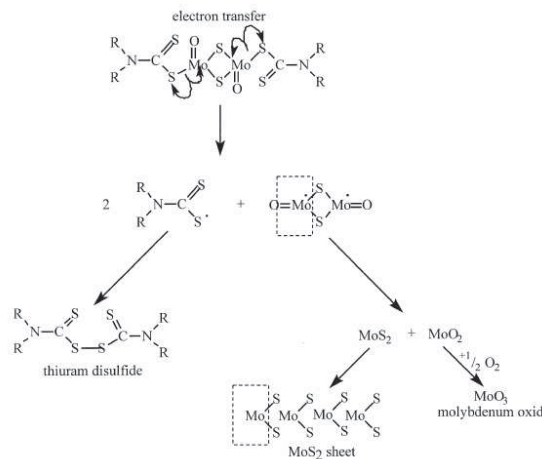


FIGURE 1.4 – Chemical process of the formation of MoS_2 from MoDTC. The first phase corresponds to electron transfer on Mo-S chemical bondings, leading to the formation of free radicals. The second phase represents the recombination of two radicals with the formation of thiuram disulfide, whereas the other radical decomposes into MoS_2 and MoO_2 [8]

Le ZnDTP : Il est utilisé comme anti-usure mais également comme anti-oxydant et extrême pression depuis près de 70 ans (figure 1.5).

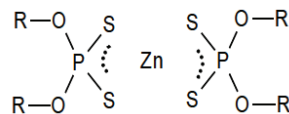


FIGURE 1.5 – Chemical structure of zinc dithiophosphate (ZDDP). The radical R is an alkyl or aryl.

Il agit sur les surfaces métalliques en formant un film protecteur appelé "tribofilm". Ce tribofilm s'usera préférentiellement au cours de la sollicitation tribologique pour protéger le contact de l'usure abrasive d'où son appellation "film sacrificiel". Les propriétés morphologiques, chimiques, structurales et mécaniques du tribofilm de ZnDTP ont été largement étudiées par le passé. Ce film, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et à la surface vallonnée à l'échelle micrométrique,

est composé principalement de polyphosphates mixtes de fer et de zinc et se présente sous forme amorphe [11] (figure 1.6).

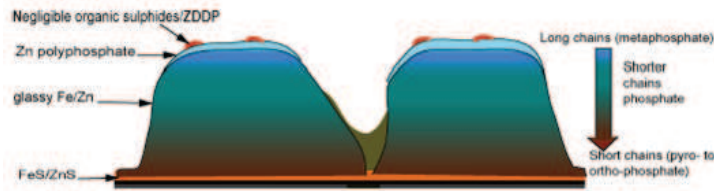


FIGURE 1.6 – Schematic representation of ZDDP tribofilm deposited on a metallic substrate [10]

Le mécanisme d'action de cet additif est extrêmement complexe et fait l'objet depuis 40 ans de nombreuses études. [9, 10, 12]. Quelques hypothèses ont néanmoins été formulées dans la littérature. A ce jour deux émergent plus particulièrement et s'opposent. La première basée sur le modèle de la dureté chimique a été proposée en 1999 par Martin [9]. Dans son modèle, il suggère une réaction entre le polyphosphate de zinc issu du film précurseur et l'oxyde de fer natif provenant du substrat en acier. Cette réaction occasionnerait une dépolymérisation des chaînes de polyphosphates proches de la surface en acier, expliquant ainsi le gradient de chaînes de phosphate observé dans le tribofilm ainsi que sa composition puisque constitué de polyphosphates mixtes de Fer et de Zinc. Il a ainsi été évoqué un mécanisme de "digestion" des particules d'oxyde de fer expliquant en partie l'origine anti-usure du tribofilm de ZnDTP. Le second modèle proposé par Mosey et al. [12] fait état du rôle prépondérant joué par la pression dans l'apparition du gradient de longueur de chaînes de phosphate. Il est en effet suggéré dans ce modèle que la pression pourrait à elle seule induire une réticulation des chaînes de phosphate conduisant ainsi à la présence en extrême surface du tribofilm.

A ce stade, la question qui se pose concerne l'additif qui doit évoluer prioritairement pour que le lubrifiant conserve son efficacité face aux différentes contraintes imposées aux moteurs. Les additifs à action tribologique actuellement utilisés sont des composés organiques à base de soufre et de phosphore. Ces deux composés sont à l'origine de la détérioration des systèmes de traitement de gaz dans les voitures et sont mis en cause par les normes anti-pollution. C'est en remplaçant ou modifiant ces additifs que les scientifiques espèrent faire évoluer le lubrifiant, afin qu'ils soient performants face aux nouvelles sollicitations moteurs et respectueux des normes environnementales de plus en plus strictes. C'est sur ces additifs que nous nous concentrons dans le cadre de ce travail.

1.2.3 La rupture technologique : les nanolubrifiants

Malgré les remarquables propriétés tribologiques de ces deux additifs (ZnDTP et MoDTC) et les avancés concernant la compréhension de leurs mécanismes d'action, leur utilisation est de plus en plus mise en cause, et ce pour deux raisons principales :

- Ces deux molécules sont thermiquement activées et nécessitent donc une période d'induction qui peut s'avérer plus ou moins longue avant de donner lieu au produit tribologiquement actif. Par conséquent leur efficacité à froid et dès les premiers instants d'un cycle moteur n'est pas optimale.
- La décomposition de ces deux molécules donne lieu à des sous-produits de réactions riches en soufre et en phosphore et de natures parfois radicalaires, donc très réactifs et très nocifs pour l'environnement.

Les émissions soufrées et phosphorées dont ces deux molécules sont à l'origine ainsi que leur inefficacité à froid ont mobilisé ces dernières années des efforts de recherche importants portant sur le développement de nouvelles alternatives à ces molécules qui respecteraient davantage les normes environnementales et possèderaient des propriétés tribologiques au moins équivalentes à celles des additifs actuellement utilisés. Pour cela deux approches ont été adoptées :

- la première consiste à optimiser les solutions existantes. Cela passe nécessairement par une meilleure compréhension du mécanisme d'action des additifs moléculaires actuellement utilisés afin d'agir à la fois sur leur composition et leur concentration et ce dans le but d'optimiser leur action tout en limitant leurs teneurs en soufre et en phosphore et donc leur nocivité sur l'environnement ; Dans ce cadre-là, la synthèse de nouvelles formulations dépourvues de soufre est envisagée (Low SAPS) [13, 14].
- la deuxième approche se veut complètement révolutionnaire dans le monde des additifs de lubrification. Elle est basée sur la rupture technologique et le développement d'une nouvelle famille d'additifs de type *nanoparticulaires*. Il a été montré par le passé que certains de ces nanomatériaux, lorsqu'ils sont utilisés en dispersion comme additifs de lubrification possèdent des performances lubrifiantes parfois nettement supérieures à celles des additifs actuels [15, 16]. Efficaces à froid [17, 16] et ne nécessitant pas de période d'induction contrairement aux additifs dits "classiques", les nanoparticules s'avèrent également être plus inertes chimiquement que les additifs moléculaires et donc potentiellement moins nocifs pour l'environnement [4].

Dans la partie qui va suivre, nous allons dresser un rapide état de l'art des nanoparticules lubrifiantes et mettre en avant les verrous qui persistent dans l'optique d'une formulation de nouveaux lubrifiants contenant des nanoparticules.

1.3 Les nanoparticules lubrifiantes

1.3.1 État de l'art

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Ainsi, l'utilisation des nanotechnologies, et notamment des nanoparticules, dans le cadre des applications tribologiques connaît

actuellement un intérêt croissant. Cet intérêt s'est traduit par un développement important des techniques de synthèse des nanomatériaux permettant la mise à disposition de nano-objets de différentes structures (fullerènes, oignons, nanotubes, ...) et de différentes natures (métalliques, oxydes, carbonées,..). Les études portant sur les propriétés tribologiques (modificateur de frottement et anti-usure) de ces différents nano-objets en dispersion dans une base lubrifiante sont devenues de plus en plus importantes au fil des années. Ainsi, des réductions essentiellement d'usure ont été observées lorsque des particules de $NiMoO_2S_2$ (13 nm de diamètre) [18], de Cu (100 nm de diamètre) [19], de ZnS (3 nm de diamètre) [20], de LaF_3 (6 nm de diamètre) [21], de Ni (10 nm de diamètre) [22], de CeF_3 (25 nm de diamètre) [23], de TiO_2 (5 nm de diamètre) [24] et de MgBr [25] étaient ajoutées à des bases lubrifiantes.

En parallèle un intérêt croissant a également été observé pour les propriétés lubrifiantes des différentes variantes de nanomatériaux à base de carbone, déjà connus pour leurs propriétés électroniques, optiques et mécaniques [26]. Ainsi des nanofeuillets de graphite d'un diamètre de 500 nm et d'une épaisseur de 15 nm réduisent le frottement et l'usure lorsqu'ils sont ajoutés à une base lubrifiante [27]. Il a aussi été montré que les fullerènes de carbone C_{60} additionnés à la PAO permettent de lubrifier le contact, et qu'une synergie entre la PAO et les fullerènes se produit contribuant à la formation d'un tribofilm de type DLC possédant d'excellentes propriétés tribologiques [28]. Des propriétés réductrices de frottement, ont également été obtenues avec les oignons de carbone. Elles ont été attribuées à la formation de feuillettes de graphène au sein du contact suite à l'exfoliation des oignons [29, 30]. Les propriétés lubrifiantes de différents types de nanotubes de carbone (mono ou multi-feuillets, avec ou sans catalyseur) utilisés déjà comme renfort dans différentes matrices de composite [31] intéressent chercheurs et industriels [16, 32]. Les propriétés tribologiques de ces nanotubes comme additifs de lubrification sont encourageantes. Selon Chen et al. [33], les nanotubes de carbone multi-feuillets dispersés dans l'huile permettent de réduire le frottement de 10% et l'usure de 30% par rapport à la base lubrifiante. Cependant différents paramètres (taux de pureté, longueur des tubes, diamètre et conditions opératoires) entre en jeu et influencent les propriétés tribologiques des nanotubes rendant ainsi complexe l'optimisation de leurs propriétés tribologiques. Dans sa thèse V. Chauveau [32] a, par le biais d'un plan d'expérience, identifié les principaux paramètres jouant un rôle majeur sur les propriétés lubrifiantes des nanotubes et identifié les caractéristiques que devaient présenter les nanotubes afin d'aboutir à une optimisation de leurs propriétés tribologiques. Elle a également mis en avant le caractère fondamental de la dispersion des nanotubes de carbone dans la base lubrifiante. En l'absence de dispersions parfaitement stables, les nanotubes de carbone ne peuvent rentrer dans le contact tribologique et donner lieu à d'intéressants résultats en frottement ainsi qu'en usure. La réduction de la taille des réseaux enchevêtrés de nanotubes de carbone constitue aujourd'hui un défi majeur à résoudre pour une meilleure optimisation des propriétés lubrifiantes des nanotubes de carbone.

Les différentes formes de bisulfures métalliques ont également suscité l'intérêt des chercheurs en

particulier la structure lamellaire du bisulfure de molybdène ($2H - MoS_2$) utilisé depuis longtemps comme lubrifiant solide pour ses bonnes propriétés réductrices de frottement. Ces $2H - MoS_2$, ajoutés à une base lubrifiante, réduisent le frottement mais présentent certains inconvénients. Ils sont en effet très sensibles à l'oxydation et ont une taille assez importante (diamètre supérieur à 500 nm) ce qui engendre une mauvaise alimentation du contact tribologique et donc une mauvaise tenue à l'usure [34]. La structure lamellaire du bisulfure de tungstène ($2H - WS_2$) présente des propriétés tribologiques similaires aux $2H - MoS_2$ [35, 36]. Pour remédier aux défauts inhérents aux structures lamellaires des bisulfures métalliques et par analogie au carbone qui peut former des structures fermées de type fullerènes et nanotubes, Tenne a montré la possibilité de synthétiser le même type de structure fermée avec les déchalcogénures métalliques, composés lamellaires de formule MX_2 [37]. Ces composés sont soit des nanoparticules appelées les fullerènes inorganiques de bisulfures métalliques, en anglais *Inorganic Fullerene-like nanoparticles* (IF), soit des nanotubes appelés les nanotubes inorganiques de bisulfures métalliques, en anglais *inorganic nanotubes* (INT). Dispersés dans une base lubrifiante, ces systèmes possèdent des propriétés tribologiques supérieures à leur structure lamellaire correspondante ainsi qu'à tous les autres systèmes cités précédemment. En particulier les fullerènes $IF - MeS_2$ avec (Me= Mo, W) peuvent réduire jusqu'à 70% le frottement et l'usure par rapport à la base lubrifiante. C'est de loin le système nanoparticulaire le plus intéressant pour les applications tribologiques et un candidat sérieux comme alternative aux additifs de lubrification actuellement utilisés. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de nous intéresser plus particulièrement à ce système.

1.3.2 Les fullerènes IF- MeS_2 (Me=Mo, W)

1.3.2.1 Description des fullerènes

Synthétisés pour la première fois en 1992 par Tenne et al [37] les fullerènes inorganiques de bisulfures métalliques de molybdène et de tungstène ($IF - MoS_2$ et $IF - WS_2$) peuvent être considérés, dans le cas idéal, comme un emboîtement de sphères creuses de différents diamètres rappelant des pelures d'oignon (figure 1.7a). En réalité, ce sont plutôt des polyèdres concentriques avec soit un cœur en oxyde (figure 1.7b), soit une structure creuse en feuillets (figure 1.7c).

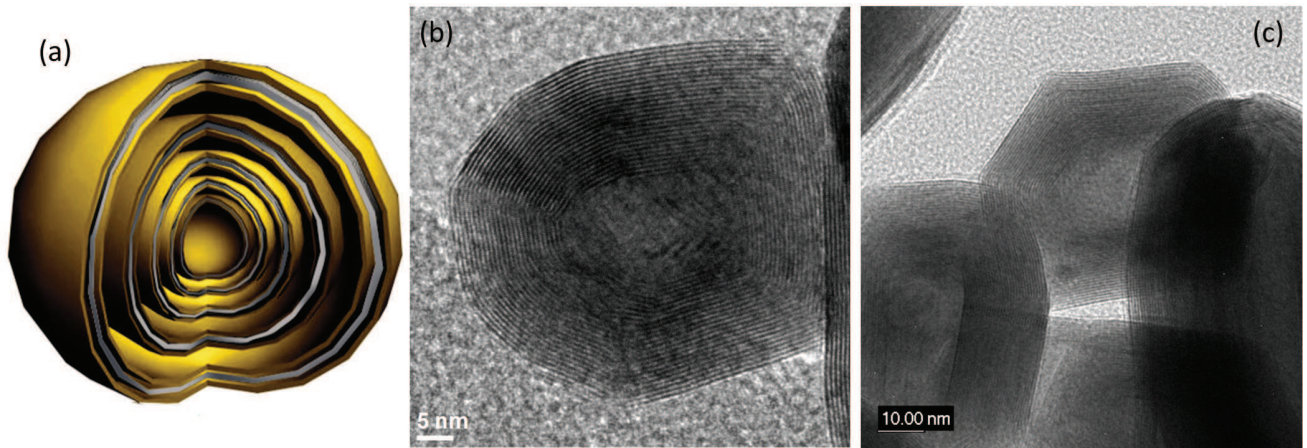


FIGURE 1.7 – (a) : 3D shematic presentation of a $IF - MoS_2$ particle, (b) : TEM image of a $IF - MoS_2$ particle and (c) : TEM image of a $IF - WS_2$ particles [16].

Dans sa thèse L.Cizaire [15] s'est intéressée à la caractérisation structurale et chimique des $IF - MoS_2$ et a mis en évidence par spectroscopie Raman et microscopie électronique en transmission (MET) la structure hexagonale des feuillets de MoS_2 . En se basant sur la spectroscopie EXAFS, elle a montré que la structure fermée de ces fullerènes crée des distorsions dans les liaisons Mo-Mo, imposant dans l'alignement des feuillets une organisation discontinue et que les feuillets des $IF - MoS_2$ sont constitués de plans hexagonaux de $h - MoS_2$ d'une taille approximative de 10 nm, joints par des dislocations. En se basant sur la spectroscopie XPS, elle a évalué la quantité d'oxygène présente dans les $IF - MoS_2$ à moins de 1% (en concentration atomique). Un couplage des techniques XANES et ToF-SIMS a montré que les espèces oxydées étaient du type sulfate de molybdène et qu'elles se développaient préférentiellement sur les feuillets externes de la structure fermée, prouvant ainsi que ces fullerènes sont des composés très purs. De la même façon L. Joly-Pottuz [16] s'est intéressée dans sa thèse à la caractérisation structurale et chimique des $IF - WS_2$ et à mis en évidence une structure très similaire à celle des $IF - MoS_2$ mais plus facettée avec la présence de "bords" sur certains feuillets extérieurs rendant ces fullerènes légèrement plus sensibles à l'oxydation que les $IF - MoS_2$.

Ces structures quasi sphériques et fermées présentent plusieurs avantages :

- Une certaine inertie chimique.
- Une grande élasticité due à leur structure creuse.
- Une taille nanométrique et donc une bonne alimentation du contact.

En fonction des méthodes de synthèse utilisées, la taille de ces fullerènes varie de 10 à 150 nm. Ainsi la taille des $IF - MoS_2$ et $IF - WS_2$ synthétisés par Tremel et al [38, 39] ne dépasse pas les 40 nm alors que la taille des $IF - MoS_2$ synthétisés par Tenne et al [40] varie entre 50 nm et 80 nm et celle des $IF - WS_2$ entre 80 nm et 140 nm. De même, ces fullerènes peuvent avoir différentes structures et morphologies. En effet le degré de désordre, le nombre de défauts de structure, la présence ou non d'une cavité centrale sont autant de caractéristiques qui changent avec les méthodes et

les conditions de synthèse. Dans la partie qui va suivre, nous nous intéresserons aux propriétés tribologiques en régime limite de lubrification des $IF - MoS_2$ et $IF - WS_2$ dispersés dans une base lubrifiante, aux paramètres dont dépendent ces propriétés ainsi qu'aux différents mécanismes d'action proposés dans la littérature.

1.3.2.2 Propriétés lubrifiantes

Depuis leur première synthèse il y a maintenant vingt ans, les chercheurs s'intéressent aux pouvoirs réducteur de frottement et anti-usure des nanoparticules de type $IF - MeS_2$ (avec $Me=Mo, W$) lorsqu'ils sont dispersés dans une base lubrifiante. Testés en régime de lubrification limite et à température ambiante, les $IF - MeS_2$ abaissent considérablement le frottement et l'usure par rapport à l'huile de base seule, cette baisse pouvant aller jusqu'à 70% pour le frottement et jusqu'à 50% pour l'usure par rapport à l'huile de base seule [41, 42] confirmant ainsi la supériorité de ces systèmes par rapport à tous les systèmes cités dans le paragraphe précédent. A titre d'exemple, le coefficient de frottement des $IF - MoS_2$ dispersés dans une huile de base de type PAO ne dépasse pas 0.05 contre 0.11 pour le MoDTC dispersé dans la même base, 0.12 pour le graphite, 0.08 pour les nanotubes de carbone et 0.07 pour les oignons de carbone. La comparaison du pouvoir réducteur de frottement des $IF - MeS_2$ avec le composé lamellaire correspondant montre une nette supériorité des nanoparticules [43] et surtout une plus grande longévité. Alors que le coefficient de frottement des $2h - WS_2$ est de l'ordre de 0.07 et tend à croître brutalement au cours d'un certain temps, celui des $IF - WS_2$ est parfaitement stable et proche de 0.04 [15, 16].

Cependant l'optimisation des propriétés tribologiques des $IF - MeS_2$ passe nécessairement par la détermination des paramètres dont dépendent ces propriétés. La concentration des particules dans la base lubrifiante en est un. L. Joly-Pottuz [16] a réalisé une étude préliminaire qui a permis de déterminer une concentration optimale de l'ordre de 1% en masse. La pression de contact compte aussi parmi les paramètres ayant une grande influence sur les propriétés lubrifiantes des structures fullerènes. Il a ainsi été montré que plus la pression est élevée, plus le coefficient de frottement est faible [40]. Les propriétés lubrifiantes des fullerènes dépendraient donc de la pression exercée. Celle-ci doit être suffisamment importante pour enclencher le mécanisme par lequel les fullerènes deviennent lubrifiants. L'effet de la température sur les propriétés lubrifiantes des fullerènes a quant à lui été peu étudié. Rappelons que ces systèmes ont montré une efficacité à froid et dès les premiers cycles d'un test de frottement à l'inverse des additifs moléculaires (MoDTC et ZnDTP) qui nécessitent une période d'induction pour devenir actifs dans le contact tribologique.

La nature et la rugosité des surfaces frottantes semblent également influencer les propriétés lubrifiantes des $IF - MeS_2$. Rapoport [44, 45] et Kalin [46] suggèrent ainsi que les irrégularités de surface facilitent la pénétration des fullerènes dans le contact frottant. Ces irrégularités (porosités et aspérités) constitueraient des réservoirs pour les fullerènes et augmenteraient ainsi leur probabilité de se retrouver dans le contact et donc de lubrifier ce dernier (figure 1.8).



FIGURE 1.8 – Schematic presentation of nanoparticle deposition in the valleys of the surfaces which increases the real contact area. Micro-grooves (roughness valleys) act as reservoirs and help to preserve the nanoparticles within the contact [46]

Tannous [47] a montré qu'en fonction de la nature des surfaces frottantes la baisse du coefficient de frottement obtenue avec les $IF - MoS_2$ dispersés dans une huile de base n'était pas la même. Ainsi, à quelques exceptions près qui seront précisées plus loin, alors que les fullerènes de bisulfures métalliques s'avèrent être tout particulièrement efficaces dans un contact de type acier/acier, leur performances lubrifiantes s'avèrent être beaucoup moins spectaculaires en présence de surface moins réactives que l'acier telles que l'alumine ou encore les surfaces revêtues DLC (Diamond Like Carbon).

D'autres paramètres peuvent également influencer le pouvoir lubrifiant des fullerènes. Il s'agit de leurs caractéristiques intrinsèques telles que la taille, la composition, la morphologie et la structure. Ainsi, Rapoport [43] suggère que plus la taille des fullerènes est petite, mieux le contact sera alimenté. Tannous [39] a étudié l'influence de la cristallinité et du nombre de défauts de structure sur les propriétés tribologiques du système $IF - Mo_xW_{1-x}S_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Il a montré que plus la cristallinité des particules est faible, (et le nombre de défauts élevé), plus les fullerènes présentent des propriétés lubrifiantes intéressantes.

Les paramètres ayant une influence sur le comportement tribologique des structures fullerènes de bisulfures métalliques sont nombreux. Afin de comprendre l'influence de chacun de ces paramètres, dans le but de les optimiser, il est important de se pencher sur l'influence de ces paramètres sur le mécanisme d'action de ces fullerènes. Ce n'est qu'à travers une compréhension fine des mécanismes d'action de ces objets, qu'une optimisation de leurs propriétés lubrifiantes à travers les paramètres précédemment cités pourra être envisagée. Cette étape-là est indispensable et constitue une étape incontournable vers la voie de la formulation de nouveaux lubrifiants à base de nanoparticules. Ces systèmes répondent donc intrinsèquement aux exigences en terme de performance et environnement et s'avèrent être plus efficaces quand les conditions de sollicitation sont plus sévères. La question qui se pose à présent est de savoir comment ces fullerènes lubrifient le contact, comment est ce qu'ils comportent pour être efficaces dans un contact et quels sont les paramètres qui peuvent influencer le mécanisme d'action de ces systèmes dans un contact frottant.

1.3.2.3 Mécanismes d'action

Les mécanismes de lubrification des fullerènes ont été largement étudiés et discutés dans la littérature. Les études réalisées sur le sujet reposent principalement sur des analyses *post mortem* réalisées sur les surfaces frottantes et les débris d'usure générés à l'issu d'un essai de frottement. Ainsi, Cizaire [41] a montré que des modifications structurales de type aplatissement et exfoliation probablement dues aux sollicitations mécaniques (compression et cisaillement) subies par les particules lors d'un essai de frottement pourraient être à l'origine des bonnes propriétés lubrifiantes des particules d' $IF - MoS_2$. Ceci expliquerait le lien entre les bas frottements observés et les fortes pressions imposées au système.

Afin de mieux comprendre le comportement sous sollicitation tribologique des structures fullerènes, Joly-Pottuz [52] a étudié par spectroscopie Raman l'évolution structurale des $IF - WS_2$ soumis soit à une pression hydrostatique (test réalisé en cellule à enclume de diamants (CED)) soit à une pression anisotrope dans un contact hertzien sphère/plan. Il a été ainsi montré que sous pure pression hydrostatique, les fullerènes ne subissaient aucune modification structurale, et ce jusqu'à une pression pouvant atteindre les 20 GPa (figure 1.9a). En condition non hydrostatique, une transformation de la structure IF en une structure lamellaire a été observée à partir d'une pression de l'ordre de 1 GPa. (figure 1.9b). Ces résultats ont permis de montrer que le mécanisme d'exfoliation des IF est dû à une non-hydrostaticité de la pression dans le contact, confirmant ainsi la nécessité de coupler pression et cisaillement pour exfolier les particules et les rendre efficace d'un point de vue tribologique. Ces résultats sont confirmés par des analyses Raman *in situ* [53] durant un essai de frottement mettant en évidence une évolution structurale progressive des nanoparticules depuis la forme fullerène vers la forme lamellaire ainsi que par des observations MET faisant apparaître dans les débris d'usure des feuillets exfoliés de WS_2 et des fullerènes déstructurés [42, 43].

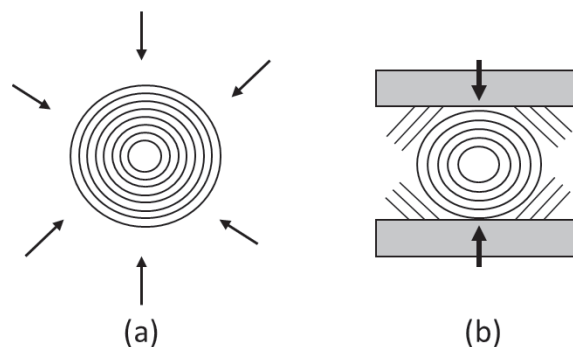


FIGURE 1.9 – Fullerenes behavior inside the two kinds of experiments. In the diamond anvil cell (a), fullerenes are submitted to hydrostatic pressure and no structural modifications occur. Inside an Hertzian contact (b), fullerenes are exposed to anisotropic pressure and external sheets are exfoliated [52].

Ces travaux confirment donc que les fullerènes, sous l'effet de la sollicitation mécanique engendrée par l'essai de frottement, se déstructurent ou s'exfolient pour libérer dans le contact des feuillets lubrifiants. La question est à présent de savoir si les feuillets sont libres dans le contact ou s'ils interagissent avec les surfaces frottantes pour former un tribofilm. Pour répondre à cette question Hu et al [34] ont analysé une surface ayant frotté dans un contact lubrifié avec une dispersion à 1% d' $IF - MoS_2$. Les résultats obtenus indiquent la présence d'un film composé de molybdène et du soufre uniquement dans la zone de frottement. Cela confirme encore une fois que les fullerènes ne sont actifs que sous l'effet de la sollicitation mécanique dans la zone de frottement et met en évidence la formation d'un film de transfert sur les surfaces frottantes.

Joly-Pottuz [42] en analysant par spectroscopie Raman une trace de frottement à l'issu d'un essai de frottement lubrifié avec les $IF - WS_2$ a mis en évidence la présence d'un film ayant une structure similaire à celle des $2h - WS_2$.

Plus récemment, Svahn et al [54] ont observé dans un microscope électronique à transmission (MET) une coupe FIB (Focused Ion Beam) réalisée sur le centre d'une bille à l'issu d'un essai de frottement lubrifié avec une dispersion à 1% de $IF - WS_2$. La figure 1.10 fait apparaître la présence d'un tribofilm extrêmement fin de quelques nanomètres d'épaisseur, recouvrant la surface en acier et constitué de feuillets de WS_2 provenant très probablement de l'exfoliation des fullerènes. Ce tribofilm est déposé sur une couche d'oxyde de fer provenant de l'oxyde natif naturellement présent à la surface de l'acier.

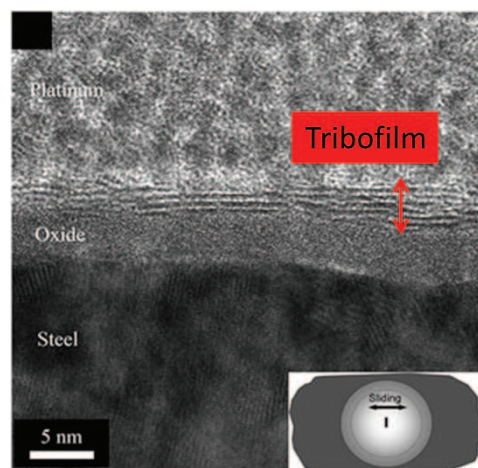


FIGURE 1.10 – TEM image from FIB samples taken at the center of the contact on ball wear from tests with monomer $+IF - WS_2$ [54].

Ainsi il a été montré dans la littérature que les propriétés lubrifiantes des nanoparticules sont principalement associées à un mode d'action basé sur un processus d'exfoliation de la structure fullerène sous l'effet de la pression et du cisaillement, libérant ainsi des feuillets lubrifiants d' MeS_2 formant un tribofilm extrêmement mince et interagissant avec les surfaces *via*, probablement, la couche d'oxyde de fer native de l'acier (figure 1.11).

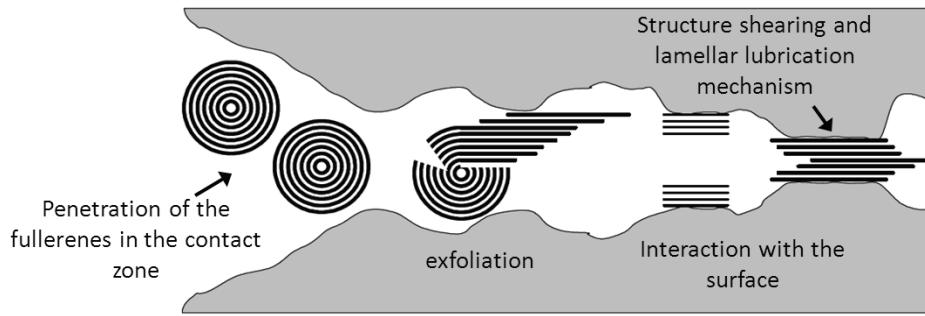


FIGURE 1.11 – Lubrication mechanism of the $IF - MeS_2$ nanoparticles

Cependant, en fonction des caractéristiques des nanoparticules ainsi que des conditions de sollicitations, le dépôt des nano-feuillets à la surface du contact pour former le tribofilm peut se faire suivant différents sous-mécanismes d'exfoliation. Kalin [46] propose quatre différents modes d'exfoliation des nanoparticules dans un contact tribologique.

La figure 1.12 résume le premier sous-mécanisme qui consiste en une exfoliation des nanoparticules individuelles dans un contact glissant sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement libérant ainsi des feuillets isolés dans le contact. Ces feuillets adhèrent par la suite sur les surfaces du contact pour former un tribofilm mince. Ce mode d'action peut être à l'origine d'une sous alimentation du contact en feuillets lubrifiants en raison de la faible quantité de feuillets libérés dans le contact durant chaque cycle de frottement.

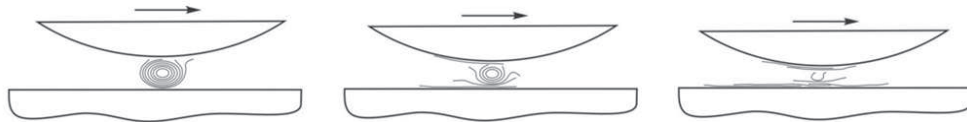


FIGURE 1.12 – Schematic presentation of mechanistic route for the individual nanoparticle exfoliation. The arrows are showing the sliding direction [46].

La deuxième possibilité consiste en une exfoliation des nano-feuillets à partir d'agrégats déjà compactés et déformés sous l'effet de la sollicitation mécanique dans un contact glissant. Ainsi à chaque cycle de frottement, une grande quantité de nano-feuillets est libérée dans le contact donnant lieu à un tribofilm couvrant la totalité de la zone de contact. De plus, les agrégats compactés forment ce qui s'apparente à un film physique maintenant les deux surfaces hors contact (figure 1.13).

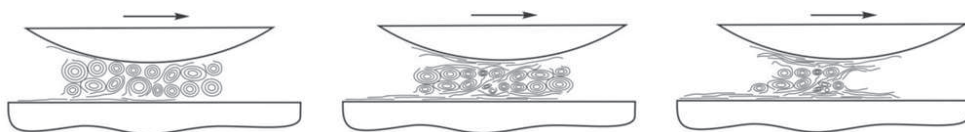


FIGURE 1.13 – Schematic presentation of mechanistic route for the exfoliation of nano-sheets from aggregates. The arrows are showing the sliding direction [46].

Le troisième mode d'exfoliation suppose que la particule une fois dans le contact commence par s'aplatir sous la pression du contact jusqu'à devenir oblongue. Ensuite sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement la particule casse donnant lieu à des feuillets libres dans le contact. Ce mode d'action a été déjà mis en évidence par Cizaire [41] suite à des observations MET sur des particules d'usure (figure 1.14).

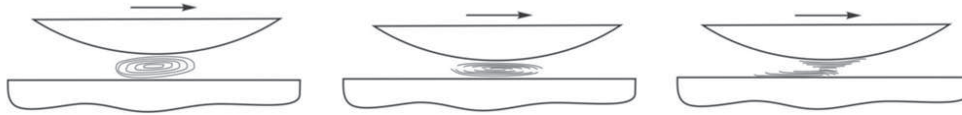


FIGURE 1.14 – Schematic presentation of mechanistic route for the exfoliation from a smearing of the nanoparticles. The arrows are showing the sliding direction [46].

La dernière possibilité, consiste en la destruction des nanoparticules sous la sollicitation mécanique donnant lieu à des fragments (ou amas) dans le contact. Ce sont ces fragments qui s'exfolient par la suite libérant dans le contact des feuillets lubrifiants (figure 1.15).

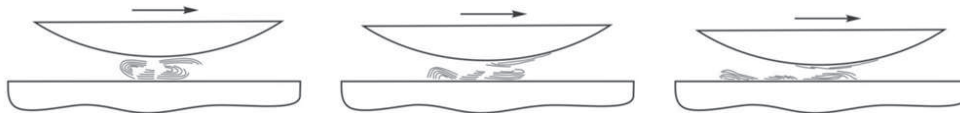


FIGURE 1.15 – Schematic presentation of mechanistic route for the breaking of the nanoparticle and exfoliation of broken smaller multi-layer pieces. The arrows are showing the sliding direction [46].

Bien que la formation d'un tribofilm à partir de feuillets exfoliés dans un contact lubrifié avec les $IF - MeS_2$ a été confirmé dans la littérature, ces sous-mécanismes d'exfoliation sont difficiles à prouver directement, en raison de la taille nanométrique et de l'invisibilité des nano-feuillets dans les contacts macroscopiques. Outre le mécanisme d'action lamellaire basé sur l'exfoliation de la structure fullerène, d'autres mécanismes additionnels ont été proposés dans la littérature.

Cizaire [41], en se basant sur des prélèvements de particules d'usure à différents stade d'un essai de frottement suggère que des phénomènes de glissement peuvent contribuer à la réduction du frottement. Il s'agit soit d'un glissement de particules aplaties les unes contre les autres (figure 1.16a), soit d'un glissement de particules entre les deux surfaces du contact (figure 1.16b) soit d'un glissement inter-feuillets entre les feuillets libérés dans le contact (figure 1.16c)

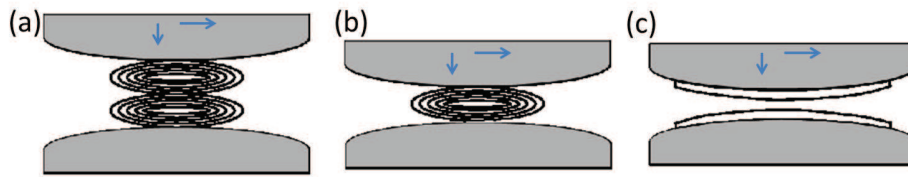


FIGURE 1.16 – Schematic presentation of lubrication mechanisms of $IF - MeS_2$: (a) shear between flattened IF. (b) Sliding of IF between the mating surfaces. (c) Shear between exfoliated layers.

Rapoport [43, 44] propose par analogie aux mécanismes d'action des C_{60} et C_{70} que la structure quasi sphérique et fermée des $IF - MeS_2$ associée à leur inertie chimique leur confère une élasticité élevée leur permettant ainsi de rouler et/ou de glisser dans le contact frottant. Ce mécanisme s'apparente ainsi à un roulement à billes à l'échelle nanométrique (figure 1.17).

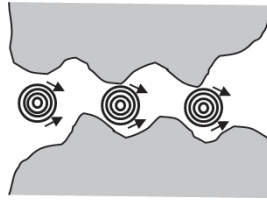


FIGURE 1.17 – Schematic presentation of IF nanoparticles acting as a ball bearing between the mating surfaces.

Rosentsveig et al [40] suggère que la capacité des fullerènes à rouler ou à glisser dans un contact est liée à leur taille, leur nombre de feuillets et leur morphologie. Ainsi plus la taille de la particule est faible, son nombre de feuillet élevé et sa morphologie pleine et sphérique, plus son habilité à rouler/glisser dans le contact sera élevée. En effet il est possible que les nanoparticules ayant une résistance à l'exfoliation élevée protègent le contact en roulant /glissant avant que le processus d'exfoliation ne prenne le relais.

Ces mécanismes additionnels sont cependant impossibles à vérifier avec les techniques de caractérisation *post mortem*. Seule une technique *in situ* basée sur une observation en temps réel de la zone de contact peut permettre de confirmer ou non la présence de tels mécanismes additionnels et de déterminer à la fois i) les conditions de sollicitation pour lesquelles ces mécanismes peuvent avoir lieu ainsi que ii) les propriétés morphologiques et structurales que doivent présenter les nanoparticules pour que de tels mécanismes puissent s'opérer. Ainsi une bonne maîtrise des technologies de synthèse des fullerènes est aussi indispensable afin de pouvoir synthétiser des nanoparticules aux caractéristiques maîtrisées.

En résumé, le mécanisme de lubrification des $IF - MeS_2$, est un mécanisme de lubrification lamellaire relativement proche au final de celui de la molécule de MoDTC (produisant des feuillets de MoS_2 sous frottement). La question qui se pose alors est de savoir s'il existe un véritable intérêt

de lubrifier avec des structures fullerènes qui au final s'exfolieront pour conduire à un tribofilm composé de feuillets de MeS_2 . L'avantage des fullerènes par rapport aux additifs moléculaires réside dans le fait que nous avons ici à faire à des structures stables chimiquement qui ne vont se dégrader que dans la zone de contact, là où les pressions seront suffisamment importantes pour induire la modification structurale attendue conduisant à de bas frottements. Le fait d'avoir des produits qui soient actifs uniquement et directement là il y en a besoin a conduit à introduire la notion de « Drug Delivery Mechanism » en référence aux produits pharmaceutiques [16]. De plus, le passage de la structure de départ (fullerène) à la structure lamellaire n'induit aucune réaction chimique, contrairement au cas de la molécule de MoDTC qui présente l'inconvénient de générer des sous produits de réactions parfois réactifs et potentiellement nocifs. Enfin, l'absence de période d'induction dans le cas des fullerènes et leur efficacité à température ambiante leur confèrent indéniablement un avantage supplémentaire par rapport aux additifs classiques.

Cette synthèse bibliographique sur les mécanismes d'action des fullerènes (IF) est loin d'être exhaustive. Néanmoins, elle nous a permis de lister les principaux mécanismes de lubrification proposés dans la littérature pouvant expliquer l'origine des bonnes propriétés tribologiques des nanoparticules de bisulfures métalliques (exfoliation de la structure en feuillets, roulement, glissement). Il apparaît ainsi clairement (et la plupart des études sur le sujet convergent) que le mode d'action prédominant de la structure IF est basé sur l'exfoliation de la structure fullerène et la libération dans le contact tribologique de feuillets lubrifiants formant ainsi un tribofilm extrêmement mince. Cependant, en fonction des conditions expérimentales et des caractéristiques des IF la contribution du roulement et du glissement au mécanisme d'action des fullerènes ne peut être exclue. Il en est de même de la contribution du glissement des feuillets exfoliés dans le contact. Le défi à relever est donc d'approfondir notre compréhension des mécanismes de lubrification des structures fullerènes afin de déterminer la relation qui peut exister entre les caractéristiques intrinsèques des IF (structure, morphologie, taille et composition), les conditions de sollicitations de ces structures dans le contact frottant, et la manière avec laquelle les IF agissent dans le contact. L'optimisation des propriétés lubrifiantes des nanoparticules passe inéductiblement par cet important travail de compréhension.

1.4 Conclusion et démarche expérimentale

Nous avons vu dans ce chapitre que le pouvoir lubrifiant des fullerènes inorganiques de type $IF - MeS_2$ avec (Me=Mo, W) étudiés en tant qu'additifs de lubrification est supérieur à celui de tous les autres nanomatériaux testés en régime limite de lubrification depuis une vingtaine d'années ainsi qu'à celui des additifs moléculaires classiques. En effet ces $IF - MeS_2$ dispersés dans une base lubrifiante, permettent d'atteindre des coefficients de frottement et des taux d'usure extrêmement faibles. De plus, ils s'avèrent être efficaces dès les premiers cycles de frottement et à

température ambiante. Leur structure fermée leur confère une grande inertie chimique comparée aux additifs moléculaires très réactifs. Indépendamment des propriétés intrinsèques des $IF - MeS_2$, leur pouvoir lubrifiant a été expliqué par un mécanisme d'action basé sur l'exfoliation, sous l'effet de la sollicitation tribologique, de la structure IF en une structure lamellaire conduisant à la libération de feuillets lubrifiants de MeS_2 qui adhèrent aux surfaces frottantes pour former un tribofilm protecteur. D'autres mécanismes d'action des $IF - MeS_2$ ont été proposés dans la littérature tel que le roulement ou le glissement sans jamais avoir pu être vérifié.

Malgré ces résultats prometteurs, le chemin qui mène vers l'utilisation des $IF - MeS_2$ comme additifs de lubrification dans la formulation de nouveaux lubrifiants est encore long. Beaucoup de questions concernant l'optimisation des propriétés tribologiques des nanoparticules et leur compatibilité avec les différents additifs/dispersants présents dans un lubrifiant totalement formulé restent à ce jour sans réponse. Par conséquent il est indispensable avant d'envisager l'utilisation des $IF - MeS_2$ comme remplaçant potentiel des additifs moléculaires classiques dans une formulation d'une huile moteur, d'éclaircir les points suivants :

- Comment se comporte un fullerène à l'échelle nanométrique dans un contact tribologique ?
- Les différents fullerènes de $IF - MeS_2$, indépendamment de leur taille, de leur composition ou de leur structure, se comportent-ils tous de la même façon dans un contact tribologique ?
- Quelles effets peuvent avoir certaines propriétés intrinsèques des $IF - MeS_2$ comme la taille, la composition et la structure sur leur comportement à l'échelle nanométrique ainsi que sur leurs propriétés mécaniques ?
- Quel lien existe-t-il entre le comportement des $IF - MeS_2$ à l'échelle nanométrique et leur comportement à l'échelle macroscopique dans un contact tribologique ?
- Comment les caractéristiques intrinsèques des $IF - MeS_2$ influent-elles sur leurs mécanismes de lubrification dans un contact tribologique ?
- Comment les conditions de sollicitation comme la pression et la nature des surfaces frottantes influencent-elles les mécanismes de lubrification des $IF - MeS_2$?
- Le pouvoir lubrifiant des $IF - MeS_2$ dispersés dans une huile de base est-il le même que celui des $IF - MeS_2$ dispersés dans un lubrifiant moteur totalement formulé ?
- Comment optimiser la dispersion des $IF - MeS_2$ dans une formulation ?
- Comment les $IF - MeS_2$ interagissent-ils avec le package d'additifs d'un lubrifiant moteur ?

Nous tenterons d'éclaircir ces points à travers trois niveaux d'investigation (figure 1.18) :

Le premier niveau (chapitre 2) sera dédié à l'observation et à l'étude du comportement de nanoparticules individuelles de $IF - MeS_2$ de différentes caractéristiques (essentiellement structurales et morphologiques), dans un contact tribologique, en cours de sollicitation, et de manière *in-situ*. Cette étude a été réalisée grâce à un nouveau porte échantillon MET original incluant un nanoindenteur, lequel nous a permis la réalisation de tests de compression et de cisaillement sur des nanoparticules isolées dans un microscope électronique à transmission (MET) et donc d'observer

en temps réel le comportement des $IF - MeS_2$ dans un contact tribologique. Cette étude a été menée sur trois systèmes de $IF - MeS_2$ ayant des caractéristiques différentes ce qui nous a permis de cibler les paramètres clés ayant une forte influence sur le comportement et les propriétés mécaniques des $IF - MeS_2$ à l'échelle nanométrique.

Dans le deuxième niveau d'investigation (chapitre 3) nous passerons de l'étude du comportement de $IF - MeS_2$ à l'échelle nanométrique à l'étude de leur pouvoir lubrifiant à l'échelle macroscopique, lorsqu'ils sont dispersés dans une huile de base, en régime de lubrification limite. En se basant sur des analyses physico-chimiques poussées et en se référant aux résultats obtenus dans le chapitre précédent, le mécanisme de lubrification des $IF - MeS_2$ sera étudié en détail. Le lien entre le comportement en cours de sollicitation de la particule à l'échelle nanométrique et ses propriétés lubrifiantes à l'échelle macroscopique pourra alors être réalisé.

Enfin, dans le troisième niveau d'investigation (chapitre 4), nous étudierons la réponse tribologique des $IF - MeS_2$ dans une huile totalement formulée. Nous aborderons les verrous technologiques liés à l'utilisation des nanoparticules à l'échelle industrielle comme le choix du système nanoparticulaire, le problème de la dispersion des particules dans le lubrifiant ainsi que celui lié à la cohabitation (effet synergétiques ou antagonismes) entre cet additif d'un nouveau genre et les additifs du package utilisés dans la formulation des huiles moteur.

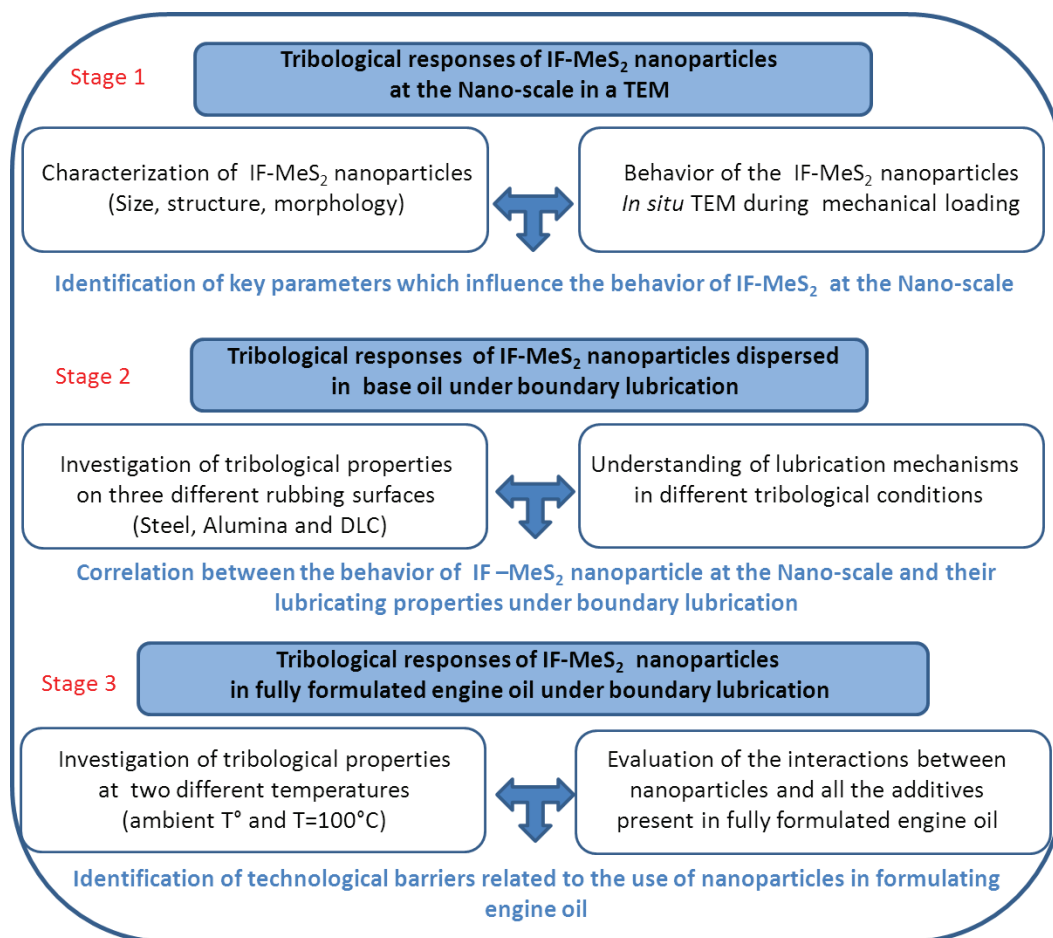


FIGURE 1.18 – Summary of the 'Experimental multi-scale approach' adopted in the thesis : Stage 1 corresponding to chapter 2, Stage 2 corresponding to chapter 3 and Stage 3 corresponding to chapter 4.

Bibliographie

- [1] S.C. Tung, M.L. McMillan. : Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future. *Tribol. Int.*, 37, 517–536, 2004.
- [2] C.M. Taylor. : Automobile engine tribology-design considerations for efficiency and durability. *Wear*, 221, 1-8, 1998.
- [3] A. Erdemir, C. Donnet. : Tribology of diamond-like carbon films : recent progress and future prospects. *J. Appl. Phys.*, 39, 311-327, 2006.
- [4] F. Gili, A. Pari. : Crankcase Lubricants challenges in Globalization Era : Back to Stribek. Submitted, 2012.
- [5] Ayel J. : Lubrifiants-constitution. *Technique de l'ingénieur*, 5341,1–37, 1997.
- [6] M.Born, J.Ayel. : Lubrifiants et fluide pour l'automobile. *Technique de l'ingénieur*, 1998.
- [7] A. Raimondi Girotti, G.A. Blengini, D. Fino. : Life cycle assessment of fully formulated petroleum-based lubricants : critical review of base oil LCAs and simplified LCA of additives. *Am. J. Appl. Sci.* 8, 11, 1232–1240, 2011.
- [8] C. Grossiord, K. Varlot, J.M. Martin, T. Le-Mogne, C. Esnouf, K. Inoue. : MoS_2 single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate (MoDTC). *Tribol. Int.* 31, 12, 737–743,1998.
- [9] J.M. Martin. : Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate : a chemical hardness approach, *Tribol. Lett.*, 6, 1–8, 1999.
- [10] H. Spikes. : The history and mechanisms of ZDDP. *Tribol. Lett* 17, 3, 469-489, 2004.
- [11] F.M. Piras, A. Rossi, N.D. Spencer. : Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) Study of the ZnDTP-Iron Surface Interaction. *Tribol. Lett.*, 15, 3, 181-191, 2003.
- [12] N.J. Mosey, T.K. Woo, M. Kasrai, P.R. Norton, G.M. Bancroft, M.H. Muser. : Interpretation of experiments on ZDDP anti-wear films through pressure-induced cross-linking. *Tribol. Lett.*, 2005.
- [13] K. Yagishita, K. Igarashi. : Long drain/fuel efficient engine oils based on the zntp substitute additive technology. In *Proceedings of the JSAE 2008*, 2008.
- [14] P. Njiwa, T. Le Mogne, B. Vacher, J.M. Martin, S. Matsui, M. Mishina. : Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive : Comparison with ZDDP. *Tribol. Lett.*, 44, 19-30, 2011.

- [15] L.Cizaire. : Lubrification limite par les nanoparticules. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [16] L. Joly-pottuz. : Lubricant nanoparticles with closed structure. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2005.
- [17] N.G. Demas, E.V. Routbort, G.R, Fenske. : Tribological Effects of *BN* and *MoS₂* Nanoparticles Added to Polyalphaolefin Oil in Piston Skirt/Cylinder Liner tests. *Tribol. Lett.*, 47, 91-102, 2012.
- [18] P. Ye, X. Jiang, S. Li. : Preparation of *NiMoO₂S₂* nanoparticle and investigation of its tribological behavior as additive in lubricating oils. *Wear*, 253, 572-575, 2002
- [19] S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, M. Lerner, F. Tepper. : Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil. *Wear*, 252, 63-69, 2002.
- [20] S. Chen, W. Liu. : Characterization and antiwear ability of non-coated ZnS nanoparticles and DDP-coated ZnS nanoparticle. *Mater. Res. Bull.*, 36, 137-143, 200.
- [21] J. Zhou, Z. Wu, Z. Zhang, W. Liu, H. Dang. : Study on an antiwear and extreme pressure additive of surface coated *LaF₃* nanoparticles in liquid paraffin. *Wear*, 249, 333-337, 2001.
- [22] S. Qiu, Z. Zhou, J. Dong, G. Chen. : Preparation of Ni nanoparticles and evaluation of their tribological performance as potential additives in oils. *J. Tribol.*, 123, 441-443, 2001.
- [23] S. Qiu, J. Dong, G. Chen. : Tribological properties of *CeF₃* nanoparticles as additives in lubricating oils. *Wear*, 230, 35-38, 1999.
- [24] Q. Xue, W. Liu, Z. Zhang. : Friction and wear properties of a surface-modified *TiO₂* nanoparticle as an additive in liquid paraffin. *Wear*, 213, 29-32, 1997.
- [25] Z.S. Hu, R. Lai, F. Lou, L.G. Wang, Z.L. Chen, G.X. Chen, J.X. Dong. : preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive. *Wear*, 252, 370-374, 2002.
- [26] Soldano, C., A. Mahmood, E. Dujardin. : Production, properties and potential of graphene. *Carbon* 48, 8, 2127-2150, 2010 .
- [27] H.D. Huang, J.P. Tu, L.P. Gan, C.Z. Li. : An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive. *Wear*, 261, 140-144, 2006.
- [28] L. Joly-Pottuz, N. Matsumoto, H. Kinoshita, B. Vacher, M. Belin, G. Montagnac, J. M. Martin, N. Ohmae. : Diamond-derived carbon onions as lubricant additives. *Tribol. Int.* 41, 2, 69-78, 2008.
- [29] L. Joly-Pottuz, B. Vacher, N. Ohmae, J.M. Martin, et T. Epicier. : Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives . *Tribol. Lett* 30, 1, 69-80, 2008.
- [30] J.M. Martin, N. Ohmae. : Nanolubricants. Wiley, June 2008.

- [31] S. C Tjong. : Carbon Nanotube Reinforced Composites : Metal and Ceramic Matrices. Vch Pub, 2009.
- [32] V. Chauveau. : Le pouvoir lubrifiants des nanotubes de carbone. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2010.
- [33] C.S. Chen, X.H. Chen, J. HU, H. Zhang, L.S. Xu, and Z. Yang. : Effect of multiwalled carbon nanotubes on tribological properties of lubricant. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 15, 2005.
- [34] K.H. Hu, X.G. Hu, Y.F. Xu, F. Huang, J.S. Liu. : The effect of morphology on the tribological properties of MoS_2 in liquid paraffin. Tribol. Lett. 40, 1, 155–164, 2010.
- [35] L.L. Zhang, J.P. Tu, H.M. Wu, Y.Z. Yang. : WS_2 nanorods prepared by self-transformation process and their tribological properties as additive in base oil. Mat. Sci. Eng. A, 454-455, 2007.
- [36] V. Leshchinsky, R. Popovitz-Biro, K. Gartsman, R. Rosentsveig, Yu. Rosenberg, R. Tenne, L. Rapoport. : Behavior of solid lubricant nanoparticles under compression. J. Mat. Sci. 39, 13, 4119-4129, 2004.
- [37] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes. : Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. Nature, 360, 444, 1992.
- [38] J. Etzkorn, H.A. Therese, F. Rocker, N. Zink, U. Kolb, W. Tremel. : Metal-organic chemical vapor deposition synthesis of hollow inorganic-fullerene-type MoS_2 and $MoSe_2$ nanoparticles. Adv. Mater, 17, 2372–2375, 2005.
- [39] J. Tannous , F. Dassenoy, A. Bruhacs, W. Tremel. : Synthesis and tribological performance of novel $Mo_xW_{1-x}S_2$ ($0 < x < 1$) inorganic fullerenes. Tribol. Lett., 37, 83-92, 2010.
- [40] R. Rosentsveig, A. Gorodnev, N. Feuerstein, H. Friedman, A. Zak, N. Fleischer, J. Tannous, F. Dassenoy, R. Tenne. : Fullerene-like MoS_2 nanoparticles and their tribological behavior. Tribol. Lett., 36, 175-182, 2009.
- [41] L. Cizaire, B. Vacher, T. Le Mogne, J.M. Martin, L. Rapoport, A. Margolin, R. Tenne. : Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS_2 nanoparticles. Surf. Coat. Tech., 160, 282-287, 2002.
- [42] L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, M. Belin, B. Vacher, J.M. Martin, N. Fleischer. : Ultralow-friction and wear properties of $IF - WS_2$ under boundary lubrication. Tribol. Lett., 18, 477-485, 2005.
- [43] L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, H. Cohen, J. Sloan, J.L. Hutchinson, R. Tenne. : Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants : structure-function relationship. Wear, 975, 225-229, 1999.
- [44] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, A. Verdyan, Y. Soifer, R. Popovitz-Biro, R. Tenne. : Friction and wear of fullerene-like WS_2 under severe contact conditions : friction of ceramic materials. Tribol. Lett, 19, 143-149, 2005.

- [45] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, A. Verdyan, A. Moshkovich, Y. Feldman, R. Tenne. : Behavior of fullerene-like WS_2 nanoparticles under severe contact conditions. *Wear* 259, 1–6, 703–707, 2005.
- [46] M. Kalin, J. Kogovšek, M. Remškar. : Mechanisms and improvements in the friction and wear behavior using MoS_2 nanotubes as potential oil additives. *Wear*, 280-281, 36–45, 2012.
- [47] J. Tannous, F. Dassenoy, I. Lahouij, T. Le Mogne, B. Vacher, A. Bruhács, W. Tremel. : Understanding the tribochemical mechanisms of $IF - MoS_2$ nanoparticles under boundary lubrication. *Tribol. Lett* 41, 1, 55–64, 2011.
- [48] O. Tevet, P. Von-Huth, R. Popovitz-Biro, R. Rosentsveig, H.D. Wagner, R. Tenne. : Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles. *PNAS*. 108, 50, 19901–19906, 2011.
- [49] L. Rapoport, Yu. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S.R. Cohen, R. Tenne. : Hollow nanoparticles of WS_2 as potential solid-state lubricants. *Nature* 387, 6635, 791–793, 1997.
- [50] L. Cizaire, B. Vacher, T. Le Mogne, J.M. Martin, L. Rapoport, A. Margolin, R. Tenne. : Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS_2 nanoparticles. *Surf. Coat. Tech.* 160, 2–3, 282–287, 2002.
- [51] L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, M. Belin, B. Vacher, J.M. Martin, N. Fleischer. : Ultralow-friction and wear properties of $IF - WS_2$ under boundary lubrication. *Tribol. Lett* 18, 4, 477–485, 2005.
- [52] L. Joly-Pottuz, J.M. Martin, F. Dassenoy, M. Belin, G. Montagnac, B. Reynard, N. Fleischer. : Pressure-induced exfoliation of inorganic fullerene-like WS_2 particles in a Hertzian contact. *J. Appl. Phys.*, 99, 2, 2006.
- [53] L. Joly-Pottuz, J.M. Martin, F. Dassenoy, M. Belin, G. Montagnac, B. Reynard. : Study of inorganic fullerenes and carbon nanotubes by *in situ* Raman tribometry. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 153-107, 2007.
- [54] F. Svahn, S. Csillag. : Formation of low-friction particle/polymer composite tribofilms by tribopolymerization. *Tribol. Lett.* 41, 2 387-393, 2011.

Chapitre 2

Étude *in situ* sous MET du comportement en compression et en cisaillement de nanoparticules d' $IF - MeS_2$ isolées

2.1 Introduction

A ce jour, toutes les études menées sur les fullerènes (IF) pour comprendre leurs mécanismes de lubrification dans un contact frottant ont été basées sur une approche *ex-situ*. Cette approche consiste à caractériser les particules avant et après les essais de frottement par des techniques d'analyse et d'observation *post mortem* sans avoir accès au comportement en temps réel des nanoparticules, durant le test de frottement. Cette approche a ainsi permis dans un premier temps d'expliquer l'origine du pouvoir lubrifiant des IF, de manière globale, lorsqu'ils se trouvent en dispersion dans une base lubrifiante. Le mécanisme d'action des particules est basé sur une exfoliation de leur structure sous les effets conjoints de la pression et du cisaillement, libérant ainsi des feuillets lubrifiants de MS_2 formant un tribofilm extrêmement mince. Or, optimiser et comprendre les mécanismes de lubrification des IF en prenant en compte l'ensemble des paramètres intrinsèques qui les caractérisent (taille, composition, nombre de feuillets, et structure avec ou sans défauts), nécessite une approche différente, une approche qui prenne en compte le comportement intrinsèque d'une particule isolée dans un contact dynamique à l'échelle nanométrique. C'est cette approche que nous allons adopter dans ce chapitre. Elle est basée sur une méthodologie expérimentale originale qui nous permettra de coupler à la fois une modélisation expérimentale de la sollicitation mécanique à l'échelle d'une nanoparticule isolée à travers des tests de nanocompression et de nanocisaillement ainsi qu'une observation *in situ* de son comportement dans un microscope électronique en transmission à haute résolution.

L'objet de cette partie est, dans un premier temps, de présenter la méthode d'exploitation mise en œuvre ainsi que les systèmes de nanoparticules étudiés. Par la suite nous détaillerons les ré-

sultats obtenus et nous les comparerons à des simulations en dynamique moléculaire de tests de nanocompression. Enfin nous discuterons de l'apport de l'approche adoptée pour comprendre le comportement intrinsèque des nanoparticules au cours de sollicitations tribologiques.

2.2 Méthodologie

La méthodologie adoptée dans ce chapitre est basée sur une simulation du contact tribologique à l'échelle du nanomètre en ayant la possibilité de suivre en temps réel le comportement d'une nanoparticule individuelle dans le contact tribologique et de mesurer l'évolution de la force normale en fonction du temps. Pour cela nous avons utilisé un porte-échantillon équipé d'un nanoindenteur et inséré dans un microscope électronique en transmission (MET) de type Jeol 2010 FEG opérant sous une tension d'accélération de 200 kV. Ce porte échantillon (figure 2.1) est de type HN200 nanoindenter single tilt conçu par la société Nanofactory Instruments S.A.. Il est constitué de deux principales composantes :

- La première composante consiste en un capteur d'une constante de rigidité $K=3500\text{N/m}$, qui permet d'appliquer une charge normale qui varie de 0 à 3000 μN avec une résolution de 100 nN via une pointe en diamant.

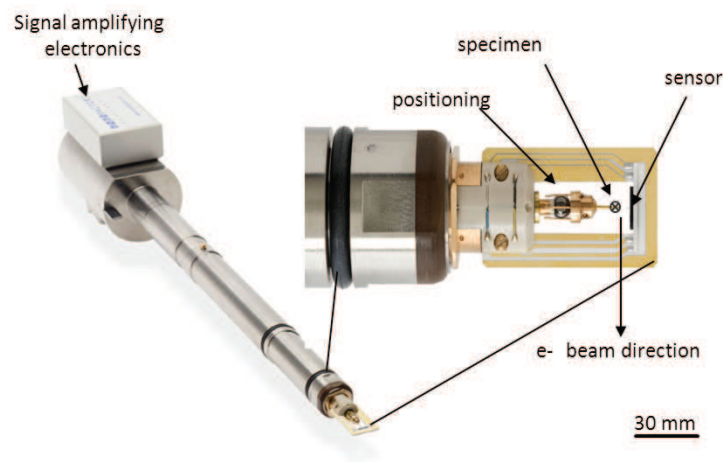


FIGURE 2.1 – Schematic of the TEM-Nanoindenter holder design.

Cette pointe en diamant peut être de deux géométries différentes selon les besoins des expériences ; soit non tronquée (pointue) d'un rayon de courbure de 60 nm (figure 2.2a) soit tronquée suite à une opération d'usinage par FIB (Focused Ion Beam) pour avoir une surface plane de 500 nm de diamètre à son extrémité. (figure 2.2b).

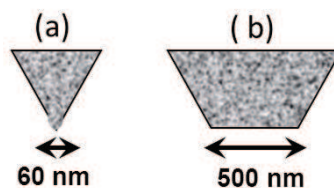


FIGURE 2.2 – Schematic of the diamond tips : (a) Non-truncated diamond tip and (b) Truncated diamond tip.

Des tests de faisabilité ont montré que l'indenteur tronqué (figure 2.3) était plus adapté pour des expériences menées sur des nanoparticules. En effet la base de l'indenteur tronqué maintient mieux la nanoparticule lors d'une sollicitation en compression et/ou en cisaillement.

