

Un tribomètre analytique sous ultra-vide et son application à la tribochimie du laminage

M. Boehm*, C. Grossiord**, T. Le Mogne**, J.-M. Martin**

* Pechiney, Centr'Alp, Centre de Recherches de Voreppe

** Laboratoire de Tribologie et Dynamiques des Systèmes, École Centrale de Lyon, Ecully

Dans les procédés de laminage à froid, l'augmentation de la productivité et l'amélioration de l'aspect des surfaces nécessitent la compréhension des mécanismes de lubrification. En particulier, le frottement d'origine limite est contrôlé par la physico-chimie des additifs. Ces phénomènes sont complexes et nécessitent une approche simplifiée. Une méthode originale a été développée : un tribomètre UHV et des techniques d'analyse de surfaces simulent la réactivité chimique des molécules.

■ INTRODUCTION

Dans le domaine de la mise en forme des matériaux métalliques, les phénomènes de frottement et d'usure doivent être contrôlés. En particulier, lors d'une opération de laminage à froid, la réduction du frottement permet une augmentation de la productivité des laminoirs et une amélioration de l'aspect des surfaces. Les conditions de sollicitation lors de cette opération induisent des régimes de lubrification mixte et limite. Contrairement au frottement d'origine hydrodynamique qui découle des propriétés physiques du lubrifiant, le frottement limite est lié aux interactions physico-chimiques entre les surfaces antagonistes et les molécules du lubrifiant (en particulier, les additifs). Les mécanismes d'action de ces molécules ne sont pas totalement compris, et le remplacement ou l'amélioration des lubrifiants nécessite généralement une étude empirique longue. C'est dans l'amélioration de la compréhension des mécanismes d'action en régime de frottement limite de ces additifs que s'inscrit cette étude.

Manuscrit reçu le 10 août 2000, bon à publier le 13 octobre 2000.

© La Revue de Métallurgie 2001.

La complexité d'un système tribologique est telle qu'il est nécessaire de le simplifier pour accéder aux chemins réactionnels des molécules. Par ailleurs, l'importance des phénomènes physico-chimiques dans la lubrification limite rend incontournable l'utilisation de techniques d'analyse de surface, déjà fortement employées dans les domaines de l'adsorption ou de la catalyse. Ces éléments nous ont amenés à développer une démarche originale modélisant expérimentalement la lubrification limite au moyen d'un tribomètre analytique sous ultra-vide.

Pour illustrer cette méthode, nous présentons les cas du 1-hexène sur aluminium et du phosphate de triéthyle sur acier, à température ambiante. Ces résultats ne représentent qu'une partie d'une étude concernant l'interaction de différentes molécules avec ces substrats et l'effet de la température.

■ DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Malgré les difficultés techniques, l'utilisation d'un tribomètre dans une enceinte sous ultra-vide (*fig. 1*) permet de simplifier le système tribologique et d'étudier, in situ, les mécanismes de formation des films tribochimiques, au moyen de techniques d'analyse de surface (XPS, AES). Le couplage in situ des expériences tribologiques et des techniques analytiques évite les contaminations, les modifications chimiques ou les dissolutions des films superficiels. Nous avons poursuivi la simplification du système tribologique en ne considérant simultanément qu'un seul additif afin d'éviter les compétitions ou les synergies entre ces molécules.

Pour lubrifier le contact, nous avons introduit des molécules de faible poids moléculaire modélisant, par leur fonction chimique, les différents constituants du lubrifiant (*fig. 2*). Le contrôle de la pression des molécules dans l'enceinte (de 10^{-7} à 10^3 Pa) permet d'étudier la cinétique de formation et de destruction des films tribologiques. La température est un paramètre important dans l'action des additifs (1, 2). Pour se rapprocher des températures de laminage, des expériences ont été menées à 25 et 200°C.

Les surfaces métalliques *nouvelles* créées lors de contacts tribologiques sont probablement particulièrement réactives, jouant donc un rôle important dans la formation de films tribochimiques protecteurs (3, 4). Nous avons choisi des conditions mécaniques sévères afin de former de la surface

An analytical ultra-high vacuum tribometer : application to tribochemistry in metal rolling

M. Boehm*, C. Grossiord**, T. Le Mogne**, J.-M. Martin**

* Pechiney, Centr'Alp, Centre de Recherches de Voreppe

** Laboratoire de Tribologie et Dynamiques des Systèmes, École Centrale de Lyon, Ecully

The demand for improvements in surface quality and increased productivity in industrial cold metal rolling requires a good understanding of lubrication mechanisms, especially of the interaction of additives present in lubricants with reactive nascent surfaces. These additives act in the area submitted to boundary friction which is controlled by physico-chemistry. To understand the complex phenomena, we have to use a simplified approach.

Consequently, a new method was developed by using an UHV tribometer associated with surface analytical tools to simulate the molecule chemical reactivity toward surfaces. This approach involves the combination of in situ adsorption of low molecular weight molecules, simulating the heavy lubricant components by their chemical function, with in situ AES/XPS analysis (depth profiling, micro-XPS, XPS and AES imaging). In this way, we chemically characterized both sliding counterfaces and were able to carry out friction experiments in a very well controlled environment.

