

---

# Ingénierie des Surfaces et Tribologie

27-29 avril 2016

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne, France

---

## AMELIORATION DU FROTTEMENT METAL-METAL EN MILIEU LUBRIFIE A L'AIDE D'ACIDES ALKYLPHOSPHONIQUES FORTEMENT DILUES DANS UNE SOLUTION HYDRO-ALCOOLIQUE

### FRICITION IMPROVEMENT OF METAL-METAL USING STRONGLY DILUTED HYDRO-ALCOHOLIC SOLUTION OF ALKYLPHOSPHONIC ACID

X. Roizard<sup>1</sup>, M. Borgeot<sup>1,2,3</sup>, A. Buteri<sup>2</sup>, J. Heinrichs<sup>4</sup>, S. Jacobson<sup>4</sup>, J.M. Melot<sup>3</sup>, F. Lallemand<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut FEMTO-ST, DMA, UMR 6174, F-25000 Besançon, France

<sup>2</sup> APERAM Isbergues, Research Center, F-62330 Isbergues, France

<sup>3</sup> Institut UTINAM, UMR 6213, F-25009 Besançon, France

<sup>4</sup> Tribomaterials Group, The Angström Laboratory, SE-751 21 Uppsala, Suède

#### Résumé

D'excellentes performances en termes de frottement sont démontrées lorsqu'on utilise des molécules d'acide alkylphosphonique en tant qu'additifs dans un solvant approprié. Dans cette étude, nous montrons les potentialités de ces molécules à travers des essais de laboratoire de type pion-plan circulaire et linéaire avec des substrats métalliques en cuivre, en alliage d'aluminium, en laiton ou encore en acier inoxydable. Le but est de développer une nouvelle génération de lubrifiants - suivant une voie plus écologique, afin d'éviter l'utilisation des lubrifiants additivés, écotoxiques, faiblement biodégradables, suspectés de provoquer des cancers et difficiles à enlever des surfaces des pièces embouties. Des tribofilms très performants peuvent s'établir à partir du greffage de telles molécules.

#### Abstract

*A significant improvement of the tribological behavior of metallic substrates is demonstrated when using alkylphosphonic acids as nano-size liquid additives in a solvent. The present study investigates the potential for using this more environmentally friendly and easy to clean lubrication in industrial scale forming of stainless steel, in operations such as stamping, rolling and cutting. Against this background we analyze the tribological behavior of metals such copper, brass, aluminum alloy, stainless steel during sliding experiments performed in solutions containing alkylphosphonic acids. A very efficient wear protective low-friction film can build from the grafting of such molecules.*

#### 1. INTRODUCTION

Certains matériaux métalliques sont difficiles à mettre en forme par déformation plastique du fait de leur forte propension à engendrer un transfert de matière de la pièce vers l'outil, menant ainsi très vite au phénomène catastrophique de grippage [1, 2]. On peut citer comme exemple les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, les alliages de cuivre ou encore de titane. C'est pourquoi les concernant, une excellente lubrification est toujours requise pour mener à bien cette opération. Hélas, les lubrifiants les plus performants sont aussi les plus nocifs vis-à-vis de l'environnement puisque contenant le plus souvent des additifs extrême-pressure tels que des sulfures ou des chlorures qui ont pour but de réagir

chimiquement avec la surface afin de créer des tribofilms performants [3]. Or, ces derniers vont être dans les années à venir soumis à des restrictions législatives de plus en plus contraignantes.

Le but de ce travail est de développer une nouvelle génération de lubrifiants plus écologiques, afin d'éviter l'utilisation de ces lubrifiants additivés, écotoxiques et faiblement biodégradables, qui, de plus, sont difficiles à enlever des surfaces une fois les pièces embouties.

Une des voies possibles est de fonctionnaliser les surfaces en greffant des molécules organiques *via* des techniques d'auto-assemblage [4]. A titre d'exemple, la surface d'un alliage de cuivre peut être modifiée par des organo-thiols, par des organo-sélenols ou par des organo-phosphoniques. Ces derniers s'avèrent très intéressants du fait de leur capacité à s'auto-assembler spontanément sur les oxydes présents en surface, formant ainsi des liaisons chimiques fortes avec le substrat [5, 6].