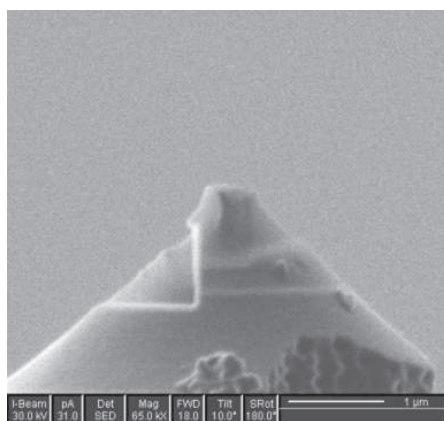


FIGURE 2.3 – Truncated diamond tip after micromachining

- La deuxième composante consiste en une lame en silicium amincie à une extrémité et montée sur un support (positioning en anglais) via un fil d'or (figure 2.4), en face de la pointe en diamant. C'est sur cette lame que les nanoparticules ont été déposées.

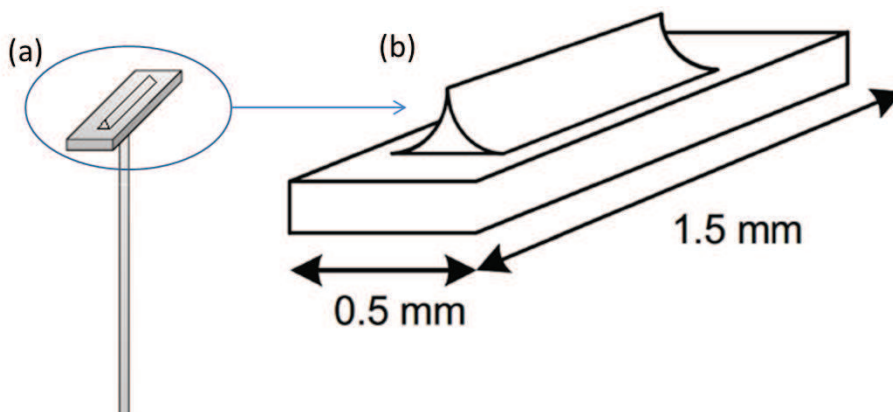


FIGURE 2.4 – Schematic of (a) : The wedge mounted on a 0.33 mm brass wire and (b) : Silicon wedge [1].

La préparation de la lame en silicium se fait en deux étapes : la première étape consiste en un polissage mécanique d'un bloc rectangulaire de 1.5 mm de longueur et 0.5 mm de largeur (figure 2.4) afin d'obtenir une forme pyramidale avec une base d'une longueur de 900 μm et d'une largeur de 400 nm (figure 2.5a); la deuxième étape consiste alors à usiner par FIB le sommet de cette pyramide afin d'obtenir des marches (figure 2.5b) avec des épaisseurs qui peuvent varier de 50 nm jusqu'à 100 nm et des longueurs qui varient entre 10 et 100 μm , permettant le dépôt et le maintien dans une zone bien précise du substrat des nanoparticules, tout en étant transparent aux électrons dans le MET.

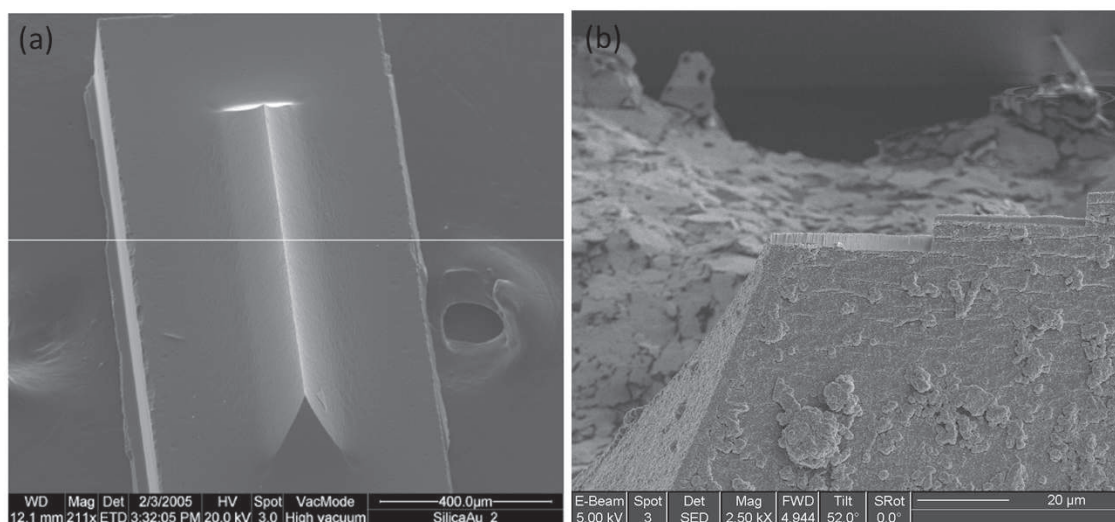


FIGURE 2.5 – Overview SEM pictures of the Si wedge : (a) general view [1], and (b) side view after FIB machining : the micromachining enables the creation of some 20 μm steps used for the particles deposition.

Avant le dépôt des nanoparticules sur la lame, il est primordial de bien les disperser afin de pouvoir par la suite travailler sur des nanoparticules individuelles. Dans notre étude, nous avons utilisé de l'heptane pour préparer des dispersions avec les nanoparticules que nous avons par la suite placé dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes.

Ce système nous permettra donc de manipuler des nanoparticules isolées et de réaliser deux types d'expériences en visualisant en temps réel leur comportement dans un microscope électronique en transmission haute résolution (HRMET) :

Des expériences de nanocompression ont été menées en imposant soit une force normale soit un déplacement à la lame sur laquelle sont déposées préalablement les nanoparticules. Elles ont permis de suivre en temps réel à la fois les changements structuraux que subissent les nanoparticules lors de la sollicitation mécanique ainsi que les évolutions de la force normale et du déplacement en fonction du temps.

Des essais de frottement à l'échelle nanométrique, ont été réalisés en imposant manuellement à une nanoparticule piégée dans le contact une force normale, puis en déplaçant la lame parallèlement à

la pointe avec une vitesse constante. Cela nous a permis d'observer en temps réel le comportement des nanoparticules sollicitées à la fois en compression et en cisaillement sans enregistrement de force.

Étant donné que la caméra du MET ne nous permet d'enregistrer que des images, nous avons fait le choix d'enregistrer des vidéos durant les essais de compression et de cisaillement grâce à un logiciel appelé 'Cam vidéo' qui fait des captures de trame toutes les 40 millisecondes avec une fréquence de lecture de 25 trames/s.

Nous allons à présent décrire brièvement les méthodes de synthèse des systèmes de nanoparticules d' $IF - MeS_2$ que nous avons étudiés ainsi que leurs principales caractéristiques.

2.3 Description des systèmes de nanoparticules d' $IF - MeS_2$ étudiés

Trois types de nanoparticules synthétisées avec des méthodes différentes et donnant lieu à différentes caractéristiques (taille, structure, morphologie) ont été étudiées dans ce chapitre. Ces nanoparticules nous ont été fournies par l'équipe du Pr. Tenne du Weizmann Institut of Science à Rehovot en Israël ainsi que par l'institut de Chimie Inorganique et Chimie Analytique de l'Université de Mainz en Allemagne (Equipe du Pr. Tremel). Nous présenterons brièvement dans ce qui suit, les différentes méthodes de synthèse des $IF - MeS_2$ (Me=Mo et W) ainsi que leurs caractéristiques suite à des observations réalisées avec un microscope électronique en transmission haute résolution de type JEOL 2010 opérant sous une tension accélératrice de 200kV .

2.3.1 Fullerènes de bisulfure de molybdène à haut degré de cristallinité : $IF - MoS_2C$

Le mode de synthèse des fullerènes préparés au Weizmann Institut repose sur une réaction à haute température entre des particules d'oxyde métalliques MoO_3 et du sulfure d'hydrogène H_2S , en présence de H_2 [2]. La surface des particules d'oxyde MoO_3 réagit d'abord avec H_2S entraînant la formation d'un feuillet de MoS_2 autour de la particule d'oxyde (figure 2.6a). La formation de ce feuillet superficiel permet d'éviter l'agrégation et la coalescence des nanoparticules ce qui pourrait entraîner la formation d'entités macroscopiques de $2H - MoS_2$. La diffusion rapide du dihydrogène dans le cœur des particules permet une réduction complète de l'oxyde pour former du MoO_2 (figure 2.6b). Ce cœur est ensuite lentement et progressivement transformé en sulfure (figure 2.6c).

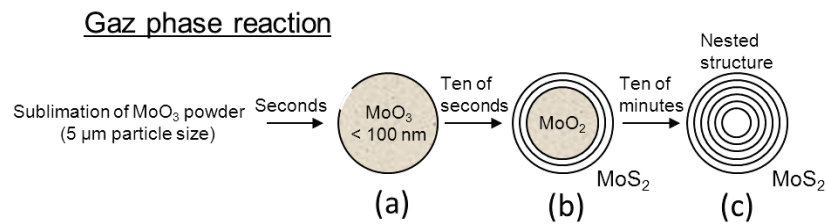


FIGURE 2.6 – Schematic representaion of the growth model of $IF - MoS_2$ [2]

Une fois la réaction terminée, l'oxyde métallique présent au centre de la structure de la particule a en principe totalement réagi. Il subsiste cependant un coeur en oxyde au centre de la particule conséquence d'une réaction de sulfuration incomplète due à des différences de densité entre l'oxyde et le sulfure. Ce coeur représente environ 40 % du volume total de la particule (figure 2.7).

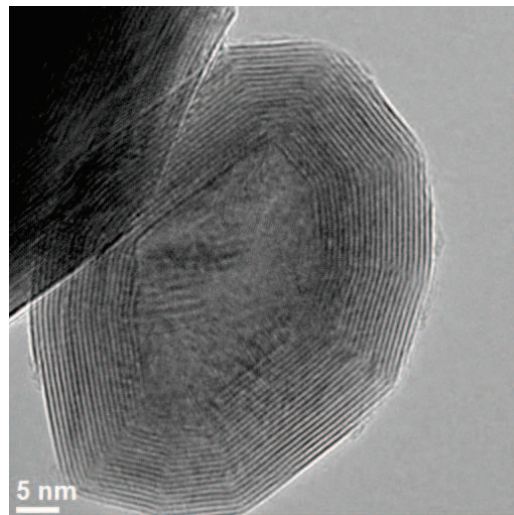


FIGURE 2.7 – HRTEM micrograph of $IF - MoS_2$ with oxide (MoO_2) in the core.

Pour compléter la conversion de cet oxyde de molybdène MoO_2 en MoS_2 , les fullerènes subissent un traitement de recuit en présence de sulfure d'hydrogène H_2S à $840^\circ C$ pendant 20 heures [3]. La figure 2.8 montre une image MET de $IF - MoS_2$ après le traitement de recuit. La taille du coeur en oxyde de molybdène se réduit pour atteindre au maximum 10% de la taille totale de la particule.

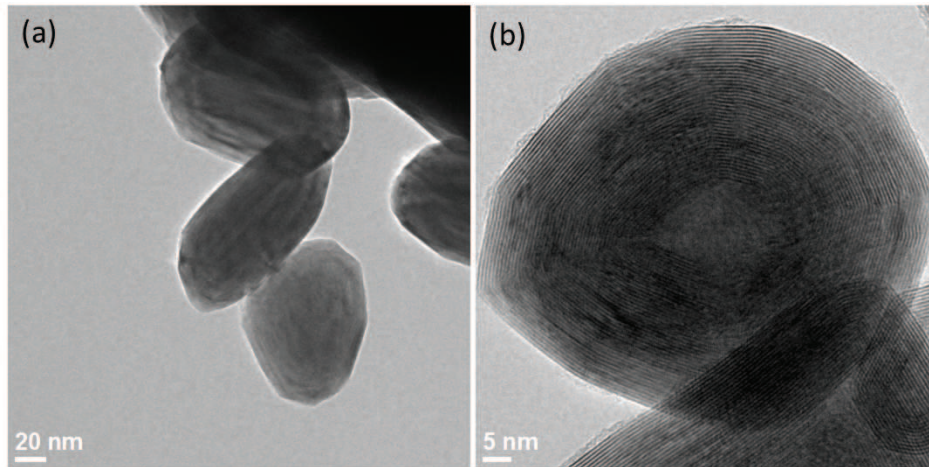


FIGURE 2.8 – HRTEM micrographs of $IF - MoS_2$ after annealing in H_2S atmosphere for 20h at $840^\circ C$.

Comme le montre la figure 2.8, ces $IF - MoS_2$ ont une forme quasi-sphérique (sphéroïdale) et une structure lamellaire ordonnée, sans défaut ni dislocation. Le nombre de paroi est supérieur à 30 et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 40 à 90 nm. La figure 2.9 permet de distinguer les différents feuillets constituant le fullerène ainsi que sa structure parfaitement ordonnée, et d'estimer l'espacement entre feuillet à 0.62 nm. En référence à leur structure parfaitement cristalline, nous nommerons ces fullerènes : $IF - MoS_2C$.

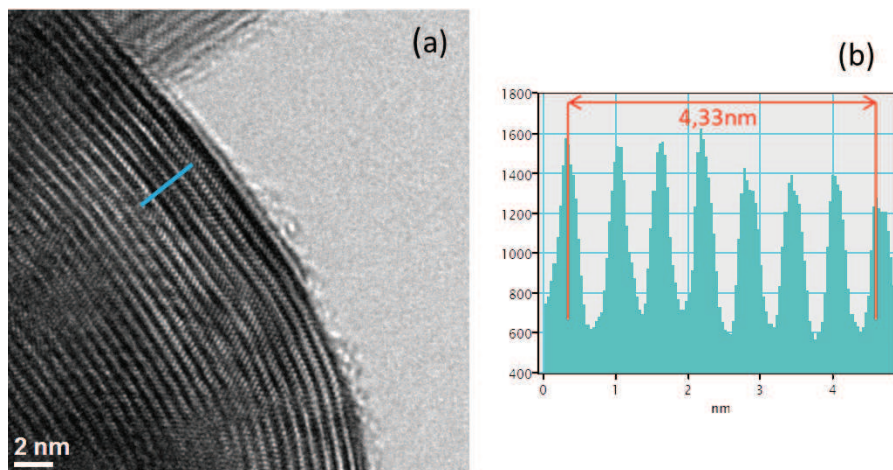


FIGURE 2.9 – (a) : HRTEM image of $IF - MoS_2C$ which permits to distinguish the different sheets. (b) : A grey level profile on a line perpendicular to the sheets allows to measure the distance between the sheets.

2.3.2 Fullerènes de bisulfure de molybdène de structure quasi-amorphe : *IF - MoS₂A*

Ces fullerènes sont synthétisés à l'institut de Chimie Inorganique et Chimie Analytique de l'Université de Mainz en Allemagne par voie MOCVD (Metal Organique Chemical deposition) dans le réacteur présenté sur la figure 2.10. Cette méthode est basée sur la décomposition progressive du précurseur organométallique $Mo(CO)_6$ en molybdène pur en présence d'argon à 650°C, suivi par la réaction du Mo avec le H_2S à la même température. Le temps de la réaction dépend de la quantité initiale de précurseur [4, 5].

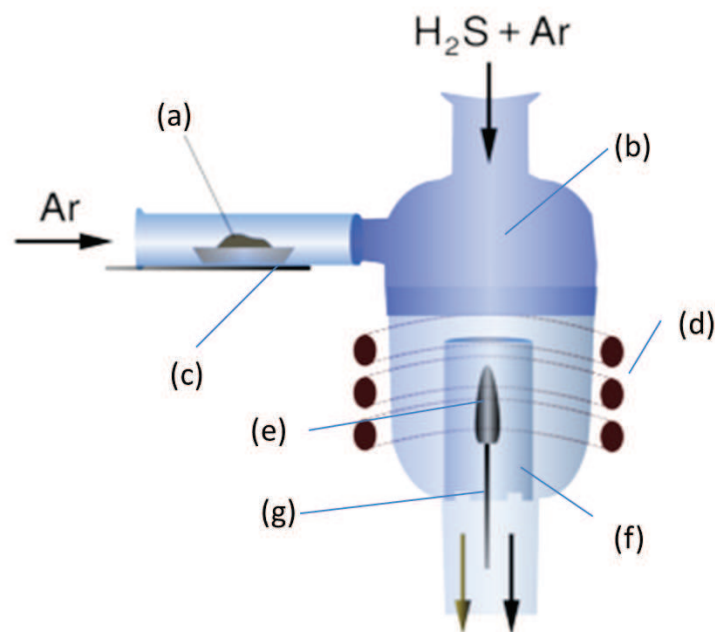


FIGURE 2.10 – Standard MOCVD setup. (a) Organometallic precursors ($Mo(CO)_6$) placed in a ceramic boat, (b) turbulence zone of reactor, (c) thermoelement measuring device wrapped in heating tape, (d) oscillator coils of induction furnace, (e) molybdenum receptor of induction furnace, (f) inner cylinder with vents on bottom, (g) thermoelement measuring device for receptor. The arrows indicate the flow of argon in the apparatus [4]

Les clichés MET présentés sur la figure 2.11 montrent que ces *IF - MoS₂* possèdent des caractéristiques structurales et morphologiques différentes de celle des nanoparticules préparées au Weizmann institut. En effet, alors que ces dernières apparaissent bien lamellaires, sphéroïdales et ne présentent que très peu de défauts structuraux, les nanoparticules préparées par voie MOCVD, de taille comprise entre 30 et 50 nm, ressemblent à des pelotes de laine avec une structure désordonnée et/ou amorphe. Elles présentent un degré de cristallinité inférieur à celui de leur homologue

ainsi qu'un nombre de défauts structuraux nettement plus important. De plus elles apparaissent plus agglomérées que les $IF - MoS_2C$ (figure 2.11 a et 2.11b). Nous appellerons ces fullerènes $IF - MoS_2A$ en référence à leur structure fortement amorphe.

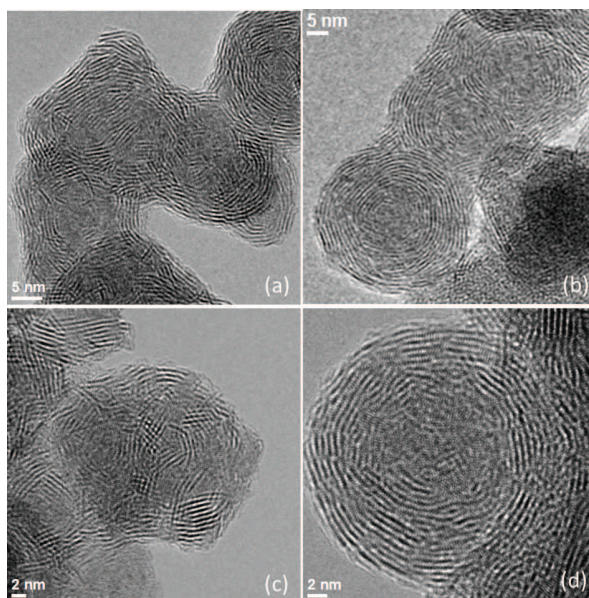


FIGURE 2.11 – HRTEM images of $IF - MoS_2A$. (a) and (b) demonstrate that the particles appear sintered together. (c) and (d) show that the particles exhibit considerable amounts of point defects and grain boundaries.

2.3.3 Fullerènes de bisulfure de tungstène : $IF - WS_2$

Les $IF - WS_2$ sont synthétisés au Weizmann Institut. Leur méthode de synthèse s'apparente à celle utilisée pour la synthèse des $IF - MoS_2$ décrite dans le paragraphe 2.3.1. Cependant, dans le cas des $IF - WS_2$, il s'agit d'une réaction solide-gaz, (figure 2.12), les particules de WO_3 n'étant pas sublimes en dessous de $1000^\circ C$. Alors que la synthèse des $IF - MoS_2$ est une réaction en phase gazeuse, étant donné que les particules de MoO_3 sont volatiles à $700^\circ C$.

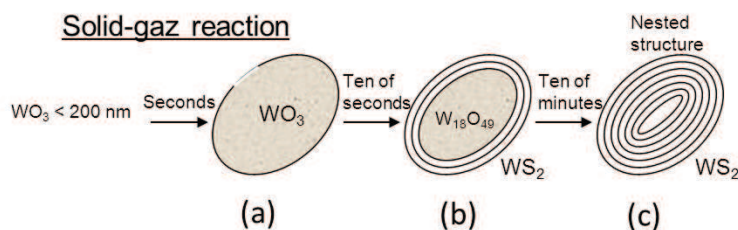


FIGURE 2.12 – Schematic representation of the growth model of $IF - WS_2$ [6]

Observés par MET, les $IF - WS_2$ ont une forme facettée et un diamètre qui varie entre 70 et 120 nm, légèrement plus élevé que celui des $IF - MoS_2C$. Ils possèdent une cavité centrale plus

grande que le coeur en oxyde des *IF – MoS₂C*, représentant 50% du volume totale de la particule (figure 2.13).

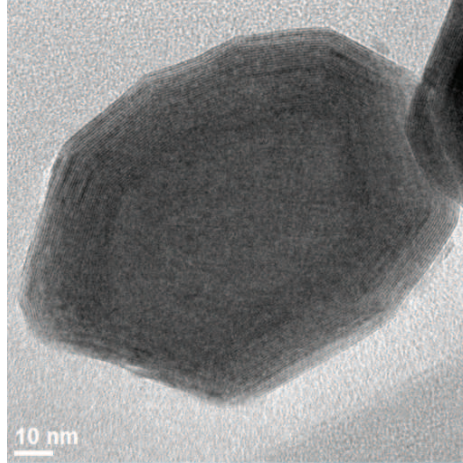


FIGURE 2.13 – HRTEM image of hollow multilayered *IF – WS₂* nanoparticle

Le Tableau 2.1 résume les principales caractéristiques des trois systèmes de nanoparticules. Nous allons étudier et évaluer l'influence du taux de cristallinité et du désordre dans la structure, de la composition, de la taille, du nombre de feuillets et de la taille de la cavité centrale des fullerènes sur leur comportement intrinsèque, dans un contact dynamique, lorsqu'elles sont sollicitées en compression et/ou en cisaillement.

Fullerènes	IF-MoS ₂ C	IF-MoS ₂ A	IF-WS ₂
Synthèse	Weizmann institut	Université de Mainz	Weizmann institut
Taille (nm)	50-90	30-50	70-120
Structure	Cristalline Ordonnée Sans défauts	Amorphe Désordonnée Avec défauts	Ordonnée Avec défauts
Morphologie	Sphérique, volume du cœur en oxyde < 10% du volume totale	Sphérique Pleine	Facettée, creuse Volume de la cavité = 50% du volume totale

TABLE 2.1 – Characteristics of fullerenes

2.4 Comportement en compression des nanoparticules d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W)

Toutes les expériences de nanocompression réalisées au cours de cette thèse ont été faites en imposant un déplacement à la lame en silicium vers l'indenteur avec une vitesse de déplacement qui peut varier de 0.5 nm/s à 20 nm/s. Une soixantaine de tests de compression a été réalisée sur chaque système nanoparticulaire afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La position de la particule dans le contact, le parallélisme des deux surfaces (substrat et partie plane de l'indenteur), ainsi que la présence potentielle sur les surfaces du substrat et de l'indenteur de débris provenant de précédents essais, peuvent influencer la réponse de nanoparticules lorsqu'elles sont sollicitées en compression. De plus, nous nous sommes rendu compte durant cette étude que les hétérogénéités des propriétés des nanoparticules appartenant à un même lot pouvaient avoir une influence sur leur réponse en compression. Nous avons donc choisi de montrer dans ce chapitre des résultats rendant compte des comportements les plus fréquemment rencontrés et caractéristiques d'un type de nanoparticules donné.

Nous commencerons par présenter les résultats obtenus avec les fullerènes présentant la structure la plus parfaite en terme de sphéricité et de degré de cristallinité et que nous avons nommé dans le paragraphe 2.3.1 ' $IF - MoS_2C$ '. Ces résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus avec les particules présentant des défauts structuraux et nommé $IF - MoS_2A$ ainsi qu'aux $IF - WS_2$ de morphologie creuse et facettée.

2.4.1 Influence de la structure parfaitement ordonnée des fullerènes sur leur comportement en compression dans un MET : $IF - MoS_2C$

Nous avons choisi de présenter la réponse en compression de cinq particules d' $IF - MoS_2C$ ayant des tailles allant de 30 nm à 100 nm. Les essais de compression consistent soit en une seule séquence de chargement et de déchargement, soit en plusieurs séquences réalisées successivement sur la même particule. Durant chaque séquence, une vidéo est enregistrée ainsi que les évolutions de la force normale et du déplacement en fonction du temps.

Le tableau 2.2 résume les conditions expérimentales, le nombre de séquences ainsi que la taille des particules pour chaque test de compression.

N° test	Taille IF (nm)	N° séquence	Conditions expérimentales	
			Déplacement (nm)	Vitesse (nm/s)
1	90	1	100	5
		2	40	
2	60	1	25	1
3	80	1	45	
		2	25	
4	30	1	15	
		2	12	
		3	17	
5	100	1	50	

TABLE 2.2 – Experimental conditions of the compression tests performed on *IF – MoS₂C* particles

Essai n°1 :

Les figures 2.14A et 2.15A montrent une série de captures d’images réalisées à partir de deux vidéos enregistrées lors de deux séquences de compression effectuées sur une même nanoparticule isolée de *MoS₂C* d’une taille de 90 nm. Les deux essais ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de 5 nm/s. Les figures 2.14B et 2.15B montrent les courbes force-temps et déplacement-temps enregistrées au cours des deux séquences.

La première séquence consiste en un déplacement imposé du substrat de 100 nm alors que la deuxième séquence consiste en un déplacement imposé de 40 nm (tableau 2.2).

La figure 2.14A.a. montre la particule déposée sur le substrat en silicium, juste avant le test de compression. Elle correspond à l’instant $t=0s$ sur la courbe force-temps. A partir de cet instant, le test de compression débute et le substrat se déplace en direction de la pointe. A $t=2s$, la pointe est en contact avec la particule (figure 2.14A.b). La particule est alors compressée et l’évolution de la force peut être suivie sur la courbe force-temps (figure 2.14B.a).

A partir de la figure 2.14A.c., nous constatons que la particule commence à changer de forme. Ce changement d’apparence est de plus en plus prononcé avec l’augmentation de la charge (figure 2.14A.d, e, f, g). La forme facettée de la particule est progressivement perdue au profit d’une forme ellipsoïdale. Il est toutefois difficile d’affirmer que ce changement de forme apparent correspond réellement à une déformation de la particule. En effet, un changement d’orientation de celle-ci sous l’effet de la charge est également envisageable.

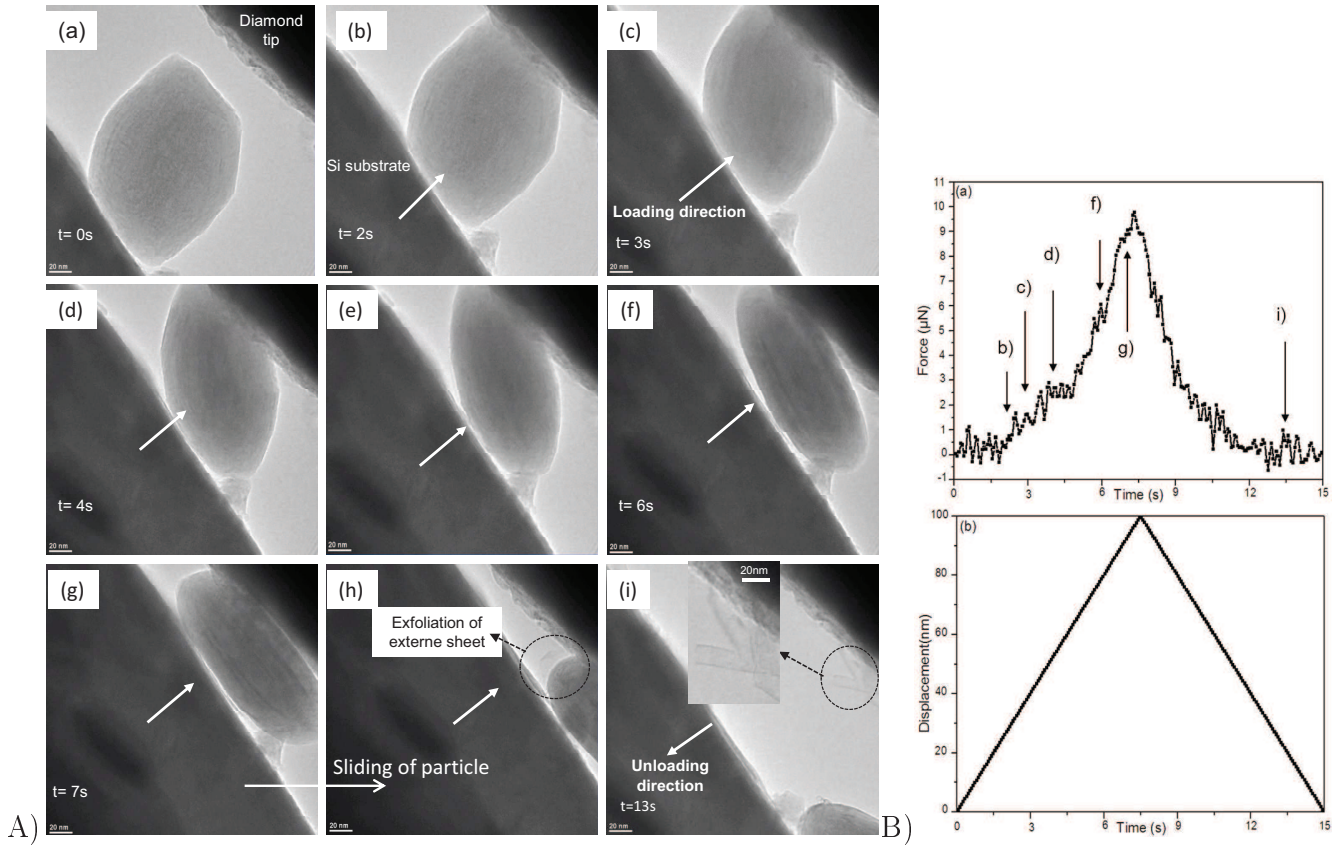


FIGURE 2.14 – Image captures obtained from a video recorded during a first compression experiment carried out with a single MoS_2C particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 9.5\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 100nm$) (b) curves.

A partir de la figure 2.14A.g., la particule, sous l'effet de la pression, glisse en dehors de la zone de compression. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les deux surfaces ne sont pas parfaitement parallèles (figure 2.14A.h et 2.14A.i). Le glissement soudain de la particule occasionne une exfoliation de ces feuillets externes, là où la courbure des feuillets est maximale. Les feuillets exfoliés adhèrent à la pointe en diamant (figure 2.14A.i). Lors du déchargement de la particule, celle-ci reste dans l'état qui était le sien à l'issue du cycle de chargement.

Durant le cycle de chargement, il est possible d'estimer l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon en faisant les hypothèses que i) l'aire de contact de la particule facettée est un carré et ii) que le contact entre la pointe et la particule est un contact plan/plan. Ainsi, comme le montre la figure 2.15 l'aire de contact entre la particule et la pointe est égale à d^2 et la pression de contact P correspondante à la charge F appliquée à la particule à l'instant t est calculée à partir de la formule suivante : $P = \frac{F}{d^2}$.

La pression de contact correspondante à la charge appliquée à la particule juste avant d'être éjectée de la zone de contact (figure 2.14A.g) est ainsi estimée à 1 GPa.

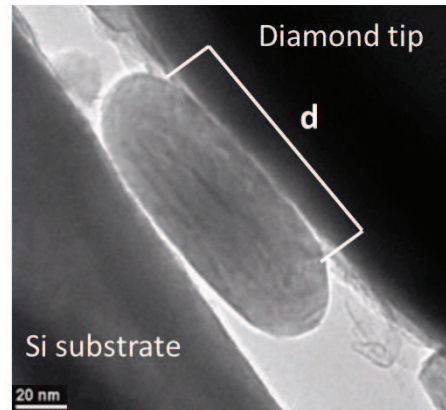


FIGURE 2.15 – TEM image showing a particle into the contact. 'd' is the contact length between the particle and the diamond tip.

La série de captures d'images présentée sur la figure 2.16A montre le comportement de la même particule de MoS_2C au cours de la seconde séquence du test de compression. La figure 2.16A.a. correspond à l'état de la particule à la fin de la première séquence, et à l'instant $t=0s$ de la seconde séquence sur la courbe force-temps (figure 2.16B.a). A partir de cet instant, le cycle de chargement commence et la particule sous l'effet de la pression, s'aligne parallèlement au contact (figure 2.16A.b, c et d). A l'instant $t=3,5s$ correspondant à une charge maximale appliquée égale à $4\mu N$, la particule glisse sans s'échapper de la zone de contact (figure 2.16A. e, f et g). Ce glissement se traduit par une variation brutale de la force normale sur la courbe force-temps correspondante (figure 2.16B.a) et cause l'exfoliation d'un bout de feuillet externe de la particule comme nous pouvons le constater à la fin du cycle de déchargement sur la figure 2.16A.i. La pression de contact correspondante à la charge appliquée juste avant le glissement de la particule (figure 2.16A.e) est estimée à $0,5$ GPa, nettement inférieure à la pression appliquée lors du première séquence de compression.

Il est bien difficile à partir de ces deux premières séquences de compression de réellement estimer la résistance mécanique de ce premier type de nanoparticule ($IF - MoS_2C$). En effet, en raison de surfaces non parfaitement parallèles, la particule glisse avant même que celle-ci n'ait eu le temps d'être endommagée par le seul effet de la pression. L'exfoliation constatée est ainsi le résultat de l'effet combiné de la pression et du cisaillement engendré par le glissement de la particule. C'est pourquoi de nouveaux tests ont été réalisés avec l'espoir de pouvoir avoir des surfaces parallèles. Suite à cette première série d'essais, nous avons également estimé, que la vitesse de 5 nm/s était peut-être trop élevée et ne nous permettait pas de suivre correctement le comportement de la particule en cours de sollicitation. C'est pourquoi nous avons décidé de travailler par la suite avec une vitesse de déplacement de la lame plus faible égale à 1 nm/s, et ce pour toutes les expériences réalisées sur les trois systèmes de nanoparticules.

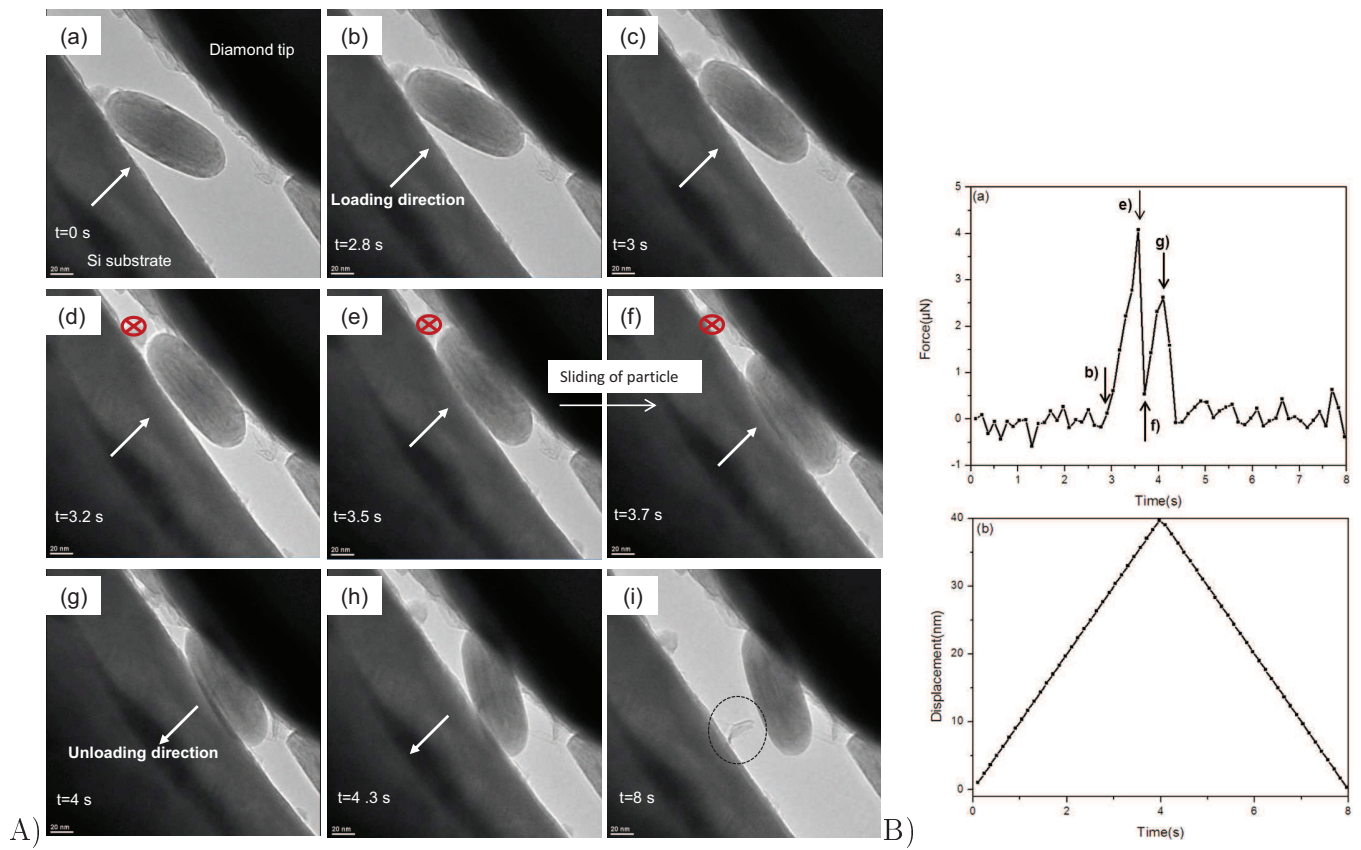


FIGURE 2.16 – Image captures obtained from a video recorded during a second compression experiment carried out with a single MoS_2C particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 4\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 40nm$) (b) curves.

Ces deux séquences de nanocompression réalisées sur une particule de $IF - MoS_2C$ font partie d'une série d'expériences préliminaires réalisées dans le cadre de cette étude. Ainsi outre le fait d'avoir mis en évidence la tendance de la particule à glisser dans le contact sous l'effet de la pression, cette série d'expériences a permis de fixer une vitesse de déplacement optimale de la lame, et d'ajuster son alignement par rapport à la base de l'indenteur .

Essai n° 2 :

Le deuxième exemple de test de nanocompression présenté sur la figure 2.17 a été réalisé sur une particule d'un diamètre égal à 60 nm et consiste en un déplacement du substrat de 25 nm et une vitesse de déplacement égale à 1 nm/s.

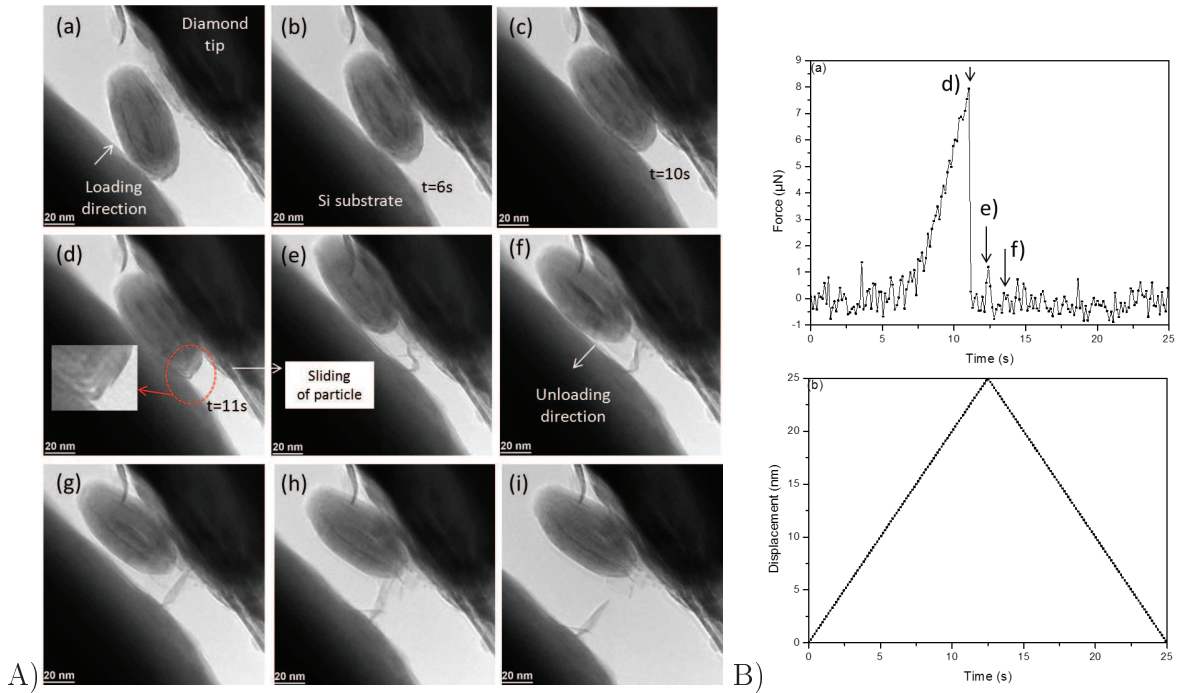


FIGURE 2.17 – Image captures obtained from a video recorded during a compression experiment carried out with a single *MoS₂C* particle of 60 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 8\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 25nm$) (b) curves.

Contrairement aux précédents essais, les deux surfaces de la lame et de l'indenteur sont parallèles. Au cours du cycle de chargement de cet essai, la particule commence par s'aligner parallèlement au contact comme le montre les figures 2.17A.a, b, c. Cette phase est corrélée avec une augmentation progressive de la force normale (figure 2.16B.a) jusqu'à une valeur maximale égale à $8\mu N$ correspondant à une pression de contact estimée à 2.2 GPa encaissée par la particule sur la figure 2.17A.d. A ce stade, nous constatons, comme le montre le zoom de l'interface substrat/particule (figure 2.17A.d), un début de clivage d'une couche de feuillets externes de la particule en contact avec le substrat. Cette couche de feuillets est partiellement exfoliée suite au glissement de la particule dans le contact, ce qui se traduit aussi par une chute brutale de la force normale encaissée par la particule (figure 2.17B.a). Au cours du cycle de déchargement, le feuillet qui adhère à la surface de la lame, se détache progressivement de la particule.

Nous constatons à la fin de ce test que, sous une pression de l'ordre de 2.2 GPa, la forme et la structure de la particule sont préservées et que seuls quelques feuillets de sa couche externe sont exfoliés sous les effets combinés de la pression et du cisaillement générés encore une fois par le glissement de la particule dans le contact.

Essai n° 3 :

Les figures 2.18 et 2.19 illustrent respectivement le comportement d'une particule d'une taille de

80 nm, suite à deux séquences de nanocompression réalisées avec une vitesse de déplacement du substrat égale à 1 nm/s. La première séquence consiste en un déplacement de 45 nm du substrat en silicium sur lequel la particule est déposée (figure 2.18A.a). Au cours du cycle de chargement, la particule est soumise à une charge maximale de $12\mu\text{N}$ (figure 2.18B.a et b) correspondant à une pression de contact égale à 2 GPa. La particule supporte cette pression sans se déformer et sans glisser dans le contact.

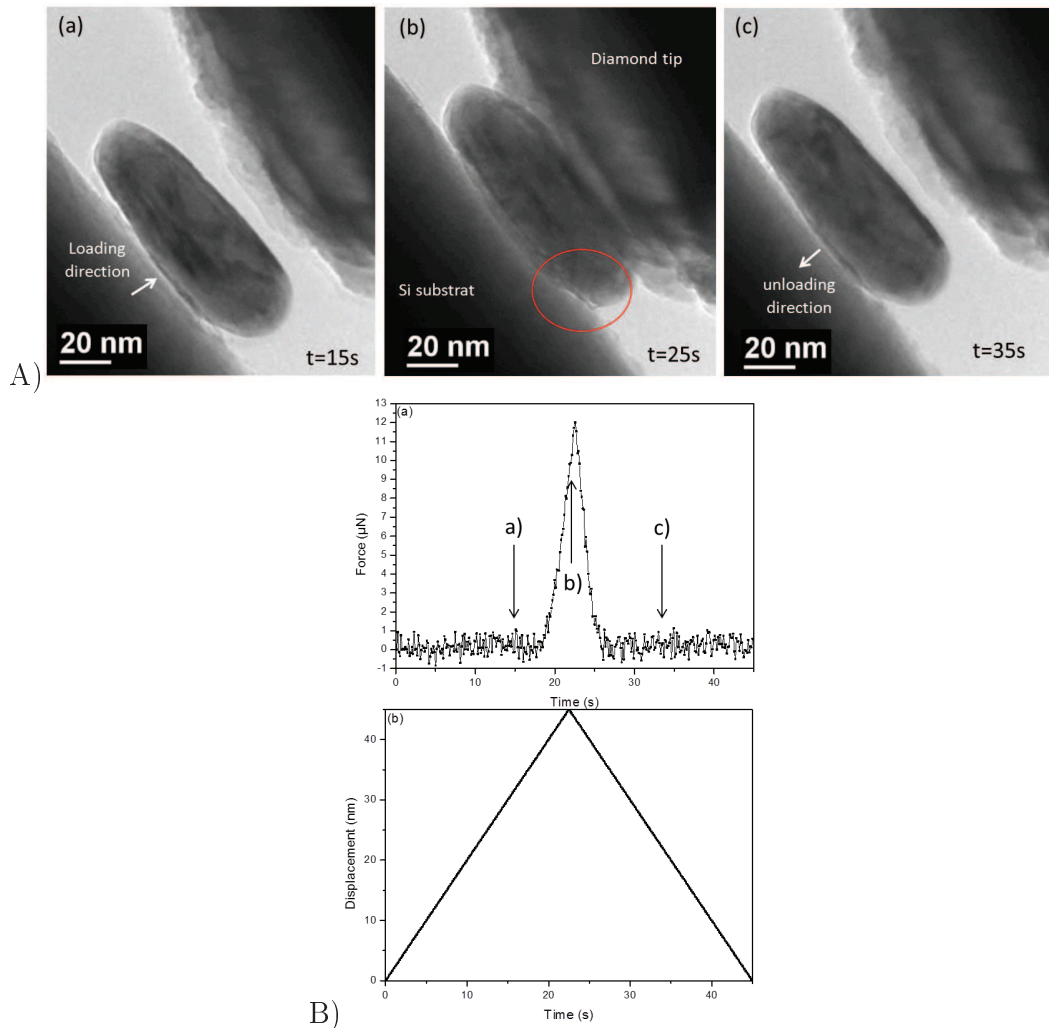


FIGURE 2.18 – Image captures obtained from a video recorded during a first compression experiment carried out with a single MoS_2C particle of 80 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 12\mu\text{N}$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 45\text{nm}$) (b) curves.

Nous constatons, qu'un feuillet de la particule compressée commence encore une fois à se cliver à l'interface substrat/particule (marqué avec des points rouges) sur la figure 2.18.A.b. Ce comportement est similaire à celui observé sur la figure 2.17A.d. juste avant le glissement de la particule dans le contact. A la fin du cycle de chargement, la particule apparaît intacte. Nous avons donc uni-

quement initié, suite à cette séquence de compression, un clivage d'une couche de feuillets externe de la particule. (figure 2.18A.b).

Cette séquence de compression illustre la réponse des IF - MoS₂C sollicités uniquement en pression uni-axiale, sans l'effet du cisaillement généré suite au glissement de la particule dans le contact, et confirme le rôle important du cisaillement dans le processus d'exfoliation des fullerènes. En effet, la pression seule (dans la gamme dans laquelle nous avons travaillé) ne semble pas suffisante pour déclencher l'exfoliation de feuillets d'une particule. Ces observations confirment les simulations de Schwars qui indiquent que la pression seule n'est pas à l'origine des modifications structurales des IF dans un contact [7].

La même particule a ensuite été compressée une seconde fois (figure 2.19). La séquence consiste en un déplacement de 25 nm du substrat vers l'indenteur. Au cours du cycle de chargement, la particule est d'abord compressée (figure 2.19.A.b, c) jusqu'à une valeur maximale de charge égale à 10.5 μN correspondant à une pression égale à 1.8 GPa. Ensuite, sous l'effet du chargement, la particule glisse et s'échappe de la zone de contact, en laissant derrière elle un feuillet entier de *MoS₂* exfolié suite à son glissement (figure 2.19A.d). Ce glissement se traduit par une chute brutale de l'effort normal sur la courbe force-temps (figure 2.19.B.a). A partir de la figure 2.19A.e. le cycle de déchargement commence. La particule adhère à l'indenteur et le feuillet qui se trouve compressé à la place de la particule se relaxe progressivement (figure 2.19A.f, g, et h).

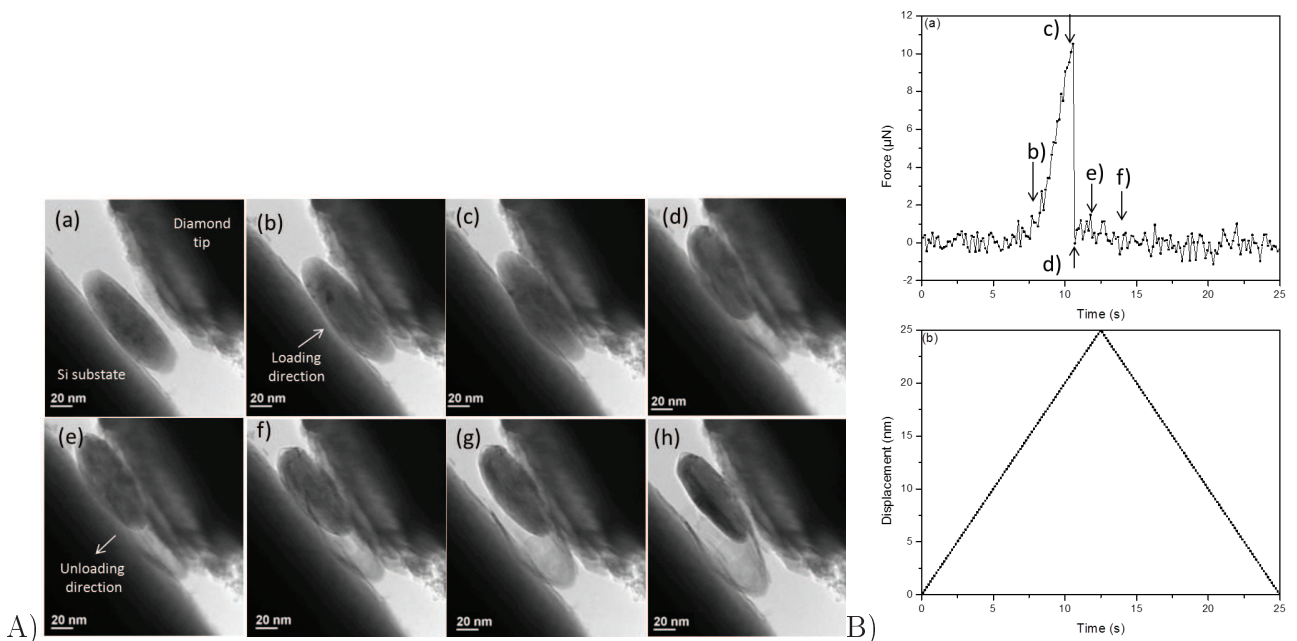


FIGURE 2.19 – Image captures obtained from a video recorded during a second compression experiment carried out with a single *MoS₂C* particle of 80 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 10.5\mu\text{N}$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 25\text{nm}$) (b) curves.

L'exfoliation de la particule (figure 2.19A.d) lors de cette séquence de compression s'est déclenchée à l'endroit même où avait été observé un début de clivage durant la première séquence de compression (figure 2.18A.b), mettant ainsi en évidence l'influence de la présence des défauts dans la structure des fullerènes et confirmant par la même occasion que l'exfoliation des particules n'est possible que sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement.

Au cours de ces tests de compression, le cisaillement a donc été généré par le glissement des particules dans le contact, conduisant à l'exfoliation de quelques feuillets externes des particules. Or il y a un paramètre important qu'il est nécessaire de considérer également qui est l'énergie d'adhésion entre la particule et les surfaces entre lesquelles la particule se trouve. De cette énergie va dépendre la facilité avec laquelle la particule va glisser dans le contact et la facilité également avec laquelle les feuillets externes vont être exfoliés. Ce problème, complexe, n'a pas été traité dans le cadre de ce travail. La facilité avec laquelle la particule va s'exfolier est aussi fortement dépendant des caractéristiques intrinsèques des particules telles que la présence ou non de défauts, la taille, la forme ainsi que le nombre de feuillets.

A ce stade, nous pouvons confirmer la tendance des $IF - MoS_2C$ ayant une taille moyenne variant entre 60 nm et 80 nm à glisser dans le contact sous une pression de contact de l'ordre de 2 GPa. Sous les effets combinés de cette pression et du cisaillement générés par le glissement de la particule dans le contact, des feuillets de MoS_2 sont exfoliés sans que la forme et la morphologie des particules en soient affectées.

Influence de la taille des nanoparticules

Dans le but de vérifier si la taille des nanoparticules appartenant à un même lot avait une influence sur leur comportement et en particulier sur leur résistance mécanique lorsqu'elles étaient sollicitées en compression, nous avons réalisé des tests de compression sur des particules ayant une taille différente de la moyenne qui varie dans le cas des $IF - MoS_2C$ entre 40 nm et 90 nm. Dans la partie qui suit nous allons donc présenter des résultats issus de tests de compression effectués respectivement sur deux particules de taille 30 nm et 100 nm.

Essai 4 :

Le test de compression réalisé sur la particule de 30 nm comprend trois séquences. La première consiste en un déplacement de 15 nm du substrat vers l'indenteur sur lequel la particule adhère. La figure 2.20 montre comment cette particule se comporte durant cette séquence de compression ainsi que les évolutions de la force normale et du déplacement en fonction du temps.

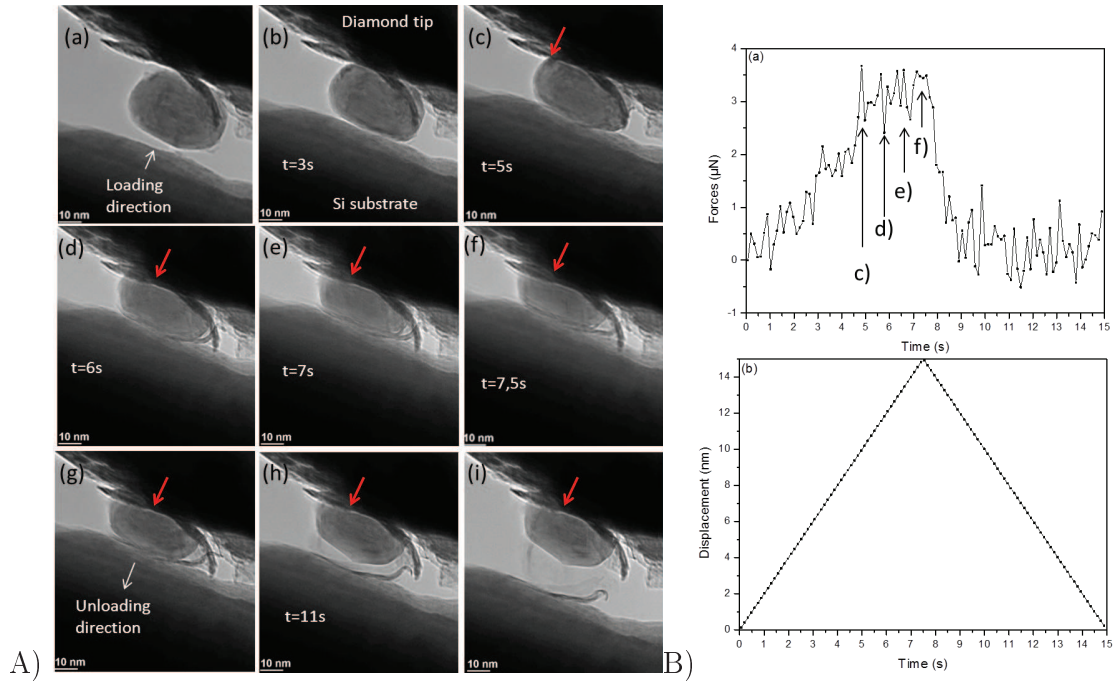


FIGURE 2.20 – Image captures obtained from a video recorded during a first compression experiment carried out with a single MoS_2C particle of 30 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 3.5\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 15nm$) (b) curves.

En fonction de l'évolution de la force normale présentée sur la figure 2.20.B.a., nous distinguons trois phases. Dans un premier temps, la particule encaisse la charge. La particule ne bouge pas. Durant cette étape, la force normale augmente rapidement de 0 nN à l'instant $t=0s$ à $3.5\mu N$ à l'instant $t=5s$. Ensuite, sous l'effet du chargement qui continue jusqu'à $t=7.5s$, la particule glisse légèrement dans le contact sans toutefois s'échapper. Ce glissement (matérialisé par des flèches rouges) est suivi par une délamination progressive d'un feuillet de la particule à son interface avec le substrat (figures 2.20A.d, e et f). Sur la courbe force-temps (figure 2.20.B.a), cette délamination se traduit par un plateau durant lequel la force normale stagne, alors que le substrat continue à se déplacer vers l'indenteur. Enfin, quand le cycle de déchargement commence, la force normale diminue (figure 2.20.B.a). Le substrat sur lequel adhère le feuillet exfolié s'éloigne progressivement de la surface de l'indenteur sur laquelle la particule est restée "collée" (figure 2.20A.i). La pression de contact maximale encaissée par la particule est estimée à 3.8 GPa juste avant son glissement (figure 2.20.A.c), nettement supérieure à celle estimée pour des particules de taille supérieure à 30 nm étudiées dans les mêmes conditions.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.21, la forme et la structure de la particule sont encore une fois préservées après cette séquence de compression et seul un feuillet se trouve détaché de la particule.

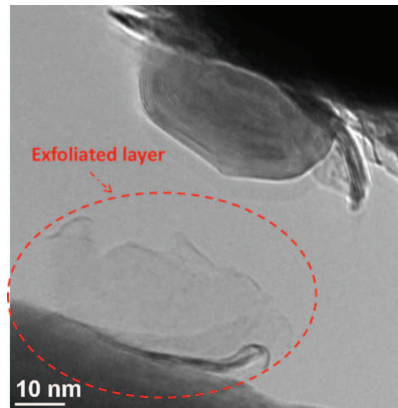


FIGURE 2.21 – TEM image showing the particle and its corresponding exfoliated layer just after the compression test.

La deuxième séquence réalisée sur la même particule, consiste en un déplacement de 12 nm du substrat vers l'indenteur (Figure 2.22A). Nous observons un comportement similaire à celui observé au cours de la première séquence. En effet, durant la phase de chargement, la particule glisse légèrement dans le contact sans s'échapper, initiant la délamination partielle d'un feuillet de la particule à son interface avec le substrat. La force normale maximale mesurée durant cette séquence est égale à 3.2 μN (figure 2.22B.a) correspondant à une pression de contact maximale encaissée par la particule égale à 3.5 GPa, du même ordre que celle estimée lors de la première séquence.

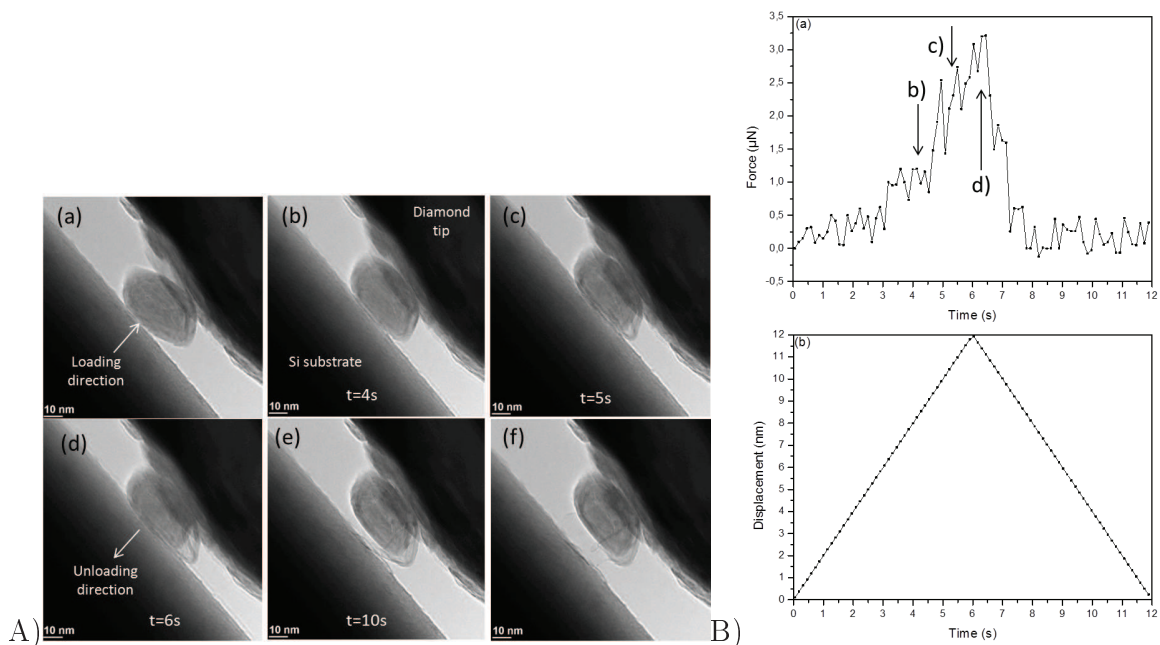


FIGURE 2.22 – Image captures obtained from a video recorded during a second compression experiment carried out with a single MoS_2C particle of 30 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 3.4\mu\text{N}$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 12\text{nm}$) (b) curves.

La dernière séquence de compression effectuée sur cette particule consiste en un déplacement de 17 nm du substrat vers l'indenteur sur lequel la particule est posée (Figure 2.23A). Dès le début du cycle de chargement, la couche externe de la particule commence à se délaminer à son interface avec le substrat (figure 2.23A.b). Au fur et à mesure que la force appliquée augmente, d'autres couches se détachent progressivement et la particule continue à encaisser la charge jusqu'à une valeur maximale de 6 μN correspondant au premier pic de la courbe force-temps présentée sur la figure 2.23B.a. Sous l'effet de ce chargement correspondant à une pression de contact estimée à 6.6 GPa, les couches externes clivées rompent (figure 2.23A.e). Cette rupture se traduit par une chute brutale de la force normale. Le cycle de chargement continue et la particule continue à encaisser la charge appliquée qui ré-augmente progressivement jusqu'à une valeur de 6.5 μN (deuxième pic sur la courbe force-temps), correspondant à la charge appliquée sur la particule complètement écrasée présentée sur la figure 2.23A.g. Durant cette phase, nous constatons des petites variations de la force sur la courbe de la figure 2.23B.a., correspondant à des ruptures successives des couches de *MoS₂* formant la particule. A la fin de la phase de déchargement (figures 2.23A.h et 2.23A.i), il ne reste dans le contact que des débris composés de feuillets déchiquetés de *MoS₂* confirmant ainsi la destruction totale de la particule.

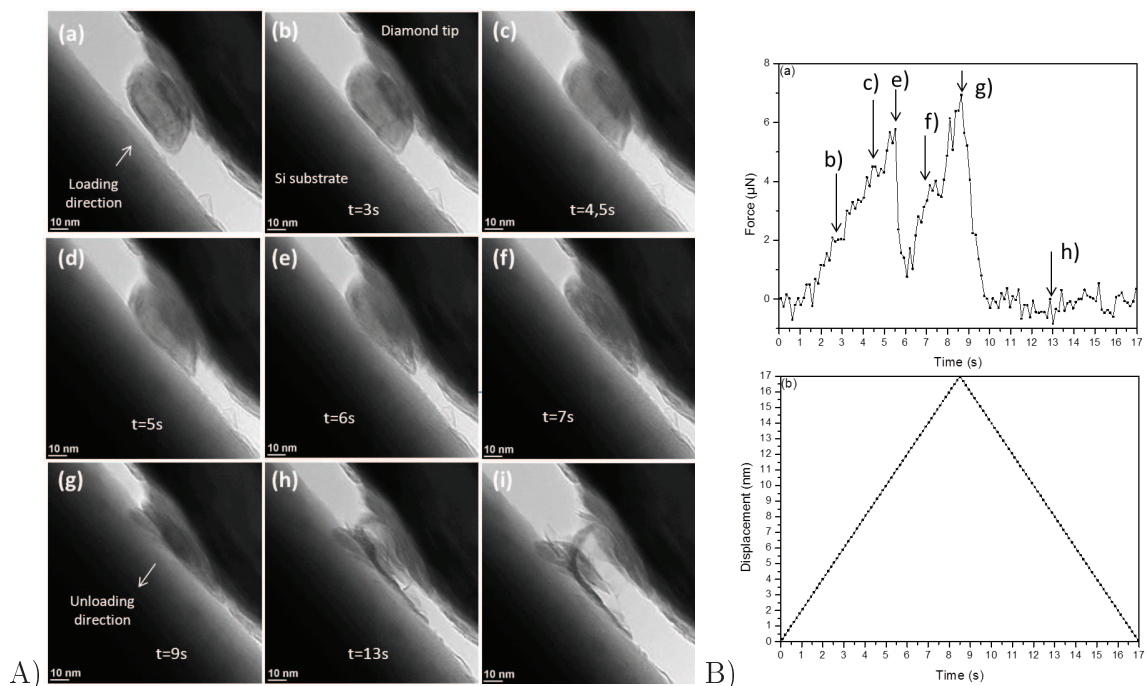


FIGURE 2.23 – Image captures obtained from a video recorded during a third compression experiment carried out with a single *MoS₂C* particle of 30 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 7\mu\text{N}$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 17\text{nm}$) (b) curves.