Severe contact conditions were applied in order to create nascent metallic surface, which is believed to play an important role in the tribofilm formation. We used a pin-on-flat geometry with a linear reciprocating motion. The pin consists of AISI 52100 steel, to simulate the roll in the cold rolling process. The flat is made from a metallic alloy of iron or aluminum. First, a friction experiment was conducted in the presence of molecules in the liquid phase. Secondly, friction experiments were run in the UHV tribometer by introducing small compounds directly in the chamber to lubricate the contact. The molecule partial pressure in the chamber ranged from 10^{-7} Pa to 1 kPa to change the molecule concentration at the sample surface, which allows the study of the kinetics of tribofilm formation. Classically, the change of the partial pressure of gas reveals three distinct behaviours of friction and wear :

- at very low partial pressure, there are not enough molecules to lubricate the contact. Friction and wear are high ;
- at a transient pressure, friction decreases quickly and wear is lower. This transient pressure is characteristic of the molecule efficiency : the lower the pressure is, the faster the molecule reacts ;
- at high pressure (and in liquid), a tribochemical film is created : friction and wear are low. The minimum friction value indicates the friction-reducing capability of the molecule.

Adsorption is the first step in the formation of the tribochemical film. The interaction between the molecule and the surface depends on both the chemical state of the surface and the functional group of the molecule. During tribological processes, the surfaces are mechanically renewed, creating nascent metallic surfaces. Such surfaces have been shown to present a high chemical activity which enhances molecular adsorption and decomposition. Many tribologists have pointed out that due to this high chemical activity, interactions between nascent surfaces and lubricant additives may be very important for the formation of tribochemical films and, therefore, for the protection of tribological surfaces in boundary lubrication.

A clear differentiation of the different compounds by their friction-induced behaviour can be observed. Moreover, friction and wear scars morphologies under gaseous feed are very similar to classical lubricated contacts. As a result, this method appears to accurately model the action of boundary molecules and is likely to be a powerful tool in the prediction of boundary additives behaviour. The use of in situ surface analyses and the simplification are particularly helpful for understanding the action mechanisms of boundary additives.

métallique *nouvelle*. Cette surface *nouvelle* existe lors d'une opération de laminage sous les fortes contraintes et du fait de l'augmentation de la surface. Des expériences conduites avec les mêmes molécules en phase liquide ont été réalisées pour comparer la lubrification liquide et la lubrification en phase gazeuse.

Compte tenu de leur poids moléculaire, les additifs utilisés dans les lubrifiants possèdent une très faible pression de vapeur saturante à température ambiante. Il est donc impos-

sible de les utiliser sous forme vapeur à des pressions significatives. Nous avons simulé ces molécules par des molécules analogues possédant la même fonction chimique mais une masse moléculaire inférieure. Ainsi, les molécules de n-hexane et de 1-hexène simulent respectivement les composés paraffiniques et oléfiniques présents dans l'huile de base. L'acide propanoïque et le 1-hexanol sont utilisés pour modéliser les additifs d'onctuosité tels que les acides gras et les alcools. Le disulfure de diallyle simule les additifs pour extrême-pression soufrés et le phosphate de triéthyle les

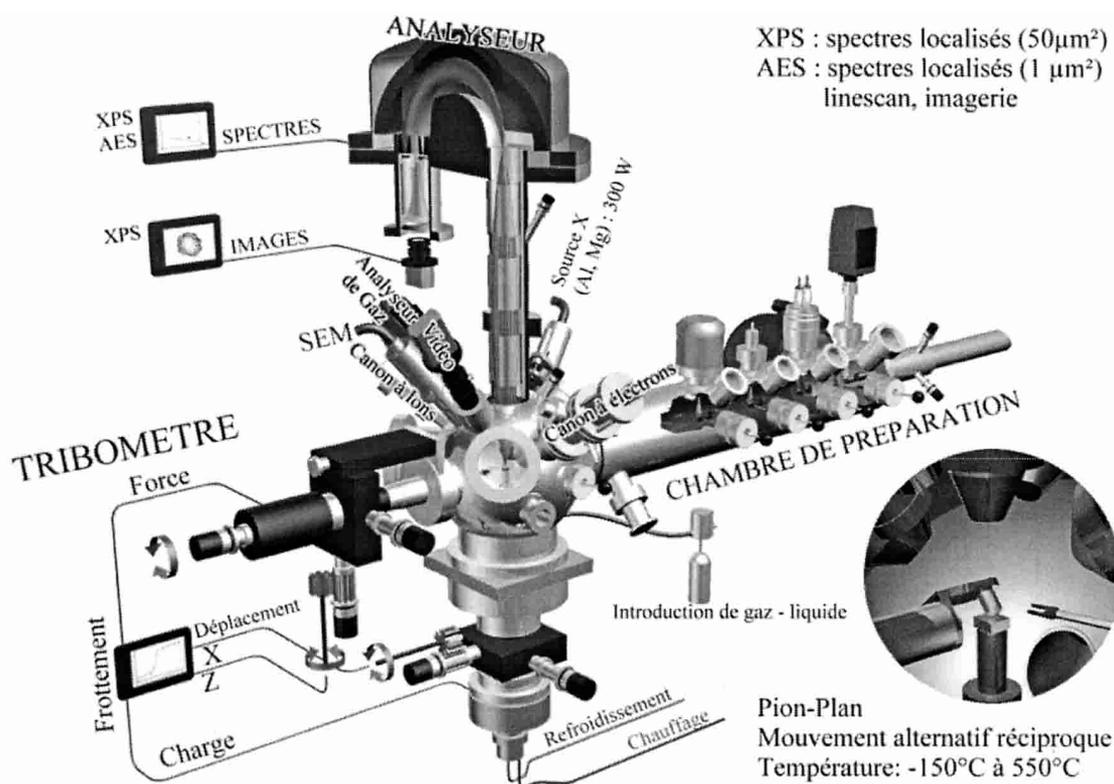


Figure 1. – Tribomètre analytique sous UHV.

Figure 1. – Analytical UHV tribometer.

additifs extrême-pression phosphorés. Nous avons également considéré l'oxygène afin de rendre compte de l'oxygène moléculaire dissous dans le lubrifiant.

