
La Tribologie : Fondamentaux et Applications Complexes

29-31 mai 2013, École Centrale de Lyon, Écully, France

CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE DE FILMS MOLECULAIRES D'ACIDE PHOSPHONIQUE DEPOSES SUR UNE SURFACE DE CUIVRE

TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF PHOSPHONIC ACID ON COPPER

M.M. MOINE¹, X. ROIZARD¹, F. LALLEMAND², L. CARPENTIER¹, P.H. CORNUAULT¹, J.M. MELOT², J.Y. RAUCH¹, C. MILLOT¹

¹ Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS, Université de Franche-Comté, 26 chemin de l'épitahe, 25030 Besançon cedex.

² Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS, Université de Franche-Comté, 30 avenue de l'observatoire, 25009 Besançon cedex.

Résumé

La surface d'un substrat de cuivre a été fonctionnalisée grâce à une technique d'auto-assemblage d'une monocouche d'acide phosphonique. Après caractérisation de ce film, un excellent comportement tribologique est noté lorsqu'aucun nettoyage ultrasonore n'est effectué, pour des conditions de sollicitation de pression de 133 MPa et de vitesse de glissement de 1mm/s sur un tribomètre alternatif linéaire utilisant un frotteur en Si₃N₄ ($\mu = 0.12$, durée de vie multipliée par 100). Des espèces physisorbées, sous formes d'amas de plusieurs μm^3 , présentes sur la monocouche semblent responsables de ce bon comportement. De premiers essais sur un tribomètre d'étrépage-plan ont montré un réel potentiel de ce type de fonctionnalisation en emboutissage.

Abstract

Thin film of n-dodecylphosphonic acid (DDPA) was prepared on copper oxide substrate via a molecular self-assembly process. Both film characterizations and tribological behavior are studied. Excellent tribological behavior was observed for DDPA film before sonication (DDPA/Cu BS) under contact pressure of 133 MPa and low sliding speed of 1 mm.s⁻¹ conditions ($\mu \approx 0.12$ and increase in antiwear life were observed). First experiments through an appropriate tribometer (strip drawing) show a real potential application of this kind of surface functionalization in deep drawing field.

1. INTRODUCTION

La mise en forme par emboutissage est largement utilisée dans des secteurs aussi variés que celui de l'automobile, la production d'énergie, la réalisation de composants électroniques... La réussite de cette opération est évidemment conditionnée par les propriétés mécaniques de la tôle à former mais il est reconnu que les aspects surfaciques ont une part importante vis-à-vis de l'acceptation ou du refus d'une pièce au contrôle. Dans le but d'optimiser cette opération en termes de fiabilité et de coût, le contexte général de ce travail est le contrôle et l'abaissement du coefficient de frottement tôle/outil. Une des voies couramment utilisées est l'utilisation de lubrifiants, additivés ou non, qui sont spécifiques à la nature de la tôle à former et au process lui-même. Evidemment une opération de

dégraissage est nécessaire après le formage. Ainsi, un éventuel remplacement du lubrifiant par fonctionnalisation de la surface de la tôle à former aurait un grand intérêt. L'idée est ici de fonctionnaliser la surface métallique (la tôle à former), naturellement oxydée, en y greffant des molécules organiques. Cette modification physico-chimique de surface offre un réel avantage écologique. De plus, ces films se forment spontanément par simple immersion du substrat dans une solution contenant des molécules réactives dans un solvant. Puisque la qualité du greffage dépend fortement à la fois de la nature des molécules et du substrat [1-4], nous avons choisi des acides phosphoniques du fait de leur faible toxicité, plutôt que des organothiols ou des organosélénols. Ce type de fonctionnalisation a déjà été largement utilisé sur des substrats oxydables, mais peu d'articles [3,5,6] existent quant à leur utilisation possible en sollicitation de frottement sévère.