Les estimations des pressions de contact appliquées sur la particule durant ces trois séquences de compression indiquent que sous une pression de l'ordre de 3.5-3.8 GPa,

la forme de la particule est préservée et que seuls quelques feuillets de MoS_2 sont exfoliés. La destruction totale de la particule n'est quant à elle possible qu'à partir d'une pression de contact nettement plus élevée, de l'ordre de 6.6 GPa. De plus, nous avons remarqué durant ces trois séquences de compression que l'exfoliation des feuillets s'était déclenchée au même endroit à l'interface particule/substrat ; cela pouvant s'expliquer par la présence probable d'un défaut de structure dans cette zone de la particule.

Nous avons également constaté que la taille de la particule influençait sa résistance mécanique. En effet la pression de contact conduisant à un même état de déformation de la particule est estimée à 3.8 GPa pour une particule d'une taille de 30 nm (figure 2.21) et à 1.8 GPa pour une particule d'une taille de 80 nm (figure 2.19). Ceci semble indiquer que plus la taille des particules est faible, plus leur résistance mécanique est élevée. Ce constat est en corrélation avec les résultats obtenus par Tevet [8] suite à des essais de nanocompression réalisés sur des particules de $IF - WS_2$ de taille comprise entre 88 nm et 272 nm en utilisant un porte échantillon incluant une pointe AFM dans un microscope électronique à balayage. Il a en effet montré que la pression nécessaire à la destruction des $IF - WS_2$ varie entre 1 GPa pour les plus grandes particules (272 nm) et 2.5 GPa pour les plus petites (80nm).

Ces séquences de compression, ont encore une fois confirmé que les particules, lorsqu'elles sont sollicitées en compression, avaient tendance à glisser dans le contact et que ce glissement était à l'origine du début de l'exfoliation des particules.

Essai n° 5 :

Sur la figure 2.24 est présentée une série de captures d'images ainsi que les courbes force-temps et déplacement-temps correspondant à un test de compression réalisé sur la particule de $IF - MoS_2C$ de 100 nm de diamètre. Le test consiste en un déplacement de 50 nm du substrat sur lequel la particule est initialement posée. Durant le cycle de chargement, la force normale appliquée à la particule (figures 2.24A.b et c) augmente rapidement jusqu'à une valeur égale à $17\mu N$ correspondant à une pression de contact estimée à 2.6 GPa. Sous l'effet de cette pression, la particule commence à s'endommager au centre de la particule (figure 2.24A.d), ce qui se traduit par une faible chute de la force normale de $17\mu N$ à $14\mu N$. La figure 2.24A.e montre que la particule se "rompt" en deux par son milieu entraînant une chute brutale de la force normale sur la courbe force-temps. A la fin du cycle de déchargement la particule apparaît clairement cassée en deux parties (figure 2.24A.g, h et i).

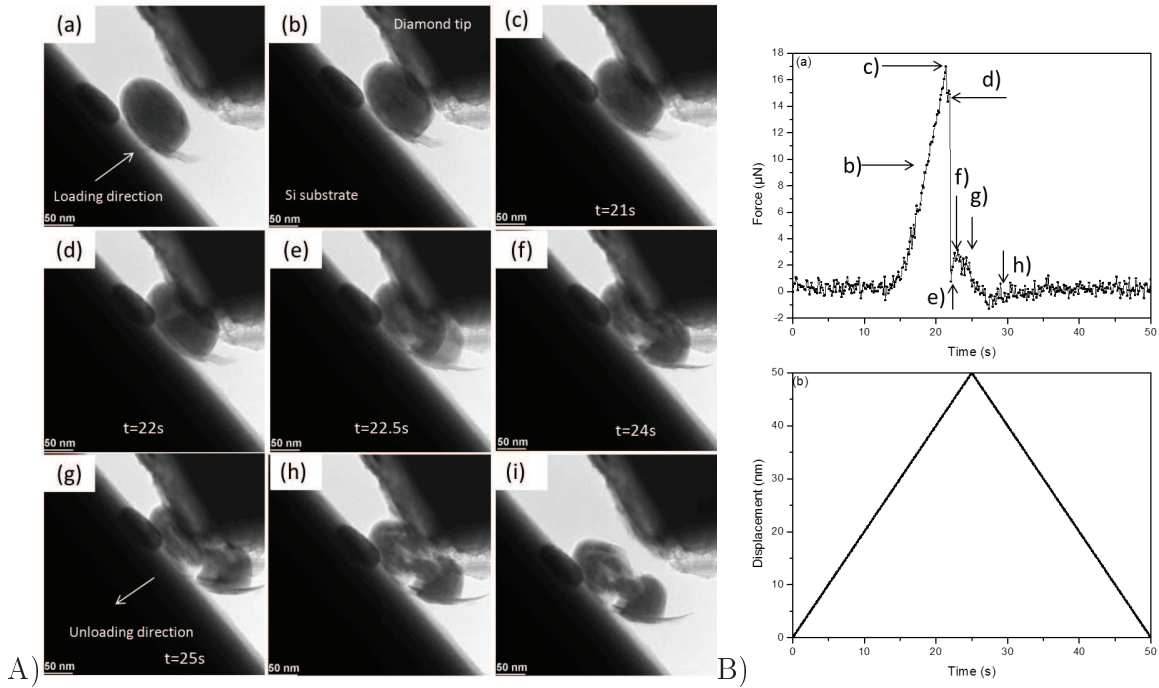


FIGURE 2.24 – Image captures obtained from a video recorded during a compression experiment carried out with a single *MoS₂C* particle of 100 nm diameter (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 17\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 50nm$) (b) curves.

La réponse de la particule durant ce test de compression est différente de celles observées précédemment. Cette différence est due principalement à la taille de cette particule qui est supérieure aux autres. En effet une taille élevée signifie un nombre de feuillet de *MoS₂* plus important ainsi qu'un volume du coeur en oxyde faible par rapport au volume total de la particule. Avec une telle structure, la particule perd de son élasticité et adopte un comportement plastique. Toutefois la possibilité de la présence d'un défaut dans la structure de la particule à l'origine de ce type d'endommagement n'est pas à écarter.

La comparaison de la résistance mécanique des particules en fonction de leur taille confirme que la résistance des particules est inversement proportionnelle à leur taille. En effet pour une même déformation, la pression de contact encaissée par la particule de 30 nm est estimée à 6.6 GPa contre 2.6 GPa pour la particule de 100 nm. Cette tendance et ces ordres de grandeur ont systématiquement été retrouvés pour toutes les expériences que nous avons réalisées.

Nous avons constaté, au cours des différentes expériences de compression réalisées sur les *IF – MoS₂C*, que leur réponse en compression dépendait de leurs caractéristiques (taille, nombre de feuillets, présence ou non de défauts structuraux ainsi que leur nombre), faisant ainsi de chaque particule testée un système unique. Nous avons également mis en évidence qu'au-delà d'une certaine pression, qui varie en fonction des caractéristiques de chaque particule, les *IF – MoS₂C* tendent

généralement à glisser dans le contact et que ce glissement est toujours suivi par l'exfoliation de seulement quelques feuilletts à la périphérie de la particule sans que sa structure et sa forme initiale ne soient réellement affectées.

2.4.2 Influence de la structure fortement désordonnée des fullerènes sur leur comportement en compression dans un MET : $IF - MoS_2A$

Les nanoparticules de MoS_2 à structure désordonnée et amorphe, nommées $IF - MoS_2A$ dans le paragraphe 2.3.2. ont fait l'objet de tests de compression similaires à ceux exercés sur les particules $IF - MoS_2C$. Le fort état d'agglomération de ces particules a toutefois rendu leur manipulation difficile, rendant notamment compliqué l'isolement d'une particule individuelle. Les essais ont été réalisés en imposant un déplacement du substrat et avec une vitesse constante égale à 1 nm/s. Les résultats que nous présentons dans ce paragraphe illustrent le comportement typique de ces particules lorsqu'elles sont sollicitées en compression. Ils sont représentatifs de toutes les observations que nous avons pu faire sur ces particules. Les essais consistent en deux séquences de compression consécutives réalisées sur la même particule.

La première séquence consiste en un déplacement de 20 nm du substrat vers l'indenteur. La figure 2.25A. montre une série de captures d'images illustrant le comportement de la particule durant le test de frottement. La figure 2.25B. montre les courbes force-temps et déplacement-temps associées. Le test commence par le déplacement du substrat vers l'indenteur. Au cours de cette phase de chargement qui dure 10s (figure 2.25.B), la particule ne résiste pas à la charge appliquée et s'écrase progressivement en glissant sur la surface du substrat comme le montrent les figures 2.25A.a, b, c, d, e et f. Quand la phase de déchargement commence, la particule semble progressivement retrouver une partie de sa forme initiale (figure 2.24.A.g, h et i). Ce comportement peut s'expliquer soit par le comportement très élastique de la structure de la particule, soit par une adhésion forte de la particule sur le substrat. Sur les figures 2.25A.j, k, l., la structure de la particule apparaît fortement perturbée. En fin de test, des morceaux de feuilletts sont nettement visibles.

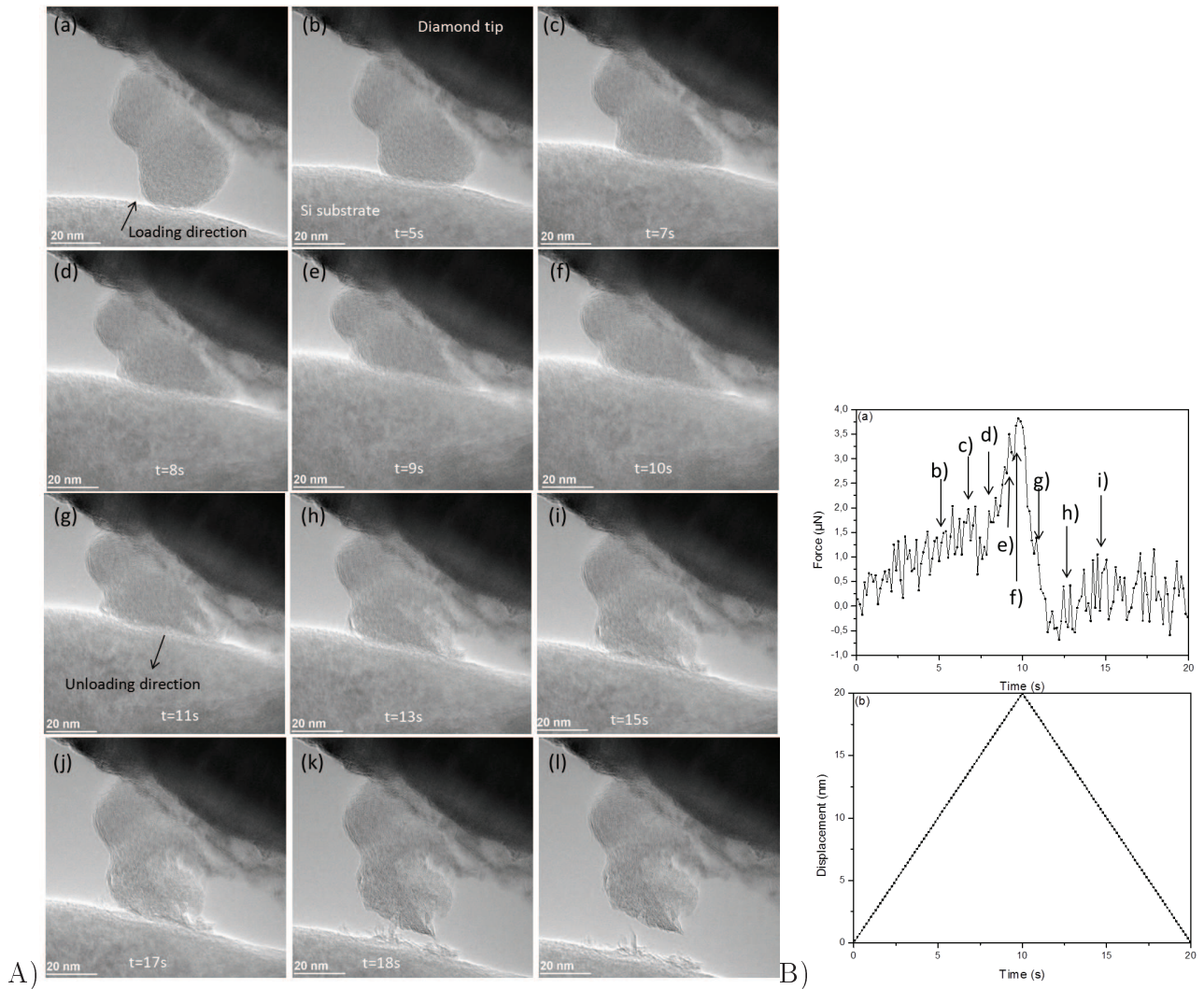


FIGURE 2.25 – Image captures obtained from a video recorded during a first compression experiment carried out with a $IF - MoS_2A$ particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 3.8\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 20nm$) (b) curves.

Nous avons ensuite réalisé une deuxième séquence de compression à partir de cette même particule. (figure 2.26). Cette séquence consiste en un déplacement de 18 nm du substrat vers l'indenteur. Nous constatons que la particule a un comportement similaire à celui observé durant la première séquence. En effet la particule ne résiste pas à la charge appliquée et se déforme (figure 2.26.A). A la fin du test, nous remarquons la présence de débris composés de feuillets exfoliés sur la surface du substrat, conséquence de l'accrochage de la particule à la surface du substrat (figure 2.26.A.i)

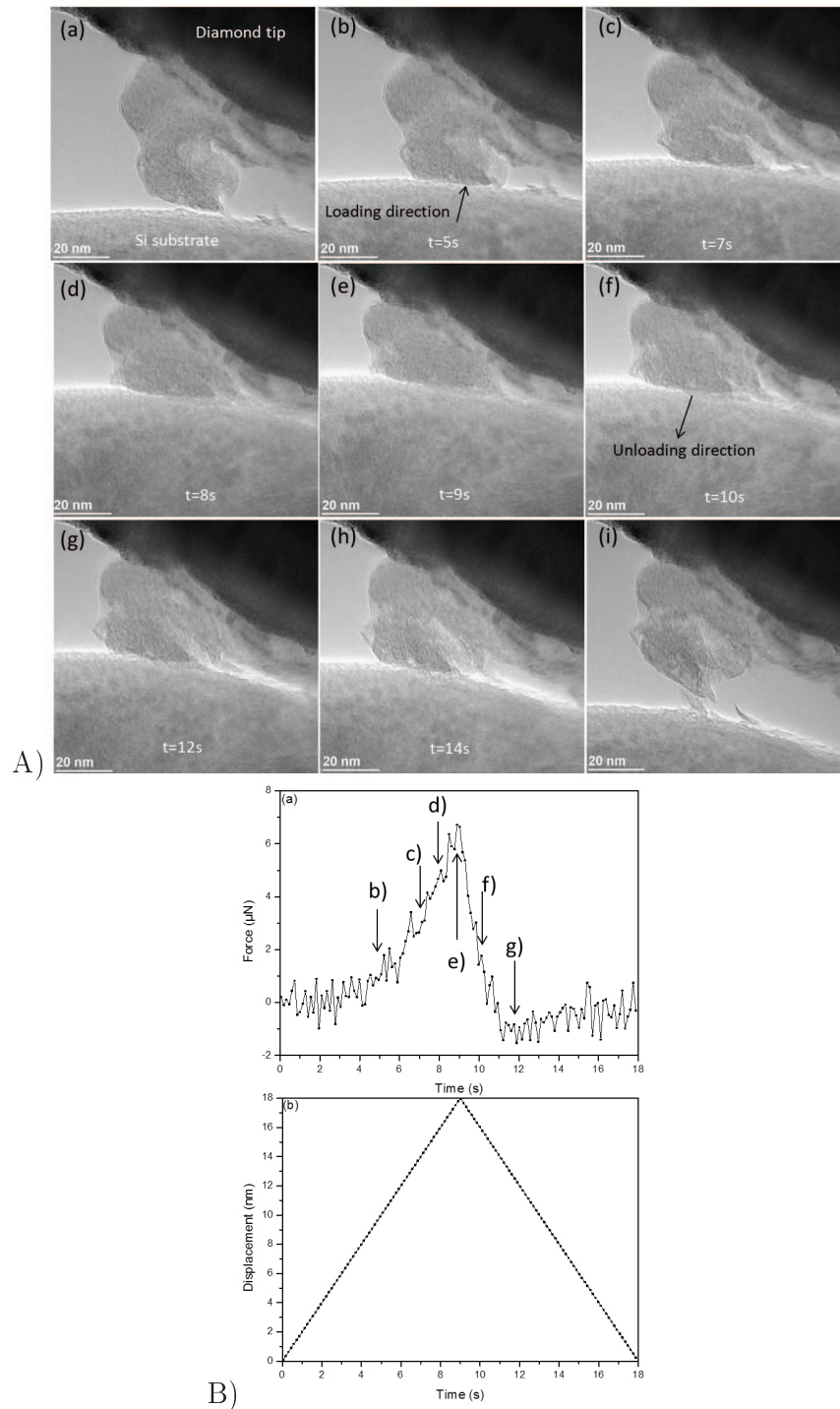


FIGURE 2.26 – Image captures obtained from a video recorded during a second compression experiment carried out with a single *MoS₂A* particle (A) : image (A.a) corresponds to the final state of the first stage of experiment (fig.2.25.A.1) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 6.5\mu\text{N}$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 18\text{nm}$) (b) curves.

La réponse de ces particules lorsqu'elles sont sollicitées en compression est complètement différente de celle des *IF - MoS₂C*. En effet, contrairement aux *IF - MoS₂C* qui résistent à des pressions de

contact supérieures à 2 GPa sans se déformer et qui tendent à glisser et à s'échapper du contact, les $IF - MoS_2A$ ont une résistance très faible sous pression ainsi qu'une interaction avec les surfaces relativement élevée possiblement due à la présence de défauts et de bords libres dans leur structure favorisant ainsi leur accrochage aux surfaces et par conséquent leur exfoliation.

La figure 2.27 montre la surface du substrat après différents essais de compression réalisés avec des $IF - MoS_2A$. On constate que les feuillets exfoliés adhèrent à la surface du substrat.

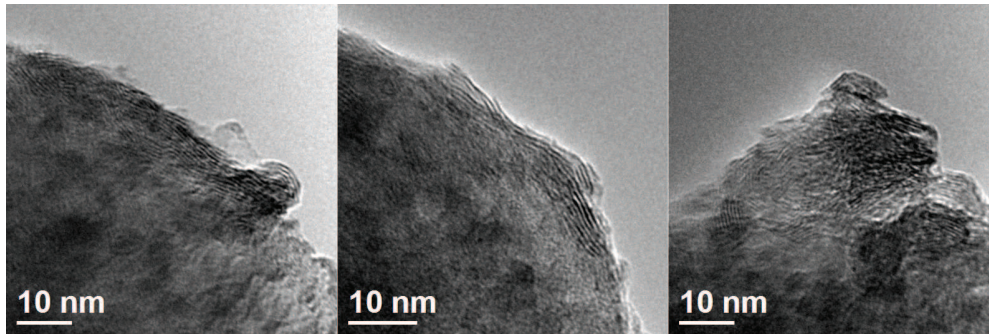


FIGURE 2.27 – TEM micrographs showing exfoliated MoS_2A layers on the surface of the substrate after different compression tests

La forme et la morphologie particulières des particules d' $IF - MoS_2A$ ne nous ont pas permis de faire les mêmes hypothèses que celles ayant permis d'estimer des pressions de contact dans le cas des particules d' $IF - MoS_2C$. En effet, jamais il ne nous a été possible d'isoler une particule individuelle, celles-ci apparaissant toujours fortement "coalescées", au moins deux à deux dans le meilleur des cas. Précisons également qu'il est difficile à travers les captures d'images présentées ici de rendre complètement compte du comportement des particules tel qu'il a été observé en temps réel en cours d'expérience. Ainsi, il est à noter la grande facilité avec laquelle ces particules s'écrasent et se déstructurent sous l'effet de la pression, même faible. Ce comportement a systématiquement été constaté sur tous les essais de compression réalisés avec ces particules.

Contrairement aux $IF - MoS_2C$ qui présente une résistance mécanique élevée due à leur structure parfaitement ordonnée, les $IF - MoS_2A$ se déstructurent immédiatement sous l'effet de la pression donnant lieu dans le contact à des feuillets de MoS_2 qui adhèrent aux surfaces.

Après avoir mis en évidence l'influence du taux d'organisation de la structure des nanoparticules de MoS_2 sur leur comportement en compression, nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la morphologie de la particule. Nous nous sommes donc intéressés aux fullerènes de WS_2 , présentant une morphologie facettée et une importante cavité centrale représentant 50% du volume total de la particule.

2.4.3 Influence de la cavité centrale des fullerènes sur leur comportement en compression dans un MET : $IF - WS_2$

Nous présentons, dans cette partie, les résultats issus de quatre essais de compression réalisés sur quatre particules d' $IF - WS_2$ et considérés comme représentatifs du comportement de ces particules sous compression. Le tableau 2.3 donne les conditions expérimentales des tests réalisés ainsi que la taille des quatre particules.

N° test	Taille IF (nm)	N° séquence	Conditions expérimentales	
			Déplacement (nm)	Vitesse (nm/s)
1	80	1	40	1
		2		
		3		
2	60	1	25	
3	60	1	45	
4	70	1	45	

TABLE 2.3 – Experimental conditions of the compression tests performed on $IF - WS_2$ particles

Essai n° 1 :

Les figures 2.28, 2.29 et 2.31 montrent des séries de captures d'images effectuées à partir de vidéos enregistrées lors de trois séquences de nanocompression réalisées sur une même particule isolée de $IF - WS_2$ de 80 nm de diamètre ainsi que les courbes force-temps et déplacement temps correspondant à chaque séquence. Les trois séquences sont effectuées en imposant un déplacement de 40 nm du substrat en silicium vers l'indenteur avec une vitesse de chargement de 1 nm/s.

Les captures d'images présentées sur les figures 2.28.A.a, b, c, d, e et f. montrent le comportement de la particule durant le premier cycle de chargement. Celle-ci commence d'abord par s'aligner parallèlement au contact (figure 2.28A.a et b), avant de commencer à encaisser la charge appliquée, laquelle augmente progressivement jusqu'à une valeur de $15\mu\text{N}$ (figure 2.28.B.a). La figure 2.28A.d. montre l'état de la particule à cet instant-là. Sous ce chargement, la particule glisse légèrement dans le contact tout en continuant à encaisser la force appliquée (figure 2.28A.d, e) conduisant encore une fois à l'exfoliation d'un feuillet de la particule à son interface avec le substrat. Ce glissement se traduit par une variation de l'effort normal entre l'instant $t=17\text{s}$ et $t=19\text{s}$ sur la courbe force-temps (figure 2.28A.a), et est suivie par un changement de la hauteur de la particule qui glisse au-dessous de la lame mince (figure 2.28A.f), correspondant à une chute brutale de la force normale.

Durant le cycle de déchargement, la particule, qui reste fixée du côté de l'indenteur par le biais d'un feuillet exfolié, reprend progressivement sa forme initiale et quasi sphérique (figure 2.28A.g, 2.28.A.h). A la fin du test, la particule apparaît quasi intacte (figure 2.28.A.i). Ce comportement

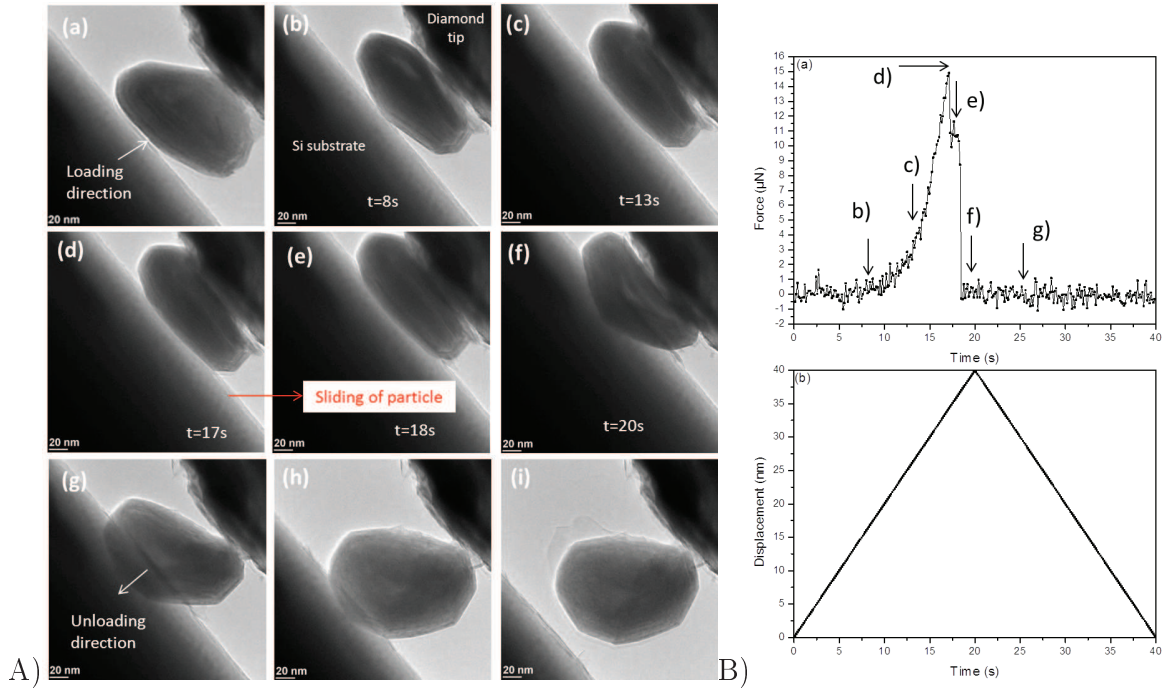


FIGURE 2.28 – Image captures obtained from a video recorded during a first compression experiment carried out with a single *WS₂* particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 15\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 40nm$) (b) curves.

met en avant la grande élasticité de ces particules. En supposant, comme dans le cas des *IF - MoS₂C*, que l'aire de contact de la particule est un carré et que le contact entre la particule et l'indenteur est un contact plan-plan, il est possible d'estimer l'aire de contact entre la particule et la pointe et par conséquent d'estimer la pression de contact appliquée aux *IF - WS₂* durant les différents tests de compression effectués. Au cours de cette séquence, la pression de contact maximale appliquée à la particule juste avant son glissement dans le contact est estimée à 2.34 GPa, légèrement plus élevée que celle encaissée par un *IF - MoS₂C* de même taille (2 GPa) (Test 3 du paragraphe 2.4.1).

Nous avons par la suite effectué sur cette même particule une deuxième séquence de compression (figure 2.29A). Durant le cycle de chargement et jusqu'à 8.2 μN (figure 2.29A.c et premier pic sur la courbe force temps), la particule encaisse la charge. L'initiation du clivage d'un feuillet à l'interface particule-substrat peut être observée (trait rouge sur la figure 2.29A.c). Ensuite, sous l'effet du chargement, la particule commence à glisser dans le contact (glissement indiqué par des flèches et des points blancs sur les figures 2.29A.c, d, e et f). Ce glissement est suivi par une exfoliation de quelques couches de feuillets sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement généré par le glissement de la particule dans le contact. Cette exfoliation s'accompagne également par une variation de l'effort normal sur la courbe force-temps (figure 2.29B.a) qui chute brusquement pour ré-augmenter aussitôt. La particule qui se trouve maintenant compressée sur une seule face (figure 2.29A.g), continue à encaisser la charge jusqu'à une valeur de 6 μN (deuxième pic sur la figure

2.29B.a). Un second glissement de la particule peut ensuite être observé (figures 2.29A.g, h et i) conduisant à une nouvelle chute de la force appliquée. La pression de contact maximale supportée par la particule juste avant qu'elle ne commence à glisser dans le contact (correspondant au premier pic sur la figure 2.29B.a) est estimée à 1.2 GPa.

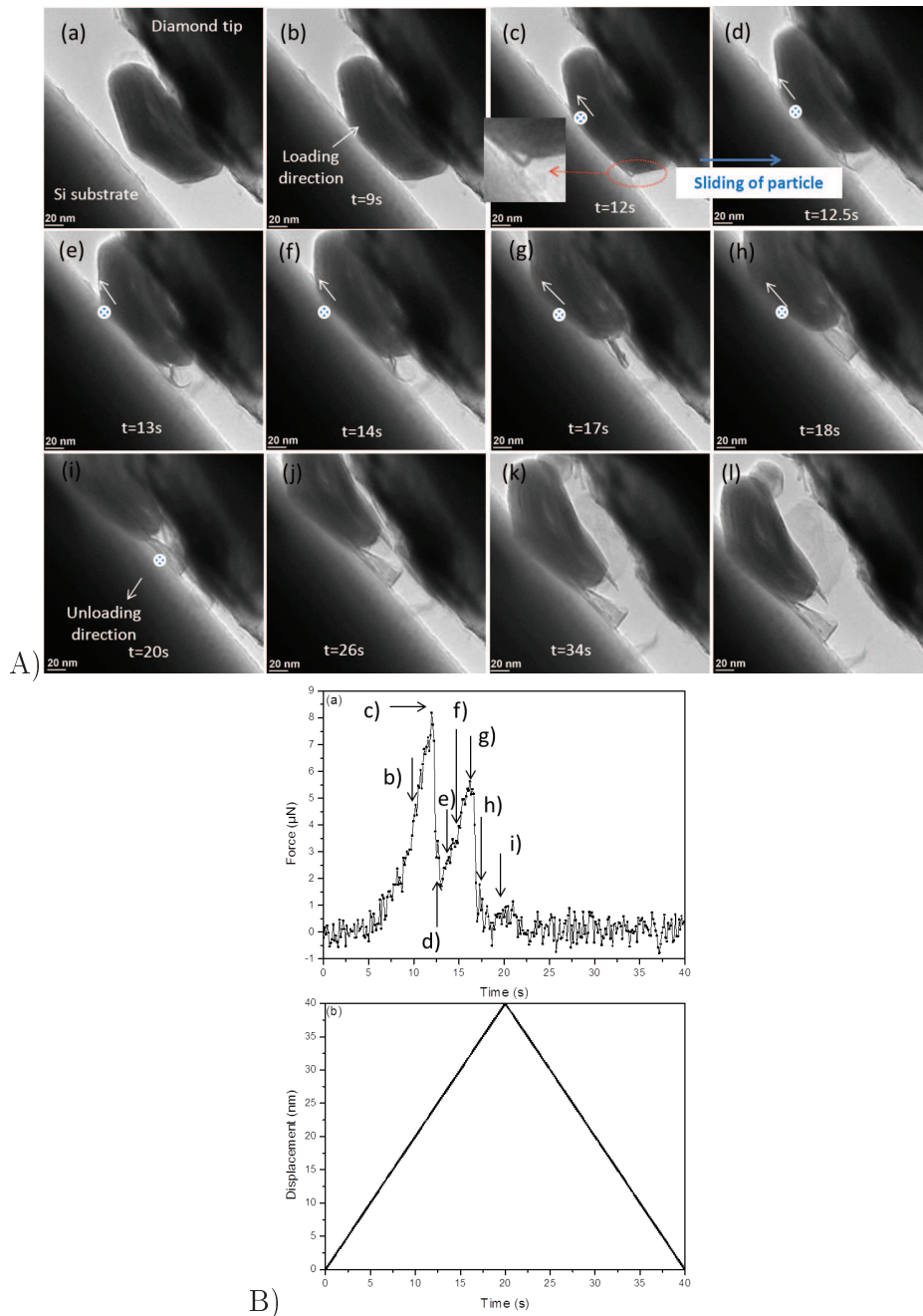


FIGURE 2.29 – Image captures obtained from a video recorded during a second compression experiment carried out with a single WS_2 particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 8.1\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 40nm$) (b) curves.

La figure 2.30a. montre qu'à la fin de l'essai, la forme de la particule n'a pas changé malgré

l'exfoliation d'un feuillet de WS_2 et la délamination partielle de quelques feuillets à la périphérie de la particule. La figure 2.30b. présente une observation HRMET du feuillet exfolié à l'issue de la séquence de nanocompression.

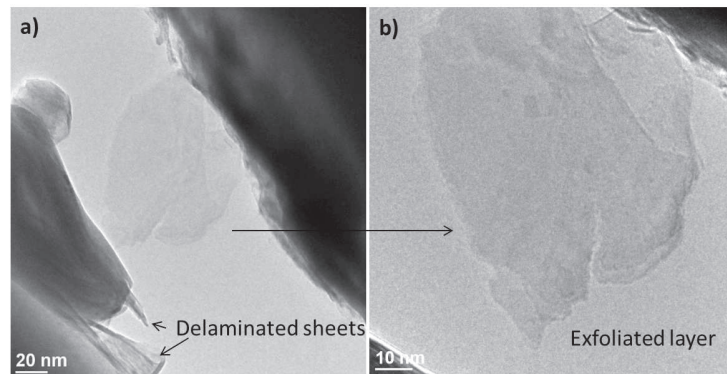


FIGURE 2.30 – TEM micrographs showing an exfoliated WS_2 layer on the surface of the indenter and the WS_2 particle after the compression test

Après l'avoir déplacée dans une zone de contact propre et sans débris, la même particule est sollicitée une troisième fois en compression. Comme le montrent les figures 2.31.A.a, b, c et d., la particule change de forme progressivement lorsque le cycle de chargement commence, en épousant la forme du contact, et encaisse la charge appliquée qui augmente jusqu'à 12 μN (figure 2.31B.a) correspondant à une pression de contact de 1.8 GPa. A partir de ce chargement, la particule glisse de la zone de contact en laissant derrière elle une couche entière de WS_2 (figure 2.31.A.e et f) et alors que le substrat continue son déplacement vers l'indenteur. Cette couche se trouve compressée à la place de la particule qui s'est échappée du contact (figure 2.31.A.g) jusqu'à la fin du cycle de chargement. Au cours du cycle de déchargement, la couche de WS_2 qui adhère à présent aux deux surfaces de contact se déplie pour retrouver la même forme que la particule (figure 2.31.A. h et l).

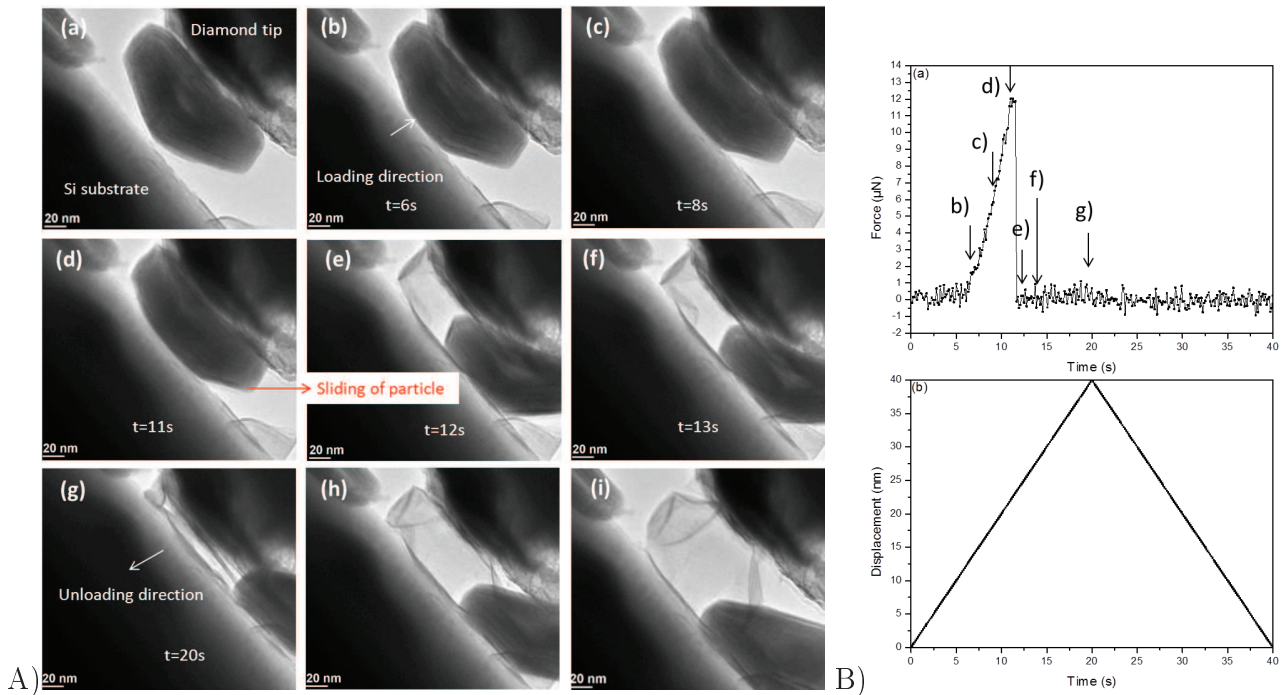


FIGURE 2.31 – Image captures obtained from a video recorded during a third compression experiment carried out with a single WS_2 particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 12\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 40nm$) (b) curves.

La figure 2.32 indique clairement que la forme et la morphologie de la particule sont préservées après trois cycles de compression, ce qui met en évidence l'endurance de la particule, capable de supporter une sollicitation cyclique sans déformation structurale majeure et en libérant dans le contact des feuillets externes de WS_2 à chaque cycle.

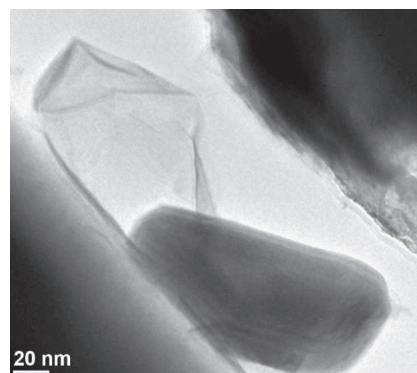


FIGURE 2.32 – TEM micrograph showing the WS_2 particle after compression test. The shape of the particle is preserved after three compression sequences.

Par conséquent, l'avantage de la forme sphérique de ces nanomatériaux par rapport à leur structure lamellaire est de libérer progressivement des feuillets dans le contact tribologique au cours des cycles de frottement tout en préservant leur forme initiale. Ces résultats sont tout à fait cohérents

avec ceux publiés par le passé par Rapoport et al [9, 10, 11] et qui avaient suggéré suite à des études *post-mortem* un mécanisme d'action de ces particules basé sur l'exfoliation progressive des structures fullerènes en cours de sollicitation tribologique.

A partir de ces trois séquences de compression, nous avons donc pu voir dans le cas où la particule ne glisse pas dans le contact, qu'elle est capable d'encaisser une pression de l'ordre de 2.3 GPa sans s'endommager. Dans le cas contraire, l'effet combiné d'une pression de l'ordre de 1.2-1.8 GPa et du cisaillement généré par le glissement de la particule dans le contact, cause l'exfoliation des feuillets externe de la particule de WS_2 sans que la morphologie de la particule ne s'en trouve globalement affectée. Nos estimations de pression de contact pour lesquelles l'exfoliation a lieu sont cohérentes avec celles trouvées par Tevet et al. [12], suite à des tests de compression réalisés sur les mêmes $IF - WS_2$ d'une taille égale à 80 nm et en utilisant un porte échantillon incluant une pointe AFM dans un microscope électronique à balayage. Il a en effet estimé la pression nécessaire à l'exfoliation des feuillets à 1.82 ± 0.8 GPa.

Essai n°2 :

Nous avons déjà mentionné dans le paragraphe 2.3.3 que les $IF - WS_2$ contenaient des défauts dans leur structure. Dans ce qui suit nous présenterons un exemple de test de nanocompression illustrant le comportement d'une particule de 60 nm avec un défaut à sa périphérie indiquée avec une flèche rouge sur la figure 2.33.

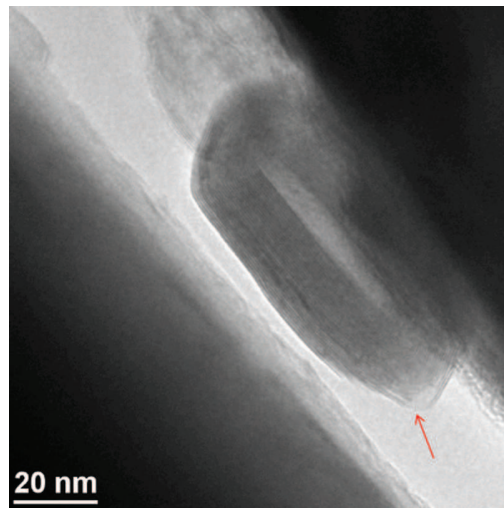


FIGURE 2.33 – TEM micrographs showing WS_2 particle before compression test. The red arrow indicates the localisation of defect on the particle.

La figure 2.34 montre la série de captures d'images obtenue à partir de la vidéo enregistrée au cours du test de compression ainsi que les courbes force-temps et déplacement-temps correspondant. Quand le cycle de chargement commence, la particule compressée semble s'allonger. Au même

temps, la cavité centrale disparaît progressivement. (figure 2.34.A.a, b et c). Cette phase est corrélée avec une augmentation de la force normale jusqu'à $9 \mu N$ (figure 2.34.B.a) correspondant à une pression estimée à 2.5 GPa. Sous l'effet de cette pression, la particule glisse dans le contact. Ce glissement est suivi par la délamination de plusieurs couches de feuillets externes (figure 2.34.A.e, f et g) initiée à l'endroit même où se trouvait localisé le défaut de structure (marqué par une flèche rouge sur la figure 2.33).

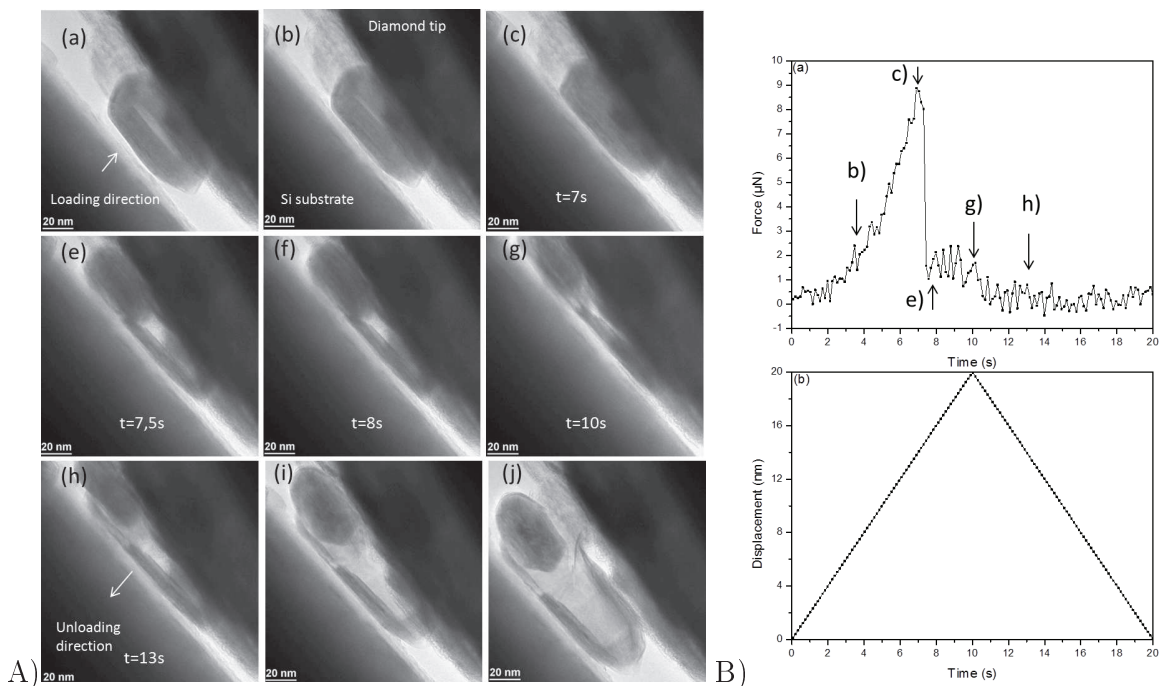


FIGURE 2.34 – Image captures obtained from a video recorded during a compression experiment carried out with a single WS_2 particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 9 \mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 20 nm$) (b) curves.

La figure 2.35 montre l'état de la particule après l'essai de compression, qui malgré l'exfoliation de plusieurs couches de feuillets, a néanmoins préservé sa forme originale et ce jusqu'à une pression égale à 2.5 GPa.

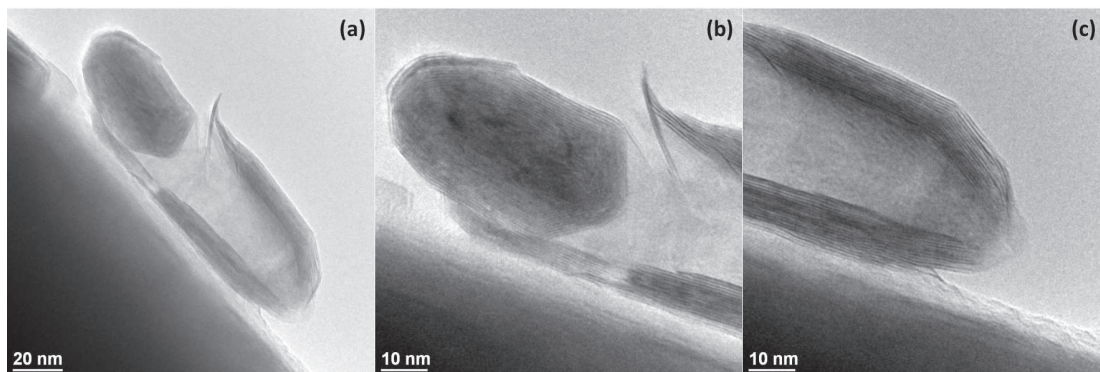


FIGURE 2.35 – TEM micrographs showing the WS_2 particle after compression test.

Cet essai montre que le processus d'exfoliation est facilité par la présence de défauts dans la structure de la particule d' $IF - WS_2$. Ainsi plusieurs couches de feuillets sont exfoliées sous l'effet combiné d'une pression de l'ordre de 2.5 GPa et du cisaillement. Toutefois la structure initiale de la particule est préservée.

Essai n° 3 :

La figure 2.36.A montre un comportement en compression différent de celui observé jusqu'à présent avec les particules de WS_2 . Le test consiste en un déplacement de 25 nm du substrat vers l'indenteur sur lequel la particule est posée. Durant le cycle de chargement, la particule s'aligne dans le contact, la cavité en son centre perd son volume et la géométrie de la particule passe d'une forme facettée en une forme allongée (figure 2.36A.a, b, c et e). Sous une charge maximale de 13 μN correspondant à une pression estimée de 3.6 GPa, les couches de feuillets formant la particule se rompent en leur extrémité et la particule commence à se déstructurer donnant lieu à un grand nombre de feuillets de WS_2 compactés (figure 2.36.A.f et g). Sur la courbe force-temps (figure 2.36.B.a), l'endommagement de la particule se traduit par une chute brutale de la force normale appliquée. Quand le cycle de déchargement commence (figure 2.36.A.h, i et j), les couches de feuillets exfoliés sont nettement visibles. Ces observations confirment que les zones de courbure des feuillets sont des zones où s'accumulent les contraintes lors de la mise en compression de la particule, favorisant ainsi l'initiation et le déclenchement de la rupture des couches de WS_2 [8].

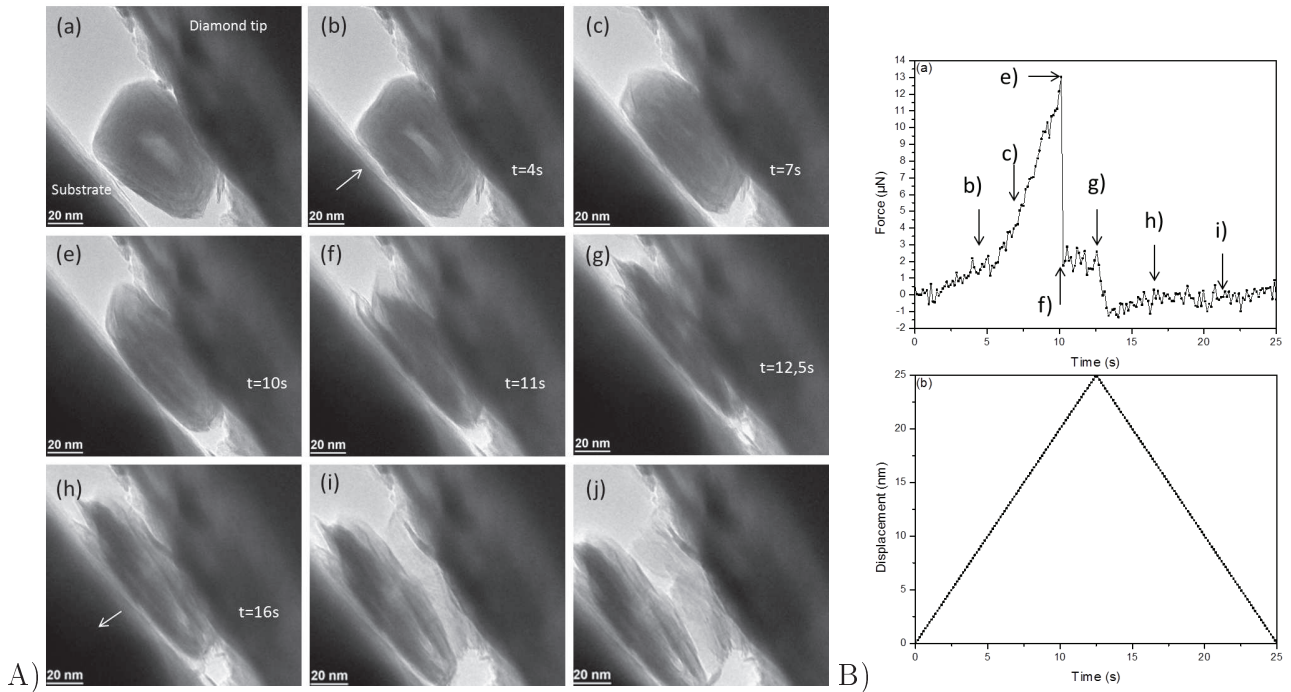


FIGURE 2.36 – Image captures obtained from a video recorded during a compression experiment carried out with a single WS_2 particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 13\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 25nm$) (b) curves.

Essai n°4 :

La figure 2.37 présente un test de compression réalisé sur une particule de 70 nm avec un déplacement imposé de 45 nm ainsi que les courbes force-temps et déplacement-temps correspondantes. Le comportement de la particule durant ce test de compression (figure 2.37.A) est identique à celui observé au cours du test 3 (figure 2.36.A) en termes de déformation structurale de la particule. En revanche, en termes de résistance mécanique, on note une différence importante entre les pressions de contact maximales encaissées par chacune des deux particules. En effet la pression de contact supportée par la particule avant sa destruction à l'instant $t=14$ s (test 4) (figure 2.37.A.e) est estimée à 0.4 GPa contre 3.6 GPa estimée au cours du test 3 (figure 2.36.A.e). Cette différence est expliquée par la présence d'un défaut dans la structure de la particule du test 4 indiqué par une flèche rouge sur la figure 2.37.A.a. C'est d'ailleurs à partir de ce défaut que la rupture des couches formant la particule se déclenche comme nous pouvons le voir sur les figures (2.37.A.f et 2.37.A.g).

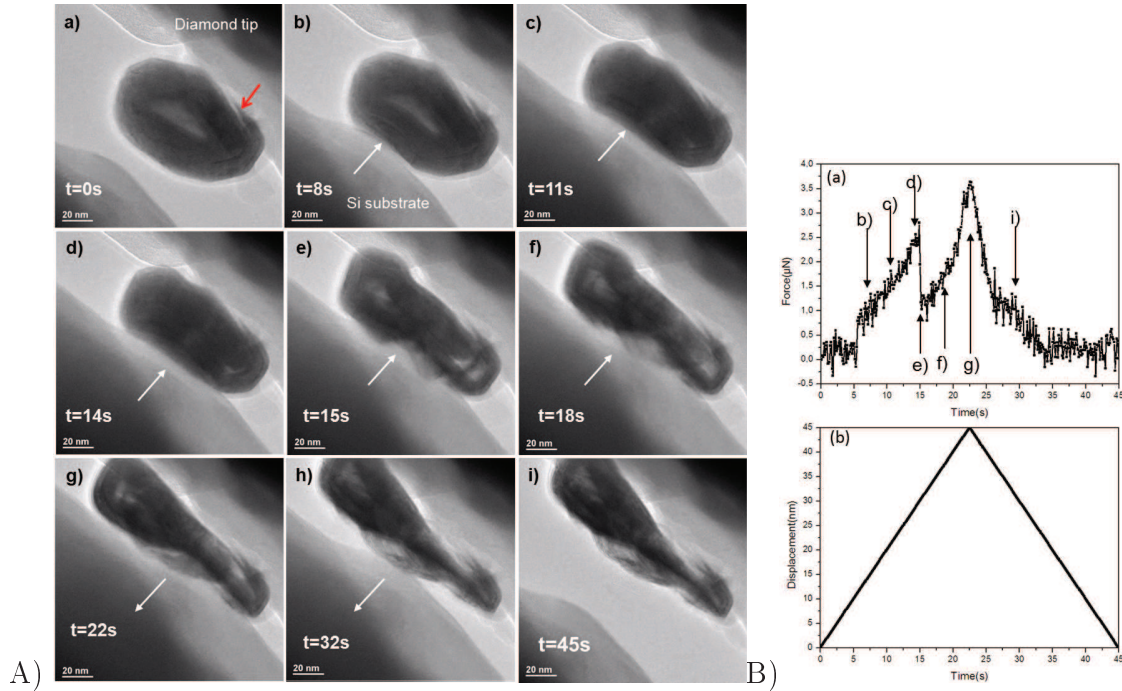


FIGURE 2.37 – Image captures obtained from a video recorded during a compression experiment carried out with a single *WS₂* particle (A) and the corresponding *in situ* TEM measurements (B) : force-time ($F_{max} = 3.6\mu N$) (a) and displacement-time ($D_{max} = 45nm$) (b) curves. The red arrow indicates the localisation of default on the particle.

Ces deux derniers exemples de test de compression (essais 3 et 4) mettent concrètement en évidence l'influence des défauts dans la structure des particules sur leur résistance mécanique et confirme que le déclenchement de l'exfoliation des particules s'effectue à partir de ces derniers.

Discussion

Tevet [8] a montré que, pour une même charge appliquée, le taux de déformation d'une particule de $IF - WS_2$ est supérieur à celui d'une particule de $IF - MoS_2C$. Il explique cette différence par le fait que les $IF - WS_2$, en raison de leur cavité centrale beaucoup plus importante, possèdent une élasticité beaucoup plus élevée que celle des $IF - MoS_2C$. Ce résultat est en parfait accord avec nos observations. En effet, durant un test de compression, c'est la cavité centrale qui commence à se compresser en premier ce qui confère aux $IF - WS_2$ une malléabilité et une élasticité beaucoup plus élevée que les $IF - MoS_2$. Dans une autre étude [12] Tevet a estimé les pressions nécessaires pour exfolier des $IF - MoS_2C$ et des $IF - WS_2$ à respectivement 1.89 ± 0.78 GPa et 1.82 ± 0.59 GPa, et pour les déstructurer, à respectivement 2.5 ± 1 GPa et 1.9 ± 0.8 GPa. Il explique cette différence de résistance mécanique entre les deux types de particule par le fait que la forme facettée des $IF - WS_2$ favorise la concentration des contraintes au niveau des zones de courbure rendant ainsi leur structure plus fragile et leur résistance mécanique plus faible par rapport aux $IF - MoS_2C$ de forme quasi-sphérique.

Il semble donc que la composition des fullerènes ($IF - MoS_2$ ou $IF - WS_2$) ne joue pas de rôle majeur sur le comportement en compression des particules et ce, malgré la différence de propriétés mécaniques des deux matériaux. Le module d'Young du MoS_2 (238 GPa) est en effet beaucoup plus élevé que celui du WS_2 (150 GPa) [15]. Encore une fois, il semble que ce soit préférentiellement le volume de la cavité centrale ainsi que la morphologie de la particule qui jouent un rôle prépondérant sur le comportement en compression des nanoparticules. Dans le cas présent la forme facettée des $IF - WS_2$ ainsi que la présence d'une cavité centrale importante semble être à l'origine de la différence de comportement observée par rapport aux $IF - MoS_2C$.

En se basant sur toutes ces observations, nous pouvons considérer qu'il y a plusieurs paramètres à prendre en compte dans l'interprétation des résultats de nanocompression ; des paramètres que nous sommes souvent incapables de contrôler mais qui peuvent influencer la réponse d'une particule lorsqu'elle est sollicitée en compression. On peut citer la présence de défauts structuraux, la taille, la morphologie ou bien encore la position de la particule et son alignement par rapport aux deux surfaces en contact avant le début du test ce qui fait de chaque particule testée un système unique. C'est pourquoi il apparaît bien difficile de comparer avec certitude et de manière totalement indépendante l'influence de chaque paramètre pris séparément sur la résistance mécanique des particules.

Afin de s'affranchir de l'influence de ces paramètres et de vérifier nos résultats expérimentaux en terme de déformation structurale de nanoparticules sollicitées en compression, des simulations numériques en dynamique moléculaire du comportement sous compression des nanoparticules ont été réalisées suite à une collaboration avec l'équipe du Pr. Sinnott du '*Department of Materials Science and engineering*' de l'université de Floride aux Etats-Unis. Nous allons donc dans ce qui suit vérifier si nos résultats sont en corrélation avec des simulations numériques en dynamique mo-

léculaire du comportement sous compression de nanoparticules, en s'appuyant sur une simulation d'un test de compression effectué sur une nanoparticule de MoS_2 .

2.5 Comportement en compression des nanoparticules d' $IF - MoS_2$: l'apport de la dynamique moléculaire

Les résultats que nous montrerons et discuterons dans ce paragraphe font partie des premières simulations numériques en dynamique moléculaire du comportement sous compression de nanoparticules de type fullerènes inorganiques de MoS_2 . Avant de présenter les résultats de simulation, il convient de définir brièvement le principe ainsi que les lois sur lesquelles repose la dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire MD consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne, en d'autre terme simuler les mouvements des atomes au cours du temps. Elle est basée sur l'intégration de l'équation du mouvement de Newton $F=ma$, où F est la force de chaque atome, m est la masse atomique et a est l'accélération de chaque atome, qui permet d'étudier les interactions atome-atome et de connaître la position de chaque atome du système au cours du temps. Ne tenant pas compte des interactions électron-électron, la MD ne permet pas d'étudier les interactions chimiques. Il est important en MD d'utiliser les potentiels adéquats pour chaque type de matériaux. Dans le cadre de cette étude, les interactions à courte portée et les liaisons covalentes du système Mo-S sont calculées en utilisant le potentiel interatomique '*Tersoff-type*' paramétré par Liang et al. [13], alors que les interactions longue portée de Van der Waals (VdW) sont calculées avec le potentiel de '*Lennard-Jones (LJ)*' [14]. Les simulations sont réalisées à partir de particules isolées de MoS_2 présentant une géométrie ellipsoïdale avec un grand axe de 9.5 nm et un petit axe de 6.3 nm et constituées de trois couches de MoS_2 comptant 14365 atomes (figure 2.38).

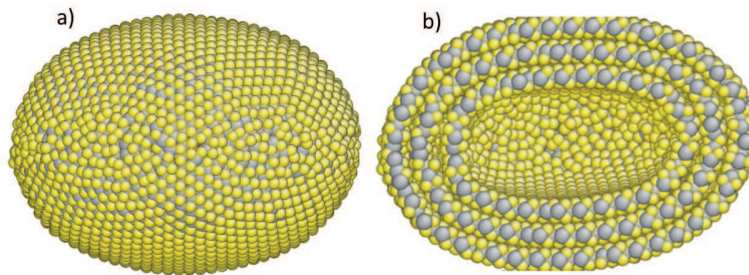


FIGURE 2.38 – MoS_2 ellipsoidal structure with 3 nested MoS_2 layers (14365 atoms). Major and minor diameters of about 9.5 and 6.3 nm, respectively.

Les particules sont testées en compression entre deux substrats en molybdène terminés par des atomes de soufre. La compression a été effectuée à la fois suivant le petit axe et le grand axe de la particule ellipsoïdale avec une vitesse égale à 10m/s et à une température égale à 300 K maintenue

constante par des thermostats de type *Langevin* positionnés à 0.9 nm des substrats. L'évolution du pourcentage de déformation de la particule en fonction de la pression de contact a été suivi tout au long de la compression en estimant approximativement les surfaces de contact apparentes à 128 nm^2 et à 162 nm^2 suivant respectivement le grand axe et le petit axe de la particule.

Les figures 2.39 et 2.41 montrent les résultats de simulations obtenus suite à la compression d'une particule de MoS_2 orientée respectivement suivant son petit axe et son grand axe. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus expérimentalement sur les particules de MoS_2 et de WS_2 dans la mesure où elles présentent également des cavités centrales. Quelle que soit l'orientation de la particule, celle-ci se déforme fortement sous l'effet de la pression. Pour ce qui est de la particule compressée suivant son petit axe (figure 2.39), nous pouvons voir que la cavité centrale de celle-ci se réduit progressivement avec l'augmentation de la pression de contact tandis que la particule s'allonge et que la courbure des feuillets de MoS_2 devient de plus en plus importante (figure 2.39a, 2.39b, 2.39c, 2.39d).

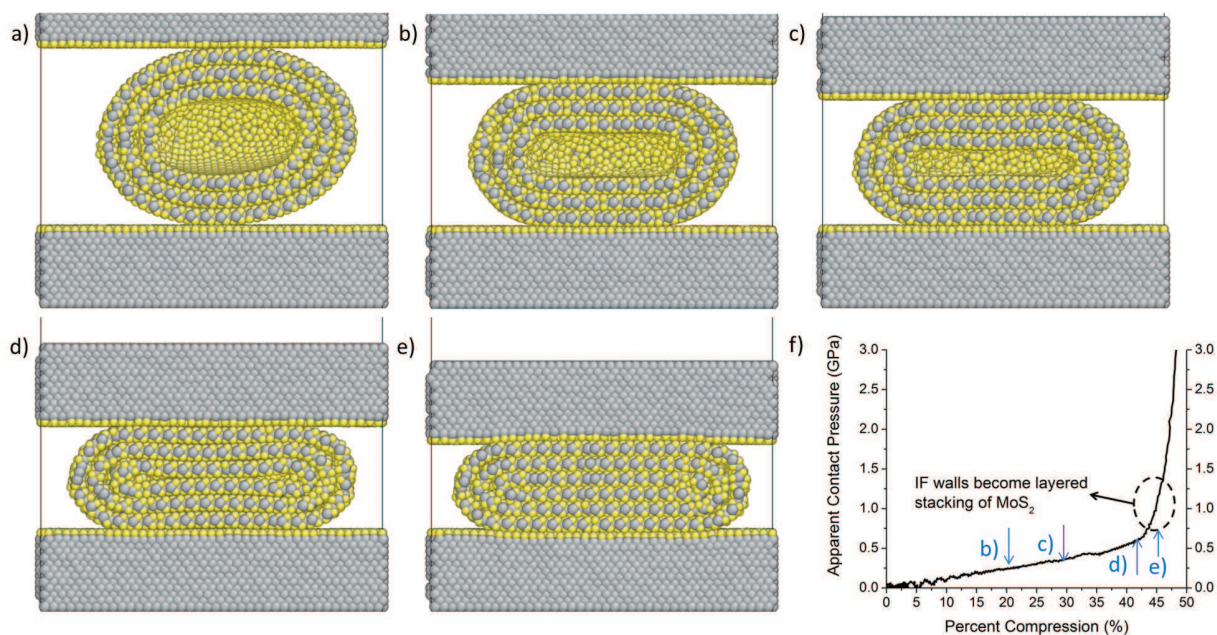


FIGURE 2.39 – Atomistic MD simulations of an individual nested MoS_2 nanoparticle performed for compression studies between sulfur-terminated molybdenum metal substrates. Cross-section of ellipsoidal structure compressed along its minor diameter.

La figure 2.39f. illustre l'évolution du pourcentage de déformation en compression en fonction de la pression de contact apparente. Cette déformation est de 20% sur la figure 2.39b. correspondant à une pression estimée à 0.25 GPa. Sur la figure 2.39c., elle est de 30% correspondant à une pression de contact estimée à 0.37 GPa. Quand la pression appliquée à la particule atteint la valeur de 0.65 GPa, correspondant à une déformation égale à 43%, les feuillets supérieurs se retrouvent empilés sur les feuillets inférieurs de la particule (figure 2.39d). Au-delà de cette pression qui augmente

jusqu'à 6 GPa la déformation varie peu et stagne autour de 45% sans que les couches de la particule se rompent. On peut conclure à partir de cette première simulation que la particule possède une résistance élevée une fois que ces feuillets sont empilés, due principalement à des liaisons covalentes inter-couche très résistantes en l'absence de défauts dans leurs structures.