Nous avons développé un système de réservoir placé sur une vanne micro-fuite permettant l'introduction des liquides dans l'enceinte. Avant leur introduction, tous les composés organiques sont purifiés en réalisant des cycles successifs

de pompage après congélation dans l'azote liquide puis de réchauffage. La vanne micro-fuite permet de régler la pression dans l'enceinte de l'ultra-vide jusqu'à la pression de vapeur saturante du composé à température ambiante. Expérimentalement, nous avons considéré une gamme de pression allant de 10^{-8} à 10^3 Pa. Pour des pressions inférieures à 10^{-3} Pa, la chambre est en pompe dynamique et la pression est mesurée avec une jauge de type Bayard-Alpert. Pour des pressions supérieures, la chambre est en vide statique et la pression est donnée par une jauge capacitive.

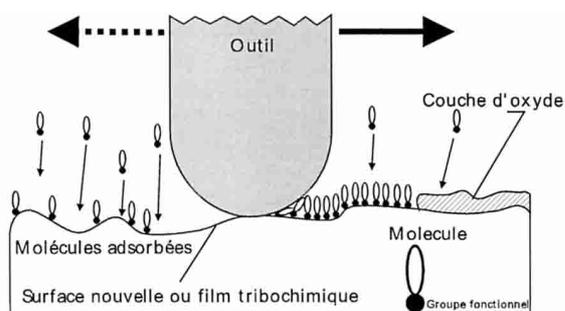


Figure 2. – Représentation des interactions molécules/surface lors d'un essai de frottement mené sous pression partielle de gaz/vapeur, dans le tribomètre analytique sous UHV.

Figure 2. – Schematic of the molecules/surface interactions during a friction experiment under partial pressure of gas/vapour, in the analytical UHV tribometer.

Les conditions des essais de frottement sont : une géométrie sphère/plan, un mouvement rectiligne alternatif, avec un rayon de sphère de 3 mm, une charge de 0,5 à 2 N, une vitesse de 0,5 mm/s. L'objectif de ces sollicitations mécaniques sévères est de simuler un frottement en régime limite conduisant à la formation d'une surface métallique *nouvelle*.

Les échantillons plans sont prélevés dans des bandes laminées à froid des alliages considérés dans le cadre du CPR « Contact métal - outil - lubrifiant », à savoir : acier IF-Ti et alliage d'aluminium 5182. Le pion est réalisé en acier 100C6 et simule le cylindre du laminoir. Dans le cas de l'acier, les essais de frottement sont réalisés sur une surface préalablement décapée par plusieurs cycles successifs d'abrasion ionique afin d'éliminer totalement les couches d'oxyde et de

contamination. La surface des échantillons d'aluminium est nettoyée par solvant (n-hexane) puis par une légère abrasion ionique de manière à éliminer la contamination. La surface du pion est nettoyée par solvant (n-hexane) dans un bac à ultrasons. Des analyses par spectrométrie Auger (AES) sur le plan et sur le pion ont permis de s'assurer de l'état chimique des surfaces avant frottement. La surface d'acier est considérée comme propre lorsque la hauteur des pics de carbone et d'oxygène est inférieure à 5 % de la hauteur du pic de fer. Les hauteurs de pics sont mesurées sur le spectre direct et normalisées par le minimum du spectre.

Les analyses par spectrométrie Auger (AES) et de photo-électrons (XPS) sont réalisées à l'aide d'un analyseur de type Escalab 220I, d'un canon à électrons LEG200 et d'une source à rayons X non monochromatisée (XR2) de la société VG Scientific. Après frottement, des analyses AES sont réalisées sur les différentes surfaces (pion et plan) dans les traces et hors des traces. Il est ainsi possible d'étudier les interactions entre les surfaces et les molécules, et de déterminer la nature des films tribologiques formés.

■ RÉSULTATS

Généralités

L'effet de chaque constituant des lubrifiants a été mis en évidence par la mesure de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la pression partielle des molécules modèles. Les comportements tribologiques sont proches de ceux décrits dans la littérature (2, 5). Des essais réalisés dans les mêmes conditions tribologiques en présence des mêmes molécules à l'état liquide confirment les tendances. Ces éléments valident notre méthode, en montrant que la lubrification en phase gazeuse est semblable à la lubrification en phase liquide pour des pressions moléculaires élevées.

La *figure 3* présente la courbe caractéristique obtenue pour le 1-hexanol dans le cas de l'aluminium. Sur cette courbe, on distingue plusieurs zones montrant des niveaux de frottement et des morphologies de traces différentes :

- Pour des pressions faibles, il n'y a pas assez de molécules pour modifier le frottement. Le frottement est élevé et très perturbé ; la trace est marquée et l'on observe un important transfert de métal sur le pion.

- À une pression de transition, on observe une forte diminution du frottement ; la trace est moins marquée. Cette pression de transition est caractéristique de l'efficacité de la molécule : plus cette pression est basse, plus la molécule est active rapidement, c'est-à-dire à faible concentration.