Pour cet article, des acides phosphoniques de différentes longueurs de chaîne ont été synthétisés dans notre laboratoire afin d'investiguer leur possible utilisation en emboutissage. Pour cette première étude, la nature du substrat a été fixée (cuivre de type CuA1), afin d'étudier le mode de préparation, le greffage et les propriétés tribologiques du substrat ainsi modifié. Ces dernières sont d'abord étudiées pour une situation simple de contact (bille/plan, en mode de sollicitation alternatif linéaire). Puis nous avons évalué la valeur du coefficient de frottement du substrat fonctionnalisé (en comparaison d'un substrat nu) sur un tribomètre spécifique de type étirage-plan, plus représentatif des conditions de contact en emboutissage.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1 Matériaux

Les acides phosphoniques sont donc élaborés au laboratoire et constituent les éléments actifs de la solution de modification après mise en solution dans un solvant alcoolique (éthanol – pureté 99,9%). Ils sont constitués de 4, 12 ou 16 carbones, respectivement désignés C4P, C12P et C16P. Les substrats sont découpés dans des plaques de cuivre en CuA1 obtenues par laminage. La rugosité initiale est faible ($r_a = 0,1 \mu\text{m}$). Les échantillons de cuivre sont uniquement dégraissés dans un bain à ultrasons d'éthanol absolu pendant 10 minutes.

2.2. Formation du film moléculaire

La fonctionnalisation de surface consiste simplement à immerger le substrat de cuivre dans la solution de CnP à 0,001M dans l'éthanol absolu pendant 16 heures sous conditions ambiantes de température et de pression. Deux types de post-conditionnement sont effectués : soit les échantillons sont juste séchés puis stockés sous azote avant leurs analyses (SUS : Sans UltraSons), soit ils sont nettoyés aux ultrasons pendant 15 minutes avant stockage (AUS : Avec UltraSons).

2.3 Techniques de Caractérisation

Des essais de mouillabilité – consistant à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte de liquide avec la surface du substrat – permettent d'obtenir l'énergie de surface ainsi que leur caractère hydrophile ou hydrophobe. L'appareil utilisé est un tensiomètre Tracker (I.T. Concept, France). Une microseringue injecte une goutte d'un volume de $10 \mu\text{l}$ de différents liquides : eau, hexadécane, bromonaphtalène et diiodométhane. En mesurant les composantes polaire et non polaire de la tension de surface des liquides, on en déduit l'énergie libre de la surface par le modèle de Owens-Wendt.

Des mesures électrochimiques sont réalisées avec une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de référence SCE (électrode à calomel saturée), une électrode

auxiliaire en platine et la surface étudiée constitue la troisième électrode. La méthode utilisée (voltammétrie cyclique) consiste à balayer, en aller-retour, un domaine de potentiel de -1 à 0.1 V/ECS dans une solution de NaOH avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. En comparant les réponses anodiques des substrats de cuivre nu et fonctionnalisé avec nos molécules, un taux de recouvrement (ou de blocage) peut être calculé. Ce taux calculé apporte une information sur la perméabilité de la monocouche, c'est-à-dire le pourcentage de sites devenus électrochimiquement inertes par la présence de molécules greffées sur la surface. Des exemples de voltammogrammes cycliques sont présentés dans [7].

Le comportement tribologique de nos échantillons de cuivre modifiés par une monocouche à base de phosphoniques est comparé à celui d'un cuivre nu recouvert de la même couche d'oxyde présente sur la surface avant modification. Egalement, les surfaces fonctionnalisées sont utilisées telle quelle (SUS) ou après avoir été ultrasoniquées dans un bain d'éthanol absolu pendant 15 minutes (AUS). La différence fondamentale entre ces deux situations est la présence ou non d'espèces physisorbées qui disparaissent après nettoyage aux ultrasons [7]. Dans un premier temps un tribomètre usuel de type pion-plan alternatif linéaire a été utilisé. La pression de contact est de 90 MPa, la longueur frottée est de 1mm et la fréquence de débattement de 1 Hz. Le frotteur est une bille de diamètre 19mm en Si₃N₄. En un deuxième temps, les surfaces fonctionnalisées sont testées sur un tribomètre spécifique [8], adapté pour l'étude des conditions de contact en emboutissage, de type étirage-plan. Les principales conditions de sollicitation correspondent à une pression de contact variant de 230 à 330 MPa, une vitesse de glissement très lente de 10 mm/min et une distance de glissement de 5 mm. Ces conditions peuvent être représentatives du glissement d'une tôle sur un rayon-matrice pendant son formage, lieu où les conditions de sollicitation surfaciques sont généralement sévères.