Le comportement en dynamique moléculaire de la particule orientée suivant son petit axe et sollicitée en compression est identique à celui observé expérimentalement en termes de déformation structurale comme nous pouvons le constater sur la figure 2.40. En revanche, la pression de contact nécessaire pour empiler les feuillets supérieurs et inférieurs de la particule est plus élevée en simulation. En effet la pression de contact encaissée par la particule en MD sur la figure 2.40.c1. est estimée à 0.65 GPa alors qu'elle est de l'ordre de 0.3 GPa pour la particule testée en compression expérimentalement. Cette différence peut s'expliquer par la présence de défauts dans la structure de la particule sollicitée expérimentalement (figure 2.40.a) la rendant ainsi moins résistante qu'une particule modèle.

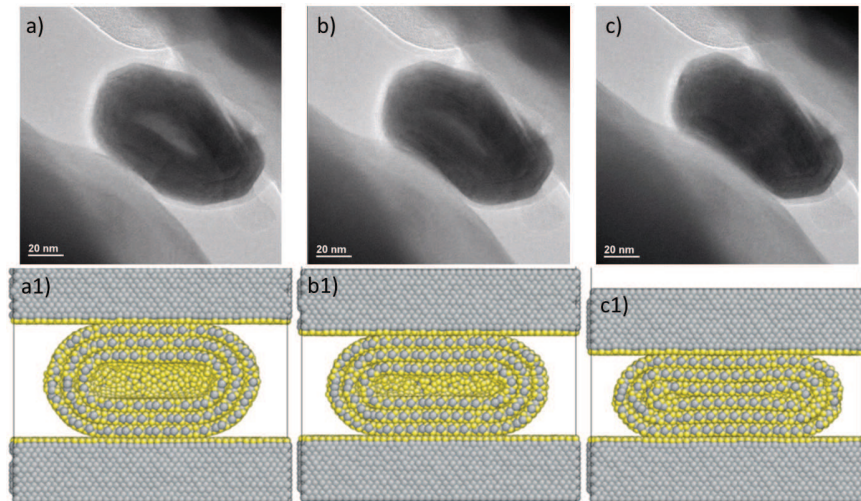


FIGURE 2.40 – Comparison of morphologies between two nanoparticles oriented on minor axis and compressed : experimentally for $IF - WS_2$ (a, b and c) under an estimated contact pressure of 0.35 GPa (c) and theoretically for $IF - MoS_2$ (a1, b1 and c1) under an apparent contact pressure of 0.65 GPa (c1) .

Le comportement de la particule sollicitée en compression suivant son grand axe (figure 2.41) est similaire à celui observé sur la figure 2.39, à la différence près que les pressions de contact nécessaires pour avoir les mêmes pourcentages de déformation que ceux observés au cours de la précédente simulation sont beaucoup plus élevés. De plus, nous constatons à partir de la figure 2.41b. correspondant à une pression de contact estimée à 0.75 GPa et une déformation de 15% de la particule, que la compression crée des courbures importantes dans les couches de la particule. Sur la figure 2.41c. correspondant à une pression de contact de 1.3 GPa et une déformation de 25% mesurées à partir de la courbe de la figure 2.41f., la particule adopte une forme facettée d'un

carré. La déformation de la particule continue, elle est de 37% sous une pression de contact de 2.1GPa correspondant à l'état de la particule sur la figure 2.41d. et atteint 45% sous une pression maximale estimée à 2.3 GPa (figure 2.41e). A partir de cette pression, les couches formant la particule commence à rompre et la particule semble se déstructurer ce qui se traduit par une chute brutale de la pression exercée sur la particule. Cette simulation confirme ainsi que les contraintes qui se concentrent au niveau des courbures des couches de la particule, rendent sa structure plus fragile. En effet 2.3 GPa de pression est suffisante pour rompre les feuillets de la particule lorsqu'elle est sollicitée en compression suivant son grand axe alors que sollicitée en compression suivant son petit axe elle peut supporter une pression de 6 GPa sans être endommagée.

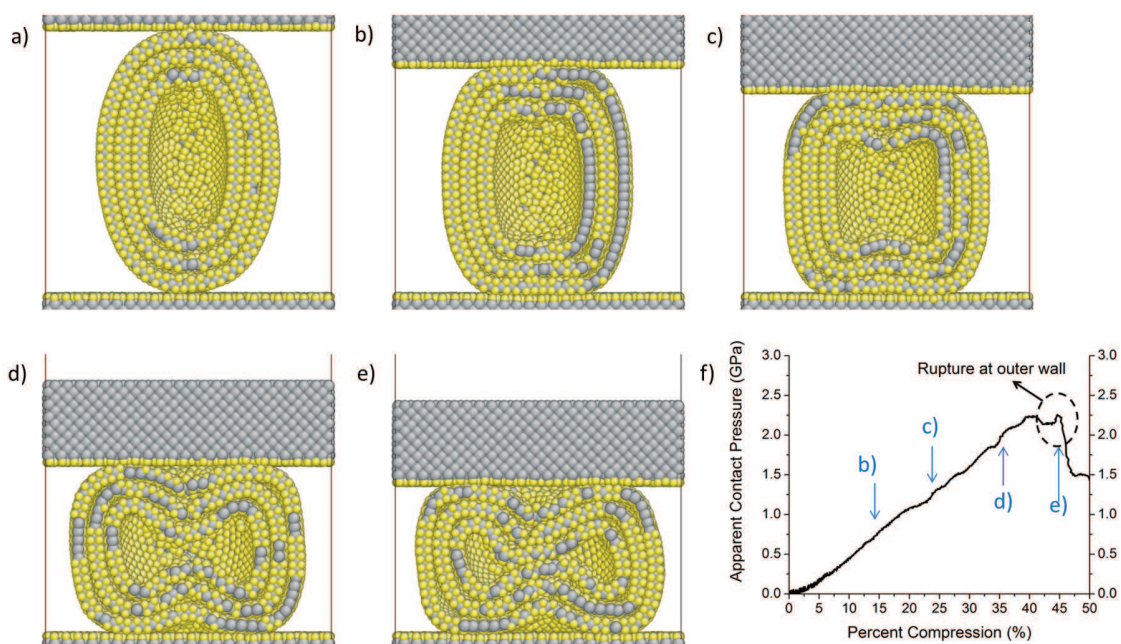


FIGURE 2.41 – Atomistic MD simulations of an individual nested *MoS₂* nanoparticle performed for compression studies between sulfur-terminated molybdenum métal substrates. Cross-section of ellipsoidal structure compressed along its major diameter.

La figure 2.42 compare les déformations structurales subies par une particule de *WS₂* sollicitée en compression suivant son grand axe avec celles observées au cours de la simulation en MD de la compression d'une particule de *MoS₂* suivant son grand axe.

Il est clair d'après cette figure que les deux particules se déforment de manière identique. Un clivage de la couche externe peut être observé sur les deux particules, approximativement au même endroit. (pointillés rouges sur les figures 2.42.c et 2.42.c1). En revanche, les pressions de contact estimées pour un même taux de déformation ne sont pas les mêmes. Elles sont de l'ordre de 0.5 GPa et 0.7 GPa respectivement sur les figures 2.42.b. et 2.42c., moins élevées que les pressions de contact numériques correspondant aux figures 2.42.b1. et 2.42.c1. et estimées respectivement à 1.3 GPa et 2.1 GPa. En effet, malgré la similitude de la structure, de forme ellipsoïdale avec une large cavité

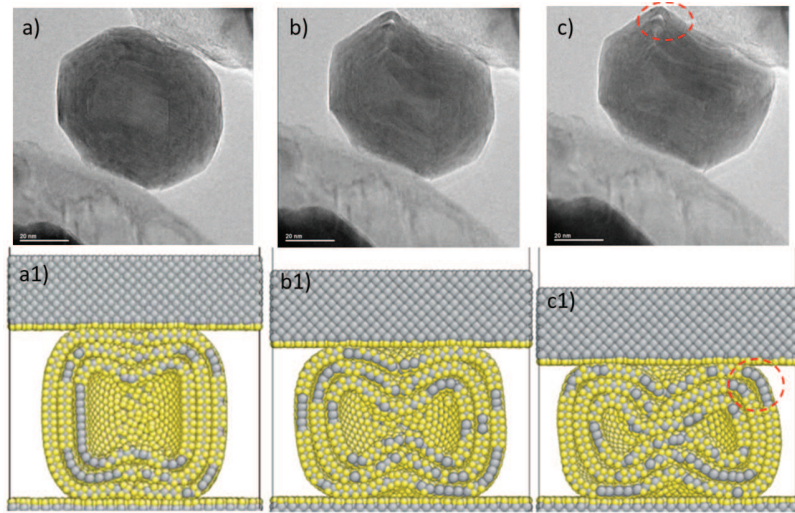


FIGURE 2.42 – Comparison of morphologies between two nanoparticles oriented on minor axis and compressed : experimentally for $IF - WS_2$ (a, b and c) under an estimated contact pressure of 0.7 GPa (c) and theoretically for $IF - MoS_2$ (a1, b1 and c1) under an apparent contact pressure of 2.1 GPa (c1) .

centrale entre les deux types de particules, les $IF - MoS_2$ affichent une résistance plus élevée en compression que les $IF - WS_2$. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de défauts dans la structure de la particule de WS_2 ainsi que sa morphologie fortement facettée diminuent sa résistance mécanique par rapport à une particule de MoS_2 sans défaut ni facette. Enfin, nous avons déjà constaté à travers des tests de compression réalisés au cours de cette étude que la taille des particules avait une influence sur leur résistance mécanique. Il a en effet été observé que plus la particule était petite et plus sa résistance était élevée. Par conséquent, il est logique que le modèle utilisé pour faire les simulations, d'une taille beaucoup plus petite (diamètre égale à 9.5 nm suivant le grand axe et à 6.3 nm suivant le petit axe) que la taille de la particule réelle (estimée à 49 nm suivant le grand axe et à 40 nm suivant le petit axe) possède une résistance mécanique plus élevée.

Les premiers résultats obtenus en simulation numérique apparaissent donc extrêmement intéressants. Ils nous ont en effet permis d'avoir des valeurs seuils de la déformation et de la résistance d'une particule de MoS_2 sollicitée en compression suivant son grand axe ($P = 6$ GPa pour 45% de déformation) et son petit axe ($P = 2.3$ GPa pour 45% de déformation) et de mettre en évidence l'influence de la cavité centrale et de la forme des particules sur leurs comportements en compression. Nous avons observé des similitudes de comportement entre des particules de morphologies creuses sollicitées en compression expérimentalement et numériquement. Cependant il est important de rappeler que ces simulations considèrent des particules avec une structure parfaite sans aucun défaut et une forme ellipsoïdale sans facette alors que ces paramètres jouent un rôle important dans l'exfoliation et la délamination des feuillets des

particules et influencent leur résistance mécanique en compression.

2.6 Comportement en cisaillement des nanoparticules d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W)

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe 2.2, il est possible de réaliser sur des nanoparticules isolées des expériences couplant à la fois pression et cisaillement avec le porte échantillon 'Nanoindenteur-TEM'. Ces expériences consistent en un déplacement manuel et non contrôlé du substrat parallèlement à l'indenteur fixe, permettant ainsi la génération d'une force de cisaillement en maintenant une force normale constante. Contrairement aux tests de nanocompression, il n'est pas possible au cours des tests de nanocisaillement de suivre l'évolution de la force et du déplacement en fonction du temps. La seule mesure que nous pouvons avoir est la valeur de la force normale appliquée à la particule dans le contact en déplaçant manuellement le substrat vers l'indenteur. Cela nous a néanmoins permis d'estimer la pression de contact encaissée par une particule au cours d'un test de nanocisaillement. Ces expériences nous ont permis d'observer pour la première fois en temps réel le comportement de particules individuelles sous cisaillement. Une vingtaine de tests de cisaillement a été réalisée sur chaque système de nanoparticules. Nous ne présenterons dans ce qui suit que les résultats réellement représentatifs du comportement de chaque type de nanoparticule sous sollicitation.

2.6.1 $IF - MoS_2C$

La figure 2.43 montre une série de captures d'images obtenues à partir d'une vidéo enregistrée durant un test de glissement effectué sur une particule de MoS_2C ayant une forme quasi sphérique et une taille de l'ordre de 80 nm. Le test consiste donc à déplacer d'abord le substrat vers l'indenteur pour appliquer une force normale à la particule et ensuite l'animer d'un mouvement de translation dans un sens ou dans un autre indiqué par des flèches blanches sur le substrat (figure 2.43) avec une vitesse constante égale à 1 nm/s. Sur la figure 2.43.A. est présentée la première séquence du test durant laquelle la particule est soumise à une pression estimée à 0.3 GPa et le substrat déplacé dans un sens. On y voit clairement que la particule roule dans le contact (mouvement indiqué en point blanc sur la particule). On observe aussi l'exfoliation d'un bout de feuillet de la particule qui adhère à la surface de l'indenteur (indiqué en pointillés rouges sur les figures 2.43.A.g et 2.43.A.h).

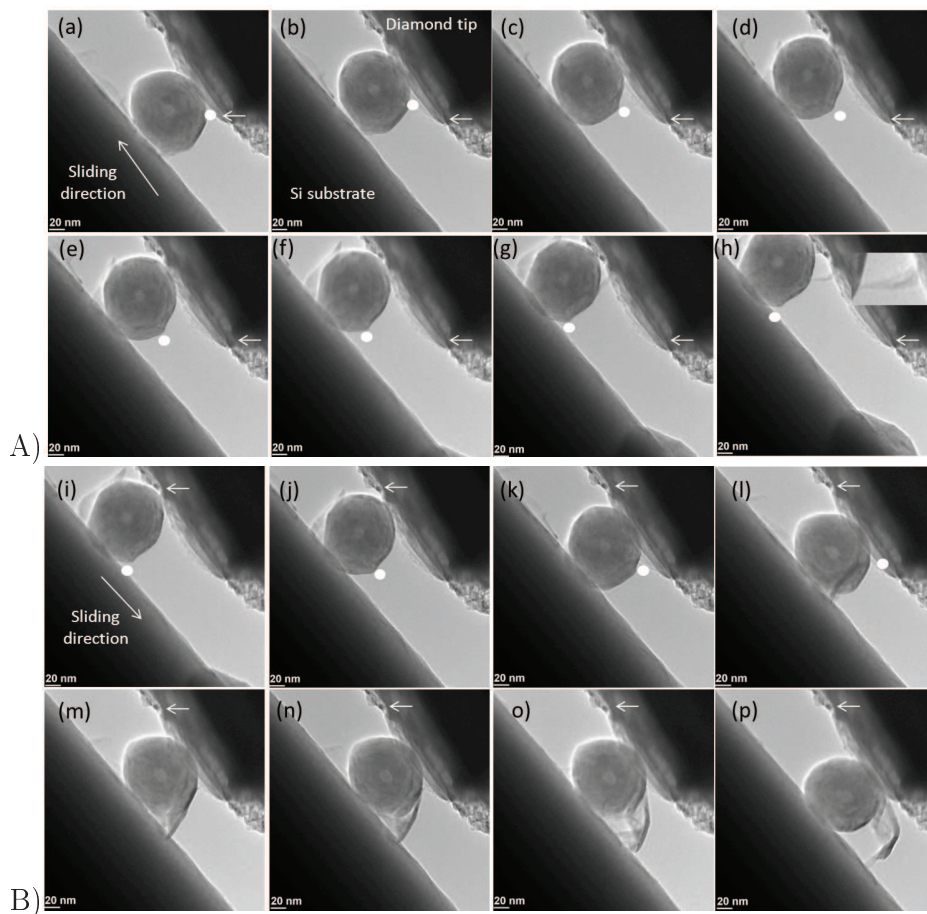


FIGURE 2.43 – Demonstration of the rolling friction mechanism during sliding test performed on a *IF - MoS₂C* nanoparticle under estimated contact pressure of 0.3 GPa (A) and 0.7 GPa (B). The white arrow marks the starting point on the diamond tip. The white dot out the particle indicates its rolling.

Durant la deuxième séquence (figure 2.43.B), la particule est soumise à une pression estimée à 0.7 GPa et le substrat est déplacé dans le sens opposé. La particule commence par rouler dans le contact, comme indiqué sur les figures 2.43.B.i., 2.43.B.j. et 2.43.B.k. par le mouvement du point blanc. Ensuite, et à partir de la figure 2.43.B.l un feuillet s'exfolie progressivement de la particule en adhérant à la surface du substrat empêchant ainsi la particule de rouler. Cette dernière glisse alors lentement dans le contact comme on peut le voir sur les figures 2.43.B.m., 2.43.B.n., 2.43.B.o. et 2.43.B.p. (glissement indiqué par une flèche blanche sur l'indenteur).

Comme le montre la figure 2.44, en continuant le test, le feuillet exfolié se détache de la particule progressivement (figures 2.44.a, 2.44.b et 2.44.c) et la particule reprend son mouvement de roulement dans le contact (figure 2.44.d).

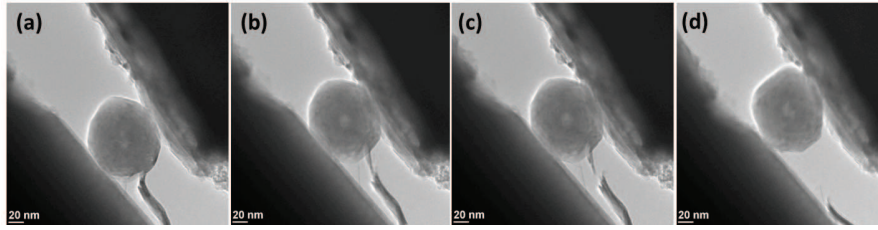


FIGURE 2.44 – Demonstration of the exfoliation of layers during sliding test performed on a $IF - MoS_2C$.

2.6.2 $IF - MoS_2A$

La figure 2.45 montre le comportement d'une particule de MoS_2A sollicitée sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement. La particule de 38 nm est d'abord compressée (figure 2.45.a et 2.45.b) avec une pression de contact estimée à 0.5 GPa et ensuite cisailée en animant le substrat d'un mouvement de glissement (figure 2.45.c, 2.45.d, 2.45.e, 2.45.f et 2.45.g). Nous constatons que le comportement des $IF - MoS_2A$ diffère totalement de celui des $IF - MoS_2C$. En effet, la particule ne résiste pas à la sollicitation appliquée et se déstructure complètement donnant lieu à une couche de feuillets de MoS_2 de 10nm d'épaisseur sur la surface de l'indenteur à la fin du test comme le montre la figure 2.45.h.

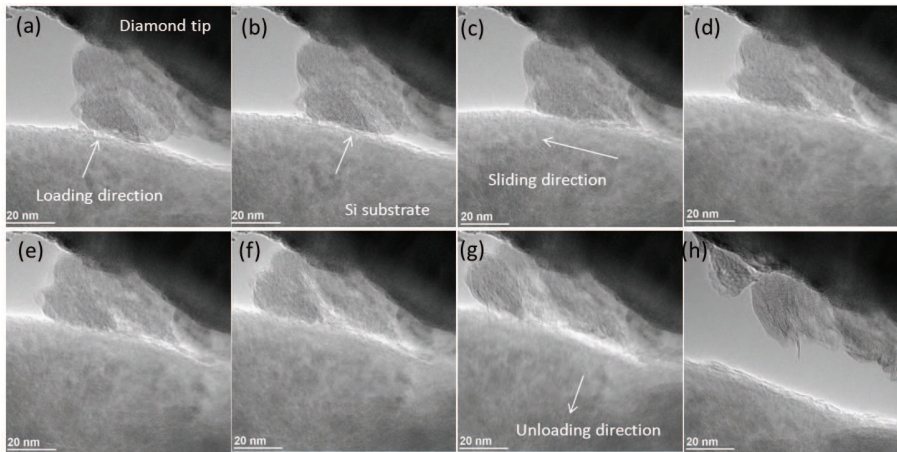


FIGURE 2.45 – *In situ* sliding test performed on a $IF - MoS_2A$ particle under estimated contact pressure of 0.5 GPa. Low resistance of the particle to the exfoliation under combined effect of pressure and shearing.

2.6.3 $IF - WS_2$

De la même manière, les $IF - WS_2$ ont été testés sous cisaillement afin de comparer leur comportement à celui des $IF - MoS_2$. La figure 2.46 montre le comportement dans un contact glissant d'une particule de WS_2 de 110 nm, de forme facettée présentant un défaut et soumise à une pression de

contact de l'ordre de 0.1 GPa dans un contact glissant. Le mouvement de roulement est indiqué par un point blanc sur la particule alors que le point rouge sur l'indenteur indique la position initiale de la particule dans le contact. La figure montre que lorsqu'elle est soumise à une faible pression, la particule roule dans le contact sans que sa forme ne change.

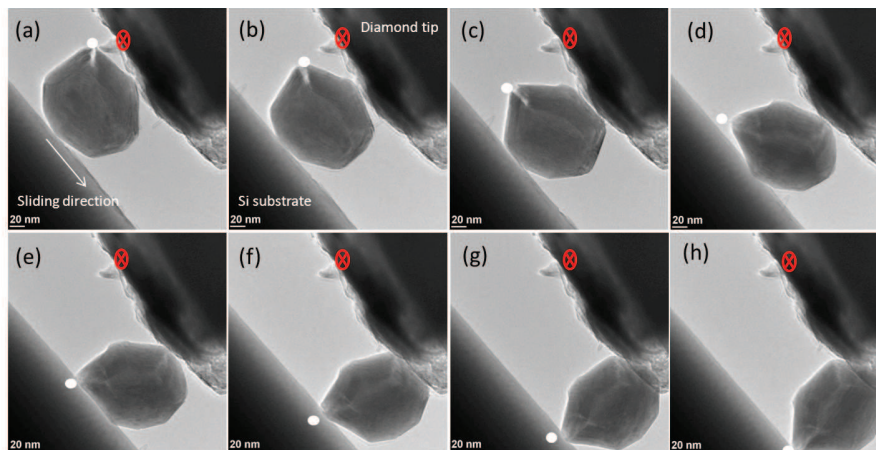


FIGURE 2.46 – Demonstration of the rolling friction mechanism during sliding test performed on a $IF - WS_2$ nanoparticle under estimated contact pressure of 0.1 GPa. The red dot marks the starting point on the diamond tip. The white dot out the particle indicates its rolling. The arrow shows the sliding direction.

La figure 2.47 montre le comportement de la même particule de WS_2 dans le contact après plusieurs cycles de glissement. La particule continue à rouler dans le contact. En revanche sa forme a changé et sa structure est fragilisée par l'apparition d'un défaut sur l'un de ses cotés, là où la courbure des couches est la plus importante.

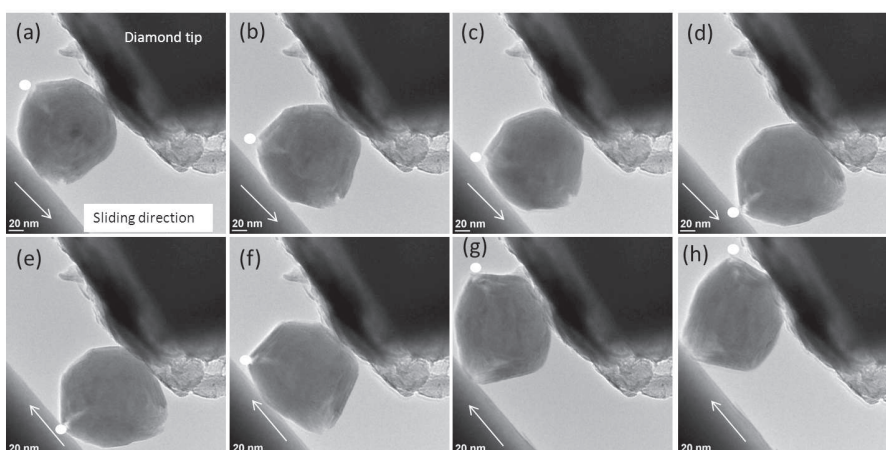


FIGURE 2.47 – Demonstration of the rolling friction mechanism during sliding test performed on a $IF - WS_2$ nanoparticle under estimated contact pressure of 0.3 GPa. The white dot out the particle indicates its rolling. The arrows are showing the sliding direction.

Les expériences de nanocisaillement réalisées sur les trois types de nanoparticules nous ont permis de mettre en évidence des différences au niveau de leur comportement dans un contact glissant. En effet les $IF - MoS_2C$ sont les plus aptes à rouler et à glisser sous des pressions de contact qui peuvent atteindre le Giga Pascal en libérant progressivement des feuillets de MoS_2 . Les $IF - MoS_2A$ ont tendance à s'accrocher aux surfaces et à totalement se déstructurer sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement donnant lieu à des couches de feuillets qui adhèrent sur les surfaces de contact. Nous avons constaté que ces couches de feuillets de MoS_2 sont faciles à cisailer une fois dans le contact. Elles glissent les unes par rapport aux autres sous l'effet de la pression et du cisaillement. Les $IF - WS_2$ adoptent un comportement qui se rapproche plutôt de celui des $IF - MoS_2C$. Ils sont en effet susceptibles de rouler dans le contact mais sous des pressions de contact beaucoup moins élevées, ne dépassant pas les 0.3 GPa. Au-delà de cette pression la déformation de la particule devient importante empêchant son roulement dans le contact. Cette différence de comportement est directement liée aux caractéristiques intrinsèques des particules.

2.7 Bilan sur l'influence des propriétés intrinsèques des nanoparticules $IF - MeS_2$ sur leur comportement en compression et en cisaillement

Les expériences de compression et de cisaillement *in situ* sous TEM de nanoparticules isolées de MoS_2 et de WS_2 nous ont permis de visualiser et de suivre pour la première fois et de manière *in situ* le comportement de ces structures sous sollicitations mécaniques. Différents comportements, dépendant du type de particule mais aussi des conditions de sollicitations, ont ainsi pu être mis en évidence.

Concernant les particules de MoS_2 , il a été montré que deux types de particules de MoS_2 synthétisées avec deux méthodes différentes ont des caractéristiques structurales et morphologiques différentes. Elles se comportent d'une manière totalement différente lorsqu'elles sont sollicitées en compression et/ou en cisaillement. En effet, un taux d'amorphisation élevé ainsi qu'un désordre excessif de la structure des $IF - MoS_2A$ rendent leur résistance à la déformation en compression et/ou en cisaillement très faible comparée à celle des $IF - MoS_2C$ ayant une structure fortement ordonnée. Ainsi ces nanoparticules sollicitées en compression et/ou en cisaillement se déstructurent et se déchiquettent facilement, donnant lieu à des morceaux de feuillets qui adhèrent aux surfaces. La présence de bords libres à la périphérie de ces particules favorise l'accrochage et la délamination des feuillets aux surfaces du contact. Les $IF - MoS_2C$ ayant une structure ordonnée, sans défaut et un nombre de feuillets élevé peuvent supporter des charges en compression relativement

importantes de l'ordre de 2 GPa pour une particule de 80 nm sans se déstructurer. Les exfoliations de feuillets observés en cours de tests de compression sont essentiellement le résultat du glissement des particules comprimées entre les surfaces du contact, glissement pouvant s'apparenter à une contrainte de cisaillement. Dans ce cas précis, les forces d'adhésion entre les particules et les surfaces du contact jouent certainement un rôle important facilitant ainsi l'exfoliation des particules. A de nombreuses reprises durant nos tests, il a été observé que les particules adhéraient assez fortement aux surfaces. Si l'exfoliation des particules sous sollicitation tribologique avait déjà pu être mise en évidence par l'intermédiaire de nombreuses autres techniques de caractérisation *ex situ*, la visualisation sous TEM de cette exfoliation constitue une première. A titre d'exemple, Joly-Pottuz [16] a montré en se basant sur des analyses par spectroscopie Raman que les $IF - WS_2$ pouvaient supporter une pression hydrostatique de l'ordre de 20 GPa dans une cellule à enclumes diamant sans se déformer alors qu'une pression de 1 GPa dans un contact tribologique était suffisante pour déclencher l'exfoliation de feuillets de WS_2 .

Le comportement des $IF - WS_2$ en compression et/ou cisaillement se rapproche plus de celui des $IF - MoS_2C$. En effet il a été observé d'une manière globale les mêmes déformations sur les deux types de particules. Cependant nous avons pu constater que la présence d'une cavité centrale importante leur procure une élasticité plus élevée comparé aux $IF - MoS_2C$. Ce résultat est en corrélation avec les travaux de Tevet [8] sur la compression de nanoparticules isolées dans un microscope électronique à balayage. Par contre la forme facettée des $IF - WS_2$ comparée à celle des $IF - MoS_2C$ quasi-sphérique est sujette à une concentration de contraintes aux niveaux des bords de couches pouvant ainsi favoriser la fragilisation de leur structure. Des simulations par éléments finis de particules de WS_2 ayant la forme d'un polyèdre et de morphologie creuse confirme que les contraintes se localisent et se concentrent aux niveaux des bords de couches formant la particule [17].

Les essais de compression multi-séquences réalisés sur les $IF - MoS_2C$ et les $IF - WS_2$ ont mis en évidence l'endurance de leur structure. En effet ces nanoparticules sont capables de supporter une sollicitation cyclique en compression et/ou cisaillement sans que leur forme initiale ne soit affectée et en libérant progressivement des feuillets lubrifiant dans le contact.

Mais au-delà de la comparaison du comportement des trois types de particules, nous avons également pu mettre en évidence l'influence des hétérogénéités des caractéristiques des particules appartenant à un même lot de synthèse sur leur réponse en compression. En effet, au sein d'une collection d'un type de particules, il est impossible d'obtenir une taille, une structure et une morphologie homogènes, malgré les efforts déployés pour le contrôle de l'élaboration de ces particules, de façon à piloter leurs propriétés. Ainsi nous avons montré que les particules les plus petites ont une résistance mécanique plus élevée. A titre d'exemple, il faut une pression de l'ordre de 6.6 GPa pour déstructurer complètement un $IF - MoS_2C$ de 30 nm de taille contre 2.6 GPa pour une particule de même type d'une taille de l'ordre de 100 nm. Nous avons aussi confirmé que la présence

de défauts dans la structure des particules facilite l'exfoliation des feuillets et favorise l'endommagement des particules. En effet 0.4 GPa de pression est suffisante pour déstructurer un $IF - WS_2$ présentant un défaut contre 3.6 GPa pour une particule de même type sans défaut. A noter que les $IF - WS_2$ présentent beaucoup plus de défauts dans leur structure que les $IF - MoS_2C$ ayant une structure presque sans défaut.

Concernant les tests de cisaillement, nous avons constaté que les propriétés intrinsèques des nanoparticules jouent un rôle important sur leur comportement dans un contact glissant. Une fois de plus le comportement des $IF - MoS_2A$ se distingue de celui des $IF - MoS_2C$ et des $IF - WS_2$. Les $IF - MoS_2A$ sollicités dans un contact glissant sont très facilement cisailables, donnant lieu à des couches de feuillets de MoS_2 qui adhèrent aux surfaces du contact parallèlement à la direction de glissement. A l'inverse les $IF - MoS_2C$ et les $IF - WS_2$ semblent être plus aptes à rouler et à glisser dans le contact, sous toutefois certaines conditions de sollicitation. Il semble cependant que les $IF - MoS_2C$ supportent une pression plus élevée que les $IF - WS_2$ sans se déformer durant un test de cisaillement. Cette différence de résistance s'explique par le fait que pour une même charge appliquée, le taux de déformation élastique est plus élevé dans le cas des $IF - WS_2$; ceci étant dû à leur morphologie creuse alors que les $IF - MoS_2C$ se distinguent par l'absence de cavité centrale. De plus, la forme quasi-sphérique des $IF - MoS_2C$ favorise leur roulement dans le contact par rapport à la forme facettée des $IF - WS_2$.

Au cours de ce chapitre, nous avons estimé des pressions de contact pour lesquelles les particules roulaient, glissaient, s'exfoliaient ou se déstructuraient. Ces valeurs sont à considérer avec précaution et uniquement à titre comparatif entre les différentes expériences réalisées au cours de cette étude. Elles sont en effet basées sur des approximations et dépendent, comme nous l'avons déjà mentionné, de plusieurs paramètres que nous sommes souvent incapables de contrôler. C'est pourquoi nous avons considéré qu'il serait hasardeux de vouloir discuter avec certitude des valeurs seuils pour lesquelles les particules roulent, glissent ou s'exfolient lors de la sollicitation mécanique.

2.8 Conclusions

La technique de nanoindentation *in situ* dans un MET s'est avérée très intéressante pour étudier le comportement de nanoparticules isolées sous sollicitation mécanique. En effet, elle nous a donné accès à des informations précieuses concernant la réponse en temps réel de nanoparticules sollicitées dans un contact dynamique. Ainsi nous avons observé pour la toute première fois, en temps réel et de manière *in-situ*, comment est-ce qu'une particule isolée s'exfolie ou se déstructure en cours de sollicitation tribologique et avons pu déterminer dans quelles conditions les particules pouvaient soit rouler, soit glisser dans un contact.

La prise en compte de la taille nanométrique des particules au cours de ces expériences nous a permis d'identifier l'influence de leurs propriétés intrinsèques telles que la taille, la structure et la

morphologie sur leur comportement en compression et/ou cisaillement à l'échelle d'une particule isolée. Ainsi nous avons montré que :

- le taux d'organisation de la structure des particules de MoS_2 joue un rôle important sur leur réponse lors de la sollicitation mécanique en particulier sur leur résistance à l'exfoliation et à la destruction ;
- le taux de déformation élastique d'une particule est fonction du volume de sa cavité centrale et du nombre de feuillets ;
- la forme facettée des nanoparticules est une source de concentration de contraintes aux niveaux des courbures des couches de feuillets ;
- la taille des nanoparticules influence leur résistance mécanique. Plus la taille est grande plus la résistance est faible ;
- la présence de défauts dans la structure des particules facilite l'exfoliation des feuillets.

Ces informations constituent un cahier des charges pour chaque type de particules testées, ce qui permettra, en fonction de l'application visée, de choisir le système de particule adéquat en fonction des conditions expérimentales. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons aux propriétés lubrifiantes de ces particules lorsqu'elles sont dispersées dans une huile de base. Il est donc indispensable d'identifier le lien entre le comportement de ces particules à l'échelle nanométrique et leurs propriétés tribologiques dans un contact frottant. Cela sera traité dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] A. Nafari, P. Enoksson and H. Olin. : Si-wedge for easy TEM sample preparation for in situ propping. 2005, (Doc. Nanofactory).
- [2] A. Zak, Y. Feldman, V. Alperovich, R. Rosentsveig, R. Tenne. : Growth mechanism of MoS_2 fullerene-like nanoparticles by the gas phase synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11108–11116, 2000.
- [3] R. Rosentsveig, A. Margolin, A. Gorodnev, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, L. Rapoport, G. Naveh, R. Tenne. : Synthesis of fullerene-like MoS_2 nanoparticles and their tribological behavior. *J. Mater. Chem.*, 19, 4368–4374, 2009.
- [4] J. Etzkorn, H.A. Therese, F. Rocker, N. Zink, U. Kolb, W. Tremel. : Metal-organic chemical vapor deposition synthesis of hollow inorganic-fullerene-type MoS_2 and $MoSe_2$ nanoparticles. *Adva. Mater.*, 17, 2372-2375, 2005.
- [5] N. Zink, J., Pansiot, J., Kieffer, H.A. Therese, M. Rocker, U. Kolb, W. Tremel. : Selective synthesis of hollow and filled fullerene-like (IF) WS_2 nanoparticles via metal-organic chemical vapor deposition. *Chem. Mater.*, 19, 6391-6400, 2007.
- [6] Y. Feldman, G.L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J.L. Hutchinson, R. Tenne. : Bulk synthesis of Inorganic Fullerene-like MS_2 ($M = Mo, W$) from the respective trioxides and the reaction mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 5362-5367, 1996.
- [7] U.S. Schwars, S. Komura, S.A. Safran. : Deformation and tribology of multiwalled hollow nanoparticles. *Europhys. Lett.* 50, 6, 762-768, 2000.
- [8] O. Tevet, O. Goldbart, S.R. Cohen, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, H.D. Wagner, R. Tenne. : Nano compression of individual multilayered polyhedral nanoparticles, *Nanotechnology*, 21, 365705-365711, 2010.
- [9] L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, H. Cohen, J. Sloan, J.L. Hutchison, R. Tenne. : Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants : structure–function relationship. *Wear*, 225–229, 1999.

- [10] L. Rapoport, V. Leshchinsky, I. Lapsker, Yu. Volovik, O. Nepomnyashchy, M. Lvovsky, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, R. Tenne. : Tribological properties of WS_2 nanoparticles under mixed lubrication. *Wear* 255, 7-12, 785-793, 2003.
- [11] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, A. Verdyan, A. Moshkovich, Y. Feldman, R. Tenne. : Behavior of fullerene-like WS_2 nanoparticles under severe contact conditions. *Wear* 259, 1-6, 703-707, 2005.
- [12] O. Tevet, P. Von-Huth, R. Popovitz-Biro, R. Rosentsveig, H.D Wagner, R. Tenne. : Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles. *PNAS*, 19901-19906, 2011.
- [13] T. Liang, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott. *Phys. Rev. B*, 79, 245110, 2009.
- [14] M.P. Allen, D.J. Tildesley. : In *Computer Simulation of Liquids*. : Oxford University Press, New York, 1987.
- [15] I. Kaplan-Ashiri , S. R. Cohen, K. Gartsman, R. Rosentsveig, G. Seifert, R. Tenne. : Mechanical behavior of individual WS_2 nanotubes *J. Mater. Res.* 19, 454, 2004.
- [16] L. Joly-Pottuz, J.M. Martin, F. Dassenoy, M. Belin, R. Montagnac, B. Reynard. : Pressure-induced exfoliation of inorganic fullerene-like WS_2 particles in a Hertzian contact. *J. Appl. Phys.*, 99, 023524-023528, 2006.
- [17] E. Kalfon-Cohen, D. Barlam, O. Tevet, S. Cohen. : Insights on Nano-Compression of WS_2 inorganic fullerenes : a Finite Element Study. *J. Mat. Res.*, 2011-0275, 2011.

Chapitre 3

Étude des propriétés lubrifiantes de différents systèmes de nanoparticules $IF - MeS_2$ en régime limite de lubrification

3.1 Introduction

Nous avons étudié dans le chapitre précédent le comportement intrinsèque de trois systèmes de nanoparticules de type $IF - MeS_2$ (Me=Mo et W), sollicités en compression et/ou cisaillement dans un microscope électronique à transmission (MET). Cela nous a permis de mettre en évidence des comportements sous sollicitation différents pour chaque type de nanoparticules. Nous avons également établi qu'il existait un lien entre les caractéristiques intrinsèques de chacun des trois systèmes de nanoparticules (structure, morphologie, taille, présence d'une cavité,...) et leurs réponses lorsqu'ils sont sollicités en compression et/ou cisaillement dans un contact dynamique.

La question qui se pose à ce stade est donc de savoir quelle peut être l'influence de ces mêmes caractéristiques sur, cette fois ci, les propriétés lubrifiantes des nanoparticules en régime de lubrification limite. Autrement dit, existe-t-il une corrélation entre le comportement intrinsèque des nanoparticules dans un contact dynamique et leur mode d'action dans un contact frottant lorsque ces dernières sont dispersées dans une huile de base. Pour répondre à cette question nous nous intéresserons dans ce chapitre aux propriétés tribologiques ainsi qu'aux mécanismes d'action de ces trois types de fullerènes ($IF - MoS_2C$, $IF - MoS_2A$, $IF - WS_2$) lorsqu'ils sont dispersés dans une huile de base et en condition de lubrification limite.

Pour cela nous évaluerons tout d'abord l'influence du taux d'organisation de la structure sur le pouvoir lubrifiant des fullerènes en comparant les propriétés tribologiques des $IF - MoS_2C$ à celles des $IF - MoS_2A$ dans un contact frottant en acier. Ensuite nous nous intéresserons à l'influence de la morphologie des fullerènes ainsi que de leur composition sur leurs propriétés tribologiques en

comparant les performances lubrifiantes des $IF - WS_2$ à celles des $IF - MoS_2$ dans les mêmes conditions de frottement.

Dans la troisième partie, des essais de frottement supplémentaires seront réalisés dans un contact frottant en alumine et en DLC afin d'évaluer l'influence que peut avoir la nature des surfaces frottantes sur i) les propriétés tribologiques des nanoparticules et ii) leur mode d'action.

Tous ces résultats seront discutés au regard du comportement des nanoparticules à l'échelle nanométrique identifié dans le précédent chapitre.

3.2 Méthodologie

La méthodologie adoptée dans ce chapitre consiste dans un premier temps à évaluer les propriétés tribologiques (frottement et usure) de dispersions à 1% de nanoparticules dans une huile synthétique en régime de lubrification limite dans un contact frottant et dans un deuxième temps de caractériser les surfaces ainsi que les débris d'usure par différentes techniques d'analyse (Raman et XPS) et d'observation (MEB et MET) afin d'identifier les mécanismes de lubrification de chaque type de fullerènes en régime limite de lubrification.

Les dispersions :

L'huile de référence utilisée pour préparer toutes les dispersions est la Poly-Alpha-Olèphine (PAO6). Les dispersions sont composées uniquement d'huile de base et de nanoparticules afin de s'affranchir de l'effet d'éventuelles interactions qui pourraient exister entre les nanoparticules et tout autre additif. Des études précédentes [1, 2] ont montré que le pourcentage optimal de nanoparticules à ajouter dans une dispersion est de 1%. Nous avons travaillé à cette concentration. Pour s'assurer que les nanoparticules soient bien dispersées dans l'huile de base, nous avons placé chaque dispersion dans un bac à ultrason pendant 30 min avant chaque essai de frottement.

Trois dispersions ont été étudiées : $PAO6 + 1\% IF - MoS_2C$, $PAO6 + 1\% IF - MoS_2A$ et $PAO6 + 1\% IF - WS_2$. Leurs propriétés tribologiques ont été évaluées par rapport à celle de l'huile de base seule (PAO6) considérée comme la référence.

Principe de fonctionnement du Tribomètre Alternatif :

Ce tribomètre utilise une configuration bille/plan en mode alternatif. Le contact formé entre une bille de diamètre variable est lesté avec une masse morte qui impose des forces variables de 2 à 10 N. Les expériences se déroulent à température ambiante et pression atmosphérique. La surface plane, un plan, est solidaire d'un pot vibrant dont la fréquence et l'amplitude d'oscillation sont contrôlées. La longueur de la trace de frottement est de 3 mm. Le mouvement alternatif du plan par rapport à la sphère fixe possède une vitesse constante. Nous l'avons choisi à 3 mm/s. La force tangentielle est échantillonnée en 256 valeurs enregistrées à intervalle à chaque passage. Par la suite, nous tiendrons compte des valeurs moyennes du coefficient de frottement calculées à partir

des valeurs échantillonnées le long de la trace à un cycle donné. Le tableau 3.1 répertorie les conditions d'utilisation possibles de ce tribomètre.

Vitesse des solides (mm/s)	Charge Normale	Pression de contact	Capacité en Lubrifiant	Températures
5.10^{-2} à 13.6	0.2 à 15 N	0.3 à 1.8 GPa	qqs gtes	20 à 80 °C

TABLE 3.1 – Possible operating conditions with alternative tribometer

Caractéristiques des surfaces testées :

Les billes de diamètre 6 mm et les plans sous forme de pastille de diamètre 10 mm sont en acier à roulement 100C6 (AISI 52100). Avant chaque essai, les surfaces sont polies miroir et afin d'éviter toute contamination de nos échantillons, une procédure de nettoyage est réalisée avant chaque essai sur la bille et le plan selon le protocole suivant :

- Première étape : les échantillons sont immergés dans un bain d'heptane passé 10 min au bain à ultrason.
- Deuxième étape : les échantillons sont immergés dans un bain de propanol passé 10 min au bain à ultrason.
- Troisième étape : les échantillons sont immergés dans un bain d'acétone passé 10 min au bain à ultrason.
- Quatrième étape : les échantillons sont disposés sur un papier absorbant pour laisser évaporer le solvant résiduel

La topographie de la surface des plans en acier a été caractérisée avec un profilomètre optique (figure 3.1). Le paramètre de rugosité (R_a) du plan est estimé à 20 nm.

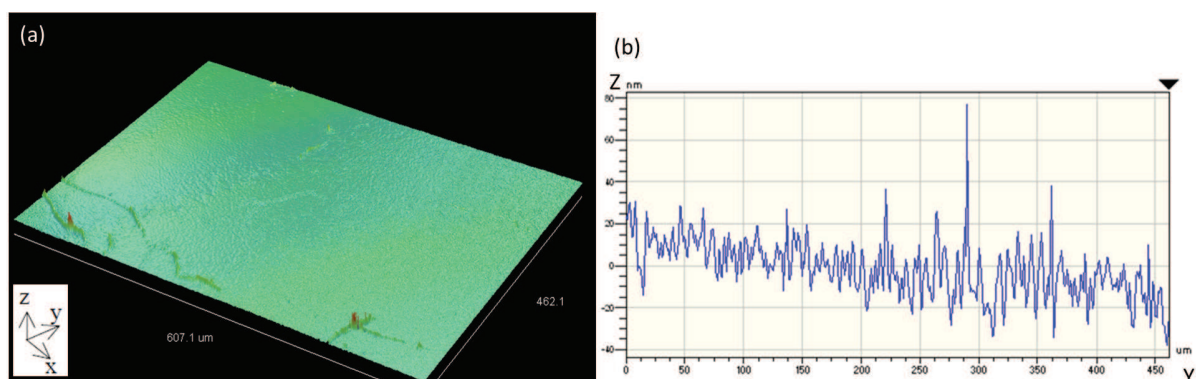


FIGURE 3.1 – 3D-Topography of the surface of a portion of the flat (462.1 x 607.1 mm) obtained by optical interferometry and its corresponding profile along the Y axis.

Validation des essais tribologiques :

Les essais tribologiques ont été effectués en régime limite de lubrification et à température ambiante. Les conditions de frottement utilisées sont les suivantes : une vitesse de 3 mm/s, une longueur de trace de 3 mm, une force normale de 2 N, 5 N et 10 N, et une fréquence de 0.43 Hz. Les pressions de Hertz théoriques dans ces conditions sont présentées dans le tableau 3.2.

A l'issue de chaque test, les zones de contact sont observées en microscopie optique après un nettoyage à l'heptane. Chaque expérience est répétée trois fois afin d'étudier la reproductibilité des essais.

Force normale appliquée (N)	2	5	10
Pression de Hertz (GPa)	0.83	1.12	1.42
Diamètre de Hertz (μm)	68	92	116

TABLE 3.2 – Values of Hertz calculated pressure and diameter corresponding to applied normal loads during friction test

Les réponses en termes de frottement et d'usure sont étudiées. Le coefficient de frottement est moyenné sur les trois essais puis comparé à celui obtenu avec l'huile de référence, et ce pour les trois dispersions à 1% de nanoparticules. Les résultats en usure sont évalués en mesurant en microscopie optique, le diamètre de la trace d'usure de la bille à l'issue de chaque test.

Analyses de surface :

A la suite des essais de frottement, les traces et les débris d'usure ont été observés par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission et caractérisés par microscopie analytique, spectroscopie des photoélectrons. Une description du principe de fonctionnement de ces techniques est faite en annexe.

3.3 Influence du taux d'organisation de la structure des fullerènes sur leurs propriétés tribologiques et leurs mécanismes d'action : $IF - MoS_2C$ et $IF - MoS_2A$

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que le comportement à l'échelle nanométrique d'une particule isolée de $IF - MoS_2C$ et de $IF - MoS_2A$ est complètement différent en termes de déformation structurale et de résistance mécanique lorsqu'elles sont sollicitées en compression et/ou en cisaillement dans un contact dynamique. Cette différence de comportement est essentiellement due à une différence de caractéristiques entre les deux systèmes ; En effet les $IF - MoS_2C$ présentent une structure pleine, parfaitement ordonnée, et sans défaut, alors que les $IF - MoS_2A$ présentent une structure amorphe désordonnée avec un nombre important de défauts. Nous avons donc tout d'abord choisi de comparer les propriétés tribologiques ainsi que les mécanismes de lubrification de

ces deux types de $IF - MoS_2$; cela afin d'évaluer l'influence que peut avoir le taux d'organisation de la structure des fullerènes sur leurs propriétés tribologiques ainsi que sur leurs mécanismes d'action.

3.3.1 Propriétés tribologiques

La figure 3.2 montre l'évolution du coefficient de frottement de la PAO6 et des deux dispersions à 1% de $IF - MoS_2$. Les tests ont été effectués dans les conditions suivantes : $P=1.12\text{GPa}$, $v=3\text{mm/s}$ et à la température ambiante. Nous constatons qu'indépendamment du type d' $IF - MoS_2$, l'ajout de 1% de ces fullerènes contribue à une réduction importante du coefficient de frottement par rapport à l'huile de base seule. Cela confirme l'efficacité des $IF - MoS_2$ en tant que réducteur de frottement en régime de lubrification limite. Cependant, nous pouvons remarquer que le coefficient de frottement des deux dispersions n'évolue pas de la même manière en fonction du nombre de cycles. En présence des $IF - MoS_2C$, le coefficient de frottement commence à 0.065 puis diminue ensuite progressivement durant les 1000 premiers cycles avant de se stabiliser à 0.04. En présence des $IF - MoS_2A$, le coefficient de frottement est plus faible (de l'ordre de 0.03) et varie très peu tout au long de l'essai.

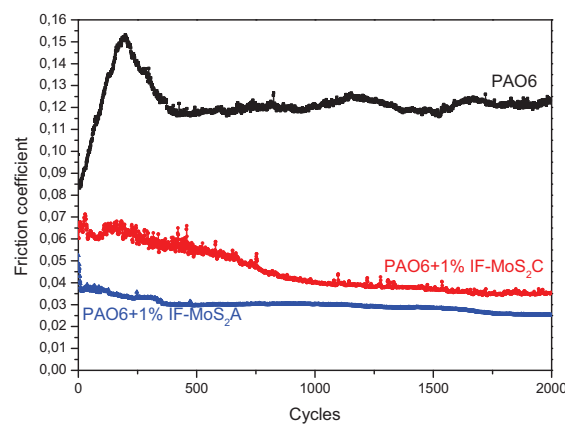


FIGURE 3.2 – Evolution of the friction coefficient for a steel contact lubricated by the pure base oil (PAO6), PAO6+1% $IF - MoS_2C$ and PAO6+1% $IF - MoS_2A$ ($P=1.12\text{ GPa}$, $v=3\text{mm/s}$, ambient T°).

Afin de quantifier l'usure générée lors de ces essais, des observations optiques des surfaces usées ont été réalisées à l'issue des expériences. Le tableau 3.3 présente les traces d'usure obtenues pour l'huile de base ainsi que pour les deux dispersions à base de $IF - MoS_2$. Le diamètre de Hertz est indiqué en rouge sur les images optiques. Il est de $92\ \mu\text{m}$ pour une pression de contact de 1.12 GPa . Nous pouvons clairement constater que l'ajout de fullerènes permet de réduire de manière assez nette l'usure en comparaison de la PAO seule. L'usure observée est faible voir quasi-nulle si l'on compare le diamètre des traces lubrifiées avec les $IF - MoS_2$ à celui du diamètre de Hertz

calculé. Cette diminution est encore plus prononcée en présence des $IF - MoS_2A$.

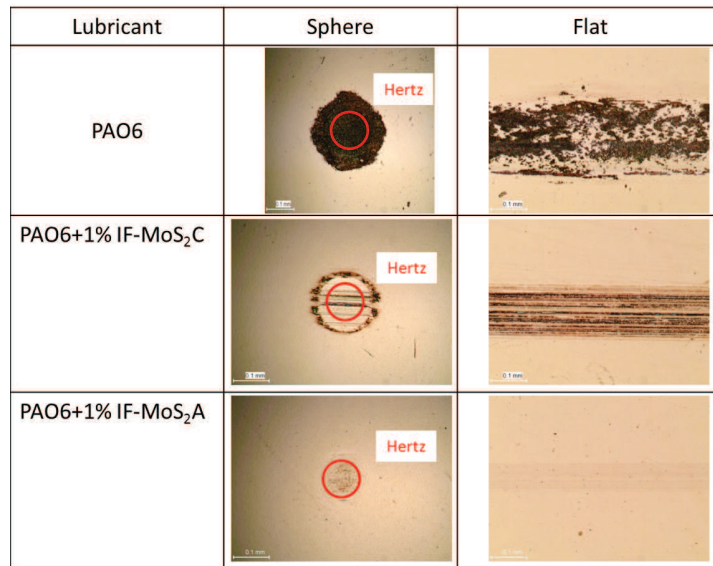


TABLE 3.3 – Wear tracks on sphere and flat for PAO6, PAO6+1% $IF - MoS_2C$ and PAO6+1% $IF - MoS_2A$ (P=1.12 GPa, v=3mm/s, ambient T°)

En ce qui concerne l'état de surface des plans lubrifiés, nous pouvons remarquer la présence d'un film de transfert noir d'une largeur de 230 μm environ sur la surface du plan lubrifié avec la PAO6 seule. La composition de ce film de transfert a déjà fait l'objet de plusieurs études antérieures. Ainsi Gauvin [3], en se basant sur des analyses Raman a montré que le film de transfert présent dans la trace d'usure d'un plan en acier lubrifié avec la PAO6 est composé majoritairement d'oxyde de fer présent sous la forme Fe_3O_4 (magnétite) et $\gamma - Fe_3O_4$ (maghémite) ainsi que de carbone amorphe. Récemment, Chauveau [4] observe la coupe transverse réalisée par FIB (Focused Ion Beam) d'une surface en acier lubrifiée en régime limite avec la PAO6 en microscopie électronique. Elle trouve une couche d'environ 20 nm d'épaisseur sur la surface du substrat. Une analyse X dispersive en énergie de cette couche montre qu'elle est composée d'oxyde de fer. Des observations haute résolution couplées à des clichés de diffraction électronique de la couche d'oxyde évoquent des structures cubiques ou hexagonales qui peuvent être caractéristiques de l'hématite, la magnétite ou la maghémite. D'autres travaux [5, 6] mentionnent la présence de magnétite (Fe_3O_4) dans les films de transfert sur des surfaces en acier lubrifiées avec des huiles minérales.

Sur la surface du plan lubrifié avec la dispersion $PAO6 + 1\%IF - MoS_2C$, nous pouvons constater la présence d'un film d'une largeur de 130 μm constitué d'une succession de bandes minces de couleur marron foncé et marron clair, orientées dans la direction du contact. La surface du plan lubrifié avec la dispersion $PAO6 + 1\%IF - MoS_2A$, est différente. En effet, aucune rayure n'est visible et on constate uniquement la présence d'un tribofilm très mince de couleur homogène d'une largeur égale au diamètre de Hertz.

Afin de mieux comprendre l'évolution du coefficient de frottement des deux dispersions à 1% de $IF - MoS_2$ et vérifier si cette évolution dépend ou non de l'évolution du diamètre de la zone de contact, nous avons observé par microscopie optique l'état de surface des billes après 100 cycles de frottement. D'après le tableau 3.4, le diamètre de la trace d'usure après 100 cycles de frottement sur les billes lubrifiées avec les dispersions PAO6+1% $IF - MoS_2C$ et PAO6+1% $IF - MoS_2A$ est identique; de l'ordre du diamètre de Hertz (92 μ m). Après 2000 cycles de frottement, ce diamètre n'évolue que très peu avec les $IF - MoS_2A$ (100 μ m) mais augmente jusqu'à 165 μ m sur la bille lubrifiée avec les $IF - MoS_2C$. Cela nous laisse penser que la diminution du frottement observée pour la dispersion à 1% de $IF - MoS_2C$ est liée à l'augmentation de la taille de la zone contact.

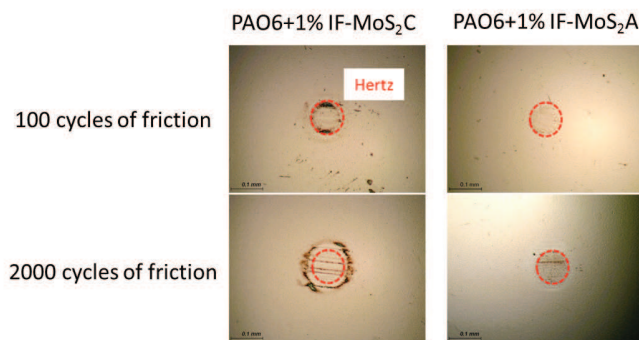


TABLE 3.4 – Wear tracks on ball observed after friction tests of 100 and 2000 cycles for the dispersions PAO6+1% $IF - MoS_2C$ and PAO6+1% $IF - MoS_2A$ (P=1.12 GPa, v=3mm/s and ambient T°)

Sur la base de ces résultats, il apparait clair que les deux dispersions à base de $IF - MoS_2$ sont très efficaces à froid et dès les premiers cycles de frottement comparé à l'huile de base seule. Toutefois, les propriétés tribologiques de ces deux types de nanoparticules sont différentes dès que le test progresse dans le temps. En effet le frottement et l'usure sont à la fois plus faibles et plus stables en présence d' $IF - MoS_2A$. Avec les $IF - MoS_2C$ le frottement et l'usure évolue tout au long de l'essai. Des essais de frottement supplémentaires ont été effectués en variant la pression de contact afin de vérifier l'influence de celle-ci sur les propriétés tribologiques des deux types d' $IF - MoS_2$. La figure 3.3 présente les courbes de frottement obtenues à partir des deux dispersions à 1% d' $IF - MoS_2$ testées à différentes pressions de contact (0.83 GPa, 1.12 GPa et 1.42 GPa). Les résultats mettent clairement en évidence le rôle de la pression sur le bon comportement en frottement de ces deux types de nanoparticules. En effet plus la pression de contact est élevée plus le coefficient de frottement diminue. Ainsi les coefficients de frottement les plus faibles sont obtenus sous une pression de 1.42 GPa avec une valeur égale à 0.03 à la fin de l'essai pour les $IF - MoS_2C$ et 0.025 pour les $IF - MoS_2A$. Cependant, nous constatons avec les $IF - MoS_2A$ que l'évolution au cours du temps du coefficient de frottement est identique quelle que soit la pression appliquée. Avec les $IF - MoS_2C$, et sous une pression de 0.83 GPa, le coefficient de frottement augmente progressivement durant les premiers 500 cycles de 0.05 à une valeur stable de 0.068 jusqu'à la fin

du test. Les propriétés lubrifiantes de ces fullerènes dépendent donc de la pression exercée. Plus elle est importante plus les fullerènes sont efficaces en termes de réduction du frottement.

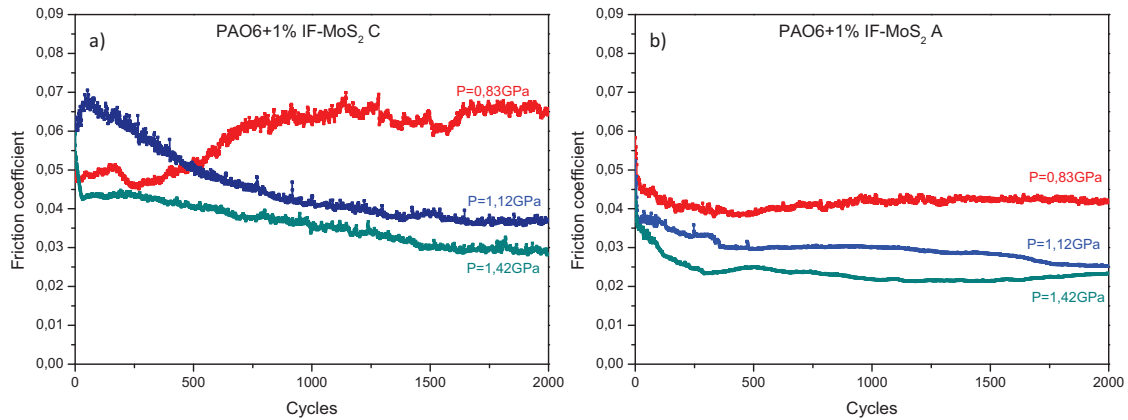


FIGURE 3.3 – Effect of contact pressures on friction coefficient with a 1% $IF - MoS_2C$ dispersion : (a) and a 1% $IF - MoS_2A$ dispersion : (b).

A l'issu de ces tests de frottement réalisés sous différentes pressions de contact, les traces d'usure ont été observées optiquement à la fois sur les billes et les plans. Ces observations sont rapportées sur le tableau 3.5.

Pressure (GPa)	0.83	1.12	1.42
PAO+1% IF-MoS ₂ C			
PAO+1% IF-MoS ₂ A			

TABLE 3.5 – Effect of contact pressures on wear scars diameters observed on the sphere and flate after friction test with PAO6+ 1% $IF - MoS_2C$ and PAO6+1% $IF - MoS_2A$.

Nous constatons sur les surfaces lubrifiées avec les $IF - MoS_2C$, une augmentation du diamètre

de la trace d'usure avec la pression appliquée. Sur la bille, le diamètre est de 130 μm pour 0.83 GPa de pression et augmente jusqu'à 175 μm pour une pression de 1.42 GPa . Pour les trois pressions appliquées, un film de transfert est visible sur les plans, avec une couleur non homogène. En revanche, sur les surfaces lubrifiées avec les $IF - MoS_2A$, et indépendamment de la pression appliquée, un film très mince d'une largeur de l'ordre du diamètre de Hertz est visible sur les plans. A l'issue de ces résultats, il est clair que les deux systèmes de $IF - MoS_2$ présentent des propriétés tribologiques différentes et donc ne lubrifient pas et ne protègent pas le contact frottant de la même manière. Afin de mieux comprendre comment ces deux systèmes contribuent à réduire le frottement et l'usure nous allons nous intéresser dans ce qui suit à la caractérisation des surfaces à l'issue du test de frottement. Nous avons donc mené cette étude sur des surfaces lubrifiées avec les deux dispersions à 1% de $IF - MoS_2$ à la suite d'essais de frottement de 2000 cycles, réalisés sous une pression de 1.12 GPa, une vitesse de 3 mm/s et à température ambiante.

3.3.2 Mécanismes de lubrification des $IF - MoS_2$

3.3.2.1 Observations MEB des traces de frottement

Afin de mieux comprendre les différences d'aspect entre les traces d'usure obtenues à la suite des tests de frottement réalisés avec les dispersions d' $IF - MoS_2C$ et d' $IF - MoS_2A$, des observations des traces de frottement ont été réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB). Les figures 3.4 et 3.5 présentent des clichés MEB réalisés à différents grossissements sur différentes zones du plan ayant frotté avec les $IF - MoS_2C$.

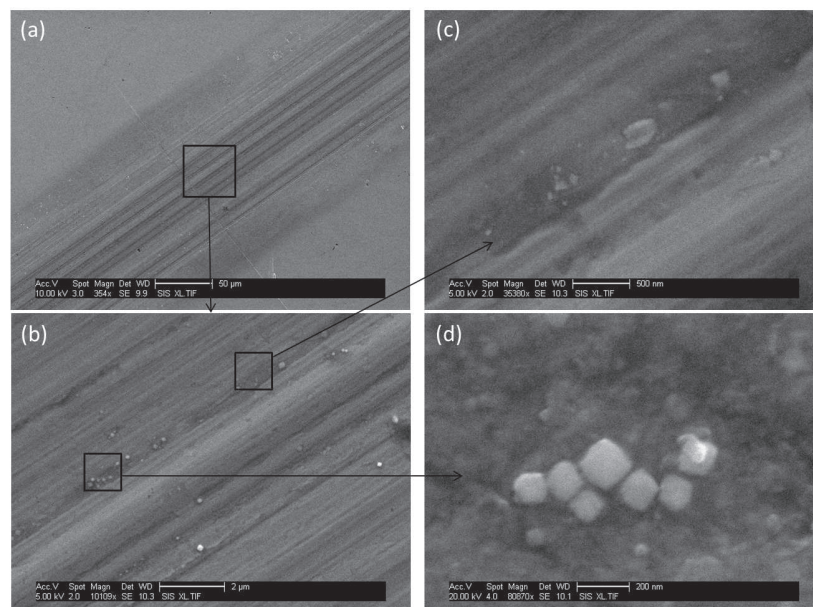


FIGURE 3.4 – SEM micrographs at different magnification of wear tracks on flat lubricated with PAO6 base oil containing 1% $IF - MoS_2C$: (a) overview of the wear track ; (b), (c) and (d) a detail of the center of the wear track.

La figure 3.4a. révèle la présence d'un tribofilm avec une zone centrale constituée d'une succession de bandes fines plus contrastées que le reste du tribofilm indiquant soit une différence d'épaisseur soit une différence de composition.

Des observations à plus fort grossissement de la zone centrale de la trace montrent que ces bandes présentent des rayures au niveau desquelles s'est formé un dépôt de matière plus épais que sur le reste du tribofilm et contenant ce qui semble être des débris de particules (figure 3.4c), ainsi que de particules intactes (figure 3.4d).

La figure 3.5 met en évidence la présence en bord de trace d'un dépôt de matière épais contenant des fullerènes. Cela pourrait être une conséquence d'un effet de 'chasse neige' des fullerènes qui seraient repoussés aux extrémités de la zone de contact.