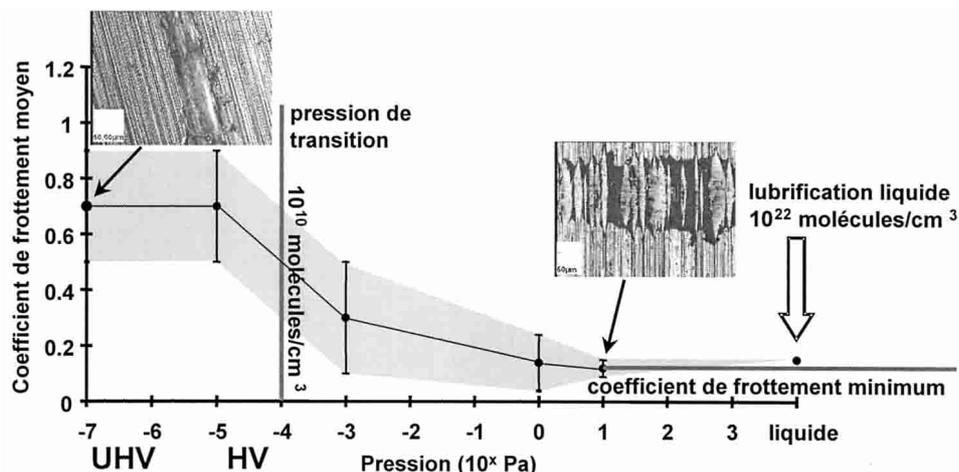
- À pression élevée ou en phase liquide, le frottement s'effectue sur un film tribochimique caractéristique de la molécule. Le frottement est faible et la trace de frottement très peu marquée. La valeur minimale atteinte transcrit la capacité de la molécule à réduire le frottement.

La majorité des molécules qui présentent une action réductrice de frottement passent par ces trois comportements tribologiques lorsqu'on augmente la pression des molécules dans l'enceinte. Cette méthode est donc susceptible d'être utilisée pour prédire l'action d'autres molécules (pression de transition et coefficient de frottement minimal), en tant que composé unique pour le moment. Par ailleurs, l'utilisation in situ des techniques d'analyse de surface permet d'appréhender les mécanismes d'action des molécules en régime de frottement limite. Nous allons illustrer cette méthode en étudiant l'effet du 1-hexène dans le cas de l'aluminium et celui d'un phosphate pour l'acier.

Dans la formation d'un film tribochimique, la première phase est l'adsorption de la molécule sur la surface. L'interaction entre une molécule et une surface dépendra à la fois des propriétés de la surface et du groupe fonctionnel de la molécule. Les réactions sont souvent localisées sur les surfaces frottées (6). En effet, une surface métallique à l'équilibre n'est pas particulièrement réactive car sa reconstruction, la relaxation des couches superficielles ou l'adsorption de molécules ont grandement diminué son énergie de surface. Par contre, lors des processus tribologiques, il est probable que le cisaillement des couches superficielles conduit à leur élimination et à la formation de surfaces *nouvelles* beaucoup plus réactives. D'après Mori (3), de telles surfaces créées

Figure 3. – Evolution du coefficient de frottement (100C6/aluminium 5182) en fonction de la pression de 1-hexanol. En insert, images optiques des traces d'usure.

Figure 3. – Evolution of the mean friction coefficient (100C6/aluminium 5182) with the pressure of 1-hexanol. In insert, optical images of the wear scars.



mécaniquement présenteraient de nombreux défauts qui augmenteraient leur réactivité. En fonction des contraintes appliquées, nous pouvons envisager soit la formation de surfaces *nouvelles* d'oxyde, soit la formation de surfaces *nouvelles* métalliques.

La nature du métal (simple ou de transition) ainsi que la nature de la surface (métallique ou ionique) vont grandement affecter l'adsorption. Il est en partie possible d'expliquer les comportements tribologiques observés par des interactions molécule/surface. Ainsi, la comparaison des propriétés de chimisorption du n-hexane et du 1-hexène rend compte de différents comportements tribologiques (fig. 4). A température ambiante, les molécules de n-hexane sont physisorbées (environ une monocouche à 10^3 Pa de n-hexane) et n'ont pas d'incidence sur le frottement. Dans le cas du 1-hexène, la présence de la double liaison facilite la chimisorption de la molécule (7) et diminue significativement le frottement. De ce fait, des molécules fortement liées semblent nécessaires pour entrer dans le contact et lubrifier.

Lors de l'adsorption, une augmentation de la température a deux effets contraires. D'une part, elle diminue le nombre de molécules physisorbées ; mais d'autre part, elle augmente la probabilité pour une molécule physisorbée de passer à l'état chimisorbé. En définitive, c'est la différence entre les barrières énergétiques qui définira la cinétique et donc le nombre de molécules chimisorbées dans le temps caractéristique du frottement. Dans le cas des films monomoléculaires denses, formés par chimisorption des molécules sur la surface (cas des additifs d'onctuosité), une augmentation de la température a un effet généralement négatif car elle entraîne la désorption de ces molécules, voire leur décomposition, et conduit à un effet négatif sur le frottement (1, 8). L'adsorption peut constituer la seule phase dans l'établissement d'un film tribochimique en formant des films monomoléculaires denses fortement liés à la surface ; mais, elle peut aussi être suivie par des réactions chimiques dans ou hors du contact.

Étude du 1-hexène sur l'aluminium

Il a été montré dans la littérature que les alcènes présentent de très bonnes propriétés dans la lubrification de systèmes aluminium-acier (9). Igari (10, 11) a étudié l'origine de l'importante réduction du frottement dans la lubrification de l'aluminium par le dodécène, non observée dans le cas du dodécane. Avec le dodécène, l'analyse des produits de réaction montre une très grande diversité de molécules pour l'aluminium ou les alliages d'aluminium contenant du magnésium. Yong (12) attribue les bonnes propriétés des composés insaturés dans la lubrification du système aluminium-acier à la formation d'un polymère sur la surface de contact. Kajdas (13) rapporte des résultats similaires et trouve du polystyrène dans la trace de frottement d'un système aluminium-acier lubrifié par une solution contenant du styrène.