3. RESULTATS - DISCUSSION

3.1 Caractérisation de la monocouche

Le tableau 1 rassemble les valeurs d'énergie de surface et le taux de recouvrement de la monocouche selon la longueur de la chaîne alkyle. La valeur initiale d'énergie de surface de notre cuivre oxydé est rappelée. Egalement, ces valeurs sont mesurées après passage dans un bac à ultrasons une fois les surfaces fonctionnalisées.

Substrat	Energie de surface (mJ.m ⁻²)	Taux de recouvrement
Cu oxydé	38.1± 0.25	-
C4P / Cu SUS	36.8± 0.25	70 ± 7 %
C12P / Cu SUS	21.9± 0.25	84 ± 1 %
C12P / Cu AUS	29.0± 0.25	80 ± 1 %
C16P / Cu SUS	22.5± 0.25	97 ± 1 %

Tab.1 Energie de surface et taux de recouvrement de nos surfaces fonctionnalisées en regard de la surface brute. Influence du nettoyage aux ultrasons.

Surface energy and covering values for different CnP modified surfaces. Effect of ultrasound cleaning

L'énergie de surface fonctionnalisée avec du C12P ou C16P est diminuée de plus de 40%. En revanche, un exemple avec le C12P montre que l'effet d'un nettoyage ultrasonore après l'étape de modification a un effet sur cette grandeur puisqu'elle passe d'environ 22 à 29 mJ/m⁻², le taux de recouvrement restant pourtant sensiblement le même (autour de 80-84%). Ces essais de mouillabilité montrent donc que la surface est modifiée dans tous les cas, que plus longue est la chaîne alkyle, meilleur est le taux de recouvrement et qu'un nettoyage ultrasonore après modification n'est pas anodin.

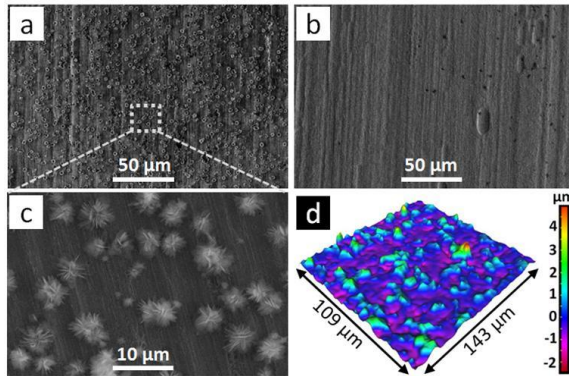


Fig. 1 : Images MEB de surfaces fonctionnalisées avant (a et c : SUS) et après (b : AUS) nettoyage aux ultrasons. Image topographique de la surface non soniquée (d : SUS).

SEM micrographs of DDPA/Cu surfaces before (a and c : SUS) and after (b: AUS) sonication and topographic optical microscope image of the DDPA/Cu BS (d : SUS).

La figure 1 présente une image électronique d'une surface modifiée sans nettoyage ultrasonore (1.a et c) et avec nettoyage ultrasonore (1.b). De ces images, il est manifeste que subsistent après modification des amas de chaînes physisorbées, de taille d'environ 5-10 μm de diamètre. Le relevé topographique (1.d) nous donne une hauteur moyenne de 1 μm de ces groupes. La figure 2 présente un cycle issu de voltammétrie cyclique. Il apparaît clairement que les pics d'oxydation diminuent fortement lorsque le substrat de cuivre a été modifié par les molécules de n-dodécylphosphonique, et ce, même après passage aux ultrasons, ce qui atteste que les ultrasons désorbent les molécules physisorbées (amas vus dans la figure 1) mais n'altèrent pas la SAM's puisque le taux de recouvrement reste élevé, la SAM restant dense et compacte.