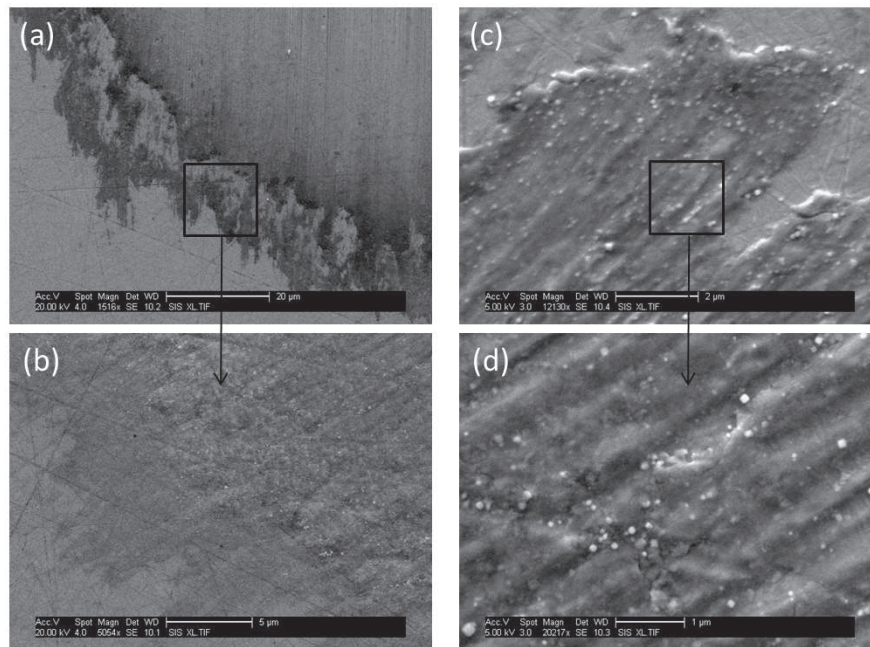


FIGURE 3.5 – SEM micrographs at different magnification of a detail of the edge of wear tracks on flat lubricated with PAO6 base oil containing 1% $IF - MoS_2C$.

Les figures 3.6a et 3.6b présentent des clichés MEB réalisés respectivement sur la bille et le plan lubrifiés avec la dispersion à 1% de $IF - MoS_2A$. Ils mettent en évidence la présence d'un tribofilm plus contrasté au centre de la trace mais homogène. Des observations à plus fort grossissement confirme l'homogénéité du tribofilm et l'absence des rayures (figures 3.6c et 3.6d).

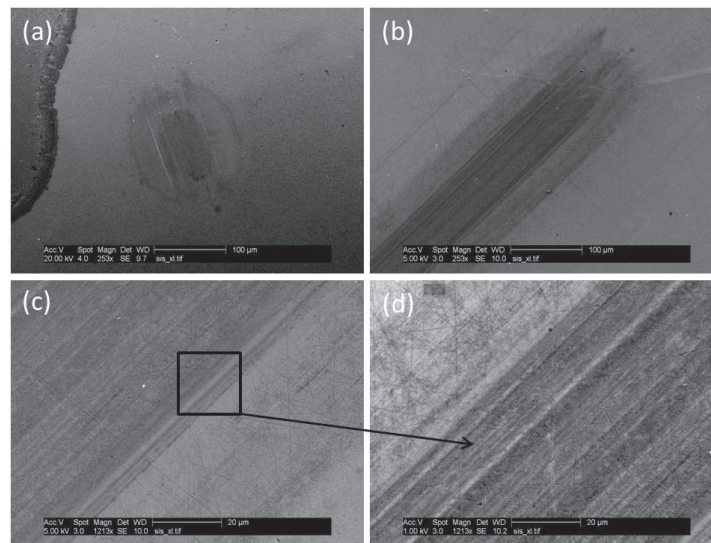


FIGURE 3.6 – SEM micrographs of wear tracks on sphere (a) and on flat (b) lubricated with PAO6 base oil containing 1% $IF - MoS_2A$. A detail of the center of the flat wear track (c) and (d).

Nous avons également pu constater que les aspérités et les porosités qui existent sur les surfaces frottantes constituent des réservoirs pour les nanoparticules qui viennent ainsi progressivement alimenter le contact tribologique au cours de l'essai de frottement. En effet comme le montre la figure 3.7 la taille nanométrique des fullerènes leur permet de pénétrer dans les défauts des surfaces et les recouvrir. Rapoport [7] suggère que ces nanoparticules peuvent alimenter le contact durant le frottement.

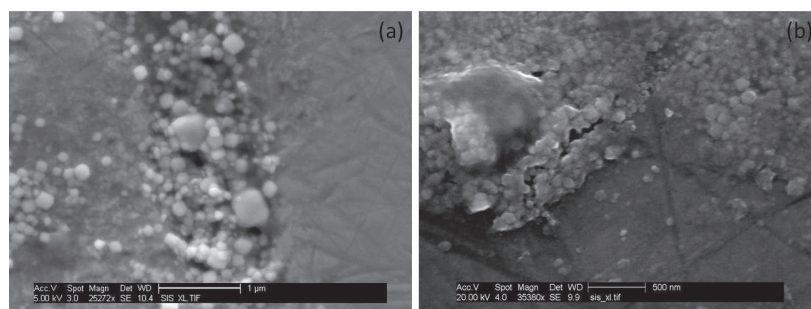


FIGURE 3.7 – SEM micrographs of (a) $IF - MoS_2C$ and (b) $IF - MoS_2A$ trapped in asperities of the flat surface. Surfaces asperities can be assimilated to reservoirs which will release the nanoparticles in the contact area during friction.

Nous pouvons également remarquer d'après ces observations que les $IF - MoS_2A$ présentent une tendance plus forte à s'agglomérer (se compacter) sur la surface du plan, formant ainsi un film physique mince alors que les particules de $IF - MoS_2C$ forment des petits agrégats. Ces interactions entre les fullerènes s'apparentent à un phénomène d'agrégation dans le cas des $IF - MoS_2C$ (figure 3.8a) et à un phénomène de coalescence dans le cas des $IF - MoS_2A$ (figure 3.8b).

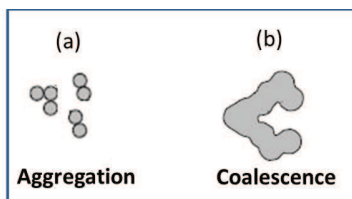


FIGURE 3.8 – Nanoparticle clusters mechanisms

La coalescence des $IF - MoS_2A$ semble être due à leur taille, plus petite que celle des $IF - MoS_2C$, mais également à leur procédé de synthèse.

3.3.2.2 Analyse par spectroscopie Raman des traces de frottement

Nous avons par la suite effectué des analyses par spectroscopie Raman sur différentes zones des deux tribofilms obtenus à l'issu de tests de frottement réalisés avec les deux dispersions d' $IF - MoS_2$. Les spectres obtenus sont comparés à ceux correspondants à la structure d'origine (fullerène) et à la structure lamellaire du bisulfure de molybdène ($2H - MoS_2$).

Les figures 3.9a et 3.9b montrent une comparaison des spectres obtenus sur différentes zones du tribofilm, sur des particules intactes, et sur les $2H - MoS_2$ pour respectivement les $IF - MoS_2C$ et les $IF - MoS_2A$.

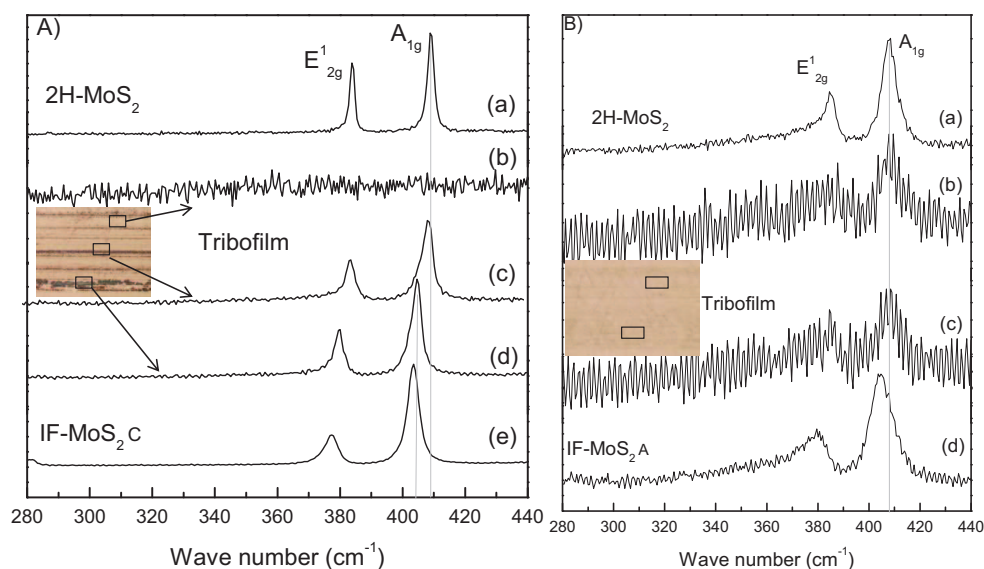


FIGURE 3.9 – Comparison of Raman spectra obtained for : A) : (a) $2h - MoS_2$, (b), (c) and (d) tribofilm, (e) $IF - MoS_2C$. (B) : (a) $2H - MoS_2$, (b) and (c) tribofilm, (d) $IF - MoS_2A$.

On constate que dans le cas des $IF - MoS_2A$, et indépendamment de la zone analysée, les spectres correspondants au tribofilm (spectres b et c sur la figure 3.9b), sont quasiment identiques en termes de positions des pics à celui des $2H - MoS_2$ (spectre a sur la figure 3.9b). Cela met en évidence

d'une part l'homogénéité du tribofilm en termes de structure, et d'autre part, la formation de feuillets de MoS_2 pendant l'essai de frottement. En revanche, dans le cas des $IF - MoS_2C$, les différents spectres du tribofilm sont différents en termes d'intensité et du positionnement des pics. En effet, en fonction de la zone analysée, certains spectres apparaissent bien résolus (spectre c et d de la figure 3.9a), alors que d'autres indiquent l'absence de tribofilm sur la trace (spectre b de la figure 3.9a). De plus en fonction de la zone analysée, certains spectres (spectre d sur la figure 3.9a) sont similaires à celui des $IF - MoS_2C$ en termes de position des pics (spectre e sur la figure 3.9a), confirmant ainsi la présence de particules intactes dans la trace, alors que d'autres spectres sont similaires à celui du $2H - MoS_2$. Cela met en évidence la présence, à certains endroits uniquement du tribofilm, de feuillets de MoS_2 dans la trace.

Ces analyses confirment les observations MEB et mettent une nouvelle fois en évidence l'homogénéité du tribofilm obtenu avec les $IF - MoS_2A$, couvrant la totalité de la zone de frottement, et l'hétérogénéité de celui obtenu avec les $IF - MoS_2C$, avec certaines zones couvertes d'un film épais et contenant soit des particules intactes, soit des feuillets de MoS_2 , et d'autres ne contenant pas de tribofilm.

La question qui se pose maintenant concerne la manière avec laquelle les particules interagissent avec la surface pour former le tribofilm. Des analyses par spectroscopie de photoélectrons (XPS) menées sur les tribofilms à l'issue de tests de frottement réalisés avec chacun des deux systèmes d' $IF - MoS_2$ nous ont permis d'obtenir des informations sur la nature chimique des espèces éventuellement présentes en extrême surface et sur la nature des liaisons entre ces éléments.

3.3.2.3 Caractérisation chimique des tribofilms :Analyse de surface (XPS)

La comparaison des spectres XPS enregistrés dans et en dehors de la trace de frottement (sur le plan) ainsi que sur les $IF - MoS_2$ (figure 3.10), indique la présence de molybdène et de soufre uniquement dans la trace de frottement. Cela montre que les nanoparticules sont tribologiquement actives uniquement dans la zone de contact sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement. Nous allons donc plus particulièrement nous intéresser dans ce qui suit, à la composition chimique des deux poudres d' $IF - MoS_2$ ainsi qu'à l'interaction du Mo et du S avec la surface.

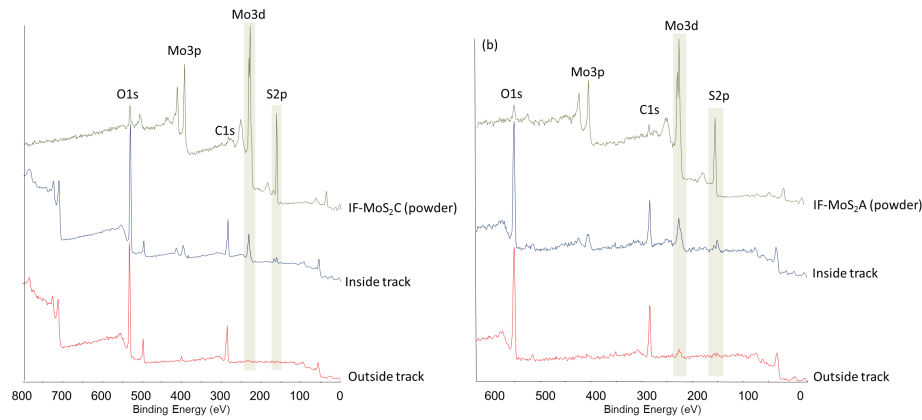


FIGURE 3.10 – Comparison of the XPS spectra of the pristine material (a) $IF - MoS_2C$ and (b) $IF - MoS_2A$ with those obtained on the flat after friction test inside and outside the wear track ($P=1.12\text{GPa}$, $v=3\text{mm/s}$ and ambient T°).

Les figures 3.11a 3.11b montrent les spectres XPS haute résolution obtenus pour les éléments soufre, molybdène, oxygène et carbone détectés dans les deux poudres. Chaque pic est décomposé en contributions correspondant à un environnement spécifique de l'atome.

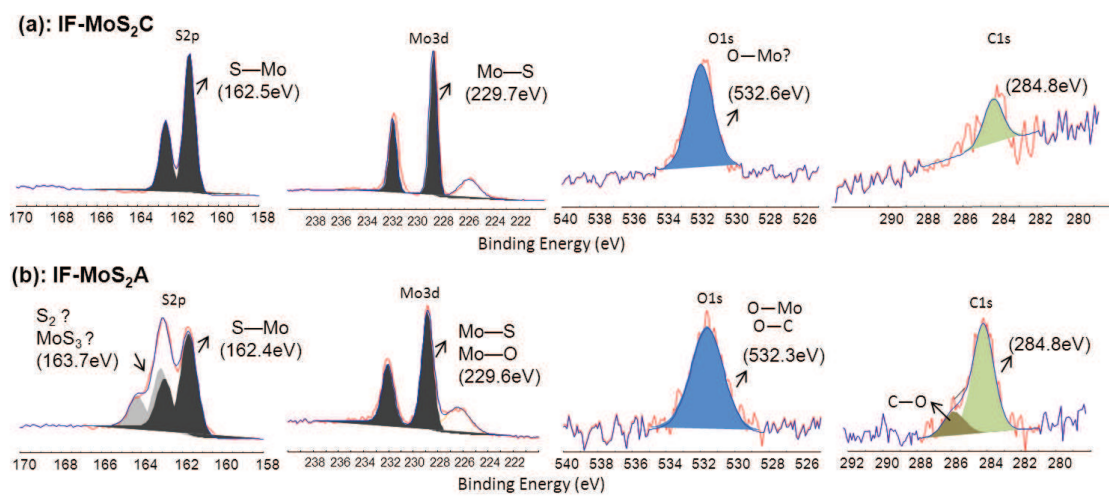


FIGURE 3.11 – Comparison of the S2p, Mo3d, O1s and C1s XPS spectrum between : (a) $IF - MoS_2C$ powder and (b) $IF - MoS_2A$ powder.

Les tableaux 3.6a et 3.6b résume les différents pics déterminés ainsi que les quantifications relatives de chaque contribution.

IF-MoS ₂ C			
Name	Peak BE (eV)	At.%	Liaisons
S2p3	162.5	59.6	S—Mo
Mo3d5	229.7	27.4	Mo—S
O1s	532	10.3	O—Mo
C1S	284.8	2.7	C—C

a)

IF-MoS ₂ A			
Name	Peak BE (eV)	At.%	Liaisons
S2p3	162.4	36.6	S—Mo
S2p3	163.7	20.6	S ₂ , MoS ₃
Mo3d5	229.6	22.4	Mo—S, Mo—O
O1s	532.3	8.4	O—Mo, O—C
C1S	284.8	10	C—C
C1S	286.1	2	C—O

b)

TABLE 3.6 – XPS data of S2p3, Mo3d5, O1s and C1s compounds for : (a) $IF - MoS_2C$ powder and (b) $IF - MoS_2A$ powder.

Ces analyses XPS révèlent que la poudre d' $IF - MoS_2C$ est composée principalement de MoS_2 avec 59.6% de soufre et 27.4% de molybdène ce qui correspond à un ratio Soufre/Molybdène=2.17 témoignant d'une stœchiométrie presque parfaite. Ce même ratio est égal à 2.55 dans le cas de la poudre d' $IF - MoS_2A$ témoignant d'un excès en soufre qui s'explique par la présence d'une deuxième contribution dans la décomposition du pic de S2p à 163.9eV. Cette seconde contribution s'explique soit par la présence de soufre (S_2) n'ayant pas réagi lors du processus de synthèse soit par la présence de MoS_3 amorphe. En effet la décomposition des pics S2p et Mo3d du MoS_3 est identique à celle des $IF - MoS_2A$ avec deux contributions pour le pic S2p à 162.5eV et 163.7eV et une contribution pour le pic Mo3d à 229.1eV [8].

Quant au pourcentage de carbone, il ne dépasse pas les 3% dans le cas des $IF - MoS_2C$ témoignant de la stabilité chimique de la surface de ces derniers et il est égal à 12% dans le cas des $IF - MoS_2A$. Cet écart entre les deux poudres peut s'expliquer par la présence de bords libres à la surface des $IF - MoS_2A$ susceptibles de se contaminer par du carbone.

A l'issu du test de frottement, et pour les deux types de particules, le molybdène se trouve dans le tribofilm sous deux formes différentes. En effet, la déconvolution des pics Mo3d montrent la présence de deux contributions, une à 229eV correspondant à la liaison $Mo - S$ mais décalée vers les faibles énergies par rapport à celle des $IF - MoS_2$, et l'autre à 232eV correspondant à la liaison $Mo - O$ (figure 3.12a1 et 3.12b1). Cependant, la proportion de la contribution $Mo - O$ comparée à celle du $Mo - S$ est beaucoup plus importante sur la trace lubrifiée avec les $IF - MoS_2C$. Cela peut s'expliquer par un taux d'oxydation plus élevé de ce tribofilm comparé à celui obtenu avec les $IF - MoS_2A$.

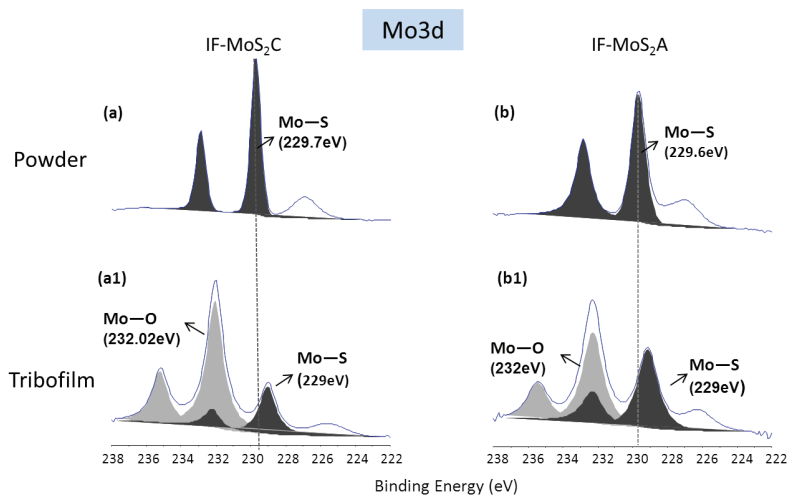


FIGURE 3.12 – Comparison of Mo3d XPS spectra between : $IF - MoS_2C$: (a) Powder, (a1) Tribofilm and $IF - MoS_2A$: (b) Powder, (b1) Tribofilm.

La déconvolution des pics S2p correspondant aux tribofilms (figure 3.13a1 et 3.13b1) est identique et indique la présence de trois contributions; une correspondant à la liaison $S - Mo$ mais décalée vers les faibles énergies par rapport à celle des $IF - MoS_2$ et deux correspondant à la liaison soufre/oxygène de type sulfate/sulfite.

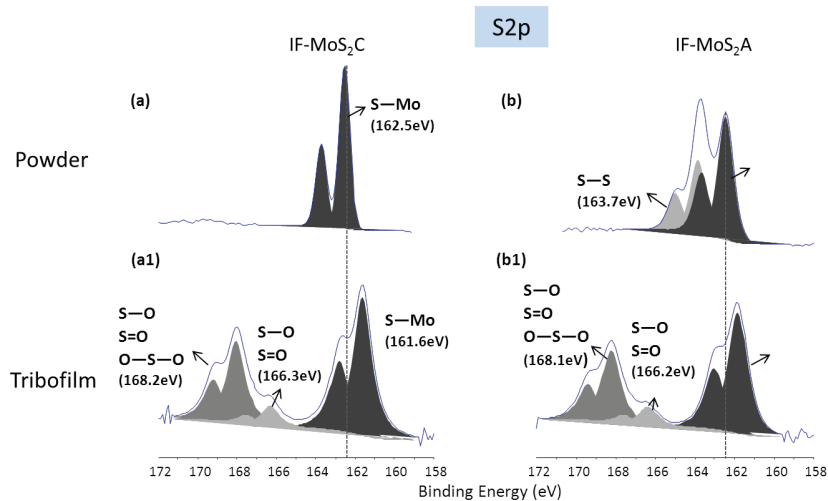


FIGURE 3.13 – Comparison of S2p XPS spectra between : $IF - MoS_2C$ (a) Powder, (a1) Tribofilm and $IF - MoS_2A$ (b) Powder, (b1) Tribofilm.

Le décalage peut être expliqué par la présence dans les tribofilms de sulfures ferreux de type FeS ou $FeSO_4$ ayant une énergie de liaison entre 161eV et 162eV [9]. Les atomes de soufre peuvent provenir soit du résidu de soufre libre issu du procédé de synthèse, soit des feuillets de MoS_2 exfoliés et qui pourraient être plus réactifs sous forme lamellaire que sous forme fullerène. L'oxygène quant

à lui pourrait provenir soit de la couche d'oxyde de fer natif de l'acier, soit de l'air ayant provoqué une oxydation du tribofilm.

A partir de ces analyses, deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'adhésion du tribofilm sur la surface frottante. La première est que les feuillets de MoS_2 pourraient être liés à la couche d'oxyde de fer native par l'intermédiaire de liaisons $Mo-O$ et $S-O$ comme proposé sur la figure 3.14a. Dans ce modèle la couche d'oxyde de fer jouerait un rôle important dans la formation du tribofilm en présence de surfaces en acier. Sa présence serait ainsi essentielle pour l'adhésion des feuillets de MoS_2 provenant de l'exfoliation des $IF-MoS_2$ sur les surfaces frottantes. Cela suppose néanmoins que 1) la couche d'oxyde de fer soit suffisamment résistante pour ne pas se dégrader au cours des premiers cycles de frottement et 2) une réaction rapide entre les feuillets de MoS_2 exfoliés et les surfaces. Le rôle que semble avoir l'oxyde de fer dans les propriétés tribologiques des additifs, qu'ils soient de nature moléculaire ou particulaire a déjà été mis en évidence par le passé. A titre d'exemple, dans le cadre du mécanisme d'action du ZnDTP proposé par Martin [10], l'efficacité anti-usure du tribofilm de ZnDTP repose principalement sur la 'digestion' des oxydes de fer par les phosphates de zinc polymérisés. Ainsi les chaînes longues de type métaphosphate de zinc réagissent avec les oxydes de fer pour former des phosphates mixtes de fer/zinc partiellement dépolymérisés dans la région du tribofilm proche du substrat. Dans une autre étude Martin [11] attribue les performances anti-usure des oignons de carbone dispersés dans la PAO à la formation d'un film de carbone amorphe contenant des particules d'oxyde de fer de forme probable maghémite ou magnétite. Ce film est formé par la destruction des oignons sous la pression de contact. Ainsi les débris d'usure emprisonnés ne peuvent plus évoluer vers la forme stable de l'oxyde, l'hématite qui abrase la surface.

Matsumoto [12] reporte également, à la suite d'un essai de frottement lubrifié avec une dispersion de nanoparticules de Nitrure de Bore dans la PAO, la formation d'une couche mixte d'oxydes de fer et de BN. Cette couche mixte serait à l'origine de la réduction du niveau d'usure. L'oxyde de fer, de forme nanométrique, est déterminé comme étant de structure maghémite $\gamma - Fe_3O_4$ et semble être à l'origine de la réduction d'usure.

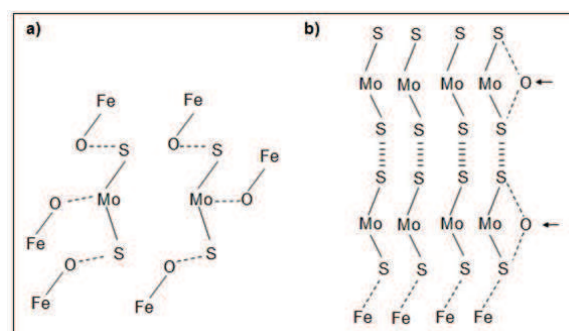


FIGURE 3.14 – Possible chemical interaction of $2h - MoS_2$ with : (a) iron oxide layer and (b) iron métal atom.

La deuxième hypothèse qui peut être avancée pour expliquer la présence des liaisons $Mo - O$ et $S - O$ uniquement dans les tribofilms, est basée sur le fait que le tribofilm s'oxyde à l'issue du test de frottement, sous air (dans la mesure où l'analyse XPS ne se fait pas de manière *in situ* après le frottement). Dans ce cas, l'adhésion du tribofilm sur le substrat pourrait être le résultat d'une réaction chimique entre les atomes de fer métal et les atomes de soufre des feuillets de MoS_2 (figure 3.14b). Cela pourrait être cohérent avec le décalage du pic du soufre vers les faibles énergies, proche de celle des espèces de sulfure de fer. Cela suppose que la couche d'oxyde de fer native se soit dégradée dès les premiers cycles de frottement pour que la réaction entre les feuillets de MoS_2 et les atomes de fer puisse se produire. Il est toutefois difficile à ce stade de trancher entre les deux hypothèses et de connaître le rôle exact joué par la couche d'oxyde de fer dans le mécanisme d'accroche du tribofilm de MoS_2 . En effet, les réactions possibles entre le MoS_2 , les différentes espèces d'oxyde de fer et l'oxygène sont nombreuses.

3.3.2.4 Nature de l'interface entre le film et le substrat : Analyse de profondeur

Afin de mieux comprendre la nature et les caractéristiques des tribofilms formés suite aux tests de frottement avec les deux types d' $IF - MoS_2$, nous avons mené des études en profondeur des traces d'usure. Pour ce faire, nous avons réalisé deux lames minces en coupe transverse dans la zone de frottement des deux plans lubrifiés avec chacune des dispersions d' $IF - MoS_2$; cela à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à une colonne ionique (Focused Ion Beam- FIB). L'emplacement choisi pour le prélèvement de chacune des deux lames minces se situe au centre de la zone de frottement. Une portion du tribofilm sur son substrat d'acier est usinée par un faisceau d'ions (Ga^+), et extraite de l'ensemble de l'échantillon pour permettre son observation. Les deux lames obtenues mesurent chacune 40 μm de long sur 10 μm de hauteur avec une épaisseur qui ne dépasse pas les 100 nm. Ces deux lames minces ont été observées et analysées avec un microscope électronique à transmission haute résolution (JEOL 2010) muni d'un filament à effet de champ (Field Emission Gun), alimenté par une tension accélératrice de 200kV et équipé d'une source de rayon X. Ce microscope permet à la fois d'effectuer des observations à haute résolution jusqu'à l'échelle atomique et des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray) avec une taille de faisceau de l'ordre de 1 nm.

La figure 3.15 montre une vue d'ensemble de la lame mince effectuée sur la zone de frottement du plan lubrifié avec les $IF - MoS_2C$. On distingue le tribofilm sur le substrat en acier recouvert de deux couches protectrices (figure 3.15a) nécessaire pour la mise en œuvre de la technique d'amin-cissement FIB. A plus fort agrandissement trois couches protectrices sont nettement observables ainsi que le tribofilm et le substrat (figure 3.15b).

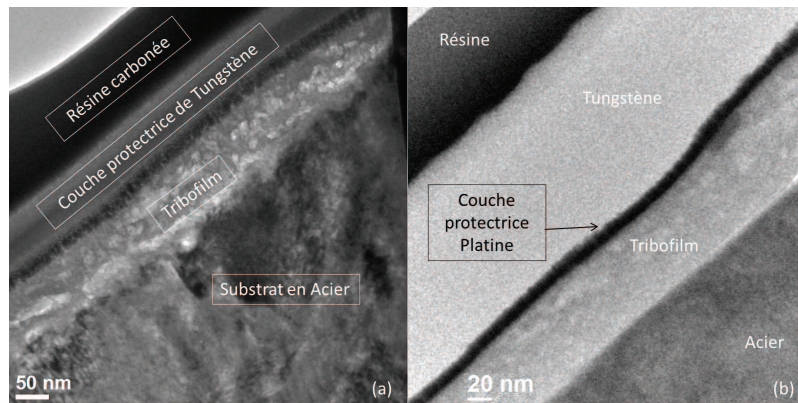


FIGURE 3.15 – TEM observations of a FIB cross section preparation of steel worn surface after friction test with PAO6+ 1% $IF - MoS_2C$.

Des observations à haute résolution effectuées sur différentes zones de la lame FIB mettent en évidence une variation de l'épaisseur du tribofilme obtenu suite à un test de frottement avec la dispersion d' $IF - MoS_2C$. On observe des épaisseurs de film variables de 10 nm (figure 3.16a) à 50 nm (figure 3.16b). Cela confirme nos observations par microscopie optique et à balayage aux cours desquelles nous avons constaté une hétérogénéité de couleur et de contraste de la zone de frottement. Nous constatons également une variation de contraste sur le tribofilme (figure 3.156b), pouvant expliquer une différence de composition.

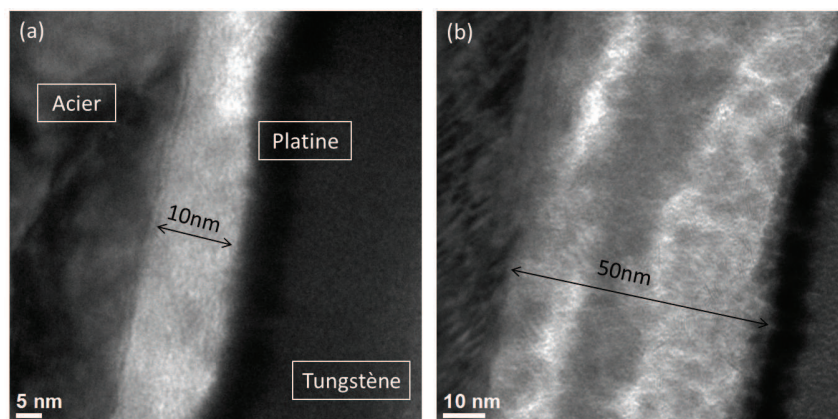


FIGURE 3.16 – TEM observations of a FIB cross section of a tribofilme lying on its substrate. The observed tribofilme is formed through boundary friction of a PAO6+ 1% $IF - MoS_2C$ in a steel/steel contact.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la composition de ce tribofilme en augmentant le grossissement. Les clichés MET de la figure 3.17 montrent clairement la présence de feuillets de MoS_2 orientés aléatoirement dans le tribofilme et provenant de l'exfoliation des fullerènes. Ces feuillets sont mixés avec ce qui semble être des particules d'oxyde de fer ayant un contraste plus élevé que les feuillets de MoS_2 et un diamètre de l'ordre de 4 nm (indiqué en trait rouge sur les figures 3.17a

et 3.17b.)

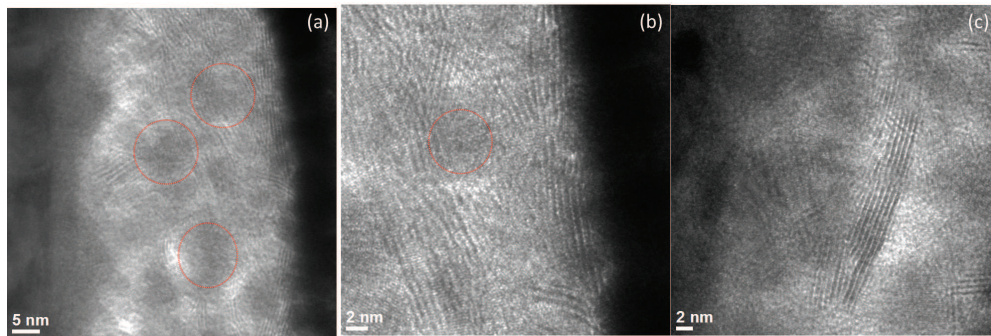


FIGURE 3.17 – HRTEM observations of a tribofilm FIB cross section. The observed tribofilm is formed through boundary friction of a PAO6+ 1% $IF - MoS_2C$ in a steel/steel contact.

Nous avons aussi mis en évidence la présence de particules de MoS_2 dans ce tribofilm. Les clichés MET de la figure 3.18 montre un fullerène incorporé dans le tribofilm.

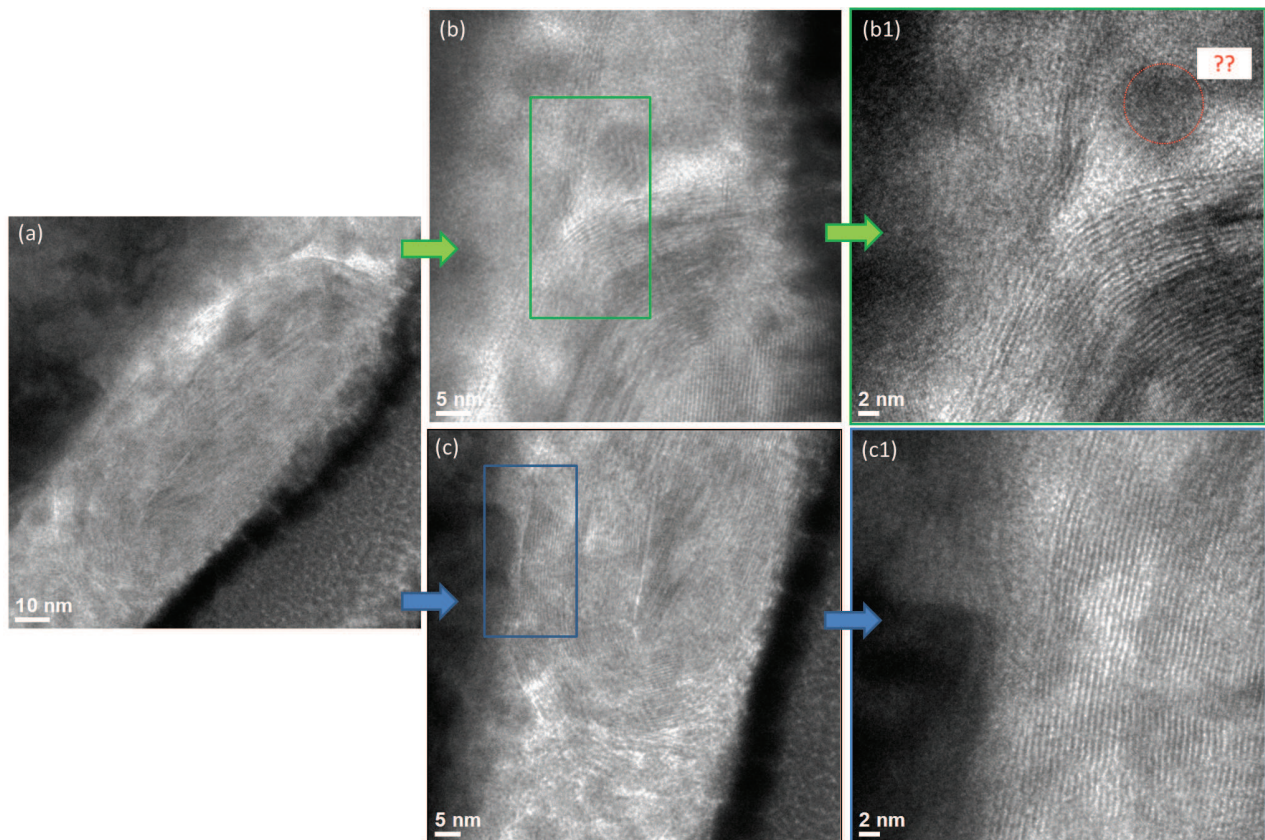


FIGURE 3.18 – TEM observations of an intact $IF - MoS_2C$ nanoparticle embedded in the tribofilm FIB cross-section. The observed tribofilm is formed through boundary friction of a PAO6+ 1% $IF - MoS_2C$ in a steel/steel contact.

Des observations à plus fort grossissement de l'interface particule/substrat montre que la structure

de ce fullerène est intacte (figure 3.18c et 3.18c1) à l'exception d'un feuillet exfolié à son extrémité comme nous pouvons le voir sur les figures 3.18b. et 3.18b1.

Nous avons par la suite effectué des analyses EDX sur deux zones du tribofilm (figure 3.19a). Le spectre (figure 3.19a1), correspondant à l'analyse de la particule de MoS_2 présente dans le tribofilm, indique que la particule se compose de molybdène et de soufre ainsi que d'une très faible quantité d'oxygène (1.82%) alors que le tribofilm se compose d'un mélange de Mo (10.44%), de S (17.49%), ainsi que d'une quantité assez importante de Fe (32.07%) et d'oxygène (40%) (figure 3.19a2). Le Mo et le S proviennent évidemment des feuillets de MoS_2 exfoliés au cours du test de frottement, alors que la présence de fer et d'oxygène confirme l'hypothèse de la présence d'oxyde de fer dans le tribofilm.

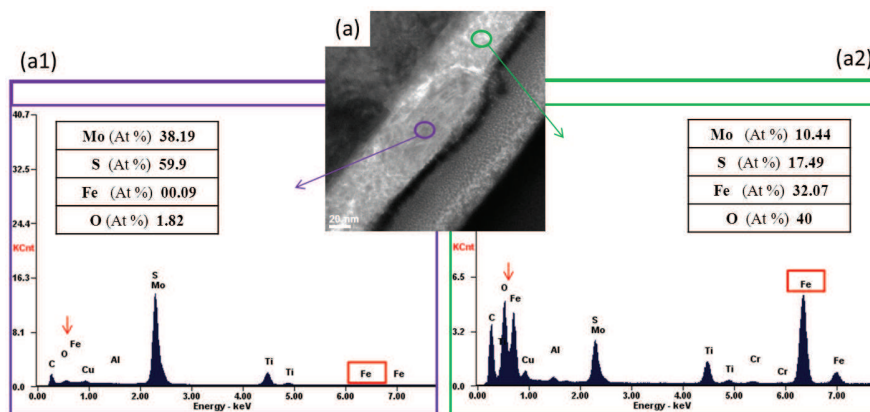


FIGURE 3.19 – EDX spectra recorded from the two areas of the tribofilm indicated on TEM picture (a).

Nous avons donc cherché à comprendre l'origine de ces particules d'oxyde de fer piégées dans le tribofilm. Les figures 3.20a et 3.20b montrent la présence de structures cristallines aux contours sphériques.

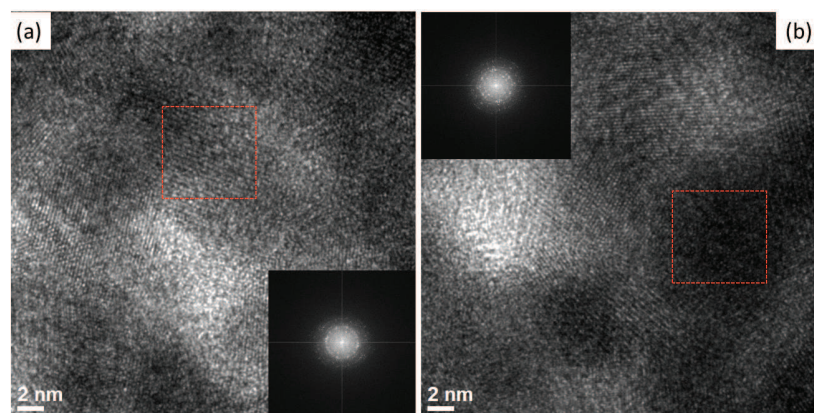


FIGURE 3.20 – High magnification HRTEM images of the tribofilm FIB cross-section and their corresponding electron diffraction patterns. The observed tribofilm is formed through boundary friction of a PAO6+ 1% $IF - MoS_2C$ in a steel/steel contact.

Cependant la piètre qualité des clichés MET ne nous a pas permis d'effectuer une détermination structurale précise. L'analyse des diffractogrammes de ces particules reste donc ambiguë.

Néanmoins, plusieurs études ont déjà mis en évidence la présence de particules d'oxyde de fer dans le tribofilm à l'issu de tests de frottement réalisés avec des dispersions de différents types de nanoparticules dans la PAO6. Les observations en HRMET de Gauvin [3] d'un tribofilm formé à partir d'une dispersion de PAO6+ $Zn_3(PO_4)_2$ mettent en évidence la présence de particules sphériques de structures cristallines cubiques et hexagonales incorporées dans une matrice d'orthophosphate de zinc amorphe. En se basant sur des mesures des distances interatomiques de ces particules, elle suggère qu'elles soient composées d'un mélange d'oxyde de fer tel que l'hématite, la maghémite et la magnétite. De même, Chauveau [4] a montré la présence de particules d'oxyde de fer dans un tribofilm formé à l'issu d'un test de frottement avec une dispersion de PAO6 + nanotube de carbone. En se basant sur des mesures du ratio O/Fe à partir d'analyses EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) effectuées sur ces particules, elle attribue à ces particules d'oxyde de fer une structure de type Fe_2O_3 . Il est donc fort probable que les particules d'oxyde de fer présentes dans notre tribofilm soit un mélange de FeO , Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 .

Finalement, nous avons mis en évidence à partir de cette étude en profondeur de la zone de frottement lubrifiée avec les $IF - MoS_2C$, que le tribofilm obtenu est composé d'un mélange de feuillets de MoS_2 exfoliés au cours du test de frottement et de débris d'oxydes de fer nanométriques provenant du substrat en acier ainsi que de particules de $IF - MoS_2C$ intactes.

De la même façon, nous avons analysé le tribofilm issu du test de frottement réalisé avec les $IF - MoS_2A$. La figure 3.21a. montre que ce tribofilm est plus homogène en terme d'épaisseur et de contraste comparé à celui obtenu avec les $IF - MoS_2C$ (figure 3.16). L'épaisseur du tribofilm est de l'ordre de 10 nm à 15 nm le long de la lame FIB. L'image MET haute résolution de la figure 3.21b. représente la zone d'intérêt à plus fort grossissement. Nous distinguons la présence d'une interface de l'ordre de 4 nm d'épaisseur entre le tribofilm et le substrat en acier. Le tribofilm est formé de feuillets de MoS_2 alignés dans la direction du frottement (figure 3.21b et 3.21c).

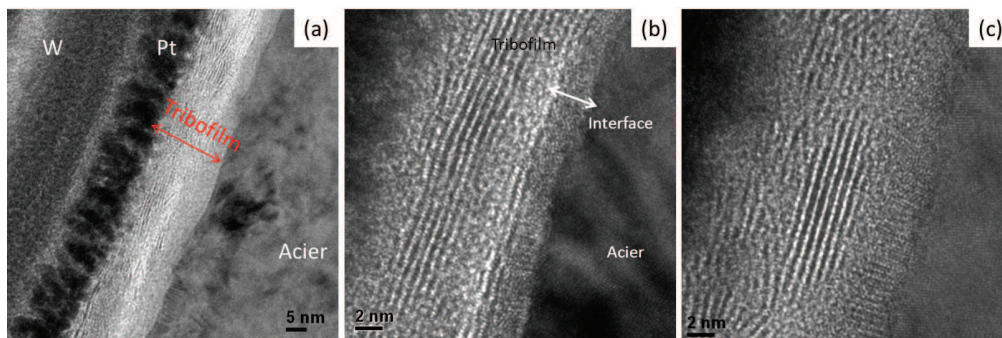


FIGURE 3.21 – TEM observations of a FIB cross-section preparation of steel worn surface at different magnifications : (a) general view and (b, c) at high magnifications. The observed tribofilm is formed through boundary friction of a PAO6+ 1% $IF - MoS_2A$ in a steel/steel contact.

Une analyse EDX réalisée avec une taille de faisceau de 1nm dans la zone de transition entre le substrat et le tribofilm (zone 1 : indiquée en point jaune sur la figure 3.22a) montre la présence d'oxygène, de soufre, de fer et de molybdène dans des proportions différentes de celles obtenues en moyenne sur l'ensemble du tribofilm (zone 2 indiquée en point rouge). En effet, la composition de cette interface est moins riche en soufre et molybdène. En revanche la contribution du fer et de l'oxygène est dominante (figure 3.22b).

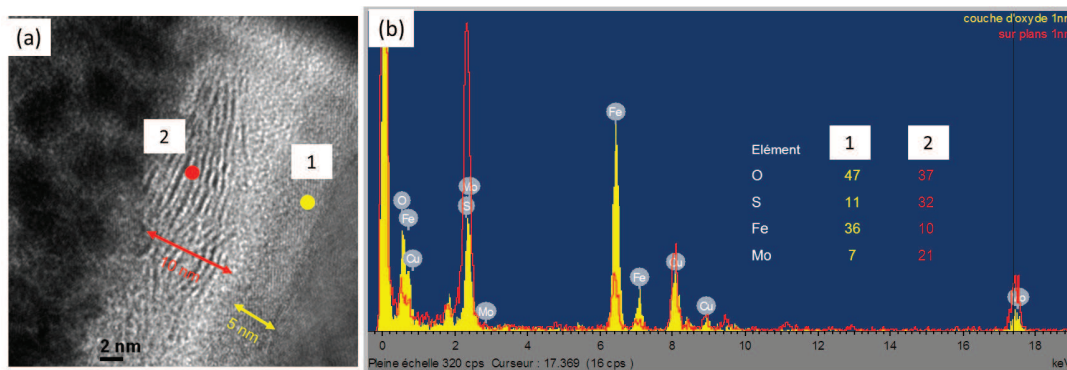


FIGURE 3.22 – (a) : HRTEM observation of a tribofilm/substrate interface FIB cross-section. (b) : Comparaison de l'EDX spectra of two different area of the tribofilm. The yellow color represents the tribofilm closed to the steel substrate probed with a 1nm resolution analysis. The red color presents the MoS_2 nanosheets. The observed tribofilm is formed through boundary friction of a PAO6+ 1% $IF - MoS_2A$ in a steel/steel contact.

Par ailleurs Boehm [13] dans sa thèse, en combinant analyses chimiques et abrasion ionique a estimé l'épaisseur de la couche d'oxyde native présente sur la surface d'un plan en acier 100C6 à 4 nm. Cette interface de 4-5 nm d'épaisseur semble donc être la couche d'oxyde de fer native existante avant l'essai de frottement sur laquelle les feuillets de MoS_2 exfoliés se sont déposés et/ou ont interagi. Sa présence témoigne donc d'une usure très faible. Il semble en effet que le tribofilm se soit formé immédiatement dès le début du test de frottement et que les feuillets exfoliés aient interagi directement avec la couche d'oxyde de fer. Ces observations corrént l'hypothèse de l'accrochage des feuillets de MoS_2 à la couche d'oxyde de fer native et non pas directement au fer comme suggéré précédemment suite aux analyses XPS réalisées sur le tribofilm.

Il est donc clair que les caractéristiques des deux tribofilms issus de tests de frottement réalisés avec les $IF - MoS_2C$ et les $IF - MoS_2A$ sont différentes en terme d'épaisseur, de composition et de structure. En effet le tribofilm obtenu avec les $IF - MoS_2A$ est plus mince mais aussi plus homogène en terme d'épaisseur le long de la zone de frottement que celui obtenu avec les $IF - MoS_2C$. En termes de composition, nous avons clairement distingué un tribofilm composé majoritairement de feuillets de MoS_2 alignés dans la direction du frottement posé sur une couche d'oxyde de fer de 4-5 nm d'épaisseur dans le cas des $IF - MoS_2A$. Le tribofilm correspondant aux $IF - MoS_2C$ est composé d'un mélange de morceaux de feuillets de MoS_2 orientés aléatoirement et de particules

d'oxyde de fer de 5 nm de taille. Il semble s'être formé directement sur le fer. En effet l'interface tribofilm-acier est inexistante ce qui peut s'expliquer par le fait que les $IF - MoS_2C$ n'alimentent pas immédiatement le contact avec les feuillets de MoS_2 . Par conséquent l'exfoliation progressive des fullerènes dans le contact s'accompagne d'une usure de l'extrême surface du substrat d'où l'absence de la couche d'oxyde native et la présence de débris d'oxyde de fer dans le tribofilm. Nous avons aussi observé la présence de particules intactes de $IF - MoS_2C$ dans le tribofilm, corrélant ainsi avec les observations faites au MEB du tribofilm, ainsi qu'avec les analyses Raman et indiquant également que durant le test de frottement l'exfoliation ne se produit qu'aux niveaux des couches externes des fullerènes et que la structure de ces derniers est préservée. Afin de mieux comprendre les déformations subies par les deux types d' $IF - MoS_2$ durant le test de frottement nous allons à présent analyser en Microscopie Electronique à Transmission (MET) les particules d'usure récupérées sur la bille après l'essai de frottement.

3.3.2.5 Analyse des particules d'usure

Les observations réalisées sur les particules d'usure collectées à l'issu d'un test de frottement avec les $IF - MoS_2C$, montrent la présence de seulement quelques fragments et feuillets de MoS_2 (figure 2.23) dans les débris d'usure. Nous avons en effet constaté que la structure et la forme de la majorité de ces particules d'usure sont préservées, ce qui laisse supposer que l'exfoliation des feuillets de MoS_2 se fait uniquement au niveau des couches externes des fullerènes durant le test de frottement.

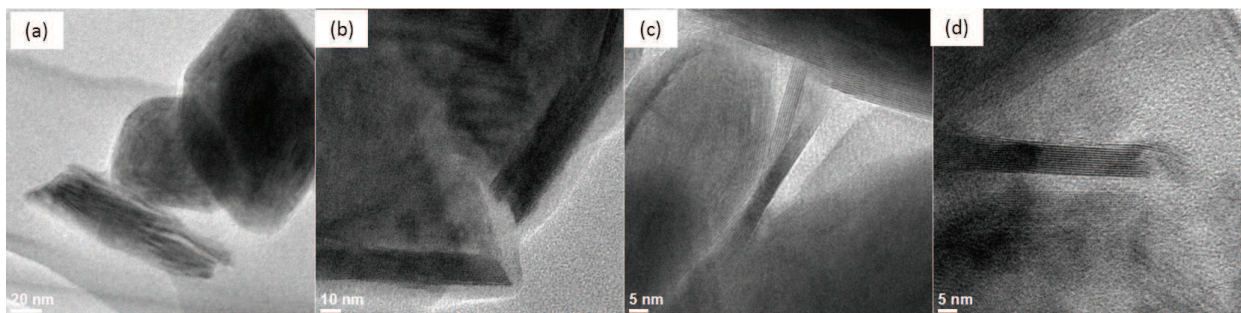


FIGURE 3.23 – TEM images of wear particles collected after friction test lubricated with PAO6 +1% $IF - MoS_2C$. These particles contain intact fullerenes and particle fragments : (a), damaged fullerenes : (b), and exfoliated sheets : (c, d).

Nous avons aussi constaté la présence de débris ayant une forme sphérique, d'un diamètre de l'ordre de 5 nm (figure 2.24a et 2.24b). L'analyse EDX réalisée sur ces particules (figure 2.24b1) permet de présumer que ces débris consistent en des particules d'oxyde de fer avec une composition chimique contenant 49.97% de fer et 47.35% d'oxygène. Des observations à plus fort grossissement (figure 2.24c) montrent que ces particules d'oxyde de fer sont similaires en termes de taille et de contraste à celles observées dans le tribofilm. Ces observations confirment donc la génération de

débris d'oxyde de fer nanométriques sous l'effet de la contrainte mécanique imposée durant le test de frottement lubrifié avec les $IF - MoS_2C$. Une partie de ces débris se mélangent aux feuillets de MoS_2 exfoliés et forment le tribofilm.

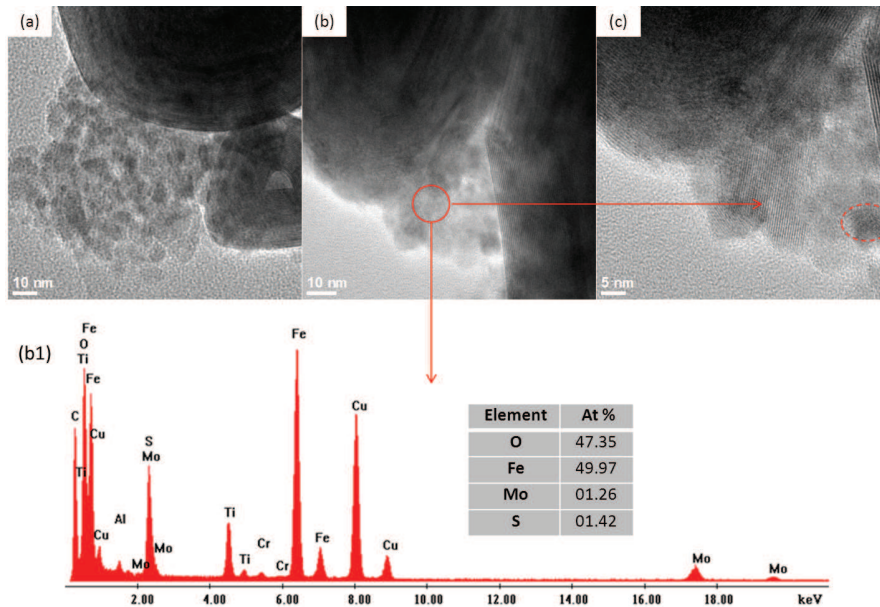


FIGURE 3.24 – TEM images of wear particles collected after friction test performed with $IF - MoS_2C$ showing the presence of iron oxide nanoparticles. EDX analysis confirms the presence of iron oxide.

Les observations réalisées sur les particules d'usure issues d'un test de frottement lubrifié avec les $IF - MoS_2A$, montrent la présence d'une grande quantité de feuillets de MoS_2 , indiquant ainsi que les $IF - MoS_2A$ ont subi des déformations beaucoup plus importantes comparés aux $IF - MoS_2C$ sollicités dans les mêmes conditions. La figure 3.25 montre que les débris d'usure composés de petits morceaux de feuillets de MoS_2 s'agglomèrent et forment une sorte de matrice mince qui semble jouer un rôle important dans la protection des surfaces frottantes contre l'usure.

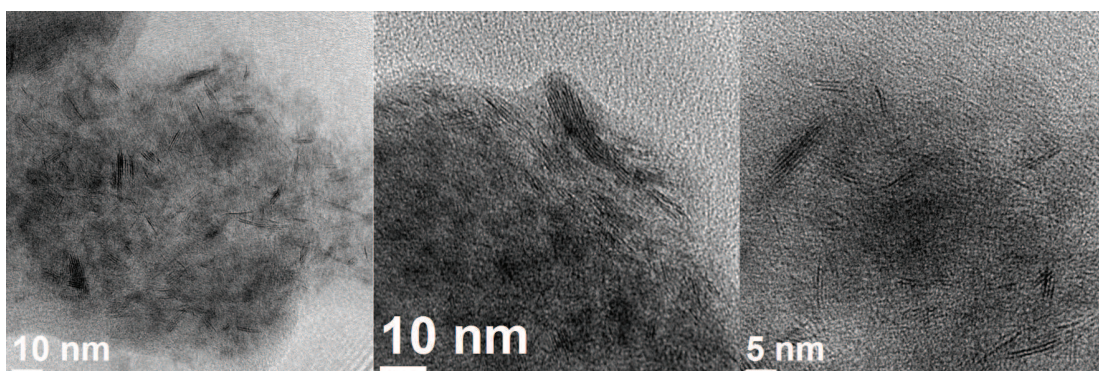


FIGURE 3.25 – TEM images of wear particles collected after friction test performed with PAO6+1% $IF - MoS_2A$. These particles are composed of a mixture of thin nano-sheets.

Sur la figure 3.26 est présentée une image MET d'une agglomération de particules d'usure ainsi que l'analyse EDX correspondante. Les résultats de cette analyse montre que les débris d'usure issus des $IF - MoS_2A$, suite à un test de frottement, ne contiennent que très peu d'oxygène (2.63 %) et de fer (1.16%) et sont composés uniquement de feuillets de MoS_2 avec 64.62% de Mo et 31.59% de S. Ces résultats supposent que les surfaces lubrifiées avec les $IF - MoS_2A$ ne se sont pas usées durant le test de frottement et confirment donc les observations effectuées sur le tribofilm.

Il est clair que la facilitée des $IF - MoS_2A$ à s'exfolier et à alimenter immédiatement dès les premiers cycles de frottement le contact avec des feuillets de MoS_2 est à l'origine de l'usure quasi négligeable des surfaces frottantes ainsi que de la stabilité du coefficient de frottement tout au long de l'essai.

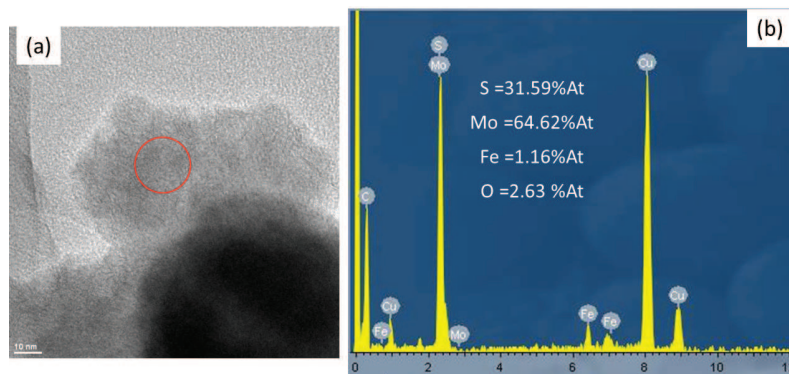


FIGURE 3.26 – (a) : TEM image of wear particles collected after friction test performed with $IF - MoS_2A$ and (b) : EDX spectrum recorded from the area indicated on (a).

3.3.3 Synthèse des observations et des analyses effectuées

Les essais tribologiques ont montré que pour les deux types d' $IF - MoS_2$, l'ajout de 1% de fullerène dans une huile de base réduit considérablement le frottement et l'usure par rapport à la base seule. L'ensemble des analyses effectuées sur les traces d'usure des surfaces frottantes ainsi que sur les débris d'usure montre que si globalement pour les deux types d' $IF - MoS_2$ la protection du contact se fait via la formation d'un tribofilm composé majoritairement de feuillets de MoS_2 , suite à des déformations structurales de type exfoliation que subissent les particules sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement, le mode d'action de chaque type de fullerène dans le contact ainsi que les caractéristiques des tribofilms générés ne sont cependant pas les mêmes.

En effet dans le cas des $IF - MoS_2C$, le tribofilm obtenu à la fin du test de frottement est hétérogène en termes de structure, de composition et d'épaisseur. Il est composé d'un mélange de feuillets de MoS_2 et d'oxyde de fer ainsi que de particules d' $IF - MoS_2C$ intactes. La présence d'oxyde de fer dans le tribofilm atteste d'un phénomène d'usure qui a eu lieu au cours du test de frottement. La présence simultanée de particules intactes et de feuillets exfoliés indique que la structure des fullerènes est préservée après le test de frottement et que l'exfoliation se fait uniquement au niveau

des feuillettes externes de la particule. Ce résultat est confirmé par les observations de débris d'usures ou nous avons constaté que l'unique endommagement subi par les $IF - MoS_2C$ est l'exfoliation de leurs couches externes. Cela laisse supposer que la diminution progressive du coefficient de frottement ainsi que l'hétérogénéité du tribofilm soient liées à une exfoliation progressive et très lente des $IF - MoS_2C$ au cours du test de frottement due à leur structure pleine, parfaitement lamellaire, bien organisée et sans défauts.

Dans le cas des $IF - MoS_2A$, le tribofilm est beaucoup plus mince comparé à celui obtenu avec les $IF - MoS_2C$ et surtout plus homogène en termes de structure, d'épaisseur et de composition. En effet il est constitué d'une fine couche de feuillettes de MoS_2 alignés dans la direction du frottement et posée sur la couche d'oxyde de fer native. Les débris d'usure correspondant aux $IF - MoS_2A$ sont composés exclusivement d'une coalescence de feuillettes de MoS_2 indiquant que les $IF - MoS_2A$, sous l'effet de la sollicitation mécanique, se sont complètement exfoliés donnant lieu dans le contact à un film mince composé de feuillettes de MoS_2 . Des analyses EDX de ces débris d'usure indiquent la présence d'une quantité négligeable de fer et d'oxygène par rapport à la quantité de molybdène et de soufre ce qui confirme une usure quasi-négligeable des surfaces lubrifiées avec les $IF - MoS_2A$. Il semble donc que la stabilité du coefficient de frottement tout au long du test de frottement lubrifié avec les $IF - MoS_2A$ ainsi que sa faible valeur (0.03) soit une conséquence d'une exfoliation immédiate et rapide des fullerènes dans le contact, libérant ainsi des feuillettes de MoS_2 .

Ces résultats sont en corrélation avec les observations du comportement en compression et/ou en cisaillement des deux systèmes d' $IF - MoS_2$, dans un contact dynamique, et réalisées de manière *in situ* dans le MET (chapitre 2). En effet ces observations ont clairement montré qu'à l'échelle d'une nanoparticule individuelle, les $IF - MoS_2C$ sollicités en compression, présentaient une résistance à l'exfoliation beaucoup plus élevée que celle des $IF - MoS_2A$. A titre d'exemple, sous 1 GPa de pression, seuls quelques feuillettes de la couche externe d'une particule d' $IF - MoS_2C$ sont exfoliés, alors que la structure d'une particule d' $IF - MoS_2A$ est complètement déstructurée sous cette même pression donnant lieu à des feuillettes de MoS_2 couvrant les surfaces du contact. De plus, des essais couplant pression et cisaillement ont mis en évidence la capacité des $IF - MoS_2C$ à rouler et à glisser dans le contact alors que les $IF - MoS_2A$ sollicités dans les mêmes conditions s'exfoliaient complètement.

Mécanismes de lubrification proposés :

En couplant les observations réalisées de manière *in situ* dans le MET à l'ensemble des analyses et des observations réalisées *ex situ* sur les tribofilms et les débris d'usure, deux mécanismes de lubrification sensiblement différents sont proposés pour les deux systèmes d' $IF - MoS_2$ étudiés.

La figure 3.27 résume le mode d'action des $IF - MoS_2C$ dans un contact frottant. Il se présente en trois étapes. Les $IF - MoS_2C$, une fois dans le contact, s'exfolient progressivement et lentement au niveau de leur couche externe libérant des feuillettes de MoS_2 . Les feuillettes exfoliés adhèrent ensuite aux surfaces formant un film protecteur contre l'usure. Ce mode d'action présente un inconvénient

qui concerne la quantité de feuillets libérés dans le contact durant chaque cycle de frottement. Elle apparaît insuffisante pour former immédiatement un film homogène couvrant la totalité de la zone de frottement. Ce défaut d'alimentation en feuillets de MoS_2 semble être à l'origine d'une usure progressive du contact durant l'essai de frottement. Ce mode d'action suppose aussi une formation progressive du tribofilm au cours de l'essai de frottement ce qui laisse penser que le contact n'est pas bien protégé durant les premiers cycles. Or, nous avons vu que le diamètre de la trace d'usure est de l'ordre du diamètre de Hertz après les 100 premiers cycles de frottement, attestant d'une usure négligeable. Cela pourrait signifier que les fullerènes, une fois dans le contact, ne protégeraient les surfaces pas uniquement en s'exfoliant et en libérant des feuillets de MoS_2 mais aussi en roulant et/ou en glissant dans le contact au moins jusqu'à ce que le phénomène d'exfoliation prenne le dessus. Ce mécanisme de lubrification additionnel a été longtemps discuté dans la littérature sans jamais avoir pu être confirmé [14, 15]. Or, dans le cadre de nos expériences *in situ* sous MET, la capacité des $IF - MoS_2C$ sous sollicitation mécanique à rouler et à glisser dans un contact a été observée en temps réel, ainsi que leur tendance à glisser dans le contact lorsqu'ils sont sollicités en compression. De plus, l'ensemble des analyses *ex situ* réalisées sur le tribofilm ainsi que sur les débris d'usure à l'issue d'un essai de frottement lubrifié avec la dispersion à 1% d' $IF - MoS_2C$ confirment la présence de fullerènes intacts dans la zone de frottement.