Nos expériences de frottement montrent une diminution plus importante du frottement en présence de 1-hexène qu'en présence de n-hexane. Dans le cas du 1-hexène, l'analyse des traces indique la présence d'un film épais, constitué majoritairement de carbone sous la forme C-C et C-H (fig. 5 et 6). On remarque que le film se forme uniquement dans les zones de contact. L'activation des surfaces lors du frottement est donc un paramètre essentiel, contrôlé par les conditions tribologiques. Un profil XPS (fig. 6) indique que le film est d'une épaisseur importante, au moins $0,1 \mu\text{m}$. D'autres profils plus longs ainsi que l'allure des traces de frottement suggèrent que l'épaisseur de ces films puisse être de quelques microns.

Il est possible d'envisager d'autres mécanismes pour expliquer la polymérisation des alcènes sur une surface métallique telle qu'elle semble observée dans les traces de frottement. Dans le mécanisme de Ziegler-Natta, la surface métallique catalyse la polymérisation (4). Kajdas (14) propose des mécanismes de protection des surfaces tribologiques par polymérisation radicalaire. Ces radicaux proviendraient de molécules chimisorbées dont la liaison avec le métal viendrait à se rompre sous les sollicitations

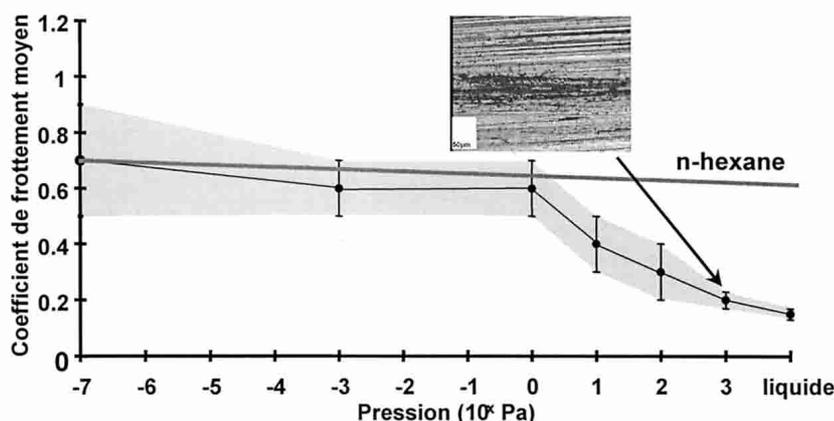


Figure 4. – Evolution du coefficient de frottement (100C6/aluminium 5182) en fonction de la pression de 1-hexène et comparaison avec la courbe obtenue pour le n-hexane.

Figure 4. – Evolution of the mean friction coefficient (100C6/aluminium 5182) with the pressure of 1-hexene for aluminum. In bold, the curve obtained with n-hexane.

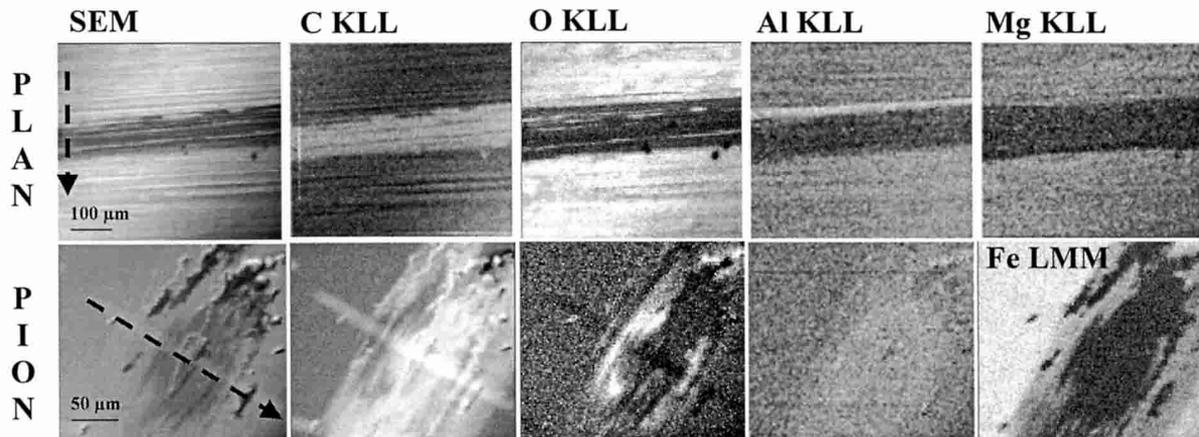
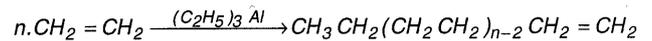


Figure 5. – Images AES réalisées après frottement (100C6/aluminium 5182) sous 10^3 Pa de 1-hexène.

Figure 5. – AES images performed after friction (100C6/aluminium 5182) at 10^3 Pa of 1-hexene.

mécaniques. Il est tout de même intéressant de considérer l'hypothèse de la formation de composés organométalliques. En effet, les organo-aluminiques sont communément utilisés dans la production commerciale de 1-alcènes avec des longueurs de chaînes variables et la polymérisation

d'éthylène. Ainsi, le triéthyle aluminium catalyse la polymérisation de l'éthylène à 120°C et sous 10 MPa (15) :



Ces conditions de pression et de température peuvent tout à fait se retrouver dans un contact limite. Nous pouvons donc envisager l'hypothèse de l'addition ou de la polymérisation des molécules de 1-hexène dans le contact. Le catalyseur de cette réaction peut être soit la surface d'aluminium avec des molécules adsorbées, soit des organo-aluminiques produits par réaction avec la surface métallique. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus avec la molécule de 1-hexène et les échantillons d'aluminium. Cela permettrait également de comprendre pourquoi, dans le cas de l'acier, le film formé est très mince. En effet, on retrouverait une grande différence de réactivité entre les organo-aluminiques et les organo-ferreux. Les organo-aluminiques sont couramment employés dans de nombreuses synthèses du fait de leur forte réactivité alors que les organo-ferreux sont nettement moins utilisés.