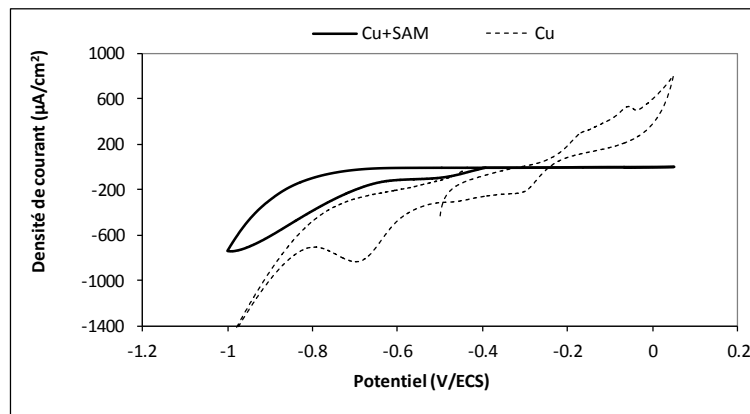


Fig. 2 : Voltammétrie cyclique d'une électrode de cuivre nu (courbe pointillée) et de cuivre modifié (courbe pleine) après nettoyage aux ultrasons (AUS) dans une solution de 0.1M de Na OH à température ambiante. La vitesse de balayage est de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de -1V/SCE à +0.4 V/SCE.

Cyclic voltammograms of bare Cu electrode (dotted curve) and Cu modified electrode with DDPA after sonification (AUS) in 0.1 M NaOH at room temperature and scan rate: 20 mV.s⁻¹ from -1 V/SCE to +0.4 V/SCE.

3.2 Caractérisation tribologique de la surface modifiée sans nettoyage aux US

Nous venons de voir que le nettoyage par ultrasons de la monocouche enlève les espèces physisorbées. La figure 3 montre que ces amas ont un rôle primordial dans le comportement tribologique de la couche. Si on compare les essais effectués avec et sans ultrasons, pour une monocouche de type C12P, on remarque qu'avec un nettoyage aux ultrasons (AUS), le grippage est immédiat et conduit au bout de quelques cycles à un coefficient de frottement dépassant 0.7. Rappelons que dans ce cas la monocouche subsistait toujours (les US n'ont pas enlevé les espèces chimisorbées). En revanche sans nettoyage aux ultrasons (SUS), il est possible d'effectuer près de 5000 cycles avec un coefficient de frottement inférieur à 0.2.

De cette figure, on remarque également que plus la longueur de la chaîne alkyle est grande, plus bas sont les efforts de frottement, et ce pour un nombre de cycles croissants.

La figure 4 rassemble les résultats d'essais sur microtribomètre alternatif linéaire en milieu lubrifié. Lorsque les essais de frottement sont effectués dans la solution de modification, deux effets peuvent être responsables de la baisse du coefficient de frottement : un effet purement hydrodynamique - bien que peu vraisemblable au vu des pressions et vitesses de glissement durant l'essai - et un effet physico-chimique lié à l'ancrage de nouvelles molécules de SAM sur la surface de cuivre et/ou sur le troisième corps.

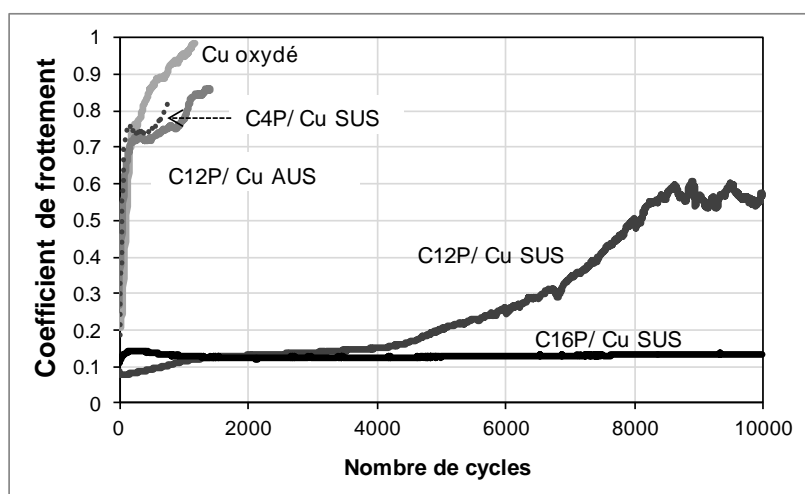


Fig. 3 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles à l'issue d'essais effectués sur microtribomètre linéaire alternatif. Influence de la longueur de la chaîne alkyle (repères C4P ; C12P ; C16P). Comparaison du comportement tribologique avec nettoyage aux US (repère AUS) et sans nettoyage ultrasonore (repère SUS). La référence est un essai réalisé sur un cuivre oxydé non fonctionnalisé par les phosphoniques.

Evolution of the mean friction coefficient versus number of cycles on a linear reciprocating tribological tester with C4P, C12P, C16P. Excellent tribological behavior was observed before sonication.