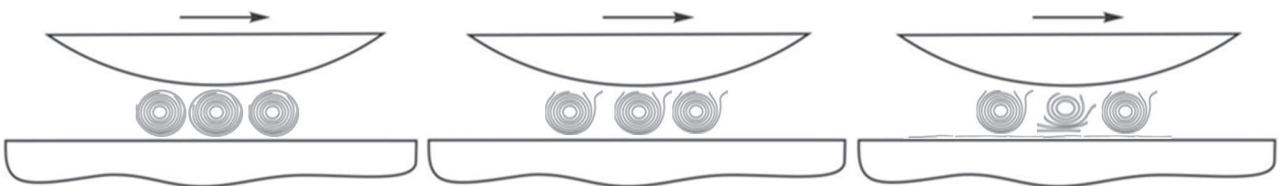


FIGURE 3.27 – Schematic presentation of lubrication mechanisms of $IF - MoS_2C$ during friction test based on individual fullerene exfoliation.

En résumé, les $IF - MoS_2C$ agissent via deux mécanismes de lubrification complémentaires pour protéger les surfaces de l'usure et réduire le frottement. Ces mécanismes consistent en une exfoliation progressive de leur couche externe libérant dans le contact des feuillets de MoS_2 , couplée à un phénomène additionnel de roulement et/ou glissement des fullerènes durant le frottement. Cependant, il est nécessaire de rappeler que ce mode d'action proposé pour les $IF - MoS_2C$ n'est pas à généraliser pour tous les types de $IF - MeS_2$. En effet, il dépend d'une part des conditions expérimentales d'essai, à savoir la nature des surfaces frottantes, et d'autre part des caractéristiques intrinsèques des $IF - MoS_2C$, à savoir une structure fullerène fortement ordonnée et sans défaut ainsi qu'une morphologie pleine et quasi-sphérique. Cela n'est pas le cas des $IF - MoS_2A$ qui présentent des caractéristiques intrinsèques différentes, et par conséquent un mode d'action différent de celui des $IF - MoS_2C$. En effet les $IF - MoS_2A$, au cours de la sollicitation mécanique dans un contact frottant ont tendance à s'agglomérer et à se compacter. Ainsi l'exfoliation ne se fait pas au niveau d'une particule isolée, ce qui est le cas des $IF - MoS_2C$, mais plutôt

au niveau d'une agglomération de $IF - MoS_2A$, donnant lieu dans le contact à des couches de feuillets de MoS_2 couvrant la totalité de la zone du frottement et formant ce qui s'apparente à un film physique séparant les deux surfaces du contact (figure 3.28). Durant le frottement, quelques feuillets de MoS_2 adhèrent aux surfaces du contact formant un tribofilm homogène de quelques nanomètres d'épaisseur.

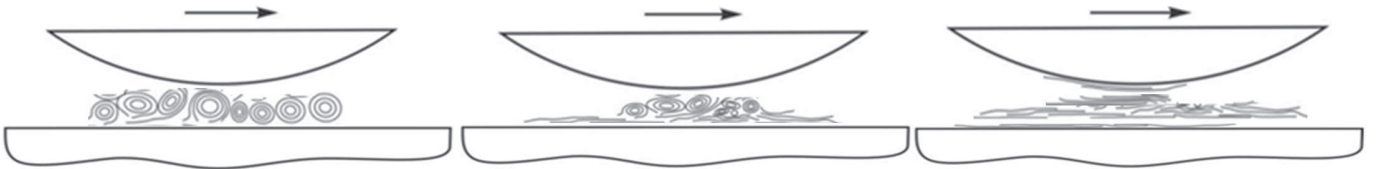


FIGURE 3.28 – Schematic presentation of lubrication mechanisms of $IF - MoS_2A$ during friction test based on the exfoliation of nanosheets from aggregates.

Enfin, outre la résistance mécanique faible des $IF - MoS_2A$, qui facilite leur exfoliation dans le contact en comparaison avec les $IF - MoS_2C$, la différence de taille entre les deux types d' $IF - MoS_2$ semble jouer un rôle important sur leurs mécanismes de lubrification. En effet plus la taille des particules est petite et plus facile est l'alimentation du contact.

Après avoir montré que le taux d'organisation de la structure des fullerènes influençait leurs propriétés tribologiques et donc leur mécanisme de lubrification, nous allons à présent nous intéresser à l'influence que peut avoir une structure fullerène creuse par rapport à une structure pleine. De façon similaire à la démarche employée pour l'étude des $IF - MoS_2$, nous allons donc nous intéresser aux propriétés tribologiques ainsi qu'aux mécanismes d'action des $IF - WS_2$ de structure lamellaire creuse.

3.4 Influence de la cavité centrale des fullerènes sur leurs propriétés tribologiques et mécanismes de lubrification : $IF - WS_2$

3.4.1 Propriétés tribologiques

La comparaison de l'évolution du coefficient de frottement de la dispersion $PAO6 + IF - WS_2$ avec celui des deux dispersions à base d' $IF - MoS_2$ indique que le coefficient de frottement des $IF - WS_2$ est aussi stable que celui des $IF - MoS_2A$ tout au long de l'essai mais plus élevé que celui des $IF - MoS_2A$ et des $IF - MoS_2C$. En effet, alors qu'en présence des $IF - MoS_2A$, le coefficient de frottement commence à 0.038 et diminue jusqu'à 0.03 à la fin du test, celui des $IF - WS_2$ commence à 0.05 et diminue jusqu'à 0.045 (figure 3.29a). Nous nous sommes par la suite intéressé à l'évolution du coefficient de frottement de la dispersion $PAO6 + IF - WS_2$ en

fonction de la pression appliquée. La figure 3.28b montre que pour les trois pressions appliquées (0.83GPa, 1.12GPa et 1.42GPa), le coefficient de frottement ne varie que très peu, contrairement aux $IF - MoS_2$ qui présentent les meilleures propriétés réductrices de frottement sous pression de contact élevée (figure 3.39b).

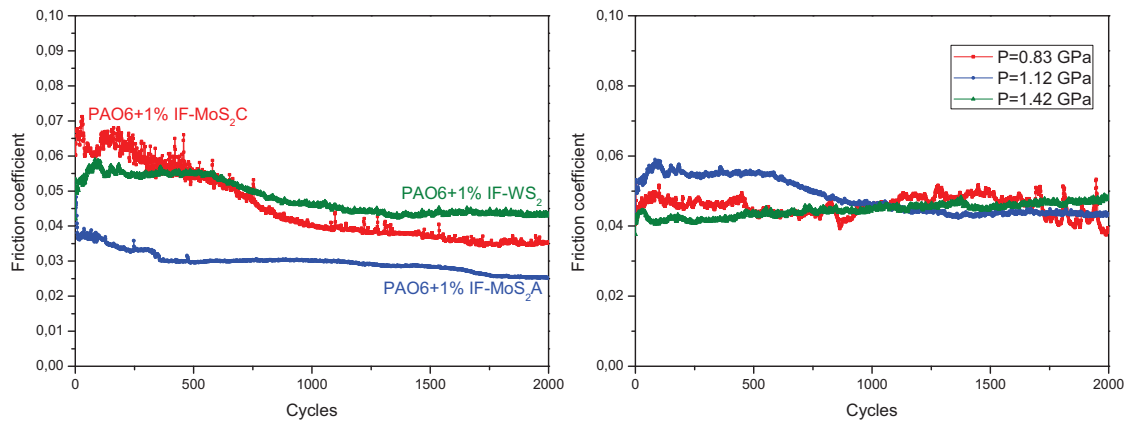


FIGURE 3.29 – (a) : Friction coefficient evolution obtained with $IF - MoS_2C$, $IF - MoS_2A$ and $IF - WS_2$ at 1% in PAO6 (P=1.12 GPa, v=3mm/s, ambient T°). (b) : Effect of contact pressures on friction coefficient with a 1% $IF - WS_2$ dispersion.

Les traces d'usure sur les billes et les plans générées à l'issu des essais de frottement avec la dispersion $PAO6 + IF - WS_2$ ont été observées par microscopie optique. Ces observations sont rapportées dans le tableau 3.7.

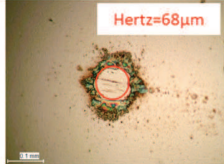
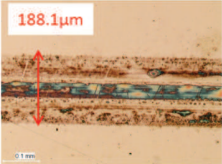
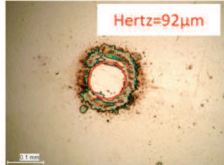
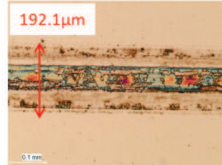
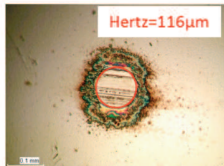
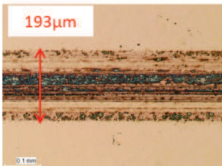
Pressure	Sphere	Flat
P=0.83GPa		
P=1.12GPa		
P=1.42GPa		

TABLE 3.7 – Effect of contact pressures on wear scars diameters observed on the sphere and flate after friction test with PAO6+ 1% $IF - WS_2$.

Nous constatons que de façon similaire aux $IF - MoS_2$, l'ajout de 1% d' $IF - WS_2$ contribue à

diminuer l'usure en comparaison avec la PAO6 seule. Cependant les faciès d'usure obtenus avec les $IF - WS_2$ sont différents. En effet, quelle que soit la pression appliquée, nous observons sur les billes une zone centrale circulaire intacte d'une taille de l'ordre du diamètre de Hertz entourée d'une couronne assez épaisse. La largeur de cette couronne augmente avec la pression appliquée. Sur les plans, nous constatons un effet miroir par rapport aux traces de frottement sur les billes. En effet un dépôt épais de même couleur que celui des couronnes sur les billes recouvre le centre de la trace de frottement alors que sur le reste de la trace nous observons la présence de ce qui semble être un film très mince et hétérogène avec des zones plus foncées que d'autres. De plus, nous constatons que la taille de la zone de frottement varie très peu en fonction de la pression. Cela peut être lié à la variation très faible du coefficient de frottement avec la pression appliquée. A ce stade, nous pouvons conclure que les $IF - WS_2$ dispersés dans la PAO6 présentent des propriétés tribologiques aussi intéressantes que celles des deux types d' $IF - MoS_2$. Cependant il semble que la manière dont les $IF - WS_2$ interagissent avec les surfaces est différente à la fois de celle des $IF - MoS_2C$ et des $IF - MoS_2A$. En effet la zone de contact lubrifiée avec les $IF - WS_2$ présente un aspect bien particulier. En ce qui concerne le coefficient de frottement, il est aussi stable que celui des $IF - MoS_2A$ mais plus élevé que celui obtenu avec les deux dispersions à 1% d' $IF - MoS_2$. Dans ce qui suit, nous allons donc nous intéresser aux modes d'action des $IF - WS_2$ dans un contact frottant et nous allons tenter d'apporter des éléments de compréhension sur l'influence des caractéristiques intrinsèques des $IF - WS_2$ sur leur mécanisme d'action.

Nous allons donc suivre une démarche similaire à celle employée dans le cas des $IF - MoS_2$ (paragraphe 3.3.2) qui consiste à analyser et à observer de manière *ex situ* la trace d'usure sur le plan ainsi que les particules d'usure générées suite à un test de frottement réalisé avec une pression de contact égale à 1.12 GPa, une vitesse égale à 3 mm/s et à la température ambiante. Nous nous intéresserons d'abord à l'aspect particulier de la trace de frottement. Pour cela des observations en microscopie électronique à balayage du plan après frottement ont été effectuées.

3.4.2 Mécanismes de lubrification des $IF - WS_2$

3.4.2.1 Observation MEB de la trace de frottement

Le cliché MEB présenté sur la figure 3.30a. met en évidence l'hétérogénéité de la trace de frottement générée avec les $IF - WS_2$ et confirme les observations réalisées en microscope optique. En effet nous pouvons distinguer sur la trace de frottement une zone centrale de couleur noire ayant un contraste plus élevé que le contour de la trace et d'une largeur de l'ordre du diamètre d'Hertz.

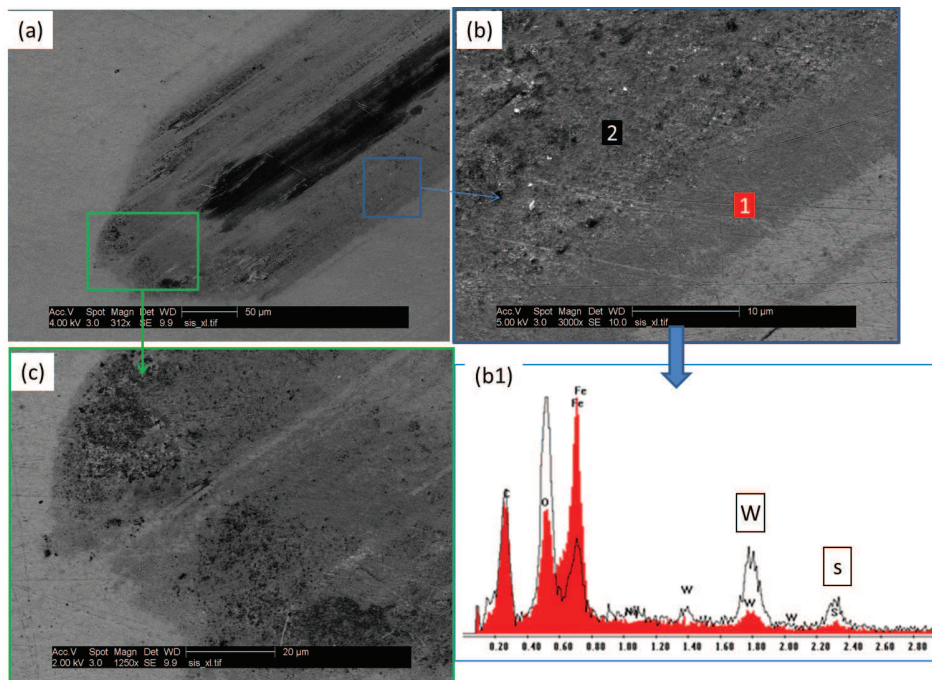


FIGURE 3.30 – SEM micrographs of a flat wear scar after friction test in a contact lubricated with a 1% $IF - WS_2$ dispersion. (a) : overview of the wear track ; (b and c) : a detail of the edge of the wear track ; (b1) : EDX analysis recorded from the corresponding locations marked on the micrograph (b).

Des observations à plus fort grossissement des différentes zones du contour de la trace mettent en évidence la présence d'un film rugueux qui semble contenir des fullerènes (figure 3.30b et 3.30c). Des analyses EDX réalisées sur ce film rugueux indique la présence de tungstène (W) et de soufre (S) en quantité importante comparé avec l'extrémité de la trace de frottement (figure 3.30b1).

Nous nous sommes par la suite intéressés à la zone centrale de la trace caractérisée par un contraste plus important. La figure 3.31 présente des clichés MEB réalisés à différents grossissements de cette zone. On y constate clairement la présence d'un film assez épais, homogène et plus lisse que celui observé à l'extrémité de la trace (figure 3.31b). Ce film semble contenir des fullerènes intacts. Sur les figures 2.31c. et 2.31d. nous observons une concentration de ces fullerènes aux niveaux des défauts et des rayures sur la surface.

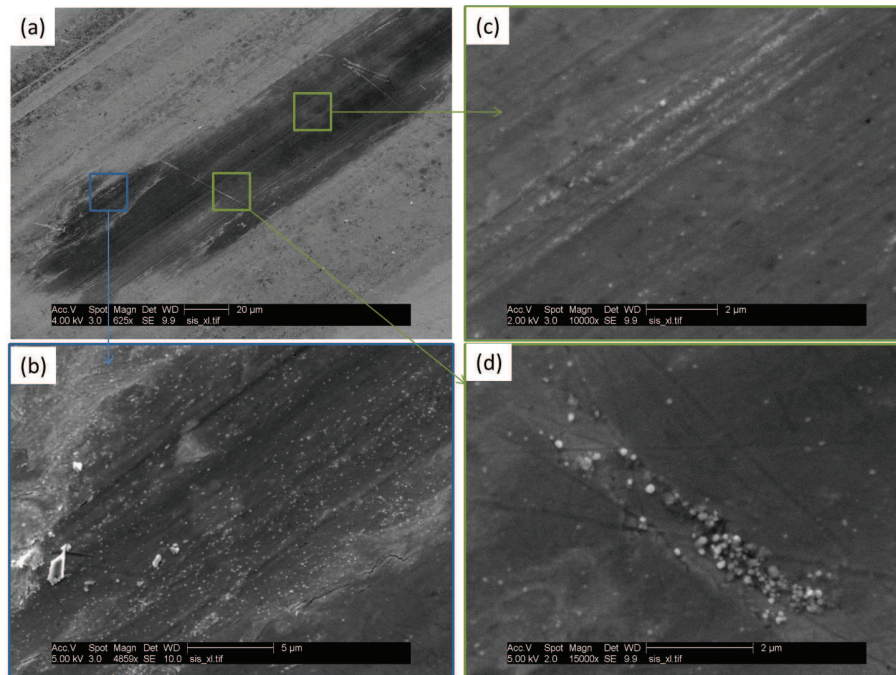


FIGURE 3.31 – SEM micrographs at different magnifications of the centre of the wear track. The observed tribofilm is formed through boundary friction of a PAO6+1% $IF - WS_2$ in a steel/steel contact.

Cette aspect particulier de la trace de frottement pourrait être interprété par l'existence d'un phénomène de portance créée par les fullerènes qui resteraient emprisonnés tout autour de la zone de contact. Ce phénomène entrainerait une diminution de la pression au niveau de la zone de contact, en augmentant l'aire de contact. Cela pourrait expliquer la présence des particules de $IF - WS_2$ sur les bords de la zone de frottement formant un dépôt de matière d'aspect rugueux en comparaison avec le centre de la trace.

Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature. Ainsi Kalin [16] reporte à la suite d'un essai de frottement lubrifié avec une dispersion de nanoparticules de $NT - MoS_2$ dans la PAO, l'accumulation de matière active aux bords du contact. Il explique la tendance des nanoparticules à se faire éjecter de la zone centrale du contact pendant le frottement par le fait que les conditions tribologiques ne sont pas exactement identiques entre le centre et les bords du contact. En effet la pression est plus faible et l'écart entre les surfaces est plus élevé à l'extrémité du contact. Cela signifie également qu'en fonction des conditions tribologiques dans les différentes zones du contact, les grandes particules pourraient ne pas être en mesure d'entrer dans le contact ou d'y rester et qu'elles s'accumuleront plutôt aux bords du contact, favorisant ainsi le phénomène de portance, tandis que le centre de la zone de contact sera alimenté avec les particules de plus petite taille et par les feuillets exfoliés. Rapoport [7] mentionne que ce phénomène de portance n'est possible qu'à partir d'une taille critique de nanoparticules qui

dépend des conditions tribologiques du contact, et à partir de laquelle les particules commencent à se faire éjecter du contact. Or dans le cadre de cette étude les $IF - WS_2$ ont une taille plus grande que celle des $IF - MoS_2C$ et semblent avoir une tendance plus élevée à l'agglomération. En effet Rosetveing [18] en se basant sur des observations MEB, constate que la phase des $IF - WS_2$ est constituée d'agglomérats de plus de $10 \mu m$ de large comptant chacun des milliers de nanoparticules rendant leur séparation plus difficile en comparaison avec la phase d' $IF - MoS_2C$ composée d'agglomérats de taille nettement plus petite. Elle attribue cette différence aux méthodes de synthèse des deux types de particules. En effet les nanoparticules de $IF - MoS_2C$ sont réellement produites une par une en phase gazeuse, tandis que les $IF - WS_2$ sont préparés dans un réacteur à lit fluidisé par sulfuration d'agglomérats de particules d'oxyde. Cette différence de taille et de taux d'agglomération entre les deux types de nanoparticules semble donc être à l'origine du phénomène de portance observé uniquement avec les $IF - WS_2$.

Par ailleurs, la présence d'un film assez épais couvrant le centre de la trace de frottement sur une largeur de l'ordre du diamètre de Hertz et contenant des fullerènes indique que les $IF - WS_2$ pénètrent dans le contact en quantité suffisante pour le protéger (figure 3.32a). Cela est probablement dû à la morphologie creuse des $IF - WS_2$ qui leur confère une élasticité élevée, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, favorisant ainsi leur aplatissement et par conséquent leur pénétration dans le contact malgré leur taille plus grande que celle des $IF - MoS_2C$. Une fois dans le centre du contact les $IF - WS_2$ s'exfolient donnant lieu à des feuillets de WS_2 qui adhèrent aux surfaces et forment un tribofilm (figure 3.32b).

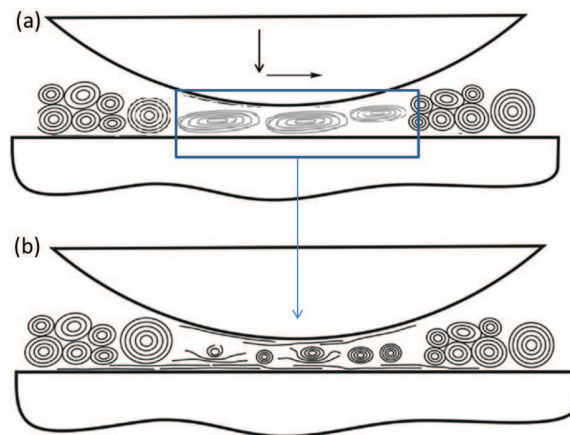


FIGURE 3.32 – Schematic presentations of pushing the larger nanoparticles and aggregates from the contact and the penetration and the exfoliation of the flattened nanoparticles in the center of the contact[16].

Afin de mieux comprendre comment le tribofilm s'est formé sur la surface du substrat nous nous sommes intéressés à sa composition chimique. Pour cela des analyses par spectroscopie de photo électrons ont été réalisées sur le tribofilm ainsi que sur la poudre de référence ($IF - WS_2$).

3.4.2.2 Caractérisation chimique du tribofilms : Analyse de surface (XPS)

La figure 3.33 compare les spectres du tungstène 'W' du niveau '4d' et du soufre 'S' du niveau '2p' obtenus à partir des nanoparticules d' $IF - WS_2$ et du tribofilms. La déconvolution du pic W4f de la poudre indique la présence d'une contribution principale à 32.2 eV correspondant à la liaison S-W-S ainsi qu'une contribution faible de l'oxyde de tungstène à 35.5 eV correspondant à la liaison O-W-O. On retrouve ces deux contributions dans la déconvolution du pic W4d du tribofilms avec une légère augmentation de l'intensité relative de l'oxyde de tungstène. De même, le pic S2p de la poudre met en évidence une forte contribution à 161.8 eV correspondant à la liaison W-S-W ainsi qu'une très faible contribution à 168.4 eV correspondant à la liaison soufre-oxygène de type (sulfate, sulfite,...). Sur le tribofilms, on s'aperçoit que les contributions du pic S2p sont les mêmes. En revanche leurs intensités relatives sont différentes en comparaison avec celles de la poudre. En effet la contribution de l'oxyde de soufre à 168.4 eV augmente et devient aussi intense que celle de la liaison $W - S - W$.

La faible quantité d'oxyde de tungstène présent dans la poudre peut provenir d'un résidu du précurseur WO_3 qui n'a pas réagi au cours de la phase de synthèse tandis que le soufre oxydé peut être une conséquence d'une oxydation post synthèse des éventuelles bords libres qui peuvent exister dans la structure des $IF - WS_2$. Sur le tribofilms, la composante $W - S$ provient soit de la présence de fullerènes intacts dans le tribofilms soit de feuillets exfoliés de WS_2 .

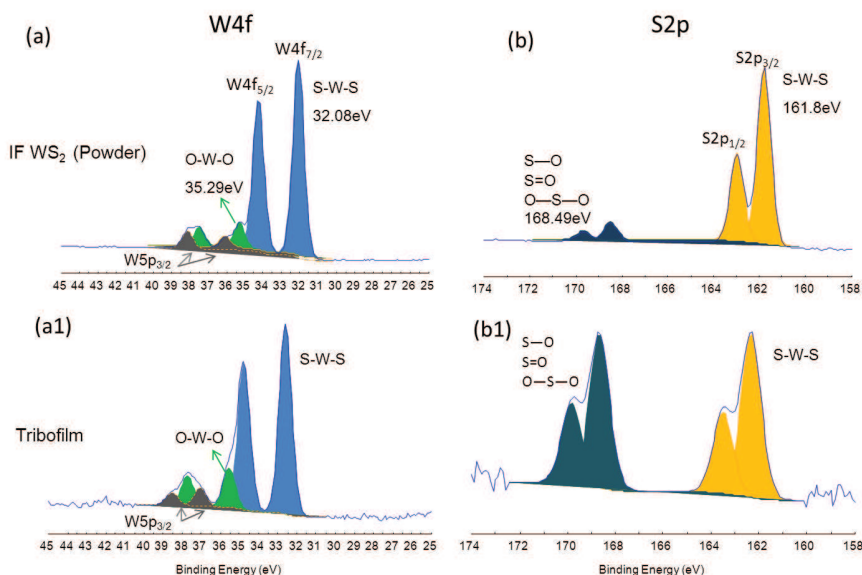


FIGURE 3.33 – W4f and S2p XPS spectra of $IF - WS_2$: (a and b) and tribofilms : (a1 and b1).

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la contribution importante de la liaison soufre-oxygène dans le tribofilms. La première est que les feuillets exfoliés de WS_2 sont préférentiellement oxydés aux niveaux des atomes du soufre à l'issue du test de frottement (figure 3.34a). Cela

suppose que la proportion de tungstène et de soufre est la même dans la poudre et sur le tribofilm et que le soufre soit plus réactif et sensible à l'oxydation que le tungstène. Or la proportion $\frac{W}{S}$ est égale à 0.47 dans la poudre et à 0.29 dans le tribofilm ce qui signifie un déficit en tungstène sur le tribofilm par rapport à la poudre. Cette différence de proportion $\frac{W}{S}$ entre la poudre et le tribofilm laisse supposer qu'il y a eu une rupture de la liaison soufre-tungstène au sein des feuillets de WS_2 exfoliés au cours du test de frottement, d'où la seconde hypothèse présentée sur la figure 3.34b qui suppose une rupture de la liaison $W - S$ au sein des feuillets exfoliés, libérant ainsi du soufre qui va s'adhérer et s'oxyder à la surface du substrat. Cela ne semble pas être le cas du tungstène qui n'adhère pas à la surface du contact.

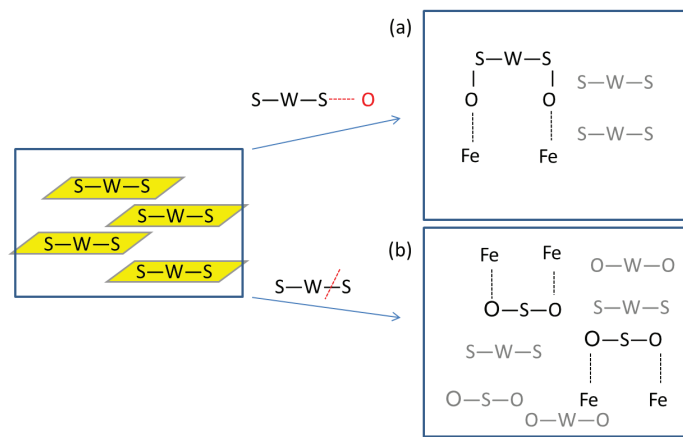


FIGURE 3.34 – Possible chemical interaction of $2h - WS_2$ with iron oxide layer.

Toutefois, ces analyses ne nous permettent pas de nous prononcer d'avantage ni sur l'oxydation et l'adhésion de ce soufre sur la surface du substrat ni sur le déficit en tungstène sur le tribofilm. Cependant une des hypothèses qui peut être émise pour expliquer le déficit en tungstène sur le tribofilm est que ce dernier soit évacué avec l'huile au cours du test de frottement.

Au vu de ces analyses XPS il semble donc que la composition des fullerènes puisse jouer un rôle dans la tribochimie des tribofilms ; en particulier les liaisons covalentes entre le métal et le soufre ($IF - MoS_2$ ou $IF - WS_2$).

Afin de mieux comprendre comment le tribofilm s'est formé sur le substrat nous nous sommes intéressés à sa composition en profondeur ainsi qu'aux interactions entre le film et le substrat. Pour cela une lame mince a été usinée par FIB à partir du tribofilm.

3.4.2.3 Nature de l'interface entre le film et le substrat : Analyse de profondeur

La figure 3.35 montre la zone d'usinage de la lame mince. La lame est usinée au centre de la trace de frottement au niveau du tribofilm de couleur noir. La méthode d'usinage, les couches de protection utilisées pour protéger le tribofilm, ainsi que les dimensions de cette lame sont identiques

à celles des deux précédentes lames minces usinées à partir du tribofilm obtenu avec les deux types d' $IF - MoS_2$.

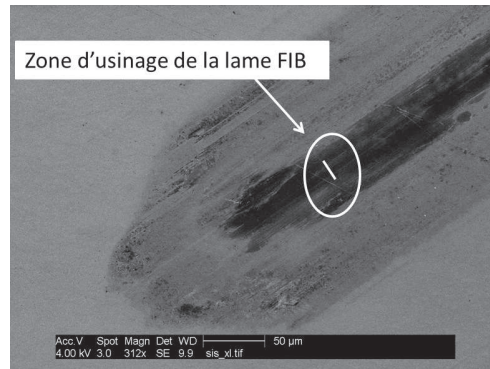


FIGURE 3.35 – SEM image showing the location of the machining of the FIB cross section.

La figure 3.36 présente deux clichés MET et deux spectres EDX réalisés dans deux zones de la lame mince. Nous observons tout d'abord à partir de ces clichés MET la présence d'un tribofilm recouvrant la surface de l'acier.

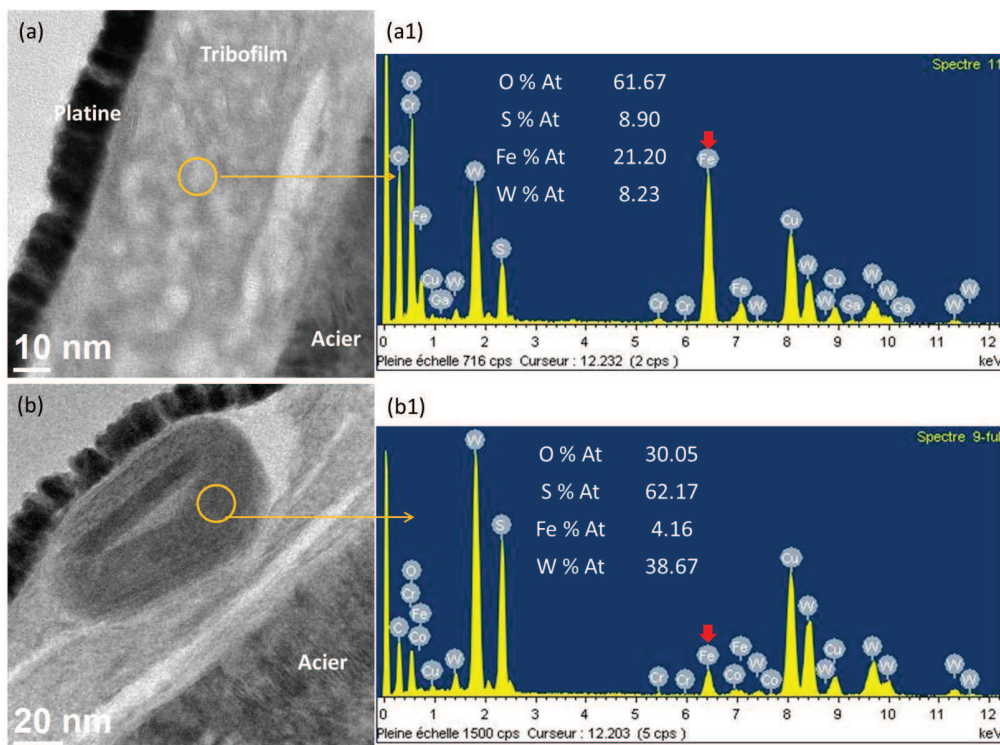


FIGURE 3.36 – TEM observations of the tribofilm FIB cross section prepared from the rubbed flat after friction test with the $IF - WS_2$: (a) and (b). Figures (a1) et (b1) are EDX results from the corresponding locations marked on the micrographs (a) and (b).

L'épaisseur de ce tribofilm varie entre 70 nm et 100 nm en fonction des zones observées. Elle est

plus importante que l'épaisseur du tribofilme obtenu avec les $IF - MoS_2C$ (10-50 nm) ainsi que celle du tribofilme obtenu avec les $IF - MoS_2A$ de l'ordre de 10-15 nm.

Sur la figure 3.36a. nous constatons que ce tribofilme est hétérogène en terme de contraste. L'analyse EDX de ce tribofilme donne sa composition chimique moyenne. Les éléments carbone, tungstène, soufre, oxygène et fer sont présents sur l'ensemble de la lame (figure 3.36a1). La détection des atomes de cuivre et de cobalt est due au support de la lame. L'élément carbone peut provenir de l'huile PAO6 ou de la contamination sous le faisceau d'électrons. La figure 3.36b atteste de la présence de particules intactes d' $IF - WS_2$ dans le tribofilme confirmant ainsi nos observations MEB de la zone de frottement.

Des observations à plus fort grossissement montre que le tribofilme est constitué majoritairement de feuillets de WS_2 orientés aléatoirement. On distingue aussi la présence de certaines zones amorphes de contraste plus faible (figure 3.37a et 3.37b). Une image haute résolution de la zone d'intérêt encadrée en rouge sur la figure 3.37b permet de distinguer ce qui semble être une zone de transition (interface) entre le substrat en acier et le tribofilme, délimitée en trait vert sur la figure 3.37c.

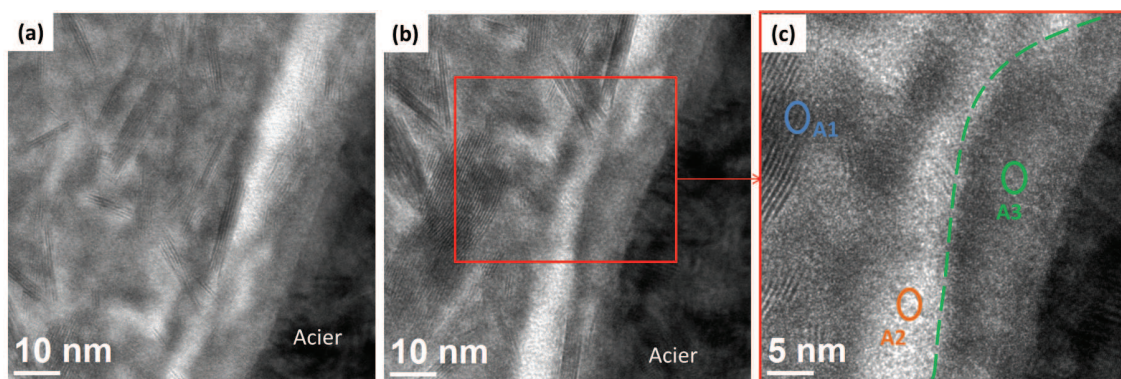


FIGURE 3.37 – TEM images of a tribofilm/ substrate interface FIB cross-section.

Nous avons analysé par EDX les trois différentes zones du tribofilme présentées sur la figure 3.37c. La figure 3.38 présente le résultat des trois analyses EDX réalisées i) sur des plans de WS_2 présents dans le tribofilme (spectre A1), ii) dans la zone amorphe de couleur blanche (spectre A2) et iii) à l'interface substrat-tribofilme (spectre A3). Ces analyses révèlent que les trois zones contiennent de l'oxygène, du soufre, du tungstène et du fer mais dans des proportions différentes. En effet, on constate tout d'abord une concentration importante en soufre (40.88 %At) dans la zone amorphe (spectre A2 de la figure 3.37) par rapport au tungstène (5.34 %At). Cela n'est pas le cas dans les autres zones analysées du tribofilme où l'on obtient un écart beaucoup plus faible entre le pourcentage du soufre et du tungstène (spectre A1 et A3) ainsi qu'une concentration en soufre moins importante (26.74 %At dans la zone A1 et 8.62 % At dans la zone A3).

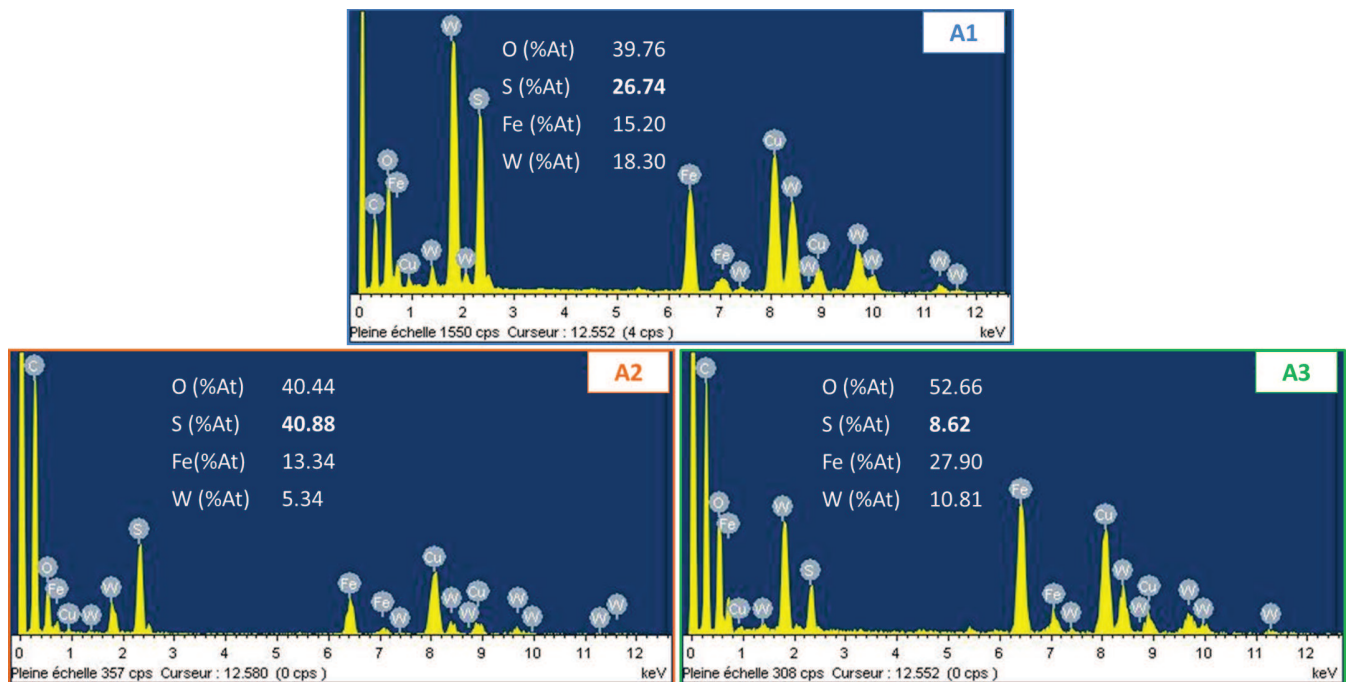


FIGURE 3.38 – EDX analyses performed on the corresponding locations marked on the figure 3.36c.

Nous avons également observé une contribution importante du fer et de l'oxygène par rapport aux autres éléments à l'interface du substrat en acier (figure 3.38.A3). Cela laisse supposer que cette interface puisse correspondre à la couche d'oxyde de fer native du substrat sur laquelle le tribofilme est déposé. Toutefois, nous sommes incapables à ce stade de confirmer cette hypothèse car cet interface n'est pas visible le long du tribofilme. En revanche il est clair que le tribofilme obtenu avec les $IF - WS_2$ est composé d'un mélange de feuillets de WS_2 issu du processus d'exfoliation des fullerènes au cours du frottement et de particules intactes d' $IF - WS_2$. La présence de fer et d'oxygène peut être expliquée par une usure des surfaces frottantes au cours de l'essai ainsi qu'une oxydation *post mortem* du tribofilme. En comparaison avec les tribofilms obtenus avec les deux types d' $IF - MoS_2$, ce tribofilme se rapproche plus en terme de morphologie à celui obtenu avec les $IF - MoS_2C$. Cependant il est plus épais et est constitué d'un nombre de feuillets de WS_2 beaucoup plus élevé. Cela peut s'expliquer par le fait que les $IF - WS_2$ s'exfolient plus facilement sous la sollicitation mécanique donnant lieu dans le contact à un nombre important de feuillets en comparaison avec les $IF - MoS_2C$. Afin de vérifier cette hypothèse et mieux comprendre la nature des déformations subies par les $IF - WS_2$ durant l'essai de frottement, nous allons à présent observer et analyser les débris d'usure récupérés à l'issue d'un test de frottement lubrifié avec les $IF - WS_2$.

3.4.2.4 Analyse des particules d'usure

Les observations MET effectuées sur les particules d'usure obtenues à l'issu d'un test de frottement lubrifié avec les $IF - WS_2$ mettent en évidence la présence de deux types de débris. Le premier type consiste en des particules d' $IF - WS_2$ fortement endommagées, comme le montre les clichés MET de la figure 3.39. Cela signifie que la structure des particules d' $IF - WS_2$, sous l'effet combiné de la pression et du cisaillement durant l'essai de frottement, cèdent. Ces observations confirment que les $IF - WS_2$ subissent des déformations structurales plus importantes que les $IF - MoS_2C$. En effet, alors que la structure des $IF - MoS_2C$ est préservée durant un essai de frottement et que l'exfoliation de leurs feuillets ne se fait qu'aux niveaux de leurs couches externes, les $IF - WS_2$ subissent quant à eux des déformations de type écrasement (figure 3.39a), rupture des couches de feuillets (figure 3.39b) et cassure (figure 3.39c).

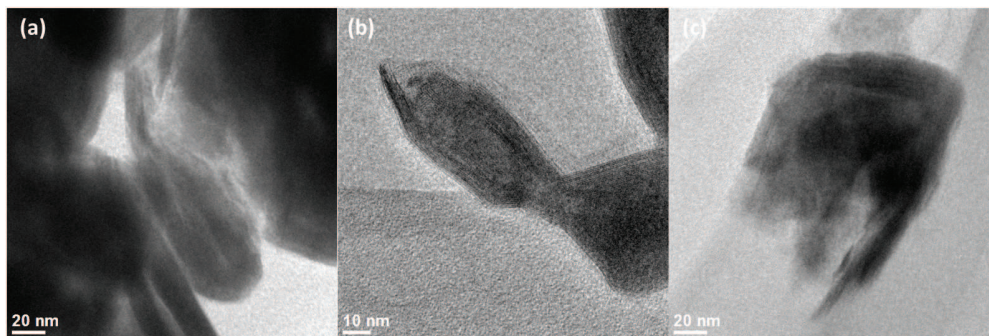


FIGURE 3.39 – TEM images of wear particles collected after friction test performed with $IF - WS_2$

Le deuxième type de débris observé consiste en des agglomérats de feuillets de WS_2 provenant certainement de l'exfoliation des particules durant l'essai de frottement. L'analyse EDX confirme que ces agglomérats sont composés de feuillets de WS_2 (figure 3.40). Ce type de débris ressemble aux débris d'usure observés à l'issu d'un test de frottement lubrifié avec les $IF - MoS_2A$.

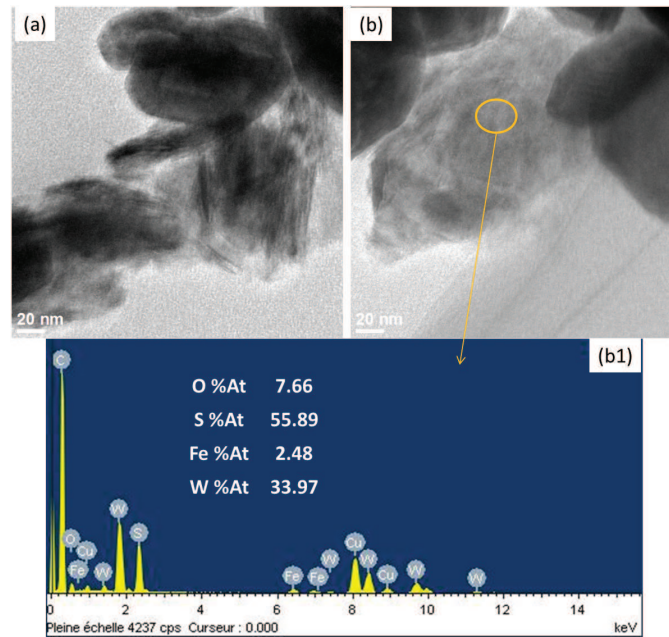


FIGURE 3.40 – TEM images of wear debris collected after friction test performed with $IF - WS_2$: (a) and (b). The debris are composed of WS_2 exfoliated sheets. EDX analysis confirms the presence of tungstene and sulfure : (b1).

La figure 3.41 montre que les endommagements subis par les $IF - WS_2$ durant un essai de frottement sont similaires à ceux observés sur des $IF - WS_2$ individuels sollicités en compression de manière *in situ* dans le MET.

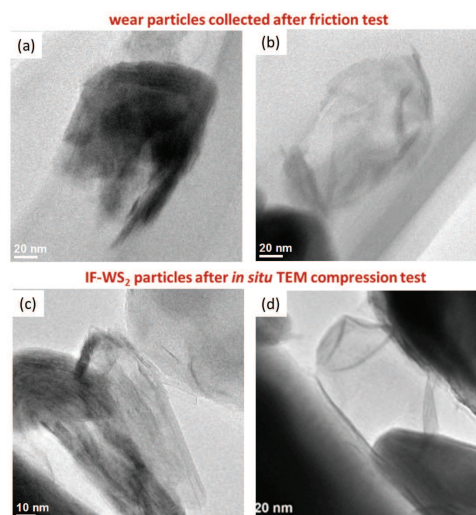


FIGURE 3.41 – Comparison between the deformation occurred to the wear $IF - WS_2$ particles collected after friction test and the deformation occurred to the individual $IF - WS_2$ particle after *in situ* TEM compression test.

3.4.3 Synthèse des observations et des analyses effectuées

Les $IF - WS_2$ possèdent des propriétés tribologiques tout aussi intéressantes que celles obtenues avec les deux systèmes d' $IF - MoS_2$ en termes de réduction du frottement et de l'endommagement des surfaces. Ces propriétés sont associées à un mécanisme de lubrification similaire à celui des deux types d' $IF - MoS_2$, à savoir une libération de feuillets dans le contact et la formation d'un tribofilm sur la surface.

Cependant, les caractéristiques du tribofilm obtenu avec les $IF - WS_2$, ainsi que les déformations subies par les $IF - WS_2$ sont différentes de celles observées dans le cas des deux systèmes d' $IF - MoS_2$. Concernant le tribofilm, nous avons montré qu'il est plus épais que ceux obtenus avec les deux types d' $IF - MoS_2$ mais tout aussi homogène que celui obtenu avec les $IF - MoS_2A$. Il est composé d'un mélange de fragments et de feuillets de WS_2 ainsi que de particules intactes d' $IF - WS_2$.

En ce qui concerne les débris d'usure, ils sont composés d'un mélange de particules déstructurées, de fragments de particules ainsi que de couches de feuillets exfoliés. Cela atteste d'un processus d'exfoliation intermédiaire entre celui des $IF - MoS_2C$ et celui des $IF - MoS_2A$ associé aux propriétés intrinsèques des $IF - WS_2$ en particulier à leur morphologie creuse et leur forme facettée. Ces résultats sont en corrélation avec les observations '*In situ TEM*' du comportement en compression des $IF - WS_2$ dans un contact dynamique (chapitre 2). En effet ces observations ont clairement montré qu'en fonction de la présence ou non de défauts dans la structure des $IF - WS_2$, ces particules sollicitées en compression soit se déstructuraient complètement soit s'exfoliaient uniquement au niveau des feuillets externes tout en conservant leur structure du départ, alors que leur morphologie creuse leur confèrent une élasticité plus élevée en comparaison avec les $IF - MoS_2C$. En se basant sur l'ensemble de ces résultats nous avons schématisé sur la figure 3.42 ce que nous pensons être le mode d'action des $IF - WS_2$.

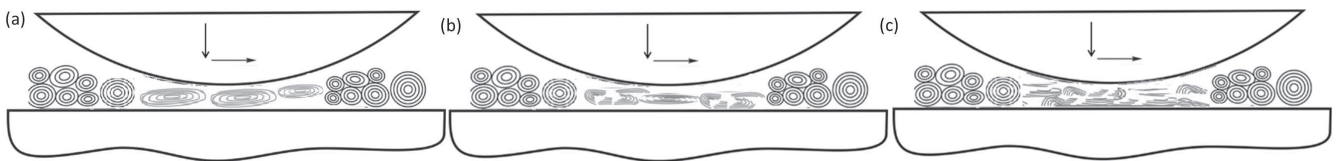


FIGURE 3.42 – Schematic presentation of lubrication mechanisms : (a) Flattened $IF - WS_2$ (b) Exfoliation and breaking of the $IF - WS_2$ and (c) exfoliation of broken smaller multi-wall pieces. The arrows are showing the sliding direction.

Durant un essai de frottement, les $IF - WS_2$ pénètrent dans le contact en s'aplatissant grâce à leur morphologie creuse. Une fois dans le contact et sous l'effet de la sollicitation mécanique, ces fullerènes i) soit se cassent donnant lieu à des fragments de particules, ii) soit s'exfolient donnant lieu à des feuillets de WS_2 . Ainsi un tribofilm se forme à la surface du contact. Les fullerènes ayant une taille plus importante s'accumulent aux extrémités du contact augmentant

ainsi l'aire de contact entre les deux surfaces et abaissant la pression. Ces deux mécanismes sont complémentaires et dépendent des caractéristiques des $IF - WS_2$. En effet leur morphologie creuse facilite leur pénétration dans le contact, leur forme facettée favorise leur exfoliation alors que leur taille et leur taux d'agglomération favorisent leur accumulation aux extrémités du contact.

A partir de cette étude portant sur les propriétés tribologiques et les mécanismes de lubrification de ces trois systèmes de fullerènes dans un contact frottant en acier, nous avons mis en évidence des différences au niveau des modes d'action des trois systèmes étudiés, même si le mécanisme général de lubrification reste le même et repose sur l'exfoliation des fullerènes. Ces différences consistent essentiellement dans la manière avec laquelle les particules se déforment ou se comportent dans le contact ainsi que la manière avec laquelle elles interagissent avec les surfaces frottantes. Elles dépendent à la fois des caractéristiques intrinsèques des fullerènes et des conditions expérimentales. Nous avons montré dans le chapitre 2, en se basant sur une visualisation en temps réel du comportement de particules individuelles dans un contact dynamique, comment les caractéristiques intrinsèques des fullerènes influençaient leur comportement. Ces résultats sont confirmés par l'ensemble des analyses et des observations effectuées sur les tribofilms ainsi que sur les débris d'usure générés à l'issue de tests de frottement réalisés avec chacun des trois types de fullerènes. Toutefois, nous n'avons pas pu identifier avec certitude l'influence de la nature des surfaces frottantes sur les propriétés lubrifiantes des nanoparticules ainsi que sur leur mécanisme d'action. Or, nous l'avons vu dans ce chapitre, les surfaces frottantes jouent un rôle sur le mécanisme d'accroche du tribofilm. C'est le cas des surfaces en acier avec la couche d'oxyde de fer native. Afin d'apporter des éléments de réponse sur ce point nous avons réalisé des essais de frottement supplémentaires sur des surfaces bien moins réactives que l'acier, à savoir l'alumine et le DLC.

3.5 Influence de la nature des surfaces frottantes sur les propriétés tribologiques des différents systèmes de nanoparticules étudiés

3.5.1 Contact Alumine-Alumine

3.5.1.1 Méthodologie

Les essais de frottement ont été réalisés avec le même tribomètre que pour les essais précédents et avec les mêmes paramètres expérimentaux (pression, vitesse et température). Étant donné que le diamètre des billes en alumine (10 mm) est plus élevé que celui des billes en acier (6 mm), la charge appliquée a été ajustée de façon à avoir une pression de Hertz de 1 GPa correspondant à un diamètre de Hertz égal à 133 μm . Les plans et les billes en alumine présentent une structure

monocristalline avec une résistance de 9 Mohs. La figure 3.44 présente la topographie ainsi qu'un profil en (Y) de la surface d'une partie du plan obtenus par interférométrie optique.

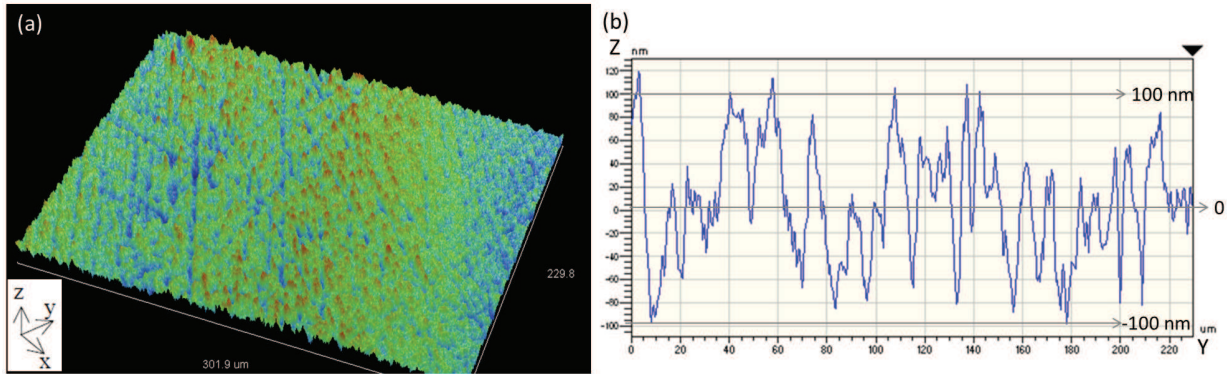


FIGURE 3.43 – 3D-Topography of the alumina surface of a portion of the flat (229.8 x 301.9 mm) obtained by optical interferometry and its corresponding profile along the Y axis.

A partir de cette figure, on constate que la surface n'est pas lisse et que le profil présente des variations importantes d'amplitude en (Z) attestant de la présence de vallées de profondeur moyenne de 50 nm et de rugosités ayant une hauteur pouvant aller jusqu'à 100 nm. Le paramètre de rugosité R_a est de l'ordre de 40 nm plus élevé que celui de la surface en acier ($R_a=20$ nm).

3.5.1.2 Résultats

Frottement

La figure 3.44 montre l'évolution du coefficient de frottement de la PAO6 ainsi que celle des trois dispersions à 1% d' $IF - MoS_2C$, 1% d' $IF - MoS_2A$ et 1% d' $IF - WS_2$. On constate tout d'abord que le coefficient de frottement de l'huile de base PAO6 est de l'ordre de 0.06, beaucoup plus faible que celui obtenu dans les mêmes conditions de test avec un contact frottant acier-acier. Concernant les performances tribologiques des trois dispersions testées, on remarque que la dispersion PAO6+1% $IF - MoS_2C$ présente les meilleures propriétés réductrices de frottement en comparaison avec la base seule mais aussi avec les deux autres dispersions. Son coefficient de frottement se situe aux alentours de 0.035. La réduction du frottement en présence des $IF - WS_2$ est moins importante par rapport à la base seule avec un coefficient de frottement égal à 0.05. Par contre, aucun gain en frottement a été observé pour les $IF - MoS_2A$ qui présentent un coefficient de frottement similaire à celui de la base seule.

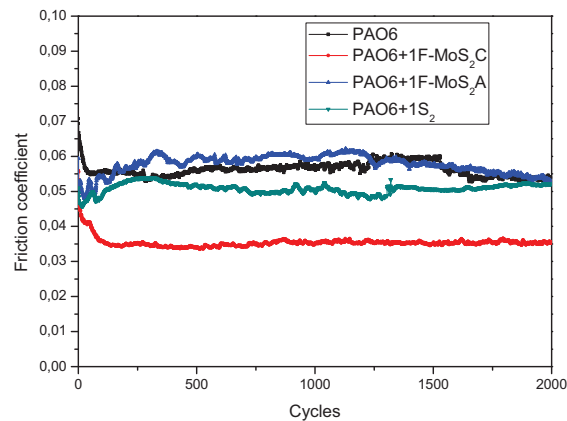


FIGURE 3.44 – Evolution of the friction coefficient for an alumina contact lubricated by the pure base oil (PAO6), PAO6+1% $IF - MoS_2C$, PAO6+1% $IF - MoS_2A$ and PAO6+1% $IF - WS_2$ (P=1 GPa, v=3mm/s, ambient T°).

Comparaison entre un contact en acier et un contact en alumine

La comparaison des coefficients de frottement obtenus avec un contact acier-acier et un contact alumine-alumine pour chacune des trois dispersions montre que le coefficient de frottement des $IF - MoS_2C$ évolue différemment en fonction de la nature du contact. En effet il est relativement stable et faible (0.035) tout au long de l'essai lorsque les surfaces frottantes sont en alumine alors que dans le cas d'un contact en acier il commence à 0.07 et diminue progressivement pour atteindre 0.035 à la fin de l'essai (figure 3.45a). A l'inverse, les $IF - MoS_2A$ présentent de meilleures propriétés réductrices de frottement dans un contact en acier. En effet, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0.03 avec un contact en acier et de l'ordre de 0.06 dans le cas d'un contact en alumine (figure 3.45b).

Quant aux $IF - WS_2$ ils présentent des coefficients de frottement similaires de l'ordre de 0.05 dans les deux contacts (figure 3.45c).

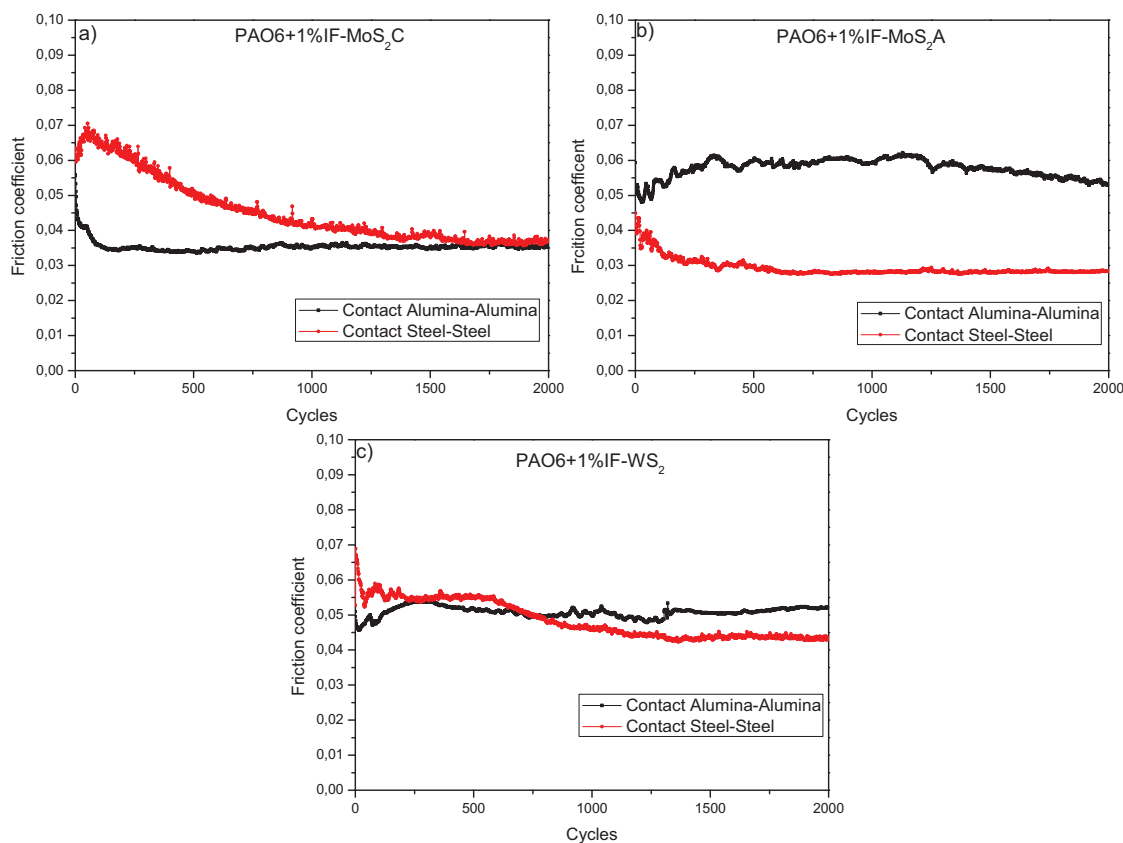


FIGURE 3.45 – Comparison of the friction coefficient obtained on steel contact and on alumina contact lubricated by (a) PAO6+1% $IF - MoS_2C$, (b) PAO6+1% $IF - MoS_2A$ and (c) PAO6+1% $IF - WS_2$.

Au vu de ces résultats, il semble que les performances tribologiques des fullerènes, en particulier celles des $IF - MoS_2$, changent en fonction de la nature des surfaces frottantes. En effet les $IF - MoS_2C$ présentent un coefficient de frottement plus faible dans un contact en alumine alors que les $IF - MoS_2A$ sont plus performants en termes de réduction de frottement dans un contact en acier. Les $IF - WS_2$ semblent avoir le même coefficient de frottement dans les deux types de contacts. Afin de mieux comprendre l'origine de cette différence, nous avons tenté dans un premier temps d'observer par microscopie optique les traces de frottement sur les plans en alumine. Cela s'est avéré impossible, car les surfaces en alumine sont transparentes. Nous avons donc choisi d'observer et d'analyser les débris d'usure.

Observation et analyse des particules d'usure

La figure 3.46 montre une série de clichés MET ainsi que des spectres EDX réalisés sur des débris d'usure à l'issu d'un test de frottement réalisé en contact alumine-alumine et lubrifié avec les $IF - MoS_2C$. On constate que ces débris d'usure sont complètement différents de ceux observés à l'issu d'un test de frottement dans un contact en acier. En effet, alors que dans un contact en

acier nous avons observé la présence que de quelques feuillets de MoS_2 exfoliés au niveau des couches externes des particules, dans un contact en alumine les débris d'usure sont constitués d'agglomérations de feuillets de MoS_2 de taille beaucoup plus grande que celle d'une particule d' $IF - MoS_2C$ (figure 3.46a). La composition chimique de ces agglomérats est similaire à celle des $IF - MoS_2C$ à l'exception d'un pourcentage en oxygène plus élevé (figure 3.46a1 et 3.46c1) du probablement à une oxydation *post mortem* des feuillets exfoliés de MoS_2 (plus sensible à l'oxydation que la structure fermée des fullerènes). Nous avons aussi constaté l'absence d'alumine dans la composition des débris d'usure. Cela peut être expliqué par l'absence d'usure des surfaces frottantes. A l'issu de ces observations il semble que les $IF - MoS_2C$ s'exfolient plus facilement dans un contact frottant en alumine et par conséquent libèrent une quantité plus importante de feuillets de MoS_2 . Plus que la composition en elle-même, le procédé d'exfoliation serait facilité par la topographie particulière des surfaces en alumine plus rugueuse que celle des surfaces en acier.

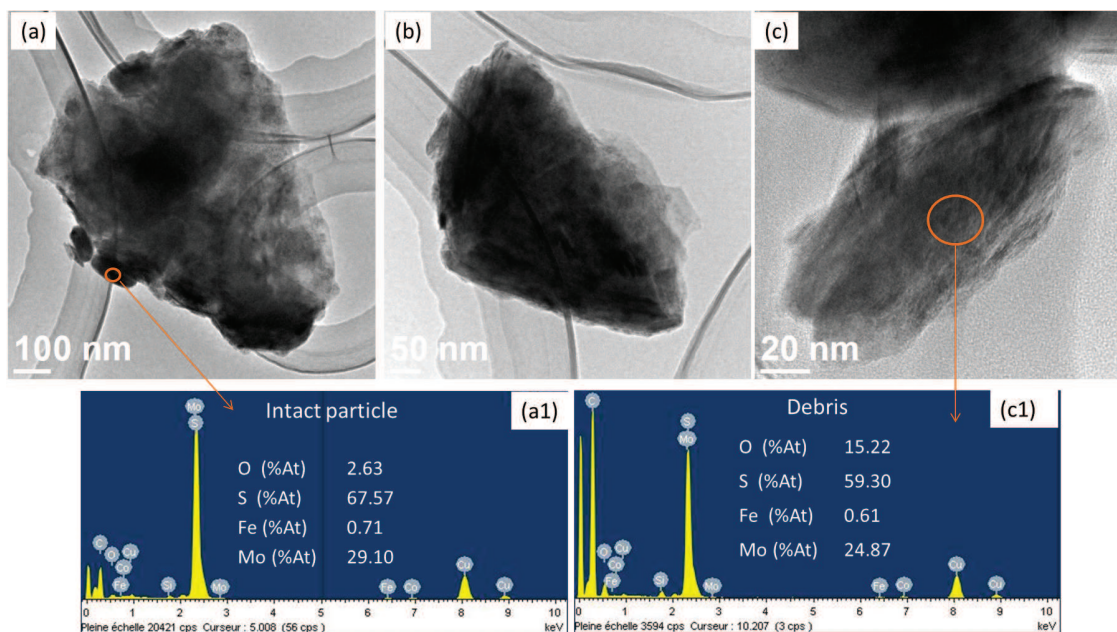


FIGURE 3.46 – TEM images of wear debris collected after friction for an alumina contact lubricated by $IF - MoS_2C$: (a), (b) and (c). Figures (a1) and (c1) are EDX results from the corresponding locations marked on the images (a) and (c).

De la même façon, nous avons observé et analysé les débris d'usure issu d'un essai de frottement lubrifié avec les $IF - MoS_2A$. La figure 3.47 montre qu'il sont composés d'agglomérats de feuillets exfoliés de taille moins importante que ceux observés avec les $IF - MoS_2C$.