Cet exemple montre l'importance de l'activation des surfaces sur la formation des films tribochimiques. Ces films ne se limitent pas forcément à des couches monomoléculaires denses adsorbées sur les surfaces tribologiques, mais peuvent être des films réactionnels beaucoup plus complexes. L'utilisation des données de catalyse hétérogène et de chimie des organo-métalliques est alors d'une très grande utilité pour tenter de saisir leurs mécanismes d'action. L'efficacité de ces films complexes est également probablement contrôlée par les mécanismes de transfert de ces films sur l'outil et les incorporations de débris dans ces films.

Étude du phosphate de triéthyle sur l'acier

Les expériences tribologiques montrent que la molécule de phosphate de triéthyle protège efficacement les surfaces tribologiques d'acier à température ambiante (fig. 7). Des

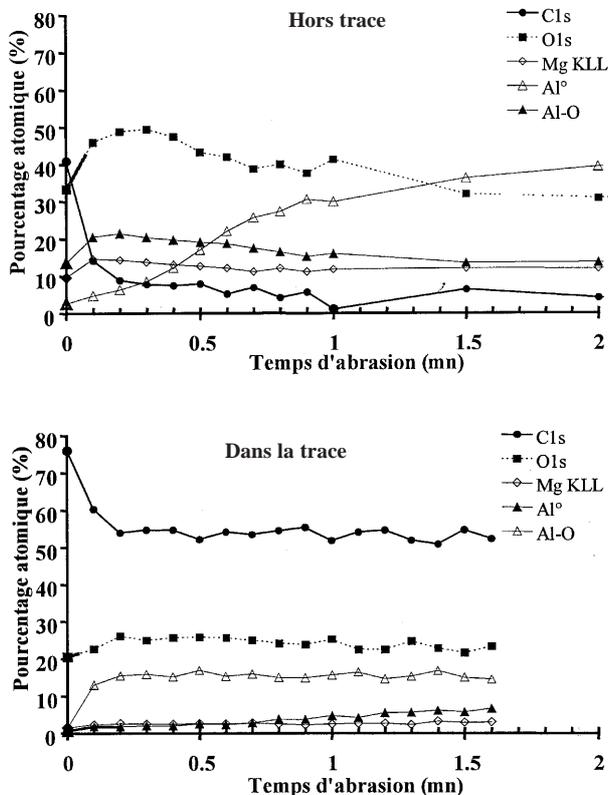


Figure 6. – Profils XPS ex situ réalisés sur le plan dans une zone de frottement et hors trace.

Figure 6. – Ex situ XPS profiles performed on the aluminum flat inside and outside the wear track.

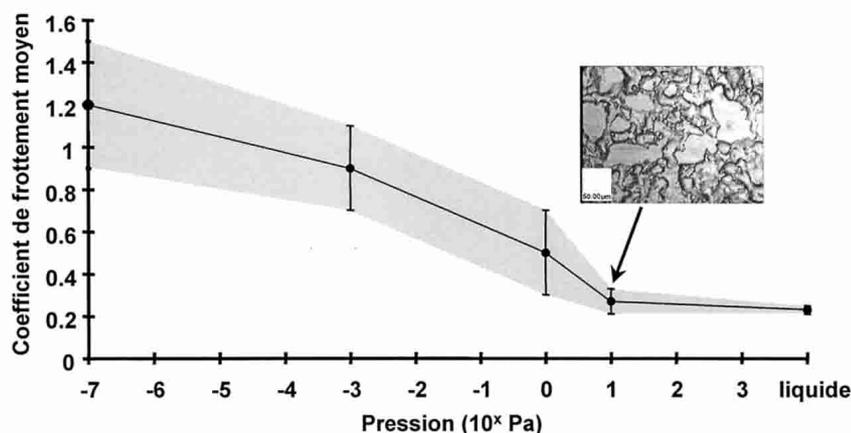


Figure 7. – Evolution du coefficient de frottement (100C6/acier IF-Ti) en fonction de la pression de phosphate de triéthyle.

Figure 7. – Evolution of the mean friction coefficient (100C6/IF-Ti steel) with the pressure of triethyl phosphate.

analyses in situ permettent de préciser la nature du film tribochimique protecteur et le mode d'action de cette molécule.

La figure 8 montre que la molécule s'est décomposée sélectivement au niveau des zones de contact pour former un film protecteur et n'a pas réagi sur les autres surfaces (l'oxyde du pion et zone découpée du plan). Nous retrouvons l'effet des surfaces métalliques nouvelles. La composition du film protecteur est comparable sur le pion et le plan. Contrairement à la structure de la molécule, nous observons très peu de carbone dans les traces. Les contrastes des images ont été validés par des séries de spectres Auger. Le tableau 1 synthétise les analyses XPS localisées qui ont été réalisées après frottement sous 10 Pa de phosphate de triéthyle. Ces résultats montrent bien la formation de phosphate de fer correspondant à la stoechiométrie PO_3Fe dans la trace du plan et PO_4Fe dans la trace du pion.

Les bonnes propriétés de ces verres de phosphates proviendraient de l'existence d'une transition vitreuse qui, sous la pression de contact, transformerait ce verre en film à cisaillement faible. Un autre avantage de ces couches résiderait dans leur capacité à absorber des particules dures comme les oxydes (16). L'analyse en microscopie électro-

TABLEAU I. – Résumé des analyses XPS localisées après frottement (100C6/acier IF-Ti) sous 10 Pa de phosphate de triéthyle.

