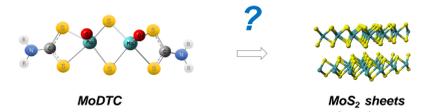


## CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'obtention de **bas coefficients de frottement dans des contacts lubrifiés en conditions sévères** représente un **enjeu industriel majeur** dans un contexte mondial où les **économies d'énergie** sont au cœur des préoccupations sociétales. Dans le domaine de la lubrification des moteurs thermiques, la **génération de feuillets de MoS<sub>2</sub>** dans un contact lubrifié en **régime sévère** (régime limite) est un **moyen efficace de réduire les pertes par frottement** et peut se faire via l'utilisation du **dithiocarbamate de molybdène (MoDTC)**, additif modificateur de frottement utilisé dans les lubrifiants moteurs depuis les années 70. Le défaut majeur de cette molécule concerne la faible durabilité de l'effet de réduction du frottement à cause notamment du vieillissement du lubrifiant en service (température, oxydation etc.).

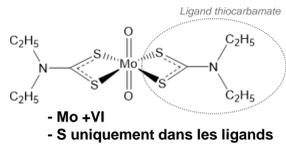
- **Objectif scientifique** : comprendre le mécanisme de décomposition de la molécule de MoDTC menant à la formation des feuillets de MoS<sub>2</sub>;
- **Intérêt industriel** : améliorer l'action du MoDTC pour favoriser la réduction du frottement de manière durable en lubrification limite;
- **Intérêt sociétal** : limiter les pertes par frottement dans les systèmes mécanique lubrifiés et donc la consommation énergétique.



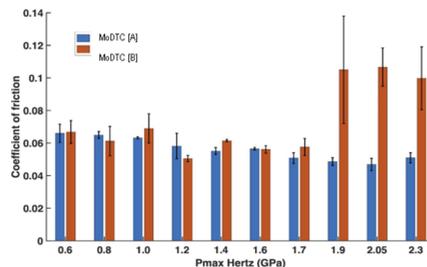
## APPROCHE MOLECULAIRE

→ mieux comprendre le mécanisme de formation du MoS<sub>2</sub> en jouant sur la structure moléculaire

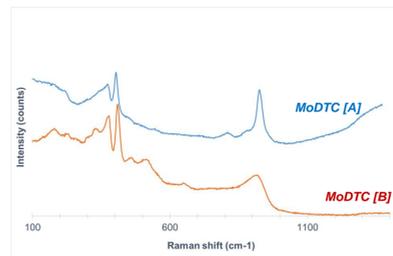
### MoDTC [A] :



### MoDTC [B] :



Coefficient de frottement moyen en fonction de la pression initiale de contact (Hertz), pour un contact bille-plan (acier-acier) alternatif à la vitesse de 56 mm/s à 100°C après 18000 cycles pour les molécules MoDTC [A] et MoDTC [B] (mélange PAO + 0,3% m d'additifs).

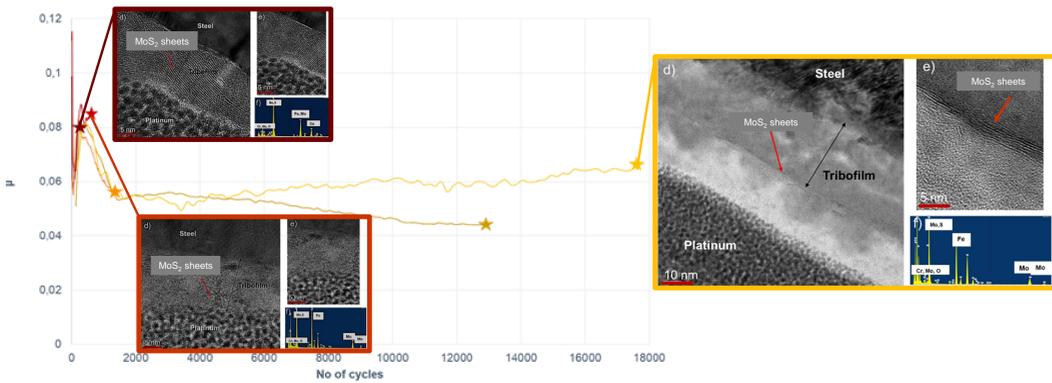


Analyses Raman des tribofilms (plans) obtenues à l'issue des tests de frottement réalisés avec MoDTC [A] et MoDTC [B] après 18 000 cycles à une pression initiale de contact (Hertz) de 1 GPa, à 100°C et une vitesse de glissement de 56 mm/s.

- Le MoDTC [A] avec un degré d'oxydation du molybdène élevé (+VI) et avec uniquement du soufre dans les ligands thiocarbamate permet de former du MoS<sub>2</sub> dans les contacts lubrifiés en régime limite et d'y réduire le frottement.
- Le MoDTC [A] surpasse le « MoDTC [B] » classique à des pressions de contact élevées.

## CINETIQUE D'OBTENTION DU BAS FROTTEMENT

→ Vérifier si la cinétique d'obtention du bas frottement est liée à la cinétique de formation du MoS<sub>2</sub>



Coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles obtenus avec la molécule MoDTC [A] à 100°C, 1,2 GPa de pression initiale de contact et 56 mm/s. Des tests à différents nombres de cycles ont été effectués en vue de la caractérisation des tribofilms (plans) par TEM sur lame FIB en fonction du nombre de cycles.