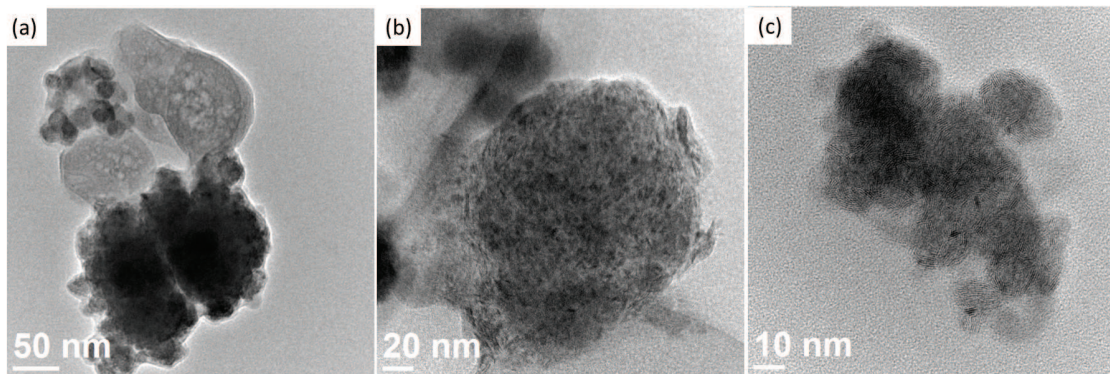


FIGURE 3.47 – (a) :TEM image of wear particles collected after friction test performed with $IF - MoS_2A$ on alumina contact.

Une analyse EDX d'un débris d'usure (figure 3.48) confirme la présence de molybdène et de soufre issus des feuillets de MoS_2 exfoliés, ainsi que la présence d'oxygène et d'aluminium, due probablement à une usure des surfaces frottantes. Il semble donc que contrairement aux $IF - MoS_2C$, les $IF - MoS_2A$ subissent les mêmes déformations structurales à savoir une exfoliation de leur structure dans les deux types de contact (alumine et acier) à l'issu d'un test de frottement. Cependant ils sont plus efficaces dans un contact en acier ce qui prouve que la nature et la topographie des surfaces frottantes influencent les propriétés lubrifiantes des fullerènes.

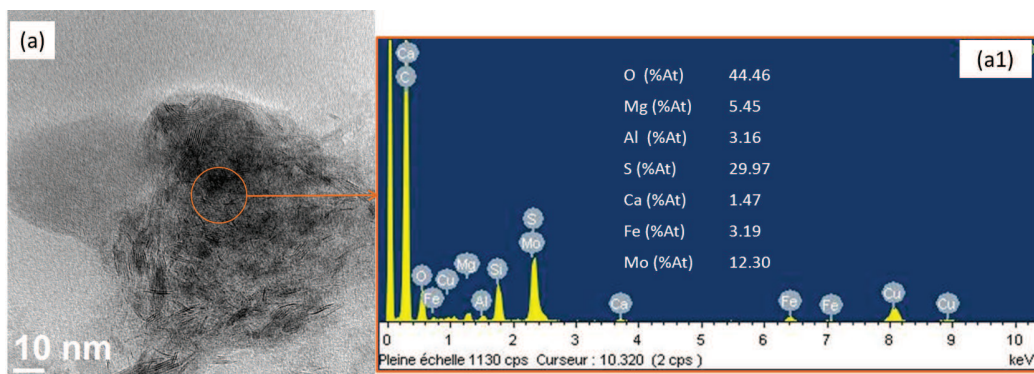


FIGURE 3.48 – TEM image of wear debris collected after friction test performed with $IF - MoS_2A$ (a) and its corresponding EDX analysis.

En effet, alors que dans un contact en acier les $IF - MoS_2A$ présentent des propriétés tribologiques exceptionnelles et supérieures à celles des $IF - MoS_2C$ et des $IF - WS_2$, dans un contact en alumine ces fullerènes n'abaissent pas le coefficient de frottement comparé à l'huile de base seule, et ce malgré l'exfoliation de leur structure. Cet effet inexistant des $IF - MoS_2A$ par rapport à l'huile seule dans un contact en alumine pourrait être liée d'une part à une interaction beaucoup plus faible entre l'alumine et les feuillets exfoliés de MoS_2 , laquelle pourrait s'expliquer par une plus forte énergie de liaison entre l'aluminium et l'oxygène qu'entre le fer et l'oxygène. Ainsi, une réaction

entre le soufre, le molybdène et l'oxygène de l'alumine est chimiquement moins favorable qu'avec l'oxygène des espèces d'oxydes de fer. Mais ce qui est vrai pour les $IF - MoS_2A$ l'est également pour les autres types de particules. Comment expliquer alors les meilleures performances tribologiques des $IF - MoS_2C$. Nous avons vu que les $IF - MoS_2A$ possèdent une résistance mécanique très faible et se déstructurent ainsi très facilement pour former des feuillets lubrifiants. Il est possible d'imaginer que ces feuillets, compte tenu de la topographie des surfaces, ne vont pas résister aux contraintes locales plus sévères au niveau des aspérités des surfaces rugueuses et par conséquent ne vont pas s'interposer entre les deux surfaces du contact préférant peut être se nicher dans les vallées.

A l'opposé, les $IF - MoS_2C$ possèdent une résistance mécanique élevée. Ainsi ils se déstructurent plus difficilement et plus progressivement. Il est alors possible que ces fullerènes, dont la taille est plus importante que celle des $IF - MoS_2A$ puissent dans un premier temps s'interposer entre les aspérités des surfaces et que leur exfoliation progressive conduise au fil du test tribologique à la constitution d'un "matelas" épais de feuillets lubrifiants, venant progressivement prendre le relai des fullerènes intacts qui jusque-là permettait de maintenir les surfaces séparées. L'absence de réaction chimique entre les feuillets exfoliés et la surface en alumine pousserait à penser que le mécanisme de lubrification pourrait dans ce cas précis être dû à un glissement des feuillets exfoliés les uns sur les autres. Autrement dit, le plan de cisaillement ne se situerait pas dans le tribofilm (en son absence dans le cas présent) mais plutôt entre les feuillets exfoliés. Cela ne constitue cependant que de simples hypothèses qu'il est bien difficile à justifier expérimentalement.

Un autre mécanisme de lubrification peut aussi jouer un rôle dans la protection des surfaces en alumine. En effet Rapoport [17] suggère que dans un contact frottant en céramique (Al_2O_3 ou Si_3N_4), les fullerènes agissent aussi en s'intercalant dans les irrégularités et les porosités des surfaces à condition que la taille des interstices entre les deux surfaces du contact soit plus élevée que celle des nanoparticules. Ainsi les vallées des surfaces agissent comme des micros réservoirs de nanoparticules dans le contact, provoquant une augmentation de la surface réelle du contact et par conséquent une diminution de la pression de contact et donc de l'usure. En outre ces nanoparticules alimentent le contact durant le frottement [16] et maintiennent les surfaces hors contact en s'interposant entre leurs irrégularités (figure 3.49).



FIGURE 3.49 – Schematic presentation of nanoparticle deposition in the valleys of the surfaces which increases the real contact area. Micro-grooves (roughness valleys) act as reservoirs and help to preserve the nanoparticles within the contact. [16]

Dans ce cas, ce sont les particules qui possèdent la résistance mécanique la plus élevée qui seront les plus efficaces et permettront de mieux protéger le contact. Or nous avons déjà vu dans le chapitre 2, que les $IF - MoS_2C$ possédaient une résistance mécanique très élevée. A titre d'exemple la pression nécessaire pour détruire complètement une particule de $IF - MoS_2C$ est de l'ordre de 2.6 GPa pour une particule d'une taille d'environ 100 nm et 6.6 GPa pour une particule d'une taille de 30 nm. La structure des $IF - MoS_2A$ cède immédiatement sous la pression car ils possèdent une résistance mécanique quasi négligeable comparée à celle des $IF - MoS_2C$. Ces propriétés semblent être à l'origine des performances supérieures des $IF - MoS_2C$ comparées à celle des $IF - MoS_2A$ dans un contact en alumine.

Nous allons dans ce qui suit évaluer les propriétés tribologiques des fullerènes sur des surfaces en DLC présentant des caractéristiques encore différentes de celles des surfaces en acier et en alumine.

3.5.2 Contact DLC-DLC

3.5.2.1 Méthodologie

Les essais de frottement ont été réalisés sur le même tribomètre et dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les essais de frottement réalisés sur les surfaces en acier et en alumine.

Les billes et les plans utilisés sont en acier 100C6 revêtus d'une couche de DLC de type T-aC de 0.4 μm d'épaisseur, d'une dureté de 61 GPa avec un pourcentage atomique en hydrogène inférieur à 0.5% et déposée par le procédé PVD (physical vapor deposition) avec un arc électrique.

Le paramètre de rugosité (R_a) de ces couches est de l'ordre de 3 nm déterminée par des mesures par profilométrie optique (figure 3.50). Il est nettement plus faible que celui des surfaces en acier ($R_a=20\text{nm}$) et en alumine ($R_a=40\text{nm}$). Le diamètre des billes en DLC est égal à 8 mm. Ainsi la charge appliquée est ajustée pour avoir une pression de Hertz de 1GPa, ce qui correspond à un diamètre de Hertz égal à 107.8 μm .

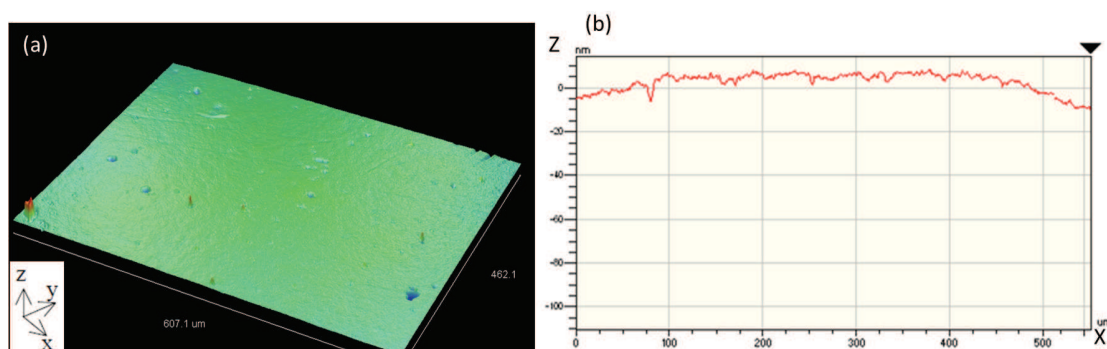


FIGURE 3.50 – 3D-Topography of the DLC surface of a portion of the flat (462.1 x 607.1 mm) obtained by optical interferometry and its corresponding profile along the X axis.

3.5.2.2 Résultats

Frottement et usure

La figure 3.51 compare le coefficient de frottement de la PAO6 avec celui des trois dispersions à 1% de fullerènes correspondant aux essais de frottement réalisés avec un contact DLC-DLC. Encore une fois nous pouvons constater que le coefficient de frottement obtenu avec la base seule est plus faible (0.055) que celui obtenu dans les mêmes conditions dans un contact en acier (0.12). Cela n'est pas surprenant compte tenu du fait que les revêtements DLC sont connus pour leurs bonnes propriétés réductrices de frottement. Pour les trois systèmes de fullerènes testés, on constate une réduction de frottement similaire, de l'ordre de 27% par rapport à l'huile de base.

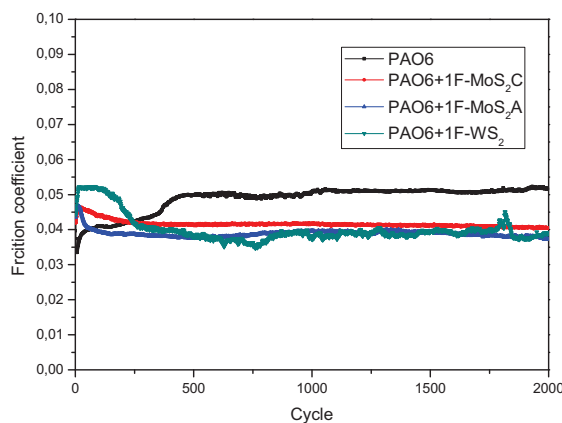


FIGURE 3.51 – Evolution of the friction coefficient for a DLC contact lubricated by the pure base oil (PAO6), PAO6+1% $IF - MoS_2C$, PAO6+1% $IF - MoS_2A$ and $IF - WS_2$ (P=1 GPa, v=3mm/s, ambient T°).

En revanche, les surfaces des plans et des sphères ayant frotté avec ces différentes dispersions se distinguent nettement au niveau de l'aspect de leurs traces d'usure (tableau 3.8). Du haut vers le bas, le tableau 3.8 montre l'état de surfaces des plans et des sphères lubrifiés avec la PAO6, la PAO6+1% $IF - MoS_2C$, la PAO6+1% $IF - MoS_2A$, et la PAO6+1% $IF - WS_2$. Ces observations optiques ont été réalisées à l'issue de l'expérience après un nettoyage à l'heptane. Sur le plan lubrifié avec la dispersion d' $IF - MoS_2C$, la trace de frottement n'est pas visible, attestant à la fois d'une usure négligeable et de l'absence d'un tribofilms. De même, sur la surface du plan lubrifié avec la dispersion d' $IF - MoS_2A$ aucune rayure n'est visible. Cependant, on constate la présence d'un dépôt de matière couvrant la zone de frottement. L'état de surface du plan et de la sphère obtenus après frottement avec la PAO6 +1% $IF - WS_2$ ressemble à celle des surfaces en acier lubrifiées avec la même dispersion. En effet, nous observons sur le plan une zone centrale entourée d'un dépôt de matière. D'une manière globale l'ajout de 1% de fullerènes contribue à diminuer la taille de la trace de frottement sur les surfaces en DLC, en comparaison avec l'huile de base seule.

	Sphere	Flat
PAO6		
PAO6+1%IF-MoS ₂ C		
PAO6+1%IF-MoS ₂ A		
PAO6+1%IF-WS ₂		

TABLE 3.8 – Sphere and flat wear scar pictures taken after tribological tests performed on DLC contact lubricated with PAO6, PAO6+1% $IF - MoS_2C$, PAO6+1% $IF - MoS_2A$, and PAO6+1% $IF - WS_2$ with identical parameters : P=1 GPa and V= 3mm/s.

Afin de mieux comprendre les interactions entre les fullerènes et les surfaces frottantes, nous avons observé et analysé les traces de frottement sur les plans en microscope électronique à balayage équipé d'une source de rayon X ainsi qu'en spectroscopie de photo électrons (XPS).

Observation et analyse de surface

La figure 3.52 montre une observation MEB et une analyse EDX de la trace de frottement lubrifiée avec la dispersion d' $IF - MoS_2C$ ainsi qu'une analyse XPS réalisée sur et hors trace de frottement. Ces analyses confirment l'absence de tribofilm sur la trace de frottement ce qui laisse supposer que les $IF - MoS_2C$ agissent autrement que par la formation d'un tribofilm pour réduire le frottement et l'usure. En considérant les propriétés physiques des $IF - MoS_2C$ qui leur confèrent une résistance élevée à l'exfoliation et à la déformation, ainsi que les caractéristiques des surfaces en DLC ayant un paramètre de rugosité (Ra) de l'ordre de 3 nm, négligeable par rapport à celui des surfaces en acier et en alumine (ne permettant donc pas comme dans le cas des surfaces en alumine une exfoliation

facilité de ces structures), il est possible que dans ces conditions, les $IF - MoS_2C$ abaissent le coefficient de frottement par un mécanisme basé soit sur le roulement, soit sur le glissement des particules dans le contact (ou les deux). Cette hypothèse est tout à fait plausible si on se réfère aux observations *in situ* effectuées dans le MET (chapitre 2) qui ont mis en évidence la capacité des $IF - MoS_2C$ sollicités en compression et en cisaillement à rouler et à glisser dans un contact dynamique.

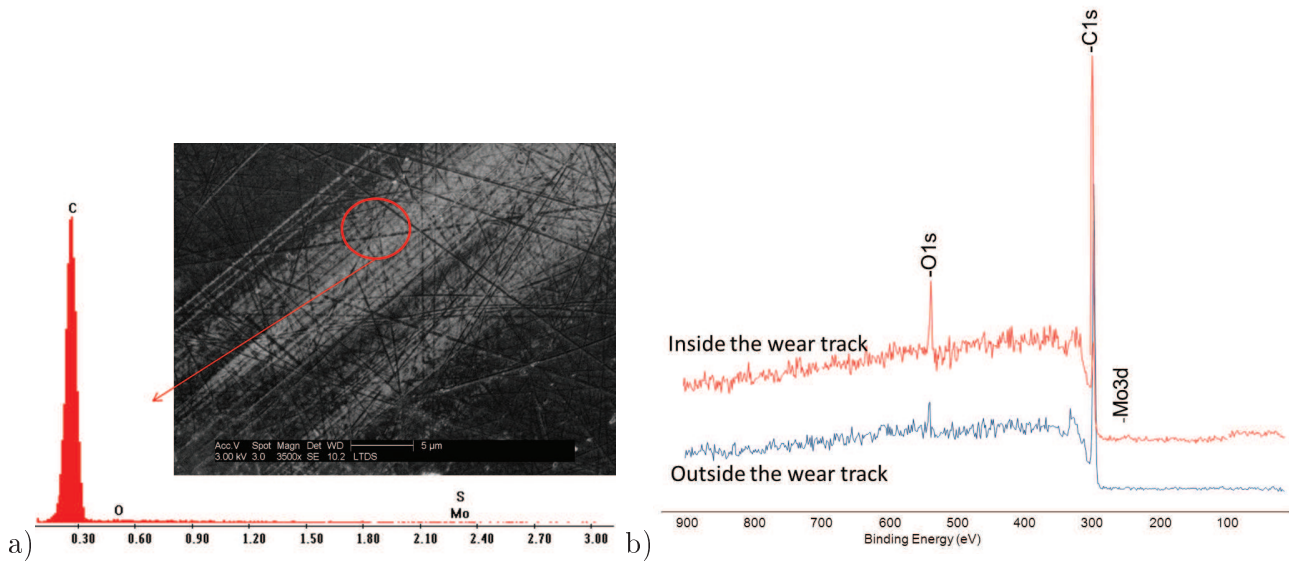


FIGURE 3.52 – (a) : SEM micrograph of a flat wear scar after friction test in a DLC contact lubricated with a 1% $IF - MoS_2C$ dispersion and its corresponding EDX analysis ; (b) : Comparison of the XPS spectra performed inside and outside the wear track lubricated with a 1% $IF - MoS_2C$ dispersion.

De la même façon, nous avons observé et analysé la trace de frottement sur le plan lubrifié avec les $IF - MoS_2A$. Les observations MEB ainsi que l'analyse EDX présentées sur la figure 3.53 attestent de la présence d'un tribofilm assez épais couvrant la totalité de la zone de frottement sur le plan. Des observations à plus haute résolution (figure 3.53d et 3.53c) mettent en évidence la présence de zones lisses ainsi que des zones d'aspect rugueux correspondant à des dépôts de fullerènes dans le tribofilm.

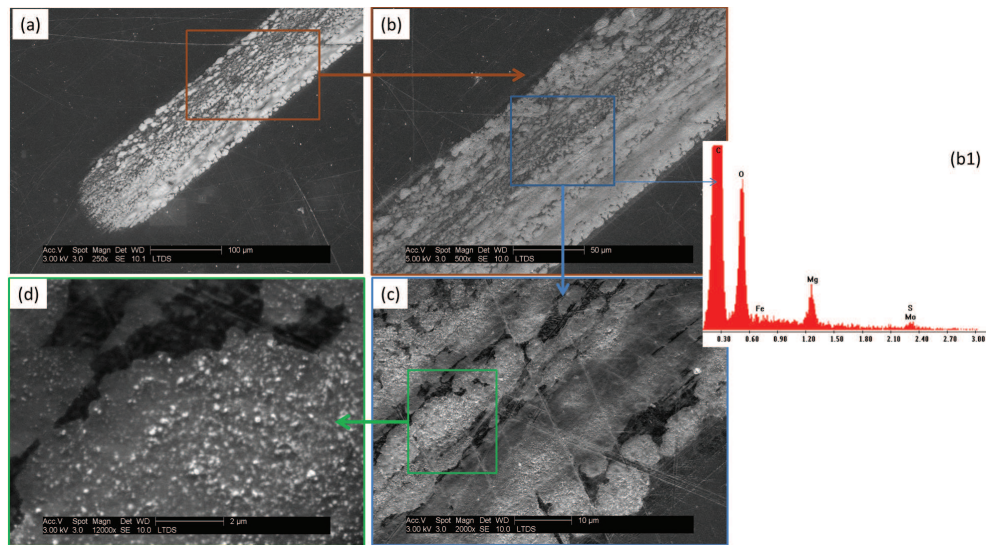


FIGURE 3.53 – SEM micrographs at different magnifications of a flat wear scar after friction test in a contact lubricated with a 1% $IF - MoS_2A$ dispersion. (a) : overview of the wear track ; (b and c) : a detail of the centre of the wear track ; (b1) : EDX analysis recorded from the corresponding locations marked on the micrograph (b).

Des analyses XPS effectuées dans et en dehors de la zone de contact confirment la présence de molybdène et de soufre uniquement dans la zone de contact (figure 3.54a). La déconvolution du pic Mo3d indique que le molybdène est sous la forme MoS_2 mais également sous forme de MoO_3 (figure 3.54b).

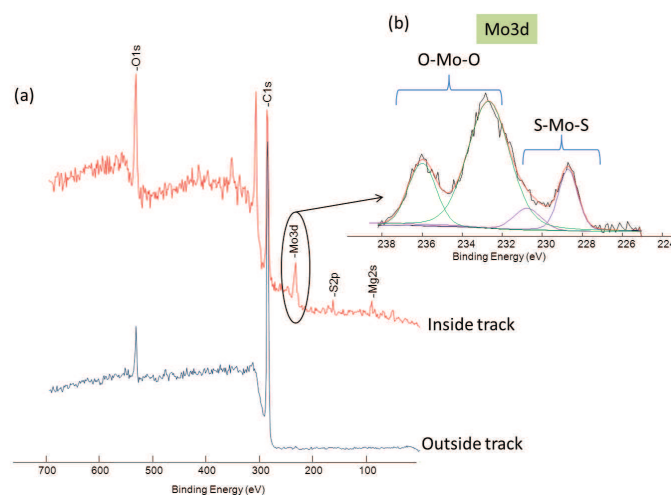


FIGURE 3.54 – (a) : Comparison of the XPS spectra performed inside and outside the wear track lubricated with PAO6+1% $IF - MoS_2A$; (b) : fit of the Mo3d peak.

Au vu de ces résultats, il est donc clair que les $IF - MoS_2A$ dispersés dans une huile de base réduisent le frottement en couvrant la zone du frottement par un tribofilme composé de feuillets exfoliés de MoS_2 et de fullerènes.

La figure 3.55 met en évidence un aspect différent de la zone de frottement lubrifiée avec les $IF - WS_2$ comparé avec les zones de frottement lubrifiées avec les deux types de $IF - MoS_2$. En effet on constate qu'un effet *chasse neige* est à l'origine d'une accumulation de matière active aux bords de la trace de frottement (figure 3.55b et 3.55c). Cela confirme les précédents résultats qui montraient une certaine difficulté des $IF - WS_2$ à alimenter le centre du contact. La zone centrale de la trace est quant à elle composée d'une succession de bandes d'une largeur de $5\mu m$ (figure 3.55d).

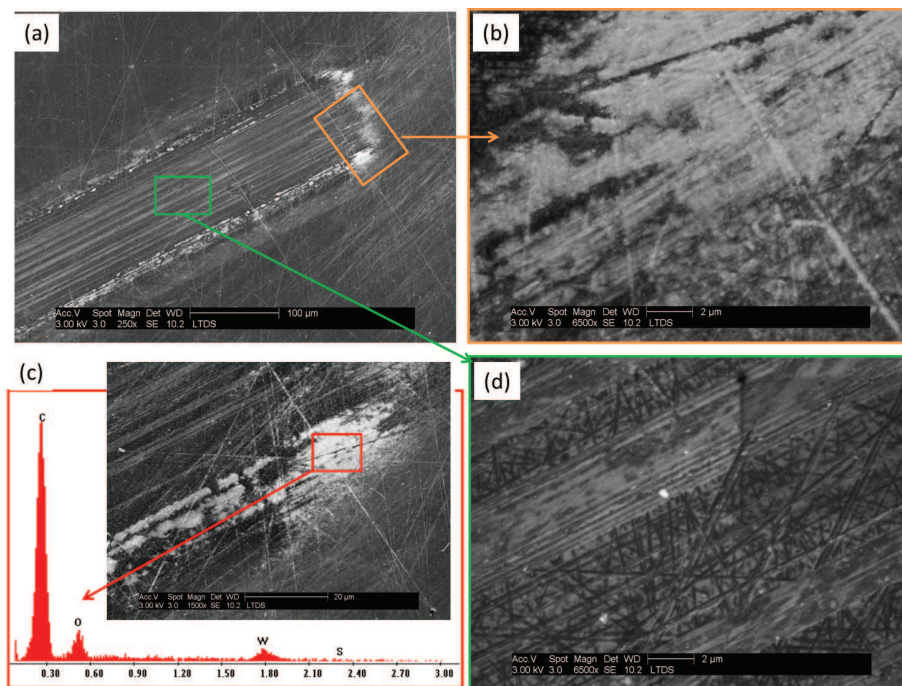


FIGURE 3.55 – SEM micrographs of a flat wear scar after friction test in a DLC contact lubricated with a 1% $IF - WS_2$ dispersion. (a) : overview of the wear track ; (b) : a detail of the edge of the wear track ; (c) : a detail of the centre of the wear track ; (c) : EDX analysis recorded from the corresponding location marked on the SEM micrograph.

A partir de ces résultats, nous avons montré que les trois types de fullerènes n'interagissent pas de la même manière avec les surfaces en DLC et conduisent pourtant à des réponses en frottement identiques. Parmi les trois systèmes étudiés, les $IF - MoS_2A$ montrent une interaction forte avec les surfaces en DLC sous l'effet du frottement. Cette interaction a eu lieu sans endommagement visible et conduit à la formation d'un tribofilm. Malgré l'absence de tribofilm sur la surface du plan lubrifié avec les $IF - MoS_2C$, la réduction de frottement par rapport à l'huile seule est du même ordre que celle obtenue avec les $IF - MoS_2A$. Ce résultat est extrêmement intéressant car il montre qu'une même réponse en frottement peut être obtenue par le biais de deux mécanismes à priori différents. L'hypothèse d'un phénomène de roulement et de glissement avec les $IF - MoS_2C$ a été avancé. Quant aux $IF - WS_2$, ils forment un

tribofilm plus mince et plus hétérogène que celui obtenu avec les $IF - MoS_2A$, dû à un effet chasse neige. Cela met en évidence encore une fois l'influence de la nature des surfaces frottantes sur les propriétés tribologiques des nanoparticules.

3.6 Synthèse et conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les propriétés tribologiques ainsi que les mécanismes de lubrification de trois systèmes d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W) dispersés dans une huile PAO en régime de lubrification limite. En se basant sur un ensemble de techniques de caractérisation *post mortem*, nous avons clairement montré que les propriétés lubrifiantes intrinsèques de ces trois systèmes dépendaient à la fois de leurs caractéristiques physiques et de la nature des surfaces frottantes.

Parmi les trois systèmes testés dans un contact frottant en acier, les $IF - MoS_2A$ présentent les meilleures performances en termes de réduction du frottement et d'usure. Le coefficient de frottement est stable et faible de l'ordre de 0.03 tout au long de l'essai et l'usure des surfaces frottantes est quasi négligeable. Ces performances sont associées à une exfoliation immédiate de la structure de ces fullerènes au cours de l'essai de frottement, donnant lieu à un film physique continu composé de couches de feuillets de MoS_2 . Ce film agit en s'interposant entre les deux surfaces en contact et en libérant des feuillets qui adhèrent aux surfaces pour former un tribofilm homogène et mince de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce mode d'action est attribué à la structure désordonnée des $IF - MoS_2A$ contenant un nombre important de défauts ainsi qu'à leur petite taille en comparaison de celle des $IF - MoS_2C$ et des $IF - WS_2$.

Dans les mêmes conditions d'essai, les $IF - MoS_2C$ protègent le contact frottant par le biais d'une combinaison de deux modes d'action à savoir un phénomène de roulement/ glissement des particules suivi d'une exfoliation progressive de leurs feuillets externes donnant lieu à une alimentation en feuillets exfoliés progressive et lente et à un tribofilm hétérogène en terme d'épaisseur et de composition. Ce mode d'action est favorisé par la structure lamellaire et ordonnée des $IF - MoS_2C$ ainsi que par leur morphologie pleine et quasi sphérique leur conférant ainsi une résistance à l'exfoliation élevée et une capacité à rouler et à glisser dans le contact. Cependant, nous sommes incapables de déterminer la contribution de chaque mode d'action.

Quant aux $IF - WS_2$ ils présentent un coefficient de frottement stable mais plus élevé que celui obtenu avec les deux types d' $IF - MoS_2$ ainsi qu'un tribofilm plus épais que celui obtenu avec les deux types d' $IF - MoS_2$ et contenant des nanoparticules intactes. Ce résultat semble être associé à leur morphologie creuse qui leur confère une capacité à s'aplatir pour pénétrer dans le contact malgré leur taille plus grande que celle des deux types d' $IF - MoS_2$. Une fois dans le contact, et sous l'effet de la sollicitation mécanique, les $IF - WS_2$ subissent deux types de déformation à savoir une exfoliation ainsi qu'une destruction de leur structure donnant lieu à des fragments de particules. Ce second type de déformation est favorisé par la forme facettée des $IF - WS_2$ sujette

à une concentration de contraintes au niveau des courbures des nanoparticules (chapitre 2). A ce mécanisme de lubrification s'ajoute un phénomène de portance des fullerènes aux extrémités de la zone du frottement qui abaisse la pression dans le contact, facilitant ainsi l'alimentation du contact en fullerènes.

Dans un contact en alumine les performances lubrifiantes des fullerènes s'inversent. En effet les $IF - MoS_2A$ et les $IF - WS_2$ n'abaissent pas le coefficient de frottement comparé à l'huile seule tandis qu'un effet particule existe avec les $IF - MoS_2C$. Cela est dû à la nature chimique ainsi qu'à la topographie des surfaces en alumine différentes de celles des surfaces en acier. En effet, un contact en alumine est caractérisé par une inertie chimique plus élevée que celle des surfaces en acier (ne permettant pas l'interaction des feuillets exfoliés avec la surface) ainsi qu'une topographie plus rugueuse ($Ra=40nm$), facilitant l'exfoliation des particules les plus résistantes, c'est à dire les $IF - MoS_2C$. Ainsi les $IF - MoS_2C$ agissent dans le contact via deux modes d'action différents mais complémentaires. En effet d'une part les rugosités des surfaces jouent le rôle de micro réservoirs pour les nanoparticules qui protègent le contact en s'interposant entre les vallées du contact maintenant ainsi les aspérités des surfaces hors contact grâce à leur résistance mécanique élevée. D'autre part la topographie rugueuse des surfaces facilite le processus d'exfoliation des particules en comparaison avec les surfaces en acier, donnant lieu dans le contact à un 'matelas' épais de feuillets de MoS_2 qui va à son tour maintenir les surfaces séparées en cisailant.

Ainsi plus la résistance mécanique des fullerènes est élevée plus leur capacité à maintenir les aspérités des surfaces hors contact est élevée et plus la topographie des surface est rugueuse plus le processus d'exfoliation jouera un rôle dans les mécanismes de protection d'un contact.

Dans un contact DLC caractérisé par un paramètre de rugosité Ra de l'ordre de $3nm$, plus faible donc que celui de l'acier ($Ra=20nm$) et de l'alumine ($Ra=40nm$), la réduction du frottement est identique pour les trois types de fullerènes par rapport à la référence seule. En revanche les interactions de chaque type de fullerènes avec la surface en DLC ne sont pas les mêmes. En effet les $IF - MoS_2C$ réduisent le frottement sans former de tribofilm. Cela laisse supposer qu'ils se comportent comme des nano roulements à bille dans le contact. Ce comportement est favorisé par la topographie des surfaces, lisse, couplée à la structure lamellaire ordonnée et la forme quasi sphérique des $IF - MoS_2C$.

Les $IF - MoS_2A$ forment un tribofilm assez épais contenant quelques particules intactes. De même les $IF - WS_2$ forment un tribofilm, mais moins homogène et moins épais en son centre, avec une accumulation de matière active aux extrémités de la zone de frottement. Cela confirme que dans le cas de ces deux systèmes, un processus d'exfoliation est à l'origine de la diminution du frottement et de l'usure. La différence de taille entre ces deux types de fullerène semble être à l'origine des différences d'aspect des tribofilms.

L'ensemble de ces résultats concordent avec les observations effectuées de manière *in situ* dans le MET du comportement individuel des fullerènes dans un contact dynamique et donne lieu à

une nouvelle vision de l'influence des propriétés des fullerènes ainsi que de l'influence de la nature des surfaces frottantes sur les mécanismes de lubrification des nanoparticules. Nous avons ainsi pu montrer que la connaissance du comportement à l'échelle nanométrique d'une particule isolée permettait de mieux comprendre l'origine de ses propriétés lubrifiantes. Le lien entre l'échelle nano et l'échelle micro peut ainsi être fait.

Par ailleurs, cette étude fondamentale constitue un passage obligé vers la route qui mène vers la formulation de nouveaux lubrifiants à base de nanoparticules. Dans le chapitre suivant nous verrons que le chemin est cependant encore long et que des nouvelles barrières, d'une autre nature se dressent devant nous.

Bibliographie

- [1] L.Cizaire. Lubrification limite par les nanoparticules. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [2] L. Joly-pottuz. Lubricant nanoparticles with closed structure. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2005.
- [3] M. Gauvin. Approche analytique in situ du mécanisme anti-usure des phosphate de zinc. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2008.
- [4] V. Chauveau. Le pouvoir lubrifiants des nanotubes de carbone. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2010.
- [5] S. C. Kang, K.C. Ludema. : The “breaking-in” of lubricated surfaces. *Wear* 108, 4, 375-384, 1986.
- [6] R. Evans, K. More, C. Darragh, H. Nixon. : Transmission electron microscopy of boundary-lubricated bearing surfaces. Part I : Mineral oil lubricant. *Tribol Trans* 47, 3, 430-439, 2004.
- [7] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, A. Verdyan, A. Moshkovich, Y. Feldman, R. Tenne. : Behavior of fullerene-like WS_2 nanoparticles under severe contact conditions. *Wear* 259, 1-6, 703-707, 2005.
- [8] Th. Weber, J.C. Muijsers, et J.W. Niemantsverdriet. : Structure of Amorphous MoS_3 . *J. Phys. Chem.*,99, 9194-9200, 1995.
- [9] J. Tannous, M.I. De Barros Bouchet, Th. Le-Mogne, P. Charles, et J.-M. Martin. : Understanding of the tribochemistry of organo-sulphur compounds. In *World Tribology Congress 2009 - Proceedings*, 822, 2009.
- [10] J.M. Martin. : Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate : A chemical hardness approach. *Tribol. Lett*, 6, 1-8, 1999.
- [11] J.M. Martin, N. Ohmae. : *Nanolubricants*. Wiley, June 2008.
- [12] Understanding lubrication mechanism of colloidal boron nitride particles. In *Proceedings of the STLE 2010*.
- [13] M. Boehm. Approche physico-chimique de l'action des additifs de lubrification lors du laminage à froid. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 1998.

- [14] H. Yang, S. Liu, J. Li, M. Li, G. Peng, G. Zou. : Synthesis of inorganic fullerene-like WS_2 nanoparticles and their lubricating performance. *Nanotechnology*, 17, 1512–1519, 2006.
- [15] L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, I. Lapsker, Yu Volovik, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne. : Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles. *Wear*, 255, 794–800, 2003.
- [16] M. Kalin, J. Kogovšek, M. Remškar. : Mechanisms and improvements in the friction and wear behavior using MoS_2 nanotubes as potential oil additives. *Wear* 280-281, 36-45, 2012.
- [17] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, A. Verdyan, Y. Soifer, R. Popovitz-Biro, R. Tenne. : Friction and wear of fullerene-like WS_2 under severe contact conditions : Friction of ceramic materials. *Tribol. Lett.* 19, 2, 143-149, 2005 .
- [18] R. Rosentsveig, A. Gorodnev, N. Feuerstein, H. Friedman, A. Zak, N. Fleischer, J. Tannous, F. Dassenoy, R. Tenne. : Fullerene-like MoS_2 nanoparticles and their tribological behavior. *Tribol. Lett.* 36, 175-182, 2009.
- [19] L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, M. Belin, B. Vacher, J.M. Martin, N. Fleischer. : Ultralow-friction and wear properties of $IF - WS_2$ under boundary lubrication, *Tribol. Lett.* 18, 477-485, 2005.

Chapitre 4

L'introduction des nanoparticules dans la chaîne industrielle de la formulation des lubrifiants moteurs

4.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les nanoparticules, lorsqu'elles sont testées en dispersion dans une base lubrifiante et en l'absence de tout autre additif, présentent des propriétés tribologiques exceptionnelles comparés aux additifs classiques de type moléculaire. Cependant, de nombreuses barrières technologiques restent encore à surmonter en vue d'introduire des nanoparticules dans la chaîne industrielle de la formulation d'un nouveau lubrifiant. Ces barrières concernent la synthèse des nanoparticules à l'échelle industrielle (avec les conséquences que peut avoir le procédé de *scale-up* sur les caractéristiques des nanoparticules : taille, agglomération, ...), la dispersion des nanoparticules dans les huiles ainsi que l'obtention de suspensions stables en présence de l'ensemble des additifs de lubrification traditionnellement présents dans une formulation commerciale. Il reste aussi à démontrer si les réductions de frottement et d'usure observées lors des essais de frottement effectués en condition de lubrification limite, peuvent se traduire par des performances mesurables et bénéfiques dans les moteurs ; sans oublier les questions relatives à l'impact environnemental et à la sécurité sanitaire impliquées par cette nouvelle technologie. C'est dans ce contexte que le projet Européen "*Addnano*" a vu le jour.

"*Addnano*" est l'acronyme du projet européen dont le nom complet est « Introducing innovative nanotechnology into the value chain of the lubricant markets ». L'objectif général de ce projet est le développement à grande échelle et la mise sur le marché d'une nouvelle génération de lubrifiants à base de nanoparticules. Ce projet financé par l'union européenne dans le cadre du 7^{ème} PCRD est constitué d'un consortium composé de 15 partenaires issus de 5 pays européens et d'Israël. Parmi ces partenaires se trouvent des élaborateurs de nanoparticules (Nanomaterials Company,

CIDETEC, Weizmann Institute of Science, ...), des spécialistes de la formulation des lubrifiants (Infineum, BHR Group, ...), des fournisseurs de lubrifiants (Petronas, Krafft lubricants) ainsi que des équipementiers tels que FIAT ou RICARDO. Des partenaires académiques tels que Politechnico Torino, Stockholm University ou le LTDS figurent également dans ce consortium (figure 4.1).



FIGURE 4.1 – List of partners of Addnano project.

Ainsi, le projet est structuré autour de 6 « *Work Packages* » scientifiques dédiés

- 1) à la synthèse et la dispersion des nanoparticules
- 2) à la stabilisation et la formulation du nanolubrifiant,
- 3) à la caractérisation tribologique,
- 4) aux essais sur bancs moteur,
- 5) à la caractérisation des produits de réaction et des tribofilms,
- 6) aux aspects environnements, toxicité, et recyclabilité.

La figure 4.2 illustre les « *pilot lines* » du projet où deux applications sont visées : moteur et graisse.

Nous intervenons dans le cadre de ma thèse dans les Works Packages 3 et 5 avec quatre autres partenaires afin de couvrir un large spectre de conditions tribologiques. Plus précisément, notre mission consiste à évaluer et à caractériser les propriétés tribologiques des $IF - MeS_2$ dans la formulation d'une huile moteur en condition de lubrification limite. Ainsi, après avoir étudié le comportement intrinsèque de nanoparticules modèles de manière *in situ* dans un MET (chapitre 2) ainsi que leurs propriétés tribologiques et mécanismes d'action en régime limite de lubrification (chapitre 3), nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux verrous scientifiques liés à l'introduction des nanoparticules dans la chaîne industrielle de la formulation d'un lubrifiant.

Cela commence par la synthèse des nanoparticules à l'échelle industrielle et leur mise en dispersion. Ainsi, après une brève description des $IF - MeS_2$ synthétisés dans le cadre de ce projet, l'influence



FIGURE 4.2 – 'Pilote lines' to Introduce Nanotechnology-Based Processes into the Value chain of Lubricant Industries.

de la mise en dispersion des nanoparticules sur leurs propriétés lubrifiantes sera abordée. Puis, les propriétés tribologiques des $IF - MeS_2$ seront évaluées dans une huile moteur. Enfin un regard global sur les interactions (synergie/antagonisme) nanoparticules/additifs sera apporté grâce à deux approches expérimentales différentes.

4.2 Conditions d'essai

Les conditions d'essai sont choisies de façon à simuler les conditions tribologiques dans un moteur en régime de lubrification limite. Un tribomètre de type Cameron-plint a été utilisé pour réaliser les essais de frottement.

4.2.1 Principe de fonctionnement du tribomètre Cameron-plint

Le tribomètre Cameron-plint est un tribomètre alternatif qui peut être utilisé en configuration bille/plan, cylindre/plan ou plan/plan (figure 4.3). Durant l'essai, la bille est fixée sur un bras mobile glissant de manière alternative sur un plan fixe. Le bras mobile est fixé à un moteur dont la fréquence de rotation peut être ajustée. Le plan est fixé à l'intérieur d'un réservoir rempli par le lubrifiant étudié. Ce lubrifiant peut être chauffé à l'aide d'une résistance et la température est mesurée par un thermocouple.

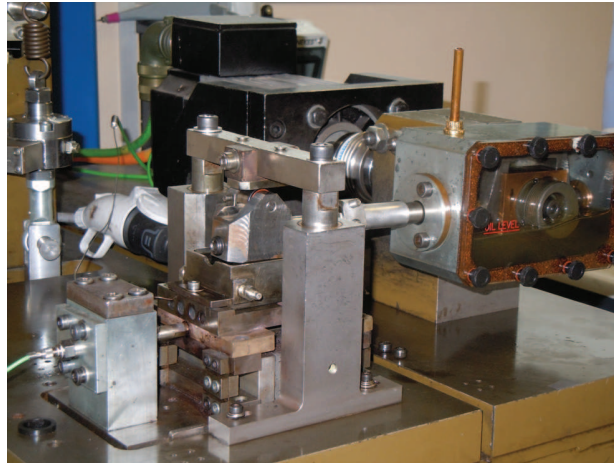


FIGURE 4.3 – Cameron-plint tribometer.

Les différentes conditions de fonctionnement possibles de ce tribomètre sont présentées sur le tableau 4.1

Test Parameter	Value
Geometry	Ball/Flat, Cylinder/Flat and Flat/Flat
Stroke	2 mm to 15 mm
Velocity	1 mm/s to 100 mm/s
Load	50 N to 400 N
Temperature	Ambient to 400°C
Test output	Friction coefficient and Sample wear

TABLE 4.1 – Possible operating conditions with Cameron plint tribometer.

4.2.2 Validation des essais

La configuration de contact retenue est une configuration bille/plan. Les essais tribologiques sont effectués en régime limite de lubrification dans les conditions de frottement présentés sur le tableau 4.2. Chaque expérience est répétée trois fois afin de vérifier la reproductibilité des essais. La pression et le diamètre de Hertz théorique sont respectivement de 1.1 GPa et 360 μm .

Test Parameter	Value
Geometry	Ball/Flat
Stroke	2.5 ± 0.1 mm
Velocity	10 mm/s
Load	80 N
Hertzian pressure	1.1 GPa
Temperature	Ambient and 100°C
Counter Part	100C6 steel
Lubrication	yes
Test output	Friction coefficient Sample wear
Time	1 hour

TABLE 4.2 – Tribological test conditions.

Les plans en acier 100C6 utilisés sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe 3.2. Les billes sont également en acier 100C6 mais de diamètre 12.7 mm (soit plus élevé que celui des billes utilisées sur le tribomètre alternatif - (chapitre 3)). La procédure de nettoyage des surfaces adoptée avant et après l'essai de frottement est identique à celle utilisée dans le chapitre précédent. Avant chaque essai de frottement, les lubrifiants sont placés sur un agitateur magnétique, à 50°C, pendant une heure (tableau 4.3).

Magnetic Stirring Pre-treatment Parameters	Value
• Stir bar rotation	750 1/min
• Mixing time before test	1h
• Temperature	50°C

TABLE 4.3 – Magnetic stirring pre-treatment parameters.

Le nombre de dispersions étudié dans le cadre du projet "Addnano" étant conséquent, seuls les résultats les plus pertinents seront présentés dans ce chapitre. Ils seront essentiellement discutés en terme de coefficient de frottement.

4.3 Systèmes de nanoparticules étudiés

Un des objectifs du projet *Addnano* est de développer et d'optimiser des méthodes de synthèse permettant la préparation de nanoparticules à l'échelle industrielle. Dans ce contexte trois partenaires (deux industriels et un académique) se sont focalisés sur l'optimisation de leur procédé de synthèse afin de produire des nanoparticules en quantité suffisante. Pour des raisons de confidentialité, les techniques de synthèse ne seront pas détaillées dans ce manuscrit. Notons seulement que ces techniques ont donné lieu aux trois systèmes de nanoparticules présentés sur la figure 4.4 :

- Des nanoparticules de $IF - WS_2$ synthétisées par la société *Nanomaterials* en Israël : $IF - WS_2 - NML$.
- Des nanoparticules de $IF - MoS_2$ synthétisées par la société *Cidetec* en Espagne : $IF - MoS_2 - Cidetec$.
- Des nanoparticules de $IF - MoS_2$ synthétisées par l'*Ecole Polytechnique de Torino* en Italie : $IF - MoS_2 - Polito$.

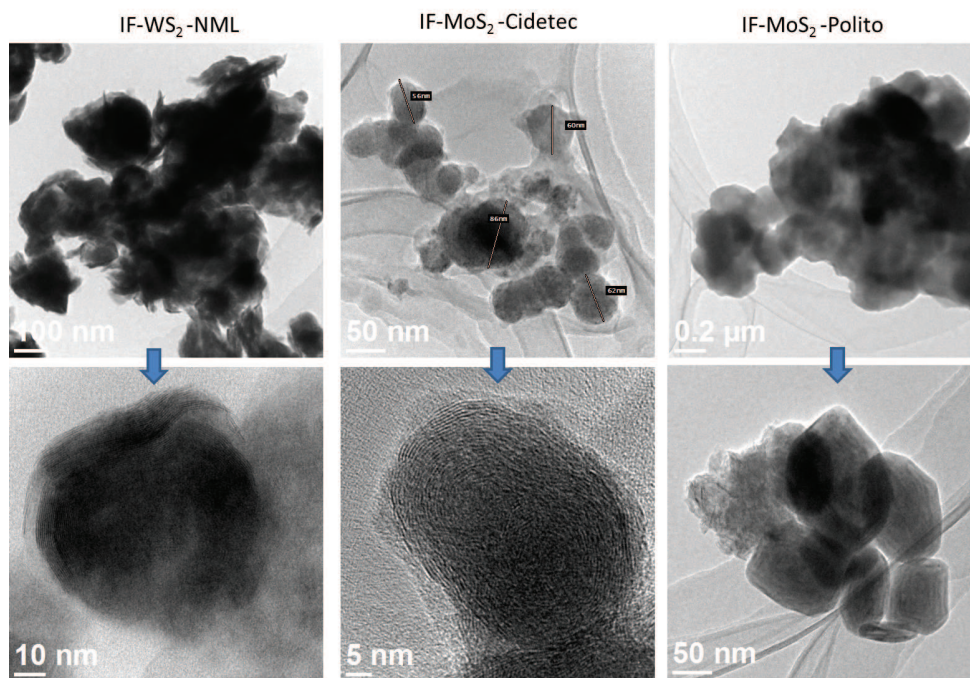


FIGURE 4.4 – TEM observations at different magnifications of (a) $IF - WS_2 - NML$, (b) $IF - MoS_2 - Cidetec$ and (c) $IF - MoS_2 - Polito$.

Les clichés MET présentés sur la figure 4.4 montrent que les $IF - WS_2 - NML$ possèdent un nombre conséquent de défauts dans leur structure. Leur taille varie entre 50 nm et 120 nm. Les $IF - MoS_2 - Cidetec$ ont une forme quasi sphérique et un diamètre qui varie entre 50 nm et 100 nm mais apparaissent liés entre eux. Quand aux $IF - MoS_2 - Polito$, il présentent à la fois une structure plus organisée et une taille plus grande que les deux autres systèmes avec un diamètre qui varie entre 80 nm et 170 nm.

4.4 Dispersion des nanoparticules

Des études préliminaires ont tout d'abord été entreprises afin de déterminer la base lubrifiante la plus appropriée ainsi que la nature et le pourcentage optimal de dispersant à ajouter dans la base afin de disperser correctement et de manière perrenne les nanoparticules dans le lubrifiant.

Le choix de la base s'est ainsi porté sur de la *PAO* (Polyalphaoléfine) et deux dispersants (notés D1 et D2) ont été utilisés pour la préparation des dispersions. Des "pré-concentrés" incluant : base + nanoparticules + dispersants et notés "*Nanolub*" dans la suite de ce chapitre ont ainsi été préparés, avant dilution soit dans de la *PAO* soit dans les huiles formulées, et ce de manière à obtenir la concentration désirée en nanoparticules dans le produit final. Encore une fois, pour des raisons de confidentialité, le pourcentage de nanoparticules présents dans les dispersions ne sera pas explicitement indiqué ici. Nous noterons donc "X" la concentration en nanoparticules dans les dispersions testées.

Afin d'évaluer l'influence du dispersant sur les propriétés tribologiques des nanoparticules, des essais de frottement ont été réalisés sur des dilutions de pré-concentrés dans la *PAO*. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à partir de tests réalisés sur des mélanges *PAO+IF* ainsi que sur le mélange *PAO+D1+D2* considéré comme la référence. L'ensemble des essais réalisés avec les trois systèmes de nanoparticules révèlent un effet identique du dispersant sur les trois types de fullerènes. Par conséquent nous présenterons uniquement les résultats obtenus avec les *IF - WS₂ - NML*. Les essais de frottement ont été réalisés avec une vitesse de 10 mm/s, une pression de 1.1 GPa et à deux températures (ambiante et 100°C).

Les courbes de frottement obtenues respectivement avec la *PAO* (figure 4.5a) et *PAO+ IF - WS₂ - NML* (figure 4.5b) révèlent que leurs coefficients de frottement évoluent de la même manière indépendamment de la température. En effet pour les deux températures d'essai, le coefficient de frottement de la *PAO* est de l'ordre de 0.12 et l'ajout des *IF - WS₂ - NML* à la base réduit le coefficient de frottement. Le gain obtenu est de l'ordre de 50% par rapport à la *PAO*. Cependant le coefficient de frottement du mélange *PAO+ IF - WS₂ - NML* n'est pas stable tout au long de l'essai. En effet il diminue rapidement au début du test pour se stabiliser vers 0.055 pendant environ 2000s avant d'augmenter subitement pour atteindre 0.11 à l'ambiante et 0.085 à 100°C à la fin de l'essai (figure 4.5b).

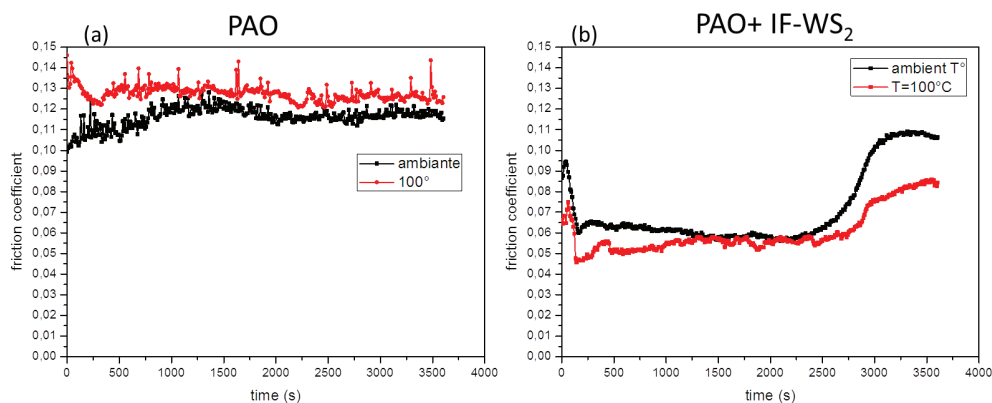


FIGURE 4.5 – Evolution of the friction curves obtained at **ambient T°** and **T=100°C** with (a) : *PAO* and (b) : *PAO+ IF - WS₂ - NML*.

Ce résultat confirme les propriétés réductrices de frottement des nanoparticules en comparaison avec la base seule mais il met en évidence aussi l'importance de leur mise en dispersion pour obtenir un coefficient de frottement stable dans la durée.

L'ajout de dispersants n'influence pas le coefficient de frottement de la *PAO*. En effet le coefficient de frottement obtenu avec le mélange *PAO+ D1+D2* (figure 4.6a) est du même ordre que celui obtenu avec la *PAO* seule pour les deux températures d'essai (figure 4.5a). En revanche la mise en dispersion des *IF - WS₂ - NML* stabilise le coefficient de frottement en comparaison avec celui obtenu avec le mélange *PAO+ IF - WS₂ - NML* sans dispersants (figure 4.5b). En effet les coefficients de frottement obtenus avec le mélange *PAO+D1+D2+ IF - WS₂ - NML* à l'**ambiante** et à **100°C** sont stables tout au long de l'essai. Ce résultat met en évidence l'efficacité des dispersants utilisés à disperser et à stabiliser les nanoparticules dans la *PAO*.

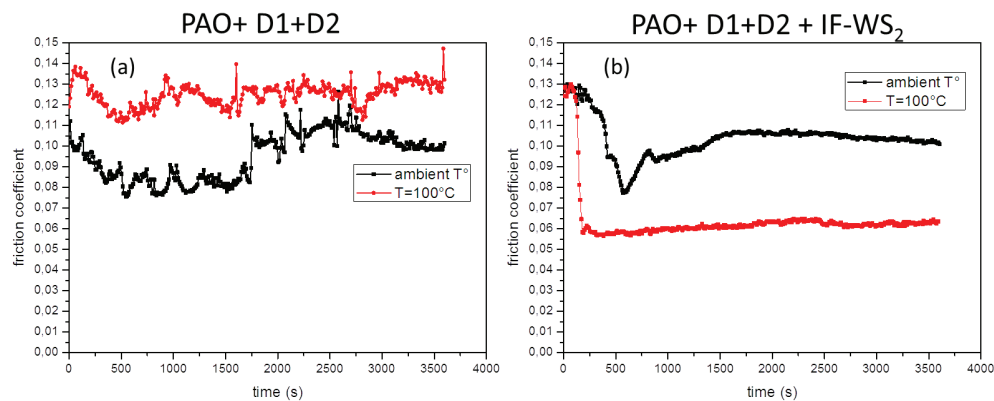


FIGURE 4.6 – Evolution of the friction curves obtained at **ambient T°** and **T=100°C** with (a) : *PAO+D1+D2* and (b) : *PAO+ D1+D2+IF - WS₂ - NML*.

Cependant cette mise en dispersion n'est pas sans effet sur les propriétés réductrices de frottement des *IF - WS₂ - NML* testés, particulièrement à la température **ambiante**. En effet si à **100°C** le coefficient de frottement obtenu avec le mélange *PAO+D1+D2+IF* est égal à 0.05, de même ordre de grandeur que celui obtenu avec le mélange *PAO+ IF* sans dispersants, à l'**ambiante** et en présence de dispersants, le coefficient de frottement est de 0.10, plus élevé que celui obtenu avec le même mélange sans dispersants et du même ordre de grandeur que celui obtenu avec le mélange *PAO+D1+D2* considéré comme la référence (figure 4.6a).

Au vu de ce résultat, il semble qu'en l'absence de dispersants, la température n'influence pas le comportement tribologique intrinsèque des nanoparticules. Compte tenu du mode d'action des fullerènes, tout autre résultat aurait été surprenant. En revanche, en présence de dispersants, la capacité des nanoparticules à réduire le frottement à la température **ambiante** est nettement moindre.

Afin de quantifier l'usure générée lors de ces essais de frottement réalisés à froid et à chaud, des observations optiques des surfaces usées ont été réalisées à l'issue des expériences après un

nettoyage à l'heptane. La figure 4.7 montre les traces d'usure obtenues sur les billes lubrifiées avec $PAO + D1 + D2 + IF$ à la température **ambiante** (figure 4.7a) et à **100°C** (figure 4.7b) ainsi que des mesures de leur diamètre. Nous constatons que lorsque les tests sont réalisés à froid, l'usure de la bille est sévère. A chaud, un film couvrant la zone de frottement est visible. Ces observations laissent supposer que les IF ne pénètrent pas le contact lorsque les essais sont effectués en présence du dispersant et à température **ambiante**.

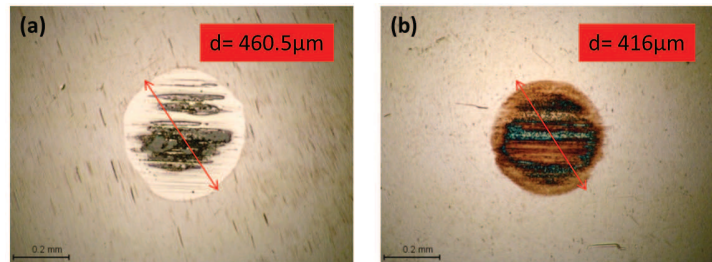


FIGURE 4.7 – Wear scars observed on the ball after a friction test lubricated with $PAO + Nanolub - NML$ at (a) **ambient T°** and (b) **T=100°C**. (Hertz parameters : $P=1.1$ GPa and $d=360\mu m$).

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses Auger couplées à une abrasion ionique ont été réalisées dans les traces d'usure des deux plans lubrifiés avec la dispersion $PAO + D1 + D2 + IF$ à l'**ambiante** (figure 4.8a) et à **100°C** (figure 4.8b). Ces analyses permettent de suivre l'intensité relative des éléments présents dans la trace en fonction du temps d'abrasion.

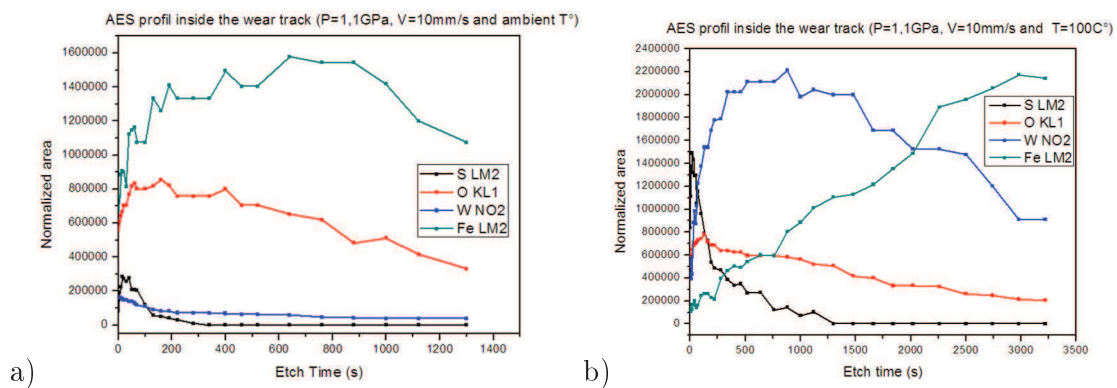


FIGURE 4.8 – AES profils obtenus on wear tracks lubricated with $PAO + Nanolub - NML$ at (a) **ambient T°** and (b) **T=100°C**.

Le profil Auger de la figure 4.8a. révèle que l'intensité des éléments soufre et tungstène est négligeable comparée à celle de l'oxygène et du fer sur la trace obtenue à l'issu d'un essai de frottement réalisé à l'**ambiante**. Cela confirme l'absence d'un tribofilm protecteur sur la surface. Sur le profil de la figure 4.8b. les intensités des éléments soufre et tungstène sont plus élevées que celle du fer. Durant l'abrasion, le soufre disparaît progressivement au profit du fer après 1000 s d'abrasion et l'intensité du tungstène devient plus faible que celle du fer après 2000s d'abrasion. Ce résultat

confirme la présence d'un film composé de soufre, de tungstène et d'oxygène sur la trace obtenue à **100°C**. Le soufre et le tungstène proviennent des feuillets de WS_2 exfoliés dans le contact durant le frottement.

Ce résultat montre que la mise en dispersion des nanoparticules n'est pas sans conséquence sur leur performance lubrifiante à froid. Les dispersants semblent donc dans ces conditions avoir un effet négatif sur la capacité des $IF - WS_2 - NML$ à protéger un contact et à réduire le frottement. Par contre, à 100°C, les propriétés tribologiques des nanoparticules sont conservées. Et c'est peut être finalement bien là l'essentiel puisque au cours de son fonctionnement, le moteur est appelé à monter assez rapidement en température. Ces résultats sont également valables pour les $IF - MoS_2 - Cidetec$ et les $IF - MoS_2 - Polito$.

Une fois la mise en dispersion des nanoparticules validée, l'étape suivante a consisté à évaluer l'influence de l'ajout des nanoparticules dispersées sur les propriétés tribologiques d'une huile moteur totalement formulée.

4.5 Les nanoparticules dans une huile moteur complètement formulée

Cette phase consiste à introduire une dispersion de nanoparticules dans une huile moteur déjà commercialisée (notée ici E02). La formulation obtenue contient le même pourcentage de nanoparticule que précédemment soit X%. Cette huile moteur (E02) sera considérée comme la référence dans l'étude des résultats en frottement et en usure obtenus avec les formulations contenant des nanoparticules. Trois formulations contenant chacune un type de nanoparticules ($IF - WS_2 - NML$, $IF - MoS_2 - CIDETEC$, $IF - MoS_2 - Polito$) ont été préparées. La figure 4.9a montre qu'indépendamment du système nano particulaire considéré, l'ajout des particules dispersées dans une huile moteur n'abaisse pas le frottement par rapport à la référence seule lorsque ces essais sont effectués à **l'ambiante**. Le coefficient de frottement est de l'ordre de 0.11 pour toutes les formulations testées y compris la référence. A **100°C**, une légère diminution du coefficient de frottement est observée uniquement avec les $IF - MoS_2 - Cidetec$ en comparaison avec l'huile (E02) (figure 4.9b). Il semblerait donc qu'outre le dispersant, la présence des autres additifs contenus dans le lubrifiant totalement formulé altère également les propriétés tribologiques des nanoparticules. Lequel ou lesquels ? La question est certes complexe mais mérite que l'on s'y intéresse de près.

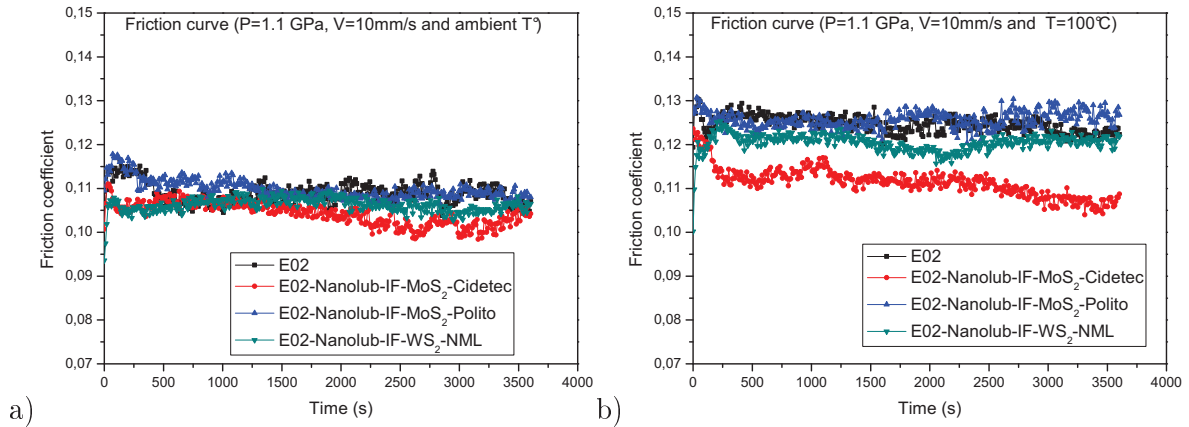


FIGURE 4.9 – Comparison of friction curves obtained with fully formulated engine oil (E02), E02+Nanolub – NML, E02 +Nanolub – Cidetec and E02 +Nanolub – Polito at **ambient T°** (a) and **T=100°C** (b).

Des mesures du diamètre de la trace d'usure générée lors du frottement sur les billes lubrifiées avec l'huile (E02) ainsi qu'avec les trois formulations contenant des nanoparticules dispersées sont rapportées sur l'histogramme de la figure 4.10. Les performances anti-usure du lubrifiant de référence étant déjà très bonnes, l'ajout de nanoparticules n'améliore pas davantage ces propriétés.