TABLE I. – Micro-spot XPS results after friction (100C6/IF-Ti steel) at 10 Pa of triethyl phosphate.

% atomique		P	C	O-Fe	O-P	Fe°	Fe-O	Fe-O-P
Plan	Dans la trace	12,3	19,1	–	39,1	12,8	–	16,6
	Hors trace	–	29,7	13,3	–	46,4	10,6	–
Pion	Dans la trace	11,8	20	–	50,1	3,9	–	14,2
	Hors trace	–	18	42,2	–	15	24,7	–

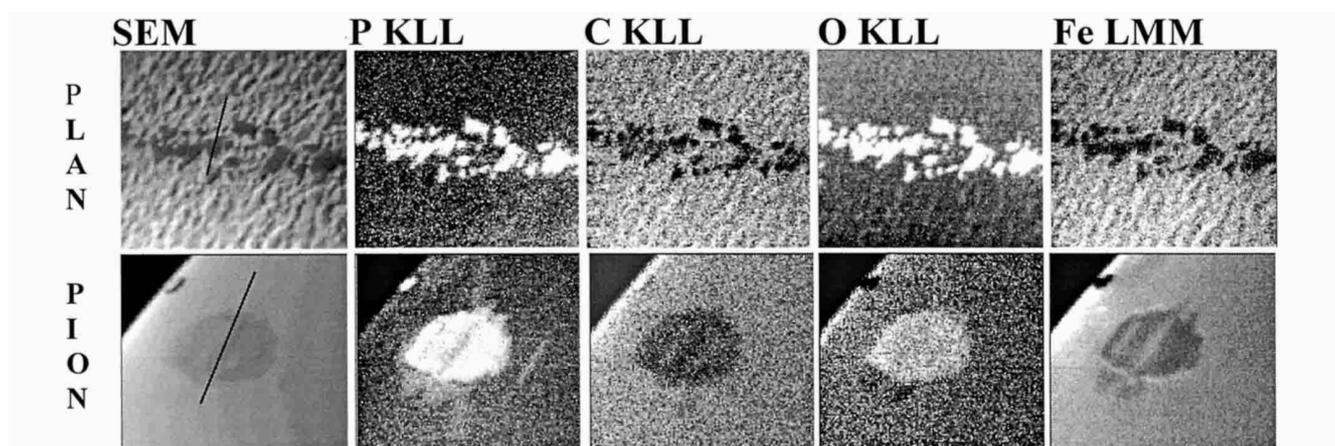
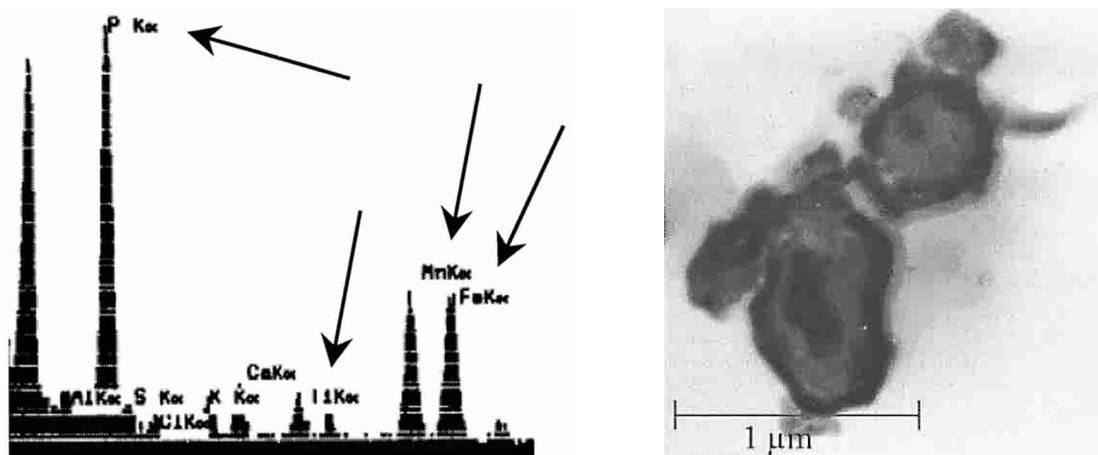


Figure 8. – Images AES après frottement (100C6/acier IF-Ti) sous 10 Pa de phosphate de triéthyle.

Figure 8. – AES images performed after friction (100C6/IF-Ti steel) at 10 Pa of triethyl phosphate.



Élément	Al	P	S	Cl	K	C	Ti	Mn	Fe
% atomique	2,6	50,6	2,7	2,2	3,7	3,5	2,6	16	16,5

Figure 9. – Quantification EDX et cliché MET d'une particule d'usure contenant du phosphore et prélevée sur une bande d'acier relaminée.

Figure 9. – EDX quantification and TEM micrograph of a wear debris containing phosphorus and collected on cold-rolled steel foil.

nique à transmission (MET) des débris d'usure prélevés sur la surface de tôles laminées montre la présence de particules témoignant de la formation de tels films lors du laminage (fig. 9). Cette technique a été utilisée à maintes reprises au laboratoire pour mettre en évidence les réactions tribochimiques se déroulant dans le contact (17, 18).