L'originalité de cette étude est d'utiliser ces molécules organiques en tant que nanoparticules présentes dans un solvant approprié et anodin vis-à-vis de l'environnement (solution hydro-alcoolique). Ainsi, lorsqu'un métal est plongé dans cette solution, nous montrons que les molécules se greffent très rapidement sur la surface et ont un impact direct sur le frottement. De plus, nous mettons en évidence que celles-ci se transforment sous l'action des contraintes mécaniques et conduisent à un tribofilm extrêmement efficace. On assiste alors à une réduction importante des efforts de frottement.

## 2. SECTION EXPERIMENTALE

Les synthèses des différents acides alkylphosphoniques, effectuées dans notre laboratoire, ont été obtenues suivant la réaction de Arbuzov-Michaelis. Quatre longueurs de chaînes ont été étudiées, dénommées respectivement C4P, C8P, C12P et C16P, où le nombre représente le nombre de carbone de la chaîne alkyle. Pour plus de précision, les étapes ont déjà été détaillées dans de précédentes publications [6, 7].

Les substrats étudiés dans cette étude, notamment en cuivre et en acier inoxydable, ont été utilisés sans polissage supplémentaire, dans leur état industriel. Seul, un nettoyage dans un bain d'éthanol assisté par ultrasons a été effectué avant chaque essai.

	Cuivre	Acier Inoxydable	Laiton	Duralumin
Pression moyenne (MPa)	550	660	540	440
Pression maximale (MPa)	830	990	810	660

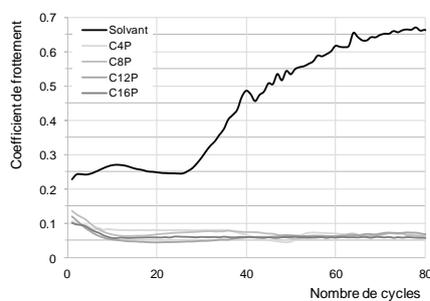
**Tab. 1** Pressions de contact moyenne et maximale selon Hertz  
*Hertzian pressures (mean and max)*

Les essais de frottement se sont toujours déroulés en milieu liquide utilisant, selon les cas, un tribomètre de type pion-plan circulaire, ou un tribomètre linéaire unidirectionnel. Les substrats ont donc été complètement immergés dans une cuve remplie de solvant hydro-alcoolique contenant ou non des molécules actives de nature et de concentration données. Pour toutes les configurations d'essai, le frotteur utilisé a été une bille en 100 Cr6 de diamètre 10 mm exerçant une charge normale de 10 N. Le tableau 1 rassemble les pressions moyennes et maximales Hertziennes qui en découlent, en fonction de la nature du substrat testé.

### 3. EFFET DE LA LONGUEUR DE CHAÎNE ET DE LA CONCENTRATION

Pour toute cette section, afin d'étudier l'effet des molécules en tant qu'additifs dans une solution hydro-alcoolique, nous avons utilisé un substrat en cuivre pur, avec une chimie de surface contrôlée par réduction puis ré-oxydation.

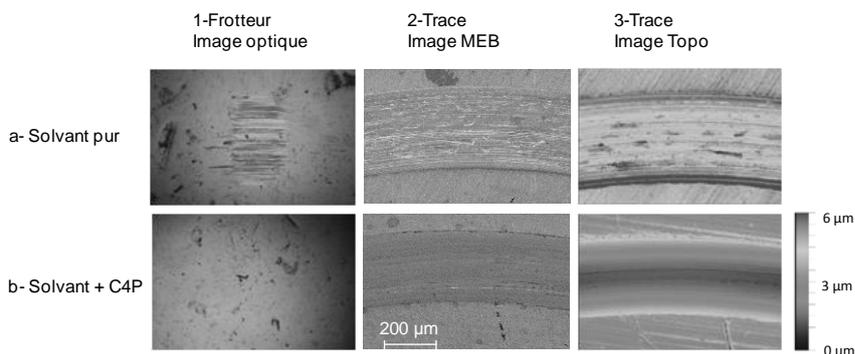
La présence de molécules d'acide alkylphosphonique dans une solution hydro-alcoolique réduit fortement la valeur du coefficient de frottement entre un substrat en cuivre et le frotteur en acier (figure 1), et ceci de manière équivalente quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle. Malgré une très faible concentration en molécules (ici [0,001M]) et une pression de contact élevée ( $P_{\text{moy}} = 550 \text{ MPa}$ , à comparer à la dureté Vickers de 50 du Cu-ETP), le coefficient de frottement se stabilise autour d'une valeur faible de 0,07, après une dizaine de cycles. En revanche, les résultats tribologiques issus d'essais effectués dans les mêmes conditions, mais uniquement dans le solvant pur sont mauvais. Dès le premier cycle, le frottement est deux fois plus élevé qu'en présence de molécules actives et dès lors que le film d'oxyde du substrat se rompt (vraisemblablement autour du 25<sup>ème</sup> cycle), le cuivre se transfère peu à peu sur le frotteur, conduisant à une augmentation importante du frottement.