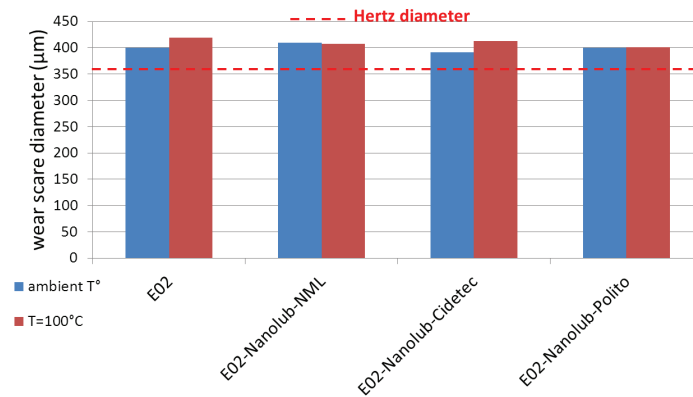


FIGURE 4.10 – Influence of nanoparticles on wear scar diameter of engine oil (E02) at **ambient T°** and **T=100°C** .

A la lumière de ces premiers résultats, l'ajout de nanoparticules dans une huile totalement formulée ne réduit ni le frottement ni l'usure. Ainsi la stratégie qui consiste à simplement ajouter des fullerènes dans une huile formulée pour améliorer ces performances est déçue. La question qui se pose alors est la suivante : Pourquoi les nanoparticules, lorsqu'elles sont présentes dans une huile totalement formulée ne font pas apparaître les mêmes performances tribologiques que dans l'huile de base ? Il semblerait que des antagonismes existent entre les nanoparticules et le dispersant ainsi que tout ou partie des additifs du package. Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions nous allons dans ce qui suit adopter une stratégie expérimentale différente qui consiste en deux

approches différentes mais complémentaires. La première, est une approche descendante dite *Top Down* qui consiste à simplifier la composition de l'huile moteur avant d'y ajouter les nanoparticules. Plus précisément, cette approche consiste à effectuer des tests tribologiques sur des lubrifiants dans lesquels les additifs du package auront été retiré un à un ; cela dans le but d'identifier et d'isoler l'additif qui, une fois retiré, aura permis de retrouver les propriétés tribologiques apportées par les nanoparticules. Cette approche est complexe et à été mise en place sur un lubrifiant dit "déconvolué" c'est à dire en l'absence de modificateur de frottement et d'additif anti-usure. La deuxième approche est dite ascendante ou *Bottom up*. Elle consiste à construire progressivement une formulation autour d'un système de départ qui est "base + dispersant + nanoparticule" en évaluant à chaque étape l'influence de l'additif ajouté sur les propriétés tribologiques de la formulation.

4.6 Approche *Top Down* : les nanoparticules dans une huile moteur déconvoluée

Cette approche consiste à ajouter une dispersion de nanoparticules (base +dispersants +IF) dans une huile moteur déconvoluée (EO02) dépourvue uniquement d'additifs anti-usure et de modificateur de frottement dans le but de s'affranchir de l'effet possible de ces additifs moléculaires sur les propriétés tribologiques des nanoparticules. Trois formulations ont ainsi été préparées avec les trois systèmes de nanoparticules. Leurs propriétés en frottement ont été évaluées en comparaison avec l'huile déconvoluée (EO02) considérée comme la référence.

La figure 4.11 compare les résultats en frottement obtenus avec l'huile déconvoluée et les trois formulations testées à la température **ambiante** et à **100°C**.

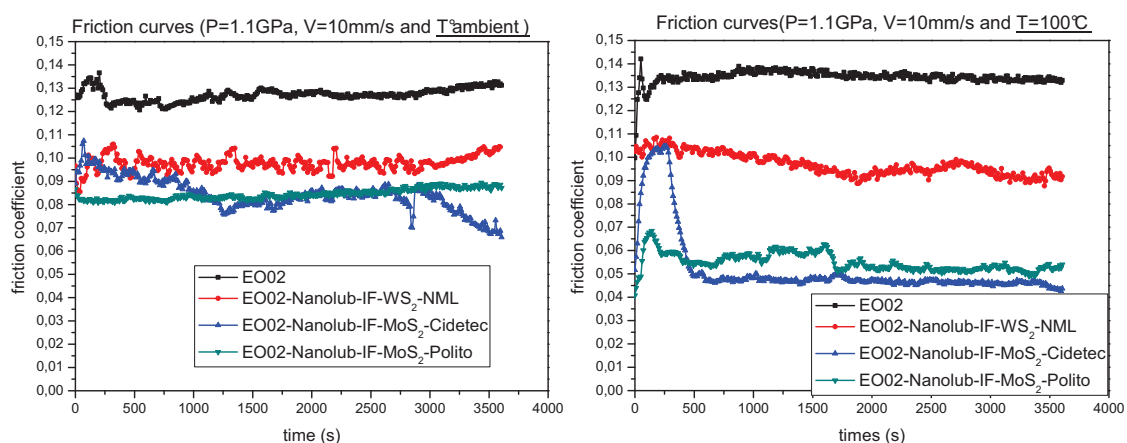


FIGURE 4.11 – Comparison of friction curves obtained with de-convoluted engine oil (EO02), EO02+Nanolub – NML, EO02 +Nanolub – Cidetec and EO02 +Nanolub – Polito at ambient T° (a) and T=100°C (b).

On constate que pour les deux températures testées, l'ajout de nanoparticules à l'huile moteur

déconvoquée (EO02) réduit le coefficient de frottement. Cependant, avec la formulation contenant les particules de $IF - WS_2 - NML$ dispersées, le gain en frottement est relativement faible et identique quelle que soit la température de l'essai. Le coefficient de frottement passe de 0.13 avec l'huile (EO02) à environ 0.10 pour la formulation contenant les $IF - WS_2$. Les deux formulations contenant des $IF - MoS_2$ sont plus efficaces à **100°C**. Le gain en frottement est aussi plus important. Il oscille autour de 0.05 à **100°C** et 0.08 à **l'ambiante**.

Ces résultats révèlent que la température influence les propriétés tribologiques de l'huile déconvoquée contenant des nanoparticules d' $IF - MoS_2$. En effet les coefficients de frottement obtenus à **100°C** sont plus faibles que ceux obtenus à **l'ambiante**.

Si nous comparons ces résultats avec ceux obtenus avec l'huile totalement formulée (E02), nous constatons que les nanoparticules sont plus efficaces dans l'huile déconvoquée. Cela laisse supposer que soit l'additif anti usure, soit le modificateur de frottement, soit les deux à la fois, sont à l'origine de l'altération des performances des IF. Il est probable qu'un effet antagoniste existe entre ces deux additifs et les nanoparticules. Il ne nous a pas été possible à ce stade de l'étude d'effectuer des tests supplémentaires en l'absence de l'un de ces deux additifs seulement.

La nature des nanoparticules semblent également avoir une influence sur les propriétés tribologiques des formulations. En effet les $IF - MoS_2$ semblent être plus efficaces dans une huile déconvoquée que les $IF - WS_2$. Encore une fois, il nous est difficile à ce stade de dire si cela est du à des effets antagonistes entre les particules et les additifs ou si, compte tenu des résultats des chapitres 2 et 3, les caractéristiques des nanoparticules (structure, morphologie, cristallinité, ...) peuvent expliquer de tels résultats.

L'identification des interactions entre un système de nanoparticules et les additifs présents dans l'huile moteur semble donc être une étape indispensable pour une formulation optimale d'un nouveau lubrifiant contenant des nanoparticules. L'étape suivante a donc consisté à évaluer l'influence de chaque additif sur les propriétés tribologiques de nanoparticules dispersées. Nous avons choisi de mener cette étude sur les $IF - WS_2$ et ce, par l'approche *bottom up*.

4.7 Approche *Bottom up* : étude des interactions entre les additifs de l'huile moteur et les nanoparticules

Cette approche consiste à construire une formulation autour de la référence ' $PAO6 + dispersants + IF - WS_2 - NML$ ' en ajoutant un par un les additifs et à évaluer l'influence de chaque additif sur les propriétés tribologiques de la formulation.

4.7.1 Protocole expérimental

La démarche expérimentale se divise en trois phases : les deux premières phases consistent à évaluer l'influence de chaque additif sur les propriétés lubrifiantes de la 'PAO' prise comme référence pour la phase 1 (tableau 4.4) et celles du système 'PAO + dispersants + IF' pour la phase 2 (Tableau 4.5). La phase 3 constitue quant à elle l'étape de construction de la formulation (Tableau 4.6).

- Phase 1 : Cette phase préliminaire consiste à évaluer l'influence de chaque additif séparément sur le coefficient de frottement de la base PAO. La concentration de chaque additif dans la base correspond à la concentration typique utilisée dans une formulation standard d'une huile moteur [*Infineum, UK*]

Le tableau 4.4 présente l'ensemble des solutions qui ont été testées uniquement à température ambiante.

Phase 1: PAO+ additives	
--	PAO
Solution 1a	PAO+ D1+ D2
Solution 1b	PAO+ V351 (Pour-point Depressant)
Solution 1c	PAO+ SV201 (Viscosity Modifier)
Solution 1d	PAO+ C9452 (Antioxydant 1)
Solution 1e	PAO+ C9454 (Antioxydant 2)
Solution 1f	PAO+ C9321 (Detergent)
Solution 1j	PAO+ C9414 (ZDDP)

TABLE 4.4 – Solutions prepared in the first phase for the *Bottom up* approach.

- Phase 2 : Cette phase consiste à évaluer l'influence de chaque additif du package sur les propriétés tribologiques de la dispersion 'PAO +dispersants +IF'. Le tableau 4.5 présente les différentes dispersions testées.

Phase 2: Dispersion 2a + additives	
Dispersion 2a	PAO+D1+D2+ IF-WS ₂
Dispersion 2b	Dispersion 2a+ V351 (Pour-point Depressant)
Dispersion 2c	Dispersion 2a + SV201 (Viscosity Modifier)
Dispersion 2d	Dispersion 2a + C9452 (Antioxydant 1)
Dispersion 2e	Dispersion 2a + C9454 (Antioxydant 2)
Dispersion 2f	Dispersion 2a + C9321 (Detergent)
Dispersion 2j	Dispersion 2a + C9414 (ZDDP)

TABLE 4.5 – Dispersions prepared in the second phase for the *Bottom up* approach.

- Phase 3 : Cette phase consiste à construire la formulation en ajoutant les uns après les autres les additifs à la référence 'PAO6+dispersants+IF'. Le tableau 4.6 présente l'ordre dans lequel les additifs ont été introduits.

Phase 3: Formulation 1a+ additives	
Formulation 1a	PAO + D1+ D2+ IF-WS ₂
Formulation 2a	F1a+ V351 (Pour-point Depressant)
Formulation 3a	F2a+ SV201 (Viscosity Modifier)
Formulation 4a	F3a + C9452 (Antioxydant)
Formulation 5a	F4a+ C9454 (Antioxydant)
Formulation 6a	F5a+ C9321 (Detergent)
Formulation 7a	F6a+ C9414 (ZDDP)

TABLE 4.6 – Formulations prepared in the third phase for the *Bottom up* approach.

Cet ordre a été fixé par le partenaire fournisseur d'additifs [*Infinium, UK*]. Le choix d'introduire le ZnDTP en dernier dans la formulation est guidé par les résultats de l'approche *Top Down*.

Les essais de frottement réalisés sur les dispersions de la phase 2 ainsi que sur les formulations de la phase 3 ont été réalisés à deux températures : à **l'ambiante** et à **100°C**.

4.7.2 Propriétés tribologiques

L'histogramme de la figure 4.12 présente les valeurs moyennes des coefficients de frottement mesurés à l'issu des essais de frottement réalisés avec une pression de 1.1 GPa et à **l'ambiante** dans un contact lubrifié par chacune des solutions préparées dans la phase 1 de l'approche *Bottom up*.

Ces valeurs sont comparées au coefficient de frottement obtenu avec la *PAO* considérée comme la référence. Nous observons que l'ajout du dispersant et du ZnDTP influencent très peu le coefficient de frottement de la *PAO* (coef=0.11) tandis que l'ajout des autres additifs diminue de façon parfois notable le coefficient de frottement comparé à la base seule. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'effet antagoniste entre les additifs de l'huile moteur et la base *PAO*.

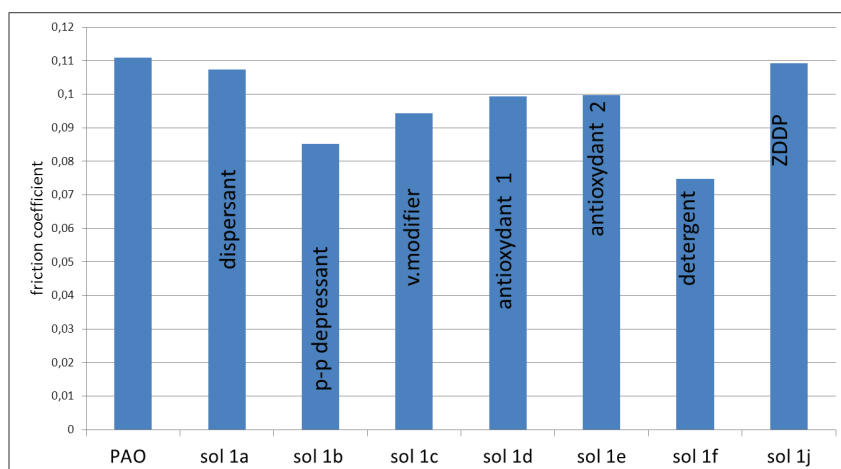


FIGURE 4.12 – Influence of each individual additive on the friction coefficient of the PAO. Tests performed at **ambient T°C**.

Nous avons étudié par la suite l'influence de ces mêmes additifs sur les propriétés tribologiques de la dispersion 'PAO6 + D1 + D2' (Figure 4.13). Cette dispersion que l'on appellera *dispersion (2a)* sera considérée comme la référence. A température **ambiante**, le coefficient de frottement de cette dispersion oscille autour de 0.11. L'ajout de chaque additif à cette dispersion ne modifie pas de manière notable le coefficient de frottement qui varie entre 0.10 et 0.11 ; à l'exception de la *dispersion (2e)* contenant l'anti-oxydant 2 qui présente un coefficient de frottement de l'ordre de 0.085.

A **100°C** (Figure 4.13 b), les coefficients de frottement de l'ensemble des dispersions diminuent comparés à ceux obtenus à l'**ambiante**. Il est de l'ordre de 0.06 pour la *dispersion (2a)*. L'ajout des additifs ne modifient pas de façon importante cette valeur à l'exception de l'anti-oxydant 1 présent dans la *dispersion (2d)* qui semble être l'additif ayant le plus fort impact sur le coefficient de frottement.

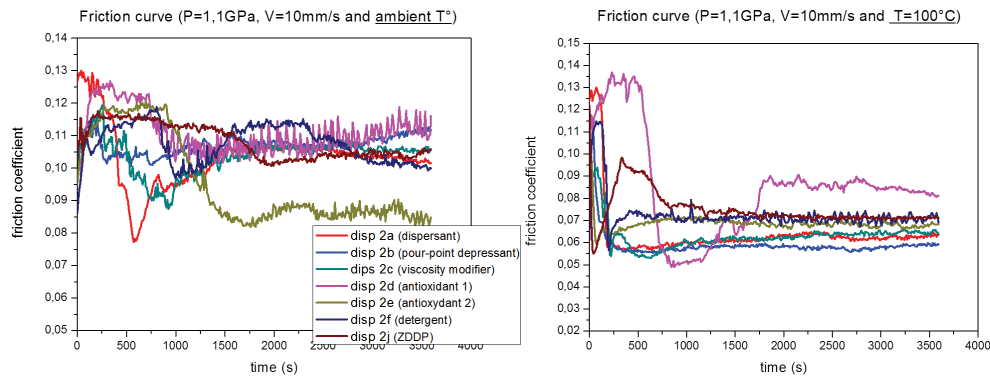


FIGURE 4.13 – Influence of each additive on the friction behaviour of the Nanolub dilution in PAO (dispersion 2a) at **ambiante T°** (a) and **T=100°C** (b).

Afin d'évaluer le taux d'usure généré lors de ces essais, des mesures du diamètre de la trace de frottement sur les billes ont été rapportées sur l'histogramme de la figure 4.14. Ces mesures révèlent qu'à température **ambiante**, l'ajout des additifs à la *dispersion (2a)* augmente sensiblement le diamètre des traces d'usure. A **100°C** nous ne notons pas de différence entre les diamètres des traces de frottement obtenus avec les différentes dispersions, à l'exception d'une légère augmentation obtenue avec la *dispersion (2j)* contenant le ZnDTP.

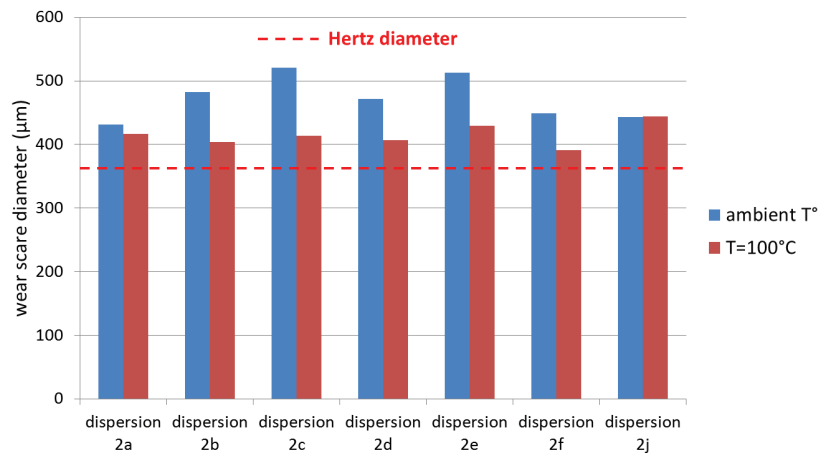


FIGURE 4.14 – Influence of additive effect on wear scar diameter of Nanolub dilution in PAO (dispersion 2a) at **ambient T°** and **T=100°C** .

Ces résultats montrent que seule à haute température, les niveaux de frottement obtenus avec les différentes dispersions de la phase 2 sont du même ordre que celui obtenu avec les nanoparticules dispersées uniquement dans la PAO. Ils montrent également que chaque additif, pris individuellement, n'affecte pas les propriétés lubrifiantes des nanoparticules à l'exception de l'anti-oxydant et du ZnDTP pour lesquels une sensible augmentation du coefficient de frottement a été observée par rapport à la référence.

Lors de la phase 3, nous avons évalué l'influence des additifs ajoutés un par un à la *formulation (1a)* qui correspond en fait à la *dispersion (2a)* de la phase 2. Cette formulation de départ, composée de "base +dispersants+IF" sera considérée comme la référence. Les courbes de frottement des différentes formulations testées à froid ainsi que l'histogramme correspondant aux valeurs moyennes des coefficients de frottement sont rapportées sur la figure 4.15. Nous constatons que l'ajout progressif des additifs a tendance à occasionner une diminution sensible et progressive du coefficient de frottement par rapport à la référence (formulation (1a)), cela jusqu'à l'introduction du détergent et du ZnDTP dans la formulation (6a et 7a), lesquels occasionnent une remontée du coefficient de frottement jusqu'à une valeur finale supérieure à celle obtenue avec la référence.

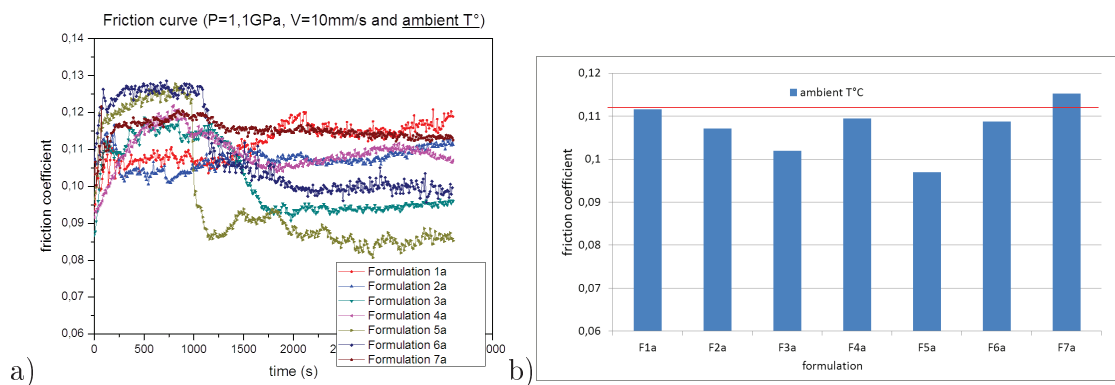


FIGURE 4.15 – Friction results for different formulations obtained by sequential introduction of different additives at **ambient T°** : (a) Evolution of friction curves and (b) Corresponding average values of friction coefficient.

L'effet négatif du ZnDTP sur les propriétés en frottement de la formulation est plus prononcé à chaud. On constate sur l'histogramme de la figure 4.16 que les additifs ajoutés dans les formulations 2a, 3a, 4a et 5a n'augmentent pas le coefficient de frottement par rapport à la référence. C'est à partir de la formulation 6a (ajout du détergent) que le coefficient de frottement devient plus élevé que celui de la référence. L'ajout du ZnDTP à la formulation finale amplifie cette augmentation du coefficient de frottement.

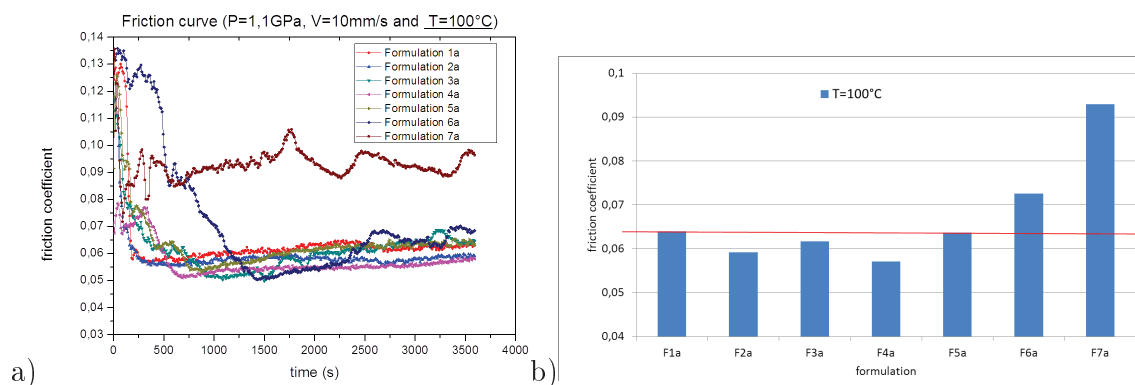


FIGURE 4.16 – Friction results for different formulations obtained by sequential introduction of different additives at **T=100°C** : (a) Evolution of friction curves and (b) Corresponding average values of friction coefficient.

L'effet "néfaste" du ZnDTP sur les propriétés lubrifiantes des nanoparticules est donc plus marqué à **100°C**. Existe-t-il une relation avec le mécanisme d'action de cette molécule, connu pour s'initier sous l'effet combiné de la pression et de la température[1, 2]? Nous pourrions imaginer que cette molécule, très réactive, interagisse préférentiellement avec les surfaces, empêchant ainsi les nanoparticules ou plutôt les feuillets exfoliés de former à leur tour un tribofilm sur les surfaces frottantes. Cela ne constitue toutefois à ce stade qu'une hypothèse.

Les résultats obtenus avec l'approche *Bottom up* sont intéressants. Il est à présent à peu près clair

que l'ajout du ZnDTP à une formulation contenant des nanoparticules, augmente le coefficient de frottement. Cela semble être une conséquence d'un effet antagoniste entre le ZnDTP et l'ensemble (PAO6+ Nanolub+ additifs) présent dans la formulation finale 7a. La question qui se pose alors est de savoir comment le ZnDTP interagit avec l'ensemble (PAO+ IF+dispersant+additifs) et quel additif dans ce mélange est à l'origine de l'effet antagoniste avec le ZnDTP. Est-ce le dispersant, les IF ou un des additifs du package? Répondre à ces questions nécessite une étude approfondie et détaillée de l'influence de chaque additif sur les propriétés tribologiques de la formulation afin de cibler l'additif à l'origine de l'effet antagoniste avec le ZnDTP dans la formulation finale. Nous n'avons pas pu réaliser cette étude. Par ailleurs nous avons fait le choix de nous intéresser plus particulièrement aux interactions qui peuvent exister entre le ZnDTP et les IF avec et sans dispersant. Ainsi dans l'optique de dissocier l'effet du ZnDTP sur le mélange (Base +dispersants +IF) nous avons évalué l'influence du ZnDTP sur les propriétés tribologiques de la 'PAO +dispersants +IF' et de la 'PAO +IF'.

4.7.3 Interactions Nanolub/ ZnDTP et Nanoparticules/ ZnDTP

4.7.3.1 Interaction Nanolub/ZnDTP

Les courbes de frottement présentées sur la figure 4.17a indiquent qu'à température **ambiante**, les coefficients de frottement obtenus avec les dispersions *PAO+Nanolub* et *PAO+Nanolub+ZnDTP* sont équivalents à celui obtenu avec la PAO seule. Rappelons cependant qu'une dispersion *PAO + IF - WS₂* (sans dispersant) donne dans des conditions identiques de sollicitation un coefficient de frottement de 0.05. La présence du dispersant perturbe donc déjà à lui seul les propriétés lubrifiantes des nanoparticules. La présence de la molécule de ZnDTP n'accentue pas cet effet.

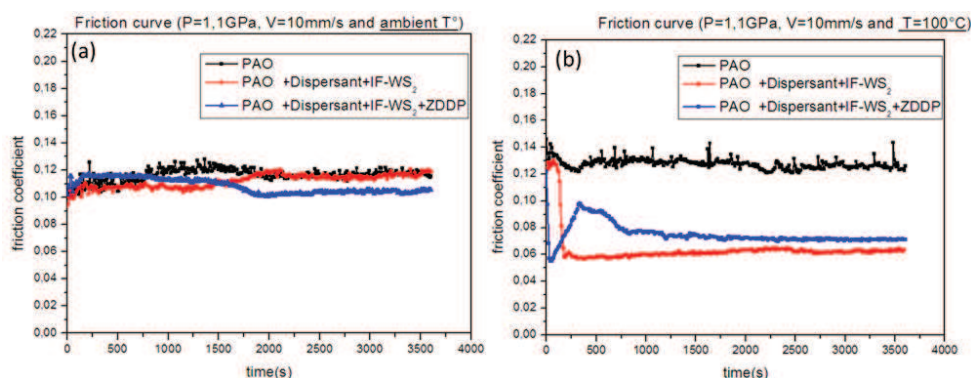


FIGURE 4.17 - Evolution of the friction coefficient of PAO, PAO+*Nanolub* and PAO+*Nanolub*+ZDDP at **ambient T°** (a) and **T=100°C** (b).

A **100°C**, l'effet néfaste du dispersant sur les propriétés tribologiques des nanoparticules disparaît, le coefficient de frottement retrouvant un niveau relativement bas. L'ajout du ZnDTP à la disper-

sion $PAO6+Nanolub$ augmente légèrement le frottement (figure 4.17b), sans que cette hausse ne soit exagérée.

Au vu de ce résultat il semble donc que l'influence du ZnDTP sur les propriétés en frottement de la combinaison $PAO+Nanolub$ ne soit pas "néfaste".

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à l'influence du ZnDTP sur les propriétés tribologiques intrinsèques des $IF-WS_2$. Pour cela nous avons préparé trois dispersions à base de PAO contenant respectivement $X\%$ $IF-WS_2$ pour la dispersion 1, $X\%$ ZnDTP pour la dispersion 2 et un mélange de $X\%$ $IF-WS_2$ et $X\%$ ZnDTP pour la dispersion 3.

4.7.3.2 Interaction Nanoparticules/ ZnDTP

Sur la figure 4.18 nous constatons qu'indépendamment de la température de l'essai, l'ajout du ZnDTP n'a aucun effet sur les propriétés en frottement de la base seule tandis que l'ajout des $IF-WS_2$ sans dispersant abaissent le frottement par rapport à la base. Cependant le coefficient de frottement n'est pas stable tout au long de l'essai et remonte en fin de cycle.

L'ajout du ZnDTP à la dispersion $PAO+IF-WS_2$ n'affecte pas les propriétés en frottement des fullerènes. Il semble même les maintenir stables dans la base lubrifiante, et ce, quelle que soit la température.

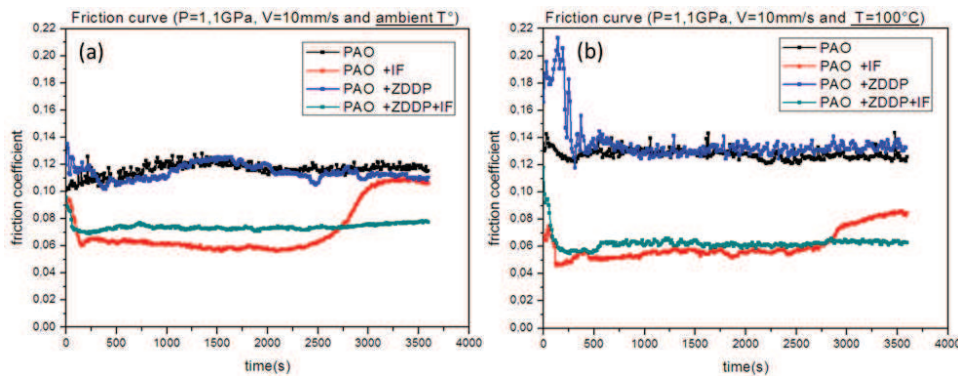


FIGURE 4.18 – Evolution of the friction coefficient of PAO, $PAO6+IF-WS_2$, $PAO+ZDDP$ and $PAO+IF-WS_2+ZDDP$ at **ambient T°** (a) and **T=100°C** (b).

A l'issue de ces essais de frottement, des observations optiques des surfaces usées ont été réalisées. La figure 4.19 présente les traces d'usure obtenues pour les différentes dispersions testées à la température **ambiante** et à **100°C**. On constate que parmi les trois dispersions testées, la combinaison $PAO+IF-WS_2+ZnDTP$ est la plus efficace en termes de réduction d'usure et de protection des surfaces. En particulier, à la température **ambiante** nous constatons la présence d'un film protecteur sur la surface du plan, couvrant la zone de frottement d'une largeur de l'ordre de celle du diamètre théorique de Hertz mettant ainsi en évidence une usure quasi négligeable en comparaison de celle obtenue sur les surfaces lubrifiées avec les dispersions $PAO6+ZnDTP$ et

PAO6+ IF - WS₂. Ce résultat semble indiquer que dans ces conditions d'essai, la protection des surfaces se fait par l'effet combiné des nanoparticules et du ZnDTP. Dans ce cas, le ZnDTP agit par physisorption sur les surfaces frottantes. En effet, Dacre et Bovington [3, 4] ont étudié l'adsorption et la désorption du ZnDTP sur l'acier et ils ont montré qu'au-dessous de 40 °C, le ZnDTP se physisorbe (absorption réversible). Au-dessus de 60 °C, il s'adsorbe et le film adsorbé n'a pas la même composition que la molécule de ZnDTP (moins de zinc). Au-delà de 150 °C, la molécule du ZnDTP se décompose thermiquement et par conséquent le film n'est plus simplement physisorbé mais chimisorbé.

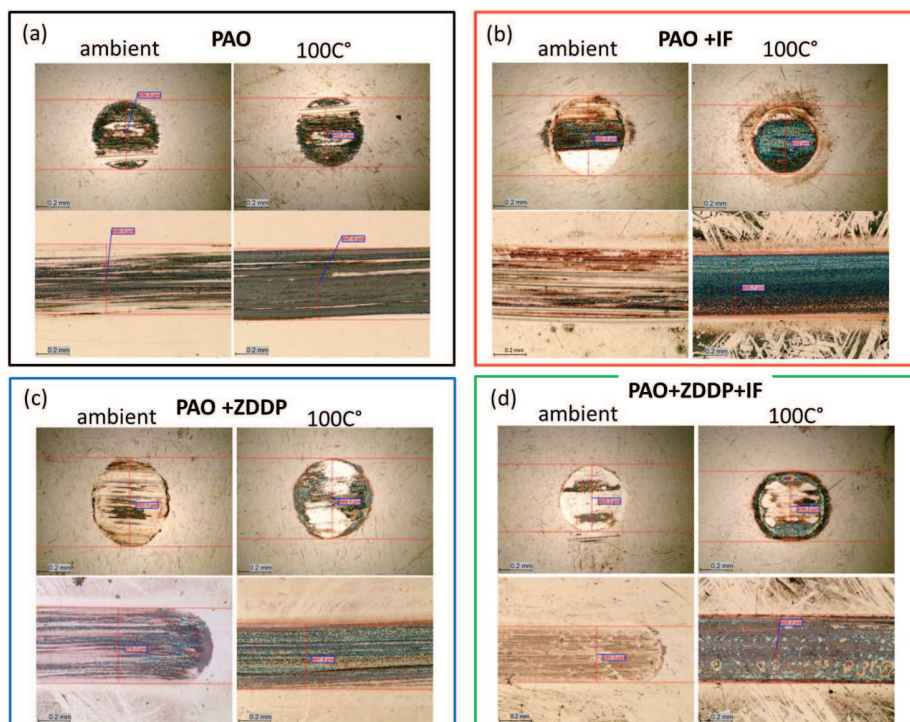


FIGURE 4.19 – Optical observations of wear tracks on ball and flat after friction tests at **ambient** T° and $T=100^\circ\text{C}$ for (a) PAO, (b) PAO+*IF - WS₂*, (c) PAO+ZDDP and (d) PAO+ZDDP+*IF - WS₂*.

De plus le ZnDTP semble avoir un rôle de stabilisant ou de dispersant pour les *IF - WS₂*, et contrairement aux dispersants utilisés qui masquent l'effet des fullerènes à la température **ambiante**, la présence du ZnDTP n'altère pas les propriétés tribologiques des IF dans une base lubrifiante. Au contraire le gain obtenu en termes de réduction d'usure à la température **ambiante** est exceptionnel en comparaison avec le ZnDTP seul et les nanoparticules seules.

Sur la surface du plan lubrifié avec le mélange *PAO+ IF - WS₂ + ZnDTP* (essai mené à **100°C**), nous pouvons aussi observer la présence d'un film protecteur qui semble être plus épais que celui obtenu à l'ambiante. Il contient également des îlots de couleur bleuâtre.

A la lumière de ces résultats, la combinaison *IF - WS₂ + ZnDTP* est aussi efficace en usure qu'en frottement. En effet, contrairement à ce que nous avons imaginé dans un premier temps

à l'issue des phases 2 et 3 de l'approche *Bottom up*, l'action de l'un n'altère pas celle de l'autre pour les deux températures d'essai. Ainsi si les nanoparticules sont à l'origine de la réduction du frottement, la protection des surfaces contre l'usure se fait par l'effet combiné des nanoparticules et du ZnDTP. Ces derniers résultats nous éclaire donc également un peu plus sur ceux obtenus lors des phases 2 et 3 de l'approche *Bottom-up*. Nous pensions dans un premier temps que la présence du ZnDTP dans la dispersion pouvait entraver la formation du tribofilm constitué des feuillets exfoliés de WS_2 . Or il semblerait au vu des derniers résultats que cela ne soit pas le cas. Il se pourrait que ce soit finalement les dispersants ou les additifs introduits préalablement avant l'introduction du ZnDTP qui empêchent toute interaction bénéfique entre les nanoparticules et le ZnDTP. Il serait très certainement intéressant de reproduire l'approche 3 de la phase *Bottom up* en débutant par l'introduction du ZnDTP dans la formulation. Cela représente un travail conséquent que nous n'avons pas eu le temps de réaliser dans le cadre de cette étude. Dans tous les cas, des investigations plus approfondies pour comprendre la nature de l'interaction entre les IF et le ZnDTP s'avèrent nécessaires.

4.8 Synthèse et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons mis en avant les verrous scientifiques liés à l'utilisation des nanoparticules dans une huile moteur. Cela commence par la mise en dispersion et la stabilisation des nanoparticules dans une base lubrifiante. Ainsi, si cette phase a été réussie assez rapidement compte tenu de l'expertise de certains partenaires du projet *Addnano* en la matière, elle n'a pas été sans conséquence sur les propriétés tribologiques des lubrifiants en particulier à froid. En effet, alors que seules en dispersion dans la base lubrifiante les nanoparticules présentent d'excellentes propriétés tribologiques, celles-ci sont partiellement altérées en présence du dispersant. De même, l'idée qui consistait à dire qu'il suffisait de rajouter à un lubrifiant totalement formulé les nanoparticules dispersées afin de mettre en exergue leurs bonnes propriétés lubrifiantes a rapidement été déçue. Il a en effet été constaté au cours de ce projet que les propriétés tribologiques des nanoparticules étaient conservées dans des conditions très spécifiques de sollicitation (résultats obtenus par les autres partenaires du projet), rendant de ce fait l'usage des nanoparticules dans un lubrifiant moteur censé répondre à de nombreuses conditions de sollicitation et donc couvrir différents régimes de lubrification, quasi impossible. C'était en effet oublier qu'une formulation est un édifice fragile et extrêmement complexe où toute la difficulté réside dans le fait de faire coexister entre elles de nombreuses molécules aux fonctions diverses et bien spécifiques, tout en évitant les antagonismes pouvant annihiler tout ou partie des propriétés recherchées. A travers ces premiers résultats, nous avons rapidement compris que cette étude ne pourrait déboucher que si l'accent était mis sur l'identification et la compréhension des interactions entre les nanoparticules et les autres additifs du package, y compris les dispersants.

Parallèlement donc aux approches classiques qui consistent à trouver les conditions dans lesquelles les lubrifiants totalement formulés et additivés aux nanoparticules peuvent être efficaces (permettant éventuellement de viser des applications plus ciblées), nous nous sommes lancés dans une démarche expérimentale basée sur une approche experte dite *Top down* qui consiste à étudier les propriétés tribologiques des *Nanolubs* dans une huile moteur déconvoluée et une approche analyste de type *Bottom up* dont le but est d'identifier un à un l'influence de chaque additif du "package" sur les propriétés lubrifiantes d'un *Nanolub* et de construire une formulation autour de ce *Nanolub* dilué dans la *PAO*. La mise en place de cette approche certes coûteuse en temps et en ressources humaines a néanmoins été rendue possible par le nombre important de partenaires impliqués dans ce projet. Il est évident que cette nouvelle approche ne pourra aboutir à court terme à la mise sur le marché d'un nouveau "*Nanolubrifiant*" car il s'agit là de reconstruire une nouvelle formulation axée autour des nanoparticules. Elle a permis néanmoins de s'attaquer à un problème fondamental et à une barrière technologique de taille qui est l'étude des synergies et des antagonismes entre les nanoparticules et les additifs moléculaires. Ainsi nous avons montré que dans le package d'additifs testé, le ZnDTP est l'un des additifs qui influence le plus les propriétés tribologiques de la dispersion du *Nanolub* diluée dans la *PAO* ainsi que celles de la formulation construite à partir de la référence *PAO+Nanolub*. Cet additif peut également avoir un rôle de stabilisant pour les *IF* en absence de dispersant tout en conservant leur propriétés tribologiques à froid et à chaud et en remédiant à l'effet antagoniste particule/dispersant qui masque la capacité des *IF* à réduire le frottement et à protéger les surfaces contre l'usure à froid.

Cependant les questions laissées sans réponses pour l'instant sont nombreuses avant de réussir le défi de lancer sur le marché un nouveau nanolubrifiant. Par conséquent des efforts de compréhension restent encore à faire pour optimiser la dispersion des nanoparticules et identifier la nature des interactions additifs/nanoparticules/dispersants.

Bibliographie

- [1] L. TAYLOR, A. DRATVA et H. SPIKES. : Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive, Tribol. Trans., 43, 3, 469-479, 2000.
- [2] H. FUJITA, R. P. GLOVNEA et H. SPIKES. : The cause of ZDDP tribofilm formation, Proc. I. Mech.E Serie J., 2004.
- [3] B. DACRE et C. H. BOVINGTON. : The adsorption and desorption of zinc diisopropyldithiophosphate on steel, ASLE Trans., 24, 4, 546-554, 1981.
- [4] C. H. BOVINGTON et B. DACRE, The adsorption and reaction of decomposition products of zinc diisopropyldiophosphate on steel, ASLE Trans., 27, 3, 252-258, 1983.

Conclusion générale

A travers le premier chapitre, nous avons pris conscience de l'importance du contexte environnemental ainsi que des exigences de l'industrie automobile sur les recherches menées dans le domaine de la lubrification. Ainsi les additifs à action tribologique traditionnels utilisés dans la formulation des huiles moteur sont de plus en plus mis en cause en raison des émissions polluantes dont ils sont à l'origine. Au-delà de l'aspect législatif, les évolutions continues concernant la conception de nouvelles générations de moteur de plus en plus puissants ainsi que l'envolée durable du prix des carburants imposent aux lubrifiants d'être plus efficaces et plus performants en termes de réduction d'usure et de frottement. Dans ce contexte les nanoparticules constituent une alternative intéressante aux additifs à action tribologique actuellement utilisés (MoDTC, ZnDTP). Cela est particulièrement vrai pour les nanoparticules de bisulfure métallique ($IF - MeS_2$ avec Me= Mo et W) qui, depuis leur synthèse pour la première fois en 1992, n'ont cessé de susciter un intérêt croissant du fait de leurs propriétés tribologiques remarquables capables de concurrencer les additifs traditionnels.

Toutefois, l'optimisation des propriétés tribologiques de ces nouveaux additifs passe obligatoirement par une compréhension fine des mécanismes d'action des particules dans le contact ainsi que par une optimisation des paramètres gérant l'action des nanoparticules dans un lubrifiant.

Or les études réalisées à ce jour sur le sujet se sont basées essentiellement sur des techniques de caractérisation *post mortem* ne permettant pas la prise en compte de l'ensemble des paramètres susceptibles d'influencer les propriétés lubrifiantes des nanoparticules.

Par conséquent, une plus grande connaissance de ces nanoparticules en vue de leur utilisation en tant que nouvelle génération d'additifs à action tribologique nécessite une approche différente; une approche qui prenne en compte à la fois les propriétés intrinsèques et le comportement de ces nano objets jusqu'à une échelle pouvant atteindre le nanomètre, ainsi que leurs propriétés tribologiques dans une base lubrifiante ou dans une formulation d'une huile moteur en présence d'un package d'additifs.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont ainsi porté sur l'étude approfondie des mécanismes d'action des nanoparticules en prenant en compte l'ensemble des paramètres susceptibles d'influencer leurs propriétés tribologiques et donc leur mode d'action. Ces paramètres peuvent être classés en trois catégories:

- Les caractéristiques intrinsèques des nanoparticules, à savoir leur taille, leur forme (quasi-sphérique ou facettée), leur morphologie (creuse ou pleine), le taux d'organisation de leur structure et la présence ou non de défauts dans leur structure ;
- Les paramètres liés aux conditions de sollicitation des nanoparticules dans un contact lubrifié en l'occurrence la nature des surfaces frottantes, la pression et la température;
- Les paramètres associés au lubrifiant lui-même et en particulier aux éventuelles interactions qui sont susceptibles d'exister entre les nanoparticules et les additifs qui y sont incorporés.

Dans le chapitre 2, une étude originale a été réalisée sur trois systèmes de nanoparticules d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo et W) présentant différentes caractéristiques. La méthodologie expérimentale adoptée a permis de coupler à la fois une modélisation expérimentale de la sollicitation mécanique à l'échelle d'une nanoparticule isolée à travers des tests de nanocompression et de nanocisaillement ainsi qu'une observation *in situ* de son comportement dans un microscope électronique en transmission à haute résolution (HRMET). Ainsi nous avons pu observer pour la toute première fois comment un fullerène se comportait en temps réel lorsqu'il est sollicité dans un contact dynamique. Les trois systèmes d' $IF - MeS_2$ (Me=Mo, W) testés dans ce chapitre nous ont permis d'identifier comment les caractéristiques de ces nanoparticules influençaient leurs réponses lorsqu'elles étaient sollicitées en compression/cisaillement à l'échelle d'une particule. Ainsi il a été montré que la structure pleine, parfaitement ordonnée et sans défaut des $IF - MoS_2C$ se trouve être à l'origine de leur grande résistance à l'exfoliation. En effet, sollicités sous une pression de contact de l'ordre de 2 GPa, ces fullerènes préservent leur structure d'origine et ne libèrent dans le contact que quelques feuillets, provenant de l'exfoliation de leur couche externe. Il a aussi été montré que leur forme quasi-sphérique et leur morphologie pleine, leur confèrent une capacité à rouler et à glisser dans un contact dynamique sous des pressions de contact de l'ordre de 0.7 GPa. La structure fortement désordonnée des $IF - MoS_2A$ cède quant à elle sous des pressions de contact inférieures à 1 GPa. Nous avons également montré que la morphologie creuse des $IF - WS_2$ leur confèrent une élasticité plus élevée limitant ainsi leur capacité à rouler dans le contact.

Outre la comparaison du comportement de ces trois types de particules, nous avons également pu mettre en évidence l'influence des hétérogénéités des caractéristiques des particules appartenant à un même lot de synthèse sur leur réponse en compression. Ainsi les particules les plus petites ont une résistance mécanique plus élevée. Nous avons aussi confirmé que la présence de défauts dans la structure des particules facilite l'exfoliation des feuillets et favorise l'endommagement des particules.

Après avoir identifié comment les différentes caractéristiques de ces trois systèmes de nanoparticules influençaient leur réponse dans un contact dynamique à l'échelle nanométrique, nous avons cherché dans le chapitre suivant à identifier le lien entre le comportement de ces particules à l'échelle nanométrique et leurs propriétés tribologiques lorsqu'elles sont dispersées dans une base lubrifiante en condition de lubrification limite.

Le chapitre 3 a été consacré à l'étude des mécanismes d'action de ces trois systèmes de nanoparticules en régime limite de lubrification dans trois contacts frottants de différente nature (acier, alumine et DLC). En se basant sur des essais de frottement couplés à des analyses XPS et à des observations MEB et MET menées sur les surfaces en acier ainsi que sur les débris d'usure, nous avons montré que les propriétés tribologiques des trois systèmes de nanoparticules étudiés ainsi que leurs mécanismes de lubrification dépendaient des caractéristiques intrinsèques de chaque système de nanoparticules (structure, morphologie (pleine ou creuse), forme (quasi-sphérique ou facettée). Nous avons également montré qu'en fonction de la nature des surfaces frottantes, les propriétés tribologiques des nanoparticules ainsi que leurs mécanismes de lubrification changeaient.

Dans un contact métallique, il a été montré que la protection du contact se faisait principalement via la formation d'un tribofilm sur les surfaces. Par conséquent, les particules ayant la résistance à l'exfoliation ainsi que la taille la plus faible ($IF - MoS_2A$) apparaissent comme étant les plus efficaces en raison d'une exfoliation immédiate de leur structure dans le contact.

Dans un contact en alumine caractérisé par une topographie rugueuse, les $IF - MoS_2C$ sont les plus performants en raison de leur résistance mécanique élevée leur permettant de s'intercaler entre les rugosités des surfaces. En revanche, dans un contact DLC, nous avons mis en évidence des différences au niveau des interactions particules/surfaces, malgré des résultats en frottement quasi-identique pour les trois systèmes de nanoparticules.

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'établir un lien entre le mode d'action de chaque système de nanoparticules, les caractéristiques intrinsèques de chaque système et la nature des surfaces frottantes.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons mis en avant les verrous scientifiques liés à l'utilisation des nanoparticules dans une huile moteur. Ainsi il a été montré que la mise en dispersion des nanoparticules altère les propriétés tribologiques de ces derniers en particulier à froid. De même, l'idée qui consistait à dire qu'il suffisait de rajouter à un lubrifiant totalement formulé les nanoparticules dispersées afin de mettre en exergue leurs bonnes propriétés lubrifiantes a rapidement été déçue. Par conséquent nous avons tenté à travers deux approches distinctes d'identifier et de comprendre les interactions entre les nanoparticules et les autres additifs du package. Ainsi il a été montré que les additifs, lorsqu'ils étaient ajoutés séparément à une dispersion de nanoparticules n'affectaient pas leur propriétés tribologiques. Par contre, la présence de l'ensemble des additifs

dans une même formulation contenant les nanoparticules altèrent leurs propriétés tribologiques.

L'approche multi échelle adoptée au cours de ce travail de thèse nous a permis à la fois d'éclaircir des zones d'ombre concernant le comportement resté longtemps inaccessible des fullerènes à l'échelle nanométrique et d'apporter des éléments de réponses plus précis concernant leur mode d'action dans un contact tribologique. Ainsi une parfaite connaissance du mode d'action des fullerènes en fonction de leurs caractéristiques et des conditions de sollicitation permettra dans le futur de i) choisir le système de fullerène adéquat en fonction de la nature du contact, du fonctionnement du système tribologique et de la protection recherchée, ii) poser des questions d'un nouveau genre concernant la mise en dispersion des nanoparticules ainsi que leur introduction dans la chaîne industrielle de la formulation d'un lubrifiant et iii) proposer des pistes de réflexions quant à la cohabitation entre les nanoparticules et le cocktail d'additifs présent dans l'une huile moteur.

Un grand travail de compréhension des interactions fullerènes/additifs/dispersants reste donc à faire avant de réussir la formulation d'une huile moteur contenant des nanoparticules.

Annexe A

Techniques d'analyses

Microscope électronique à balayage (MEB)

Toutes les études de caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage ont été réalisées au Centre Lyonnais de Microscopie (Insa Lyon) avec un appareil à canon à émission de champ 'FEI XL 30 ESEM FEG', doté d'un détecteur d'électron rétrodiffusé ainsi que d'un système d'analyse X dispersif en énergie (EDS).

Les observations ont été réalisées avec des tensions d'accélération variant entre 1keV et 20keV.

Microscope électronique à transmission (MET)

Deux MET ont été utilisés au cours de cette thèse, pour deux types d'observations. Le JEOL 2010 FEG opérant à 200keV et équipé d'un analyseur X (Oxford) à dispersion d'énergie localisé à l'Insa de Lyon, a permis d'effectuer les observations en mode Haute Résolution (HRTEM), des analyses (EDX) ainsi que les expériences de nanocompression et de nanocisaillement. La taille de sonde de la majorité des analyses a été de 1nm.

Le LEO 912AB à 120keV, à l'Ecole Centrale de Lyon a été utilisé pour les observations classiques ainsi que pour des analyses (EDX).

XPS et AES

La spectroscopie des électrons Auger ou AES (Auger Electron Spectroscopy) et la spectroscopie des photoélectrons ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sont des techniques d'analyses d'extrême surface. Ces deux techniques sont basées sur l'interaction de particules incidentes avec la matière avec pour conséquence la naissance de nouvelles particules qui sont caractéristiques de la nature chimique du matériau en extrême surface. Dans le cas de l'AES, des électrons bombardent la surface et des électrons Auger sont alors émis par la surface. Dans le cas de l'XPS, des photons

X bombardent la surface et des photoélectrons sont émis. Dans les deux cas, les électrons émis sont détectés et leurs énergies cinétiques sont mesurées. La profondeur d'analyse est liée au libre parcours moyen des électrons Auger et des photoélectrons émis dans le matériau. C'est la distance moyenne parcourue par un électron sans perdre d'énergie. Pour ces deux techniques, la profondeur d'analyse est au maximum de 10 nm suivant l'élément considéré [1].

En spectroscopie Auger, le faisceau d'électrons bombardant la surface peut être focalisé jusqu'à 0,1 μm dans le cas du canon à émission de champs (FEG1000). Le faisceau de photons X ($\text{Al K}\alpha$) bombardant la surface peut avoir une taille minimale de l'ordre de 200 x 200 μm et est monochromatique. Le rayonnement X est focalisable jusqu'à 80 μm à l'aide du jeu de lentilles dont dispose l'analyseur VG ESCALAB 220i mais avec l'inconvénient de réduire la brillance du faisceau et donc le signal. Les analyses XPS de cette étude ont été faites avec la focalisation minimale de la source monochromatique soit une zone d'analyse d'environ 200x200 μm .

Le traitement des spectres XPS se fait avec le logiciel Advantage (Thermo).

Spectroscopie Raman

Les analyses Raman ont été réalisées au Laboratoire des Sciences de la Terre de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon avec un spectromètre de type Labram HR 800. La longueur d'onde utilisée est de 514.5 nm produite par une source laser d'argon.

Un filtre de densité pour réduire la puissance incidente à proximité de 50 μW , a été utilisé pour éviter un surchauffage. La résolution instrumentale était de 1cm^{-1} pour les 1800 traits /mm. L'étalonnage a été effectué avec du silicium semi-conducteur à 520.7cm^{-1} .

Nous nous sommes intéressés dans cette étude aux modes E_{2g}^1 et A_{1g} . Le mode E_{2g}^1 correspond au mouvement des atomes dans les plans de base et le mode A_{1g} au mouvement des atomes de soufre selon l'axe c (figure A.1).

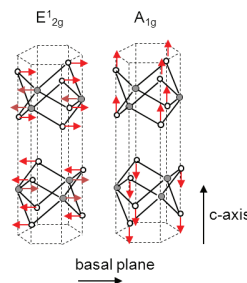


FIGURE A.1 – Modes E_{2g}^1 et A_{1g} dans les dichalcogénures métalliques [2].

Profilomètre optique

Un profilomètre optique a été employé pour caractériser le relief de surface à l'échelle du micromètre. Ce profilomètre fonctionne sur le principe de l'interférométrie en lumière blanche (Figure A.2) et permet de fournir sans contact des mesures de profils en trois dimensions. De manière générale, la lumière issue de la source lumineuse est séparée en deux faisceaux par une lame séparatrice, l'un allant jusqu'à l'échantillon à analyser et l'autre jusqu'à une surface de référence. Les faisceaux sont alors réfléchis et se recombinent pour donner des franges d'interférence. Plus les franges sont nettes et meilleur est le focus. Pour mesurer l'amplitude du relief, les objectifs de ce microscope sont solidaires d'un translateur piézo-électrique dont le déplacement est contrôlé par un microcalculateur. Les franges se déplacent entraînées par le mouvement du translateur et sont enregistrées pour chacune des positions verticales de l'objectif. A chacune de ces positions correspondent des images (x, y) en franges d'interférence. Le traitement des données permet, grâce aux calculateurs numériques, de donner le profil bidimensionnel de la surface [3].

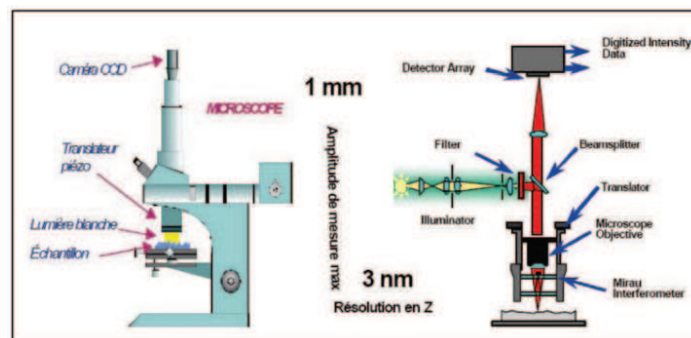


FIGURE A.2 – Schéma du principe de fonctionnement de l'interféromètre optique en lumière blanche

Bibliographie

- [1] CNRS, ThermoFisher Scientific. <http://www.lasurface.com/xps/niveau1.php>.
www.lasurface.com.
- [2] L. Joly-pottuz. : Lubricant nanoparticles with closed structure. PhD thesis, Ecole centrale de lyon, 2005.
- [3] P. BIZI-BANDOKI. : Structuration multi-echelle d'alliages metalliques au moyen d'un laser femtoseconde. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 2012.

Annexe B

Publications, communications et distinctions

Publications

1. **Lahouij, I.**, Bucholz, E.W., Vacher, B., Sinnott, SB., Martin, JM., Dassenoy, F. : Lubrication mechanisms of hollow-core inorganic fullerene-like nanoparticles : coupling experimental and computational works. *Nanotechnology*, 23, n° 37 (2012).
2. **Lahouij, I.**, Vacher, B., Martin, JM., Dassenoy, F. : *IF – MoS₂* based lubricants : influence of size, shape and crystal structure. *Wear*, 296, (2012) 558-567.
3. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Vacher B., Martin, JM. : Real Time Imaging of Compression and Shear of Individual *MoS₂* Fullerene-Like Nanoparticle. *Tribology Letters*, 45 (2012) 131-141.
4. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., De Knoop, L., Martin, JM., Vacher, B. : In-situ TEM observation of the behavior of an individual fullerene-like *MoS₂* nanoparticle in a dynamic contact. *Tribology Letters*, 42 (2011) 133-140.
5. Tannous, J., Dassenoy, F., **Lahouij, I.**, Le Mogne, T., Vacher, B., Bruhacs, A., Tremel W. : Understanding the tribochemical mechanisms of *IF – MoS₂* nanoparticles under boundary lubrication. *Tribology Letters*, 41(2010) 55-64.

Communications

Internationales

1. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Vacher, B., Martin, JM. : ‘Bridging the gap between the behavior of single nanoparticles at nano-scale and their lubricating properties under boundary lubrication’ 68th STLE 2012 Annual Meeting, May 6-11 2012, St Louis, USA (présentation orale).

2. **Lahouij, I.**, Vacher, B., Dassenoy, F. : ‘Real time TEM imaging of compression and shear of single fullerene-like MoS_2 and WS_2 nanoparticles’ 68th STLE 2012 Annual Meeting, May 6-11 2012, St Louis, USA (poster).
3. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Vacher, B., Martin, JM. : ‘*In situ* deformation of inorganic fullerene-like nanoparticles in the TEM’ 38th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, September 6-9 2011, Lyon, France (présentation orale).
4. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Martin, JM, Vacher, B. : ‘*In situ* Nano compression, and sliding tests in the TEM of inorganic fullerene like nanoparticles’, International Nanotribology Forum : The Hoi An Discussions II, May 23-27 2011, Hoi An, Vietnam (poster).

Nationales

1. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Vacher, B. : ‘Nano-compression et nano-cisaillement *in situ* MET de nanoparticules d’ $IF - MeS_2$ ’ Colloque du Groupe Indentation Multi-Echelle, 29-31 Octobre 2012, Ecully, France (poster).
2. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Vacher, B. : ‘Nano-compression et nano-cisaillement *in situ* dans le MET de fullerènes inorganiques de types MS_2 ’ JIFT2011, 23^{ème} Journée International et Francophone de Tribologie, 11- 13 Mai 2011, Obernai, France (présentation orale).
3. **Lahouij, I.**, Dassenoy, F., Vacher, B., Belin, M., Pfeiffer, S., Tremel, W., Martin, J.M. : ‘Lubrification par les nanoparticules : Les Fullerènes de MoS_2 ’, JIFT2010, 22^{ème} Journée International et Francophone de Tribologie, 27-28 Mai 2010, Albi, France (poster).

Distinctions

1. **Fait marquant CNRS 2011** “Nanoparticles, lubricants of the future...”
<http://www.cnrs.fr/insis/recherche/faits-marquants/2011/Nano-lubrifiants.htm>
1. **Prix du meilleur poster**, International Nanotribology Forum, The Hoi An Discussions II, May 23-27 2011, Hoi An, Vietnam.
2. **Prix du meilleur poster**, 68th Annual meeting of society of Tribologists & Lubrication Engineers, May 06-11 2012, St Louis, USA.
3. **Prix du meilleur poster**, Indentation 2012, Colloque du Groupe Indentation Multi-Echelle, 29-31 Octobre 2012, Lyon, France.
4. **Article** ‘Real time TEM imaging of compression and shear of single fullerene-like MoS_2 and WS_2 ’ publié dans la ‘Tribology and Lubrication Technology (TLT) magazine’, Décembre 2012, <http://onlinedigitalpublishing.com/publication/?m=5716&l=1>

Abstract

Inorganic Fullerene-(IF) like nanoparticles made of metal dichalcogenides (MeS_2 , Me=Mo and W) continue to attract an increasing interest as friction modifiers and anti-wear additives in liquid lubricant. Their efficiency as lubricant additive strongly depends on intrinsic properties of the nanoparticles (structure, morphology, size...), tribological conditions (nature of rubbing surface, pressure, temperature...) and also on the package of additives present in the fully formulated engine oil. Thus the control and the optimization of these properties require a perfect knowledge of the lubrication mechanisms of these nanoparticles. The aim of this work is to identify the parameters which influence the behavior of the nanoparticles at the nano-scale and to establish a correlation between this behavior, the lubrication mechanisms of nanoparticles and their tribological properties observed at macro-scale. For this aim, we have chosen a multi-scale approach, which firstly consists in studying the behavior of individual fullerenes ($IF - MeS_2$, Me=Mo and W) during mechanical solicitation. Therefore, thanks to a new *in situ* TEM technique including nanoindentation, we have visualized the behavior of individual fullerenes in real time during nano-compression and nano-sliding tests. These results allowed us to identify the influence of the intrinsic characteristics of nanoparticles on their response at the nano-scale and to estimate critical values of pressure for rolling, sliding, exfoliation and failure of individual $IF - MeS_2$ particles (Me=Mo and W). Secondly, we focused on the lubrication mechanisms of fullerenes when they are dispersed in base oil in boundary lubrication. The tribofilms and the wear particles obtained after friction tests at three different rubbing surfaces (steel, alumina and DLC), were studied using XPS analyses, SEM and TEM observations. We have clearly shown that the lubricating properties of nanoparticles depend both on their intrinsic properties and on the nature of the contact. Thereby, a correlation between the behavior of single nanoparticles at nano-scale and their lubricating properties under boundary lubrication was established. Finally, the influence of the dispersant on the tribological properties of the nanoparticles was investigated. The tribological properties of nanoparticles in fully formulated engine oil were also evaluated. Two experimental methods based on a '*Bottom up*' and a '*top-down*' approach were adopted to evaluate the interactions between nanoparticles and all the additives in fully formulated oil. The influence of the temperature on the tribological properties of the nanoparticles was also discussed.

Keywords: Inorganic fullerene-like (IF) nanoparticles, In situ TEM, Nano-compression, Nano-sliding, HRTEM, XPS, Tribology, Tribofilms, Wear, Additives, Lubricants.

Résumé

Les fullerènes de bisulfure métallique de type (MeS_2 , où $Me = Mo$ et W) rencontrent un intérêt croissant du fait de leurs pouvoirs anti usure et réducteur de frottement en régime de lubrification limite. Les propriétés tribologiques de ces nanoparticules, dépendent à la fois de leurs caractéristiques intrinsèques (structure, morphologie, taille,...), des conditions de sollicitations (nature des surfaces, pression, température,...) ainsi que du cocktail d'additifs présent dans une formulation d'huile moteur. La compréhension de l'origine de ces propriétés passe obligatoirement par une parfaite connaissance du mode d'action des nanoparticules. L'objectif de ce travail de thèse est d'identifier les paramètres pouvant avoir une influence sur le comportement des nanoparticules à l'échelle nanométrique et de faire le lien entre ce comportement, les mécanismes de lubrification des nanoparticules, et leurs propriétés tribologiques. Afin de répondre à cet objectif nous avons adopté une approche multi échelle qui consiste dans un premier temps à étudier le comportement de fullerènes individuels ($IF - MeS_2$, où $Me = Mo$ et W) en cours de sollicitation. Ainsi grâce à une méthodologie expérimentale originale couplant la technique de nanoindentation à une observation *in situ* dans un microscope électronique à transmission haute résolution (HRMET), nous avons visualisé pour la toute première fois et en temps réel le comportement de nanoparticules individuelles d' $IF - MeS_2$ ($Me = Mo$ et W) sollicitées en compression et/ou en cisaillement dans un contact dynamique. Cette étude a permis d'identifier l'influence des caractéristiques intrinsèques des fullerènes sur leur réponse à l'échelle nanométrique et d'estimer des pressions de contact pour lesquelles le fullerène s'exfolie, roule ou glisse dans le contact. Nous nous sommes ensuite intéressés aux mécanismes de lubrification des fullerènes en dispersion dans une base lubrifiante, en condition de lubrification limite. En se basant sur des analyses XPS et des observations MEB et MET des tribofilms et des débris d'usure générés à l'issue d'essais de frottement réalisés dans trois contacts de nature différente (acier, alumine et DLC), nous avons clairement montré que les propriétés lubrifiantes des nanoparticules d' $IF - MeS_2$ ($Me = Mo$ et W) dépendaient à la fois de leurs caractéristiques intrinsèques et de la nature des surfaces frottantes. Ainsi un lien a été établi entre le comportement des fullerènes à l'échelle nanométrique et leur mode d'action dans un contact tribologique. Enfin, l'influence de la mise en dispersion des nanoparticules sur leurs propriétés tribologiques a été étudiée. Les propriétés tribologiques des nanoparticules dans une huile moteur ont été également évaluées. Deux approches expérimentales de type '*Bottom up*' et '*Top down*' ont été adoptées afin d'évaluer les interactions entre les nanoparticules et l'ensemble des additifs présents dans une huile complètement formulée. L'influence de la température sur les propriétés tribologiques des nanoparticules a été également abordée.

Mots clés : Nanoparticules, IF - MoS₂, IF - WS₂, In situ MET, Nano compression, Nano cisaillement, HRTEM, Tribologie, Tribofilms, usure, Additifs, Lubrifiants.