Ces résultats permettant de déconvoluer ces effets. Des essais ont été effectués dans le solvant pur (repère A), dans la solution de modification (repère C) et, en guise de référence, dans un bain d'héxadécane (repère B). La différence de comportement entre les essais A et C n'est donc due qu'à la présence des phosphoniques dans le solvant

alcoolique, et ce, rappelons-le, en quantité extrêmement faible (0,1M). Il est donc indéniable que la valeur de coefficient de frottement très faible constatée lors d'essais réalisés dans la solution de modification est principalement due aux groupements phosphoniques qui s'ancrent *via* des liaisons covalentes sur la surface au fil des cycles de frottement.

Autre preuve de l'action rapide des groupements phosphoniques sur le comportement tribologique de notre interface : la courbe D résume le résultat d'essais où il a été ajouté ces molécules dans le solvant non pas au début de l'essai mais après avoir effectué 1800 cycles de frottement. Très vite (moins de 200 cycles) le coefficient de frottement moyen chute de 0,25 à 0,1, pour se stabiliser par la suite à une valeur comparable à ceux issus d'essais effectués dès le départ dans la solution de modification.

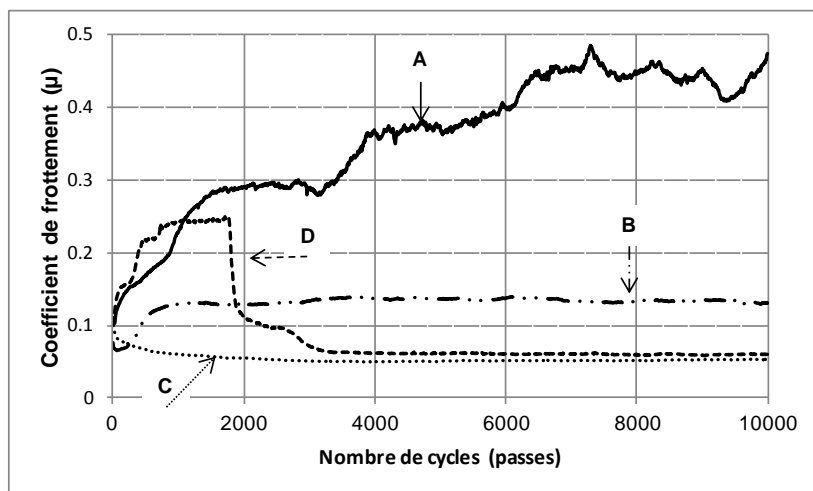


Fig. 4 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles à l'issue d'essais effectués sur microtribomètre linéaire alternatif en milieu lubrifié. A : essai effectué dans le solvant pur ; B : essai effectué avec un lubrifiant neutre (hexadécane) ; C : essai effectué dans la solution de modification (solvant + C12P à 0.1M) ; D : essai effectué dans le solvant pur, puis introduction après 1800 cycles des molécules de C12P (à 0.1M).

Evolution of the mean friction coefficient versus number of cycles on a linear reciprocating tribological tester with lubricated conditions. A : ethanol lubricant ; B : hexadecane lubricant ; C : Ethanol+C12P lubricant ; D : Ethanol lubricant and ethanol+C12P lubricant at 1800 cycles.

Evidemment les conditions de sollicitation de surface sont très éloignées de celles rencontrées réellement pendant une opération de mise en forme. Le frotteur est en Si_3N_4 , la sollicitation est alternative, le contact sphère/plan... Afin de mieux se rendre compte de la réelle possibilité d'utiliser cette fonctionnalisation en lieu et place d'un lubrifiant d'emboutissage, nous avons utilisé un tribomètre de type étrépage-plan spécifique. La figure 5 présente les résultats sous forme de coefficients de frottement en fonction de la longueur de frottement, avec des sollicitations se rapprochant de celles correspondant au passage de la tôle sur un rayon matrice. Les outils utilisés sont en acier rapide, du type Z85CDV12, avec une rugosité correspondant à une rectification.