**Fig. 1** Evolution du coefficient de frottement moyen par cycle en fonction du nombre de cycles. Les courbes grises correspondent à des conditions lubrifiées avec des molécules d'acide phosphonique dissoutes dans une solution hydro-alcoolique.

*Evolution of mean friction coefficient vs number of cycles. Greys curves correspond to lubricated sliding conditions in alkylphosphonic molecules dissolved in solvent.*

De plus, pour tous les essais effectués en présence de molécules dans le solvant, la valeur du frottement chute d'un facteur 2 entre le début de l'essai et une phase transitoire égale à une dizaine de passe. Ceci est caractéristique de la formation d'un tribofilm performant conduisant à des conditions de frottement faibles et stables.

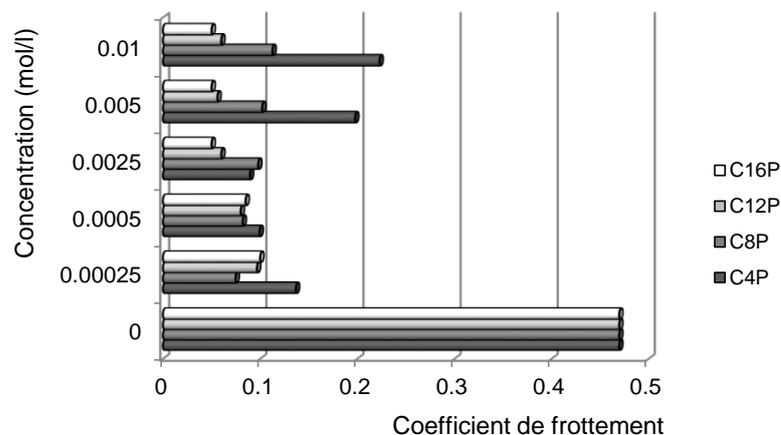


**Fig. 2** Vues du frotteur (colonne 1) et de la trace (colonnes 2,3) après essais de type pion-plan effectués dans le solvant pur (ligne a) ou dans le solvant avec molécules (ligne b).

*Optical images, SEM images and topographical images of the slider (column 1) and of the track (column 2) after test friction performed in solvent (line a) or in a diluted alkylphosphonic acid solution (line b).*

La figure 2 présente les surfaces de contact du frotteur et la trace sur la surface du substrat lorsque l'essai a été effectué dans le solvant pur (a) ou avec des molécules C4P dissoutes (b). Le transfert de cuivre sur la bille apparaît nettement dans le premier cas, relié à des dégradations importantes en fond de trace.

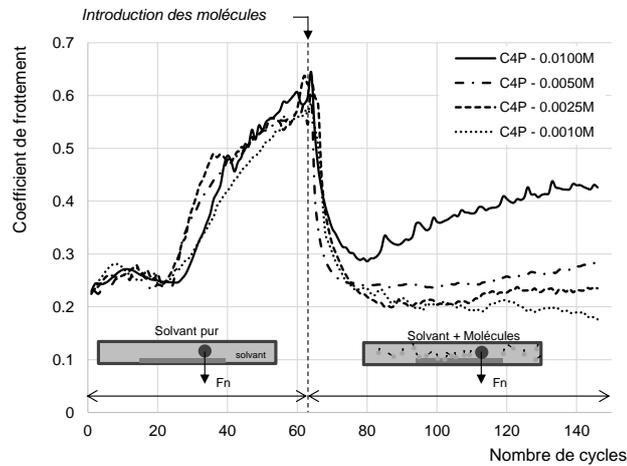
Une campagne d'essai a été réalisée pour chacune des quatre molécules synthétisées (C4P, C8P, C12P et C16P), pour différentes concentrations dans le solvant. Celles-ci restent dans tous les cas faibles et ne dépassent pas 0.01M. L'augmentation de la concentration ne favorise pas les conditions tribologiques (figure 3). Au contraire, le comportement se dégrade lorsque la concentration atteint 0.01M, et ceci de manière d'autant plus marquée que les molécules ont une longueur de chaîne courte.