- **Tribofilm avec MoDTC [A] après 250 et 540 cycles :**
  - de nombreux feuillets de MoS<sub>2</sub> sont détectés;
  - le coefficient de frottement est autour de 0,08-0,09;
  - Le processus tribochimique permettant la formation de feuillets de MoS<sub>2</sub> à partir du MoDTC [A] a déjà eu lieu dès les premières centaines de cycles de frottement.
- **Tribofilm avec MoDTC [A] après 18000 cycles :**
  - de long feuillets de MoS<sub>2</sub> alignés au sommet du tribofilm sont détectés;
  - le coefficient de frottement est autour de 0,06;
  - La seule présence de feuillets de MoS<sub>2</sub> ne suffit pas à expliquer le bas frottement. Une organisation spécifique de ces feuillets au sommet du tribofilm, alignés dans le sens du frottement, semble nécessaire.
  - Une quantité minimale de feuillets de MoS<sub>2</sub>, correctement organisés dans le contact, doit probablement être requise pour obtenir le bas frottement.

## COMPORTEMENT EN ATMOSPHERE CONTRÔLÉE

→ Comprendre l'effet de l'environnement sur la formation et le comportement tribologique du tribofilm de MoDTC contenant des feuillets de MoS<sub>2</sub>

**Préparation échantillon :**

30 gouttes acétone + MoDTC

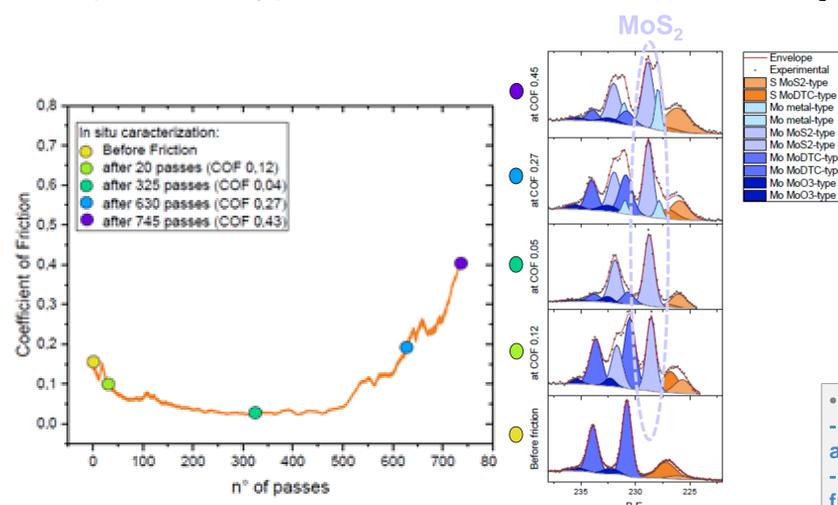
Disque en acier poli AISI52100 (Ra = 10 nm) Lavage solvant

Spin coating

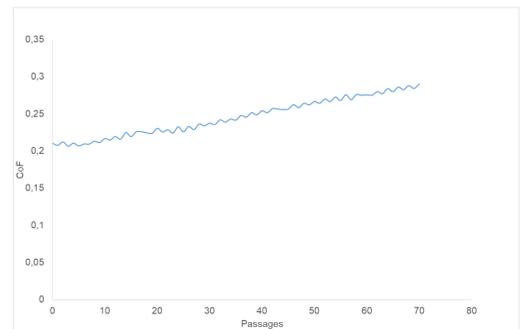
**Tribomètre Analytique à Environnement Contrôlé (ECAT) :**

- Pion et plan (AISI52100) sont introduits dans l'ECAT
- Test de frottement en environnement contrôlé :
  - UHV (10<sup>-8</sup> mbar) ou sous air
  - Température ambiante
  - Charge normale : 0,5 N/Pmax Hertz = 317 MPa
  - Vitesse de glissement : 0,14 mm/s
  - Longueur de glissement : 1,5 mm
  - Diamètre de la bille : 12,7 mm

Analyses XPS In-situ des traces d'usure sur bille



Coefficient de frottement en fonction du nombre de passages obtenu sous UHV avec le MoDTC [B] à 0,5 N de charge normale, à température ambiante et à une vitesse de débattement de 0,14 mm/s à différents nombres de cycles. Les analyses XPS (Mo3d) in-situ des traces de frottement sur les billes correspondantes sont présentées.



Coefficient de frottement en fonction du nombre de passages obtenu sous AIR à partir d'une couche de MoDTC [B] obtenue par « spin-coating » à 0,5 N de charge normale, à une vitesse de débattement de 0,14 mm/s et à température ambiante.

- **Sous UHV avec MoDTC [B] :**
  - des feuillets de MoS<sub>2</sub> sont détectés dans le tribofilm après seulement quelques cycles,
  - du MoS<sub>2</sub> est détecté même lorsque le coefficient de frottement est élevé (avant et après obtention du bas frottement).
  - la seule présence de feuillets de MoS<sub>2</sub> ne suffit donc pas à expliquer le bas frottement.
  - le processus tribochimique permettant la formation de MoS<sub>2</sub> à partir du MoDTC [B] se produit donc dans les premiers cycles du test de frottement.

## CONCLUSION

- **Mécanisme de décomposition du MoDTC en MoS<sub>2</sub> :**
  - Le S des ligands du MoDTC participe à la formation des feuillets de MoS<sub>2</sub>.
  - La simple formation de feuillets de MoS<sub>2</sub> ne suffit pas à expliquer le bas frottement: rôle de leur organisation? quantité minimale?
  - L'air (O<sub>2</sub>?) perturbe l'obtention du bas frottement.

→ La clef pour avoir un bas frottement durable :

« Former, Orienter, et Préserver les feuillets de MoS<sub>2</sub> ! »

- **Sous AIR avec MoDTC [B] :** la présence d'air lors d'un test de frottement réalisé dans les mêmes conditions de contact que sous UHV et sur un film de MoDTC obtenu par spin-coating ne permet pas d'obtenir de « bas » frottement.