■ CONCLUSION

Notre démarche expérimentale consiste à étudier la cinétique de formation de tribofilms en fonction de la pression partielle de molécules et de la température dans une chambre à vide. Elle a permis, au travers de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la pression, de différencier clairement les molécules modèles représentatives des constituants d'un lubrifiant de laminage. Les comportements tribologiques sont assez proches des comportements décrits dans la littérature, en particulier pour l'acier et globalement pour l'aluminium. De plus, ces tendances sont confirmées par les résultats obtenus en lubrification liquide avec un tribomètre similaire et les mêmes molécules. Ces résultats valident la méthode en montrant que la lubrification gazeuse est semblable à la lubrification liquide, pour des pressions moléculaires élevées. Il est donc envisageable d'utiliser cette méthode pour prédire l'action de nouvelles molécules, pour le moment, en tant que composé unique.

Pour comprendre les mécanismes d'action des additifs, nous avons simplifié le système tribologique et utilisé des techniques d'analyse de surface in situ. Cette démarche expérimentale simplifiée illustre la complexité des mécanismes de formation d'un film tribochimique. Au travers des

différentes expériences, nous avons isolé les points essentiels de la formation et du mode d'action de ces films protecteurs :

- adsorption,
- réactions chimiques,
- propriétés mécaniques.

A partir de ces points, nous avons précisé le mécanisme d'action de plusieurs molécules et compris l'incidence du groupement fonctionnel et de la nature de la surface sur le comportement tribologique. L'effet de la température sur le comportement de ces additifs dans le contact fera l'objet d'une publication ultérieure. Les données de chimie (catalyse hétérogène ou organo-métallique) peuvent grandement contribuer à la compréhension des mécanismes d'action des additifs.

Cette nouvelle démarche expérimentale associant des techniques d'analyse de surface et la simplification du système tribologique, modélise de façon fidèle l'action d'additifs en régime de frottement limite. C'est donc un outil prometteur pour le test de nouvelles molécules et la compréhension de leurs mécanismes d'action.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du CPR « Mise en forme des matériaux : contact métal - outil - lubrifiant » qui a réuni le CNRS (SCA), l'Irsid Groupe Usinor, Pechiney Centre de Recherches de Voreppe, l'Université Paris-Sud Orsay (LMS), le Collège de France (PMC), l'ECL (LTDS), l'INPT (IMFT), l'INSA de Lyon (LMC) et l'ENSMP (CEMEF).

bibliographie

- (1) JAHANMIR (S.). – Chain length effects in boundary lubrication. **Wear**, 102 (1985), p. 331-349.
- (2) BOWDEN (F.P.), TABOR (D.). – The friction and lubrication of solids, part II. Oxford University Press (1964).
- (3) MORI (S.). – Tribochemical activity of nascent metal surfaces. Proc. Intern. Tribology conf., Yokohama, Japan (1995).
- (4) BENT (B.E.). – Mimicking aspects of heterogeneous catalysis : generating, isolating and reacting proposed surface intermediates on single crystals in vacuum. **Chem. Rev.**, 4 (1996), p. 1361-1391.
- (5) MONTGOMERY (R.S.). – The effects of alcohols and ethers on the wear behavior of aluminium. **Wear**, 8 (1965), p. 466-473.
- (6) BOEHM (M.), LE MOGNE (T.), MARTIN (J.M.), DUNLOP (H.M.), HAURET (G.). – Experimental modelling of boundary lubrication using an ultra high vacuum tribometer. Proc. Leeds-Lyon Symp., Lyon (1998), p. 323-331.
- (7) HUNG (W.H.), BERNASEK (S.L.). – Adsorption and decomposition of ethylene and acetylene on Fe(100). **Surf. Sci.**, 339 (1995), p. 272-290.
- (8) ISRAELACHVILI (J.N.). – Intermolecular and surface forces, 2d Ed., Academic Press, London (1992).
- (9) ST. PIERRE (L.E.), OWENS (R.S.), KLINT (R.V.). – Chemical effects in the boundary lubrication of aluminium. **Wear**, 9 (1966), p. 160-168.
- (10) IGARI (S.), TAKIGAWA (Y.), MORI (S.), SHIMADA (K.). – A study of the tribochemical reactions of 1-dodecene with aluminium and other metals. **Japan J. Trib.**, 41, 9 (1996), p. 1035-1048.
- (11) IGARI (S.), TAKIGAWA (Y.), MORI (S.), YSHIMOTO (M.). – Tribochemical reactions of 1-dodecene with aluminium. **Japan J. Trib.**, 38, 12 (1993), p. 1587-1597.
- (12) YONG (W.), QUNJ (X.). – Boundary lubrication of an alloy by tribopolymerization of a monomer under fretting contact condition. **Wear**, 205 (1997), p. 15-19.
- (13) KAJDAS (C.), LAFLECHE (P.M.), FUREY (M.J.), HELLGETH (J.W.), WARD (T.C.). – A study of tribopolymerization under fretting contact conditions. **Lubr. Sci.**, 6 (1993), p. 52-89.
- (14) KAJDAS (C.). – About an anionic-radical concept of the lubrication mechanism of alcohols. **Wear**, 116 (1987), p. 167-180.
- (15) OMAE (I.). – Applications of organometallic compounds, J. Wiley & Sons, New-York (1998).
- (16) MARTIN (J.M.). – Lubricant additives and the chemistry of rubbing surfaces : metal dithiophosphates triboreaction film revisited. **Japan J. Trib.**, 42, 9 (1997), p. 1-13.
- (17) MARTIN (J.M.), DONNET (C.), LE MOGNE (T.), EPICIER (T.). – Superlubricity of molybdenum disulfide. **Phys. Rev. B**, 48, 14 (1993), p. 10583-10589.
- (18) MARTIN (J.M.), LE MOGNE (T.), GARDOS (M.N.). – Friction of alpha silicon carbide under oxygen partial pressure : high resolution analysis of interface films. Proc. Intern. Tribology Conf., Nagoya, Japan (1990).