**Fig. 3** Evolution du coefficient de frottement moyen durant 200 cycles de frottement à l'issue d'un essai pion-plan en fonction de la concentration de la solution en molécules C4P,...,C16P.  
*Evolution of mean friction coefficient vs concentration for C4P,...C16P.*

Bien que non illustré dans cet article, chaque dégradation en termes de niveau de frottement est directement corrélée avec une augmentation du transfert sur le frotteur et la présence de rayures en fond de trace. Pour la molécule C4P, une concentration comprise entre  $5.10^{-4}$  M et  $25.10^{-4}$  M conduit aux efforts de frottement moyens les plus faibles. En revanche, une concentration plus élevée de  $100.10^{-4}$  M entraîne des coefficients de frottement supérieurs à 0,2 et surtout, un transfert de matière sur le frotteur.

Lorsque l'essai de frottement débute dans le solvant pur, et que le frottement atteint donc un niveau élevé lié au transfert du cuivre sur la bille, tout ajout de molécules à ce moment-là de l'essai réduit considérablement le frottement. Il est alors possible de parler « d'effet cicatrisant ». A titre d'exemple, la figure 4 montre l'effet d'ajout de molécules C4P lorsque 65 cycles ont été préalablement effectués dans le solvant pur. Dans ce cas, le coefficient de frottement a atteint une valeur élevée de 0,65, ce qui est accord avec les résultats de la figure 1. Dès que les molécules de C4P sont ajoutées dans le solvant, le frottement décroît rapidement, quelle que soit la concentration. Une quinzaine de cycles suffisent pour diminuer de plus d'un facteur 2 la valeur du frottement. En concordance avec les résultats de la figure 3, pour une concentration faible de 0,001M, le coefficient de frottement atteint le régime stabilisé le plus bas, ici 0,2. Ce niveau est malgré tout plus élevé que le régime stationnaire de la figure 1 pour lequel l'essai avait été entièrement réalisé dans une solution contenant les molécules. Le fait d'avoir effectué 65 cycles dans le solvant pur a entraîné des dégradations de la piste de frottement et de la surface du frotteur, augmentant alors leurs rugosités respectives et donc les pressions de contact locales.

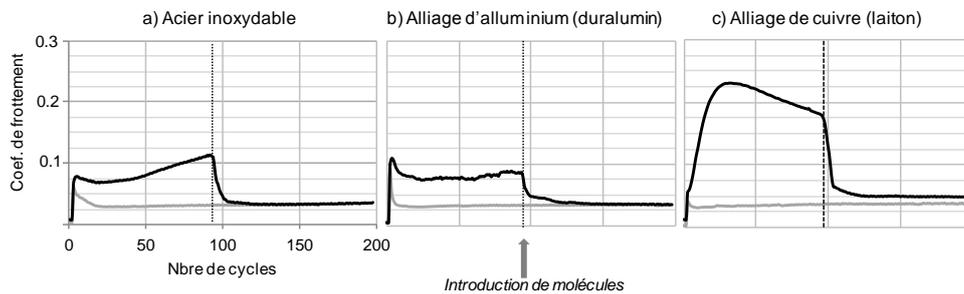


**Fig. 4** Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction de la concentration en C4P. Les 65 premiers cycles sont réalisés dans le solvant pur, avant l'introduction des molécules.  
*Evolution of the mean friction coefficient as a function of the molecules concentration of C4P. The first 65 cycles were performed in pure solvent, then active molecules were introduced.*

#### 4. GENERALISATION DE L'EFFET "CICATRISANT" POUR D'AUTRES SUBSTRATS

La cinétique rapide du greffage de molécules d'acides alkylphosphoniques sur une surface métallique, fortement dégradée par une sollicitation antérieure comme montré dans la figure 4 se généralise à d'autres substrats. La figure 5 démontre cet effet pour, respectivement, un acier inoxydable ferritique (K41-1.4509), un alliage d'aluminium (duralumin), et un alliage de cuivre (laiton).

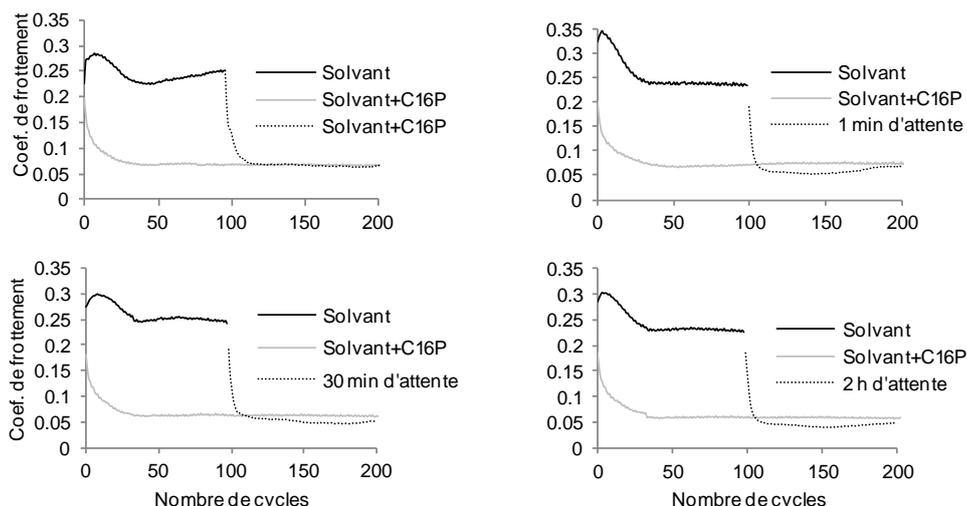
A l'image des essais précédents réalisés sur un substrat de cuivre, des molécules actives ont été introduites dans le solvant après 90 cycles réalisés en milieu solvant pur (courbes noires). Pour ces trois substrats, les niveaux de frottement alors obtenus, après quelques dizaines de cycles de stabilisation, sont très proches et compris entre 0,05 et 0,1. C'est pourquoi nous parlons d'effet cicatrisant des molécules. Evidemment, cela ne signifie en aucun cas que les surfaces ont été « réparées » mais que celles-ci ont recouvré un comportement tribologique qui s'apparente à celui des surfaces neuves.



**Fig. 5** Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles. Les molécules actives ont été introduites après 90 cycles effectués dans le solvant pur. Le substrat est a) un acier inoxydable, b) un duralumin, c) un laiton.  
*Evolution of the mean friction coefficient vs number of cycles. The first 90 cycles were performed in pure solvent, then active molecules were introduced. Substrates were a) stainless steel b) aluminum alloy c) copper alloy.*

## 5. CINETIQUE D'ETABLISSEMENT DU TRIBOFILM

Une série spécifique de tests a été effectuée pour séparer l'effet du greffage des molécules sur la surface du fait de leur affinité chimique de celui de leur transformation en un tribofilm sur le comportement tribologique global de l'interface (figure 6). Ces tests sont réalisés selon les mêmes sollicitations mécaniques que précédemment pour des substrats en acier inoxydable ferritique (K41-1.4509).

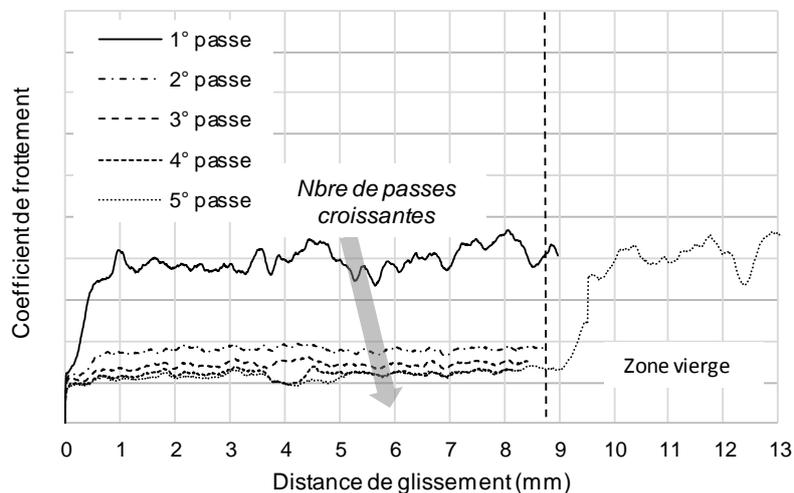


**Fig. 6** Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles. Les molécules actives ont été introduites après 100 cycles effectués dans le solvant pur. Le test est poursuivi dans le solvant+molécules après 0, 1, 30 ou 120 minutes.  
*Evolution of the mean friction coefficient vs number of cycles. Active molecules were introduced in solvent after cycle #100. Friction test in "solvent+molecules" solution were performed after 0, 1, 30 or 120 minutes waiting period after molecules introduction.*

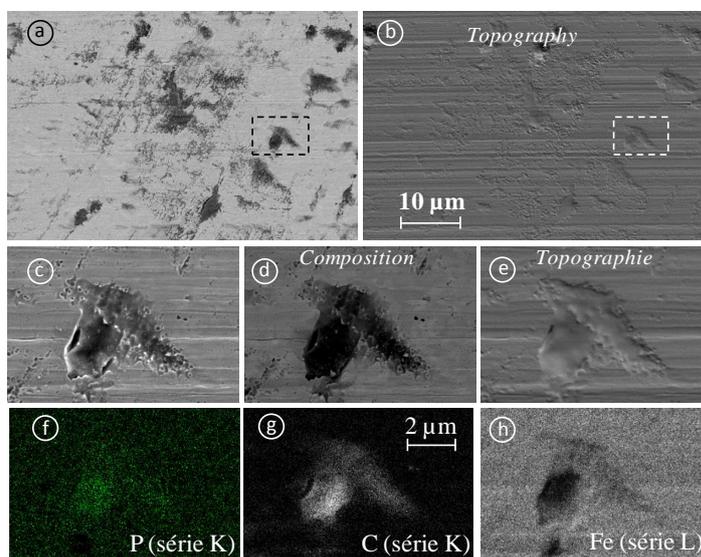
Ces tests ont consisté, comme précédemment, à solliciter l'interface dans le solvant pur durant une centaine de cycles. Mais ensuite, l'essai est stoppé, les molécules sont introduites et un temps d'attente de 0, 1 minute, 30 minutes ou 2 heures est imposé avant de poursuivre l'essai. Le greffage des molécules peut donc se faire durant ce temps de pause. Le frottement est toujours plus faible lors de la reprise de l'essai, quelque soit la valeur du temps de pause, montrant clairement que le greffage des molécules réduit le frottement. En revanche, cette diminution ne dépend pas de la durée d'attente pour des valeurs comprises entre 1 et 120 minutes. Un second effet est très marqué : on note une forte diminution du frottement durant les quelques cycles de reprise de l'essai, qui semble dû à la transformation des molécules greffées en un tribofilm efficace. Ce double effet a déjà été mentionné dans la figure 1 où la seule présence des molécules sur la surface faisait diminuer le frottement d'un facteur 2 (0.12 au lieu de 0.24), puis une seconde diminution liée à la transformation des molécules greffées conduisait à une réduction du coefficient de frottement à nouveau d'un facteur 2 (environ 0.06 au lieu de 0.12).

Afin d'analyser le plus finement possible l'établissement de ce tribofilm, des essais de rayures multi-passes unidirectionnelles à charge constante (figure 7) ont été effectués sur ce même substrat. Cet essai permet la discrétisation plus simple du frottement entre chaque passe. La première passe dans le solvant pur correspond à un coefficient de frottement de 0.32 environ (non représentée ici), alors qu'en présence de molécules actives le frottement est égal à environ 0.2. En revanche, on note une forte diminution de celui-ci entre les deux premières passes avec la présence de molécules dans le solvant. Cette diminution se

poursuit d'ailleurs encore durant la troisième et la quatrième passe, se stabilisant ensuite autour d'une valeur très faible de 0.05.



**Fig. 7** Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction de la longueur de glissement durant 5 rayures consécutives à charge constante.  
*Evolution of the mean friction vs sliding length. 5 passes were performed in the same track.*



**Fig. 8** Images électroniques en électrons secondaires (a et c), en électrons rétrodiffusés (b,d et e).  
 Cartographie EDX en phosphore (f), en carbone (g) et en fer (h) d'une vallée de la rugosité.  
*SEM images of the track after test friction. Topographic and composition images.*

De manière remarquable, lorsque la cinquième passe est poursuivie au-delà de la longueur des rayures précédentes, le frottement retrouve sa valeur d'environ 0.2, caractéristique de la première passe. Cela prouve bien que c'est la répétition d'une

sollicitation de contact qui a conduit à ces niveaux de frottement faibles, liés à la transformation rapide des molécules greffées en un tribofilm.

Des images électroniques (figure 8) permettent de conclure que le tribofilm est ancré principalement dans les anfractuosités de la rugosité. En effet, en comparant les images en électrons rétrodiffusés topographiques et compositionnelles, le signal phosphore et carbone, signature des molécules d'acide alkylphosphoniques, est plus important dans les vallées de la rugosité. Dans celles-ci, le signal fer, signature du substrat d'acier inoxydable, y est plus faible. La rugosité joue en quelque sorte à la fois de rôle de réservoir et d'ancrer mécanique pour le tribofilm ici formé.

## 6. CONCLUSION

Une étude exploratoire a été réalisée sur un substrat modèle de cuivre pur, réduit puis ré-oxdé de manière contrôlée. Différentes concentrations en molécules d'acide d'alkylphosphonique, de différentes longueurs de chaîne alkyle ont été testées au travers un tribomètre pion-plan circulaire, dans le but de quantifier d'une part l'effet des molécules et, d'autre part de connaître la cinétique de formation des tribofilms.

Nous avons établi des domaines de concentrations pour lesquels les comportements tribologiques sont les meilleurs. Plus la chaîne alkyle est longue et plus ce domaine est étendu mais une concentration optimale de 0.001M peut être retenue pour tous.

Des essais comparatifs, réalisés dans le solvant pur, dans le solvant contenant des molécules actives dissoutes ou encore avec une incorporation différée des molécules a permis de mettre en évidence l'effet « cicatrisant » des molécules (dans le sens que le frottement faible originel est rétabli). Ce phénomène a été établi pour différents substrats (alliage de cuivre, d'aluminium, de fer).

Nous avons exploré dans un second temps la réponse en frottement d'un acier inoxydable ferritique (1.4509) dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, afin d'apprécier au mieux les cinétiques de greffage ainsi que les différents mécanismes permettant d'expliquer les bons comportements tribologiques observés. La formation d'un tribofilm en surface a ainsi été mise en évidence avec certitude. Un réel effet cicatrisant du point de vue frottement a également été observé lors de l'incorporation de molécules actives en cours d'essais.

Ces résultats permettent de conclure quant au fort potentiel de ce type de lubrification écologique pour la mise en forme de divers métaux oxydables, en lieu et place des huiles minérales usuelles souvent additivées.

## 7. RÉFÉRENCES

- [1] Suh S.M., Shen M.C., *Wear maps*, In Modern Tribology Handbook, Ed. B. Bushan, CRC Press NY, 2000.
- [2] Wilson W.R.D., « Tribology in cold metal forming », *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 119 (1997) 695-701.
- [3] Huang W., Tan Y., Dong J., Chen B., « Tribological properties of the film formed by borated dioctyl dithiocarbamate as an additive in liquid paraffin », *Tribology international*, 35 (2002) 787-791.
- [4] Murakami T, Kaneda K., Nakano M., Xia Y., Sasaki S. "Tribological properties of Fe7Mo6-based-alloy lubricated with poly-alpha-olefin containing PN additive". *Tribology international*, 43 (2010) 312-309.
- [5] Fonder G., Minet I., Volcke C., Devillers S., Delhalle J., Mekhalif Z. « Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces" *Applied Surface Science* 257 (2011) 6300–6307.
- [6] Moine M.M., Roizard X., Melot J.M., Carpentier L., Cornuault P.H., Lallemand F., Rauch J.M., Heintz O., Lallemand S. "Grafting and characterization of dodecyl-phosphonic acid on copper" *Surface and Coatings Technology*, 232 (2013) 567–574.
- [7] Roizard X., Heinrichs J., Et Taouil A., Jacobson S., Olsson M., Melot J.M., Lallemand F., « Insights into sliding wear and friction behavior of copper in ethanol containing alkylphosphonic acid molecules », *Tribology international*, 96 (2016) 141-148.