Les courbes en noir représentent les résultats de frottement d'un substrat non fonctionnalisé et celles en gris ceux d'un substrat fonctionnalisé. Pour chacun des deux cas, trois essais ont été réalisés pour des pressions de 230MPa, 280 MPa et 330 MPa. On remarque que pour ces trois valeurs de pression, le coefficient de frottement reste inchangé. En revanche la surface fonctionnalisée présente un coefficient de frottement faible et stable tout au long des 5 mm de glissement ($\mu = 0,1$). Ce résultat remarquable – rappelons qu'il s'agit donc de coefficients de frottement entre du cuivre et de l'acier, sans aucune

lubrification – est donc prometteur. Il reste bien sûr à investiguer un champ de sollicitation plus large, notamment intégrant la température de l'outillage, qui, dans le cas réel du fait de la cadence de l'opération, peut atteindre 85°C.

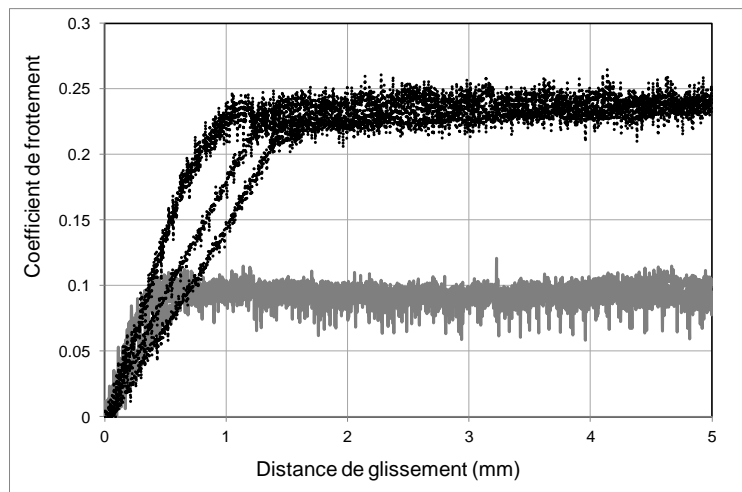


Fig. 5 : Evolution du coefficient de frottement tôle/outil pendant un essai d'étréage-plan pour des pressions comprises entre 230 et 330 MPa. Les courbes en noir correspondent au substrat de cuivre non fonctionnalisé, au contraire des courbes en gris. Notons qu'aucun lubrifiant liquide n'est rajouté sur la surface, il s'agit ici d'un frottement dit « sec ».

Evolution of friction coefficient versus length sliding with strip drawing tribometer. The range of contact pressure is 230-330 MPa. Black curves correspond to unfunctionalized substrate, gray curves correspond to functionalized substrate. Note that friction tests are conducted under « dry » conditions, without addition of lubricant.

4. CONCLUSION

Dans ce travail, la possibilité de fonctionnaliser un substrat de cuivre dans le but d'améliorer ses propriétés tribologiques a été investigué. Nous avons choisi le greffage de molécules organiques de type acide phosphonique, bien adapté pour des substrats oxydables. Un excellent comportement tribologique a été noté pourvu que la longueur de la chaîne alkyle soit d'au moins 12 carbones et qu'aucun nettoyage par ultrasons ne soit effectué après fonctionnalisation. Une monocouche est parfaitement greffée sur toute la surface puisque le taux de blocage dépasse les 90% et des amas de molécules physisorbées de quelques micromètres cube confèrent les bonnes propriétés tribologiques.

Le coefficient de frottement issu d'essai de type étréage-plan (représentant les conditions de contact en emboutissage) ne dépasse pas la valeur de 0.1 pour des pressions élevées de l'ordre de 230 à 330 MPa, sans aucun ajout de lubrifiant supplémentaire.

5. REFERENCES

- [1] Van Alsten J.G., « Self-Assembled Monolayers on engineering metals : structure, derivatization, and utility », *Langmuir*, vol 15 (1999) 7605-7614.
- [2] DeRose J.A., Hoque E., Bhushan B., Mathieu H.J., H., « Characterization of perfluoro decanoate self-assembled monolayers on aluminium and comparison of stability with phosphonate and siloxy self-assembled monolayers », *Surface Science*, vol 602 (2008) 1360-1367.

8 La Tribologie : Fondamentaux et Applications Complexes - École Centrale de Lyon 2013

- [3] Hoque E., DeRose J.A., Bhushan B., Hipps K.W., « Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces », *Ultramicroscopy*, vol 109 (2009) 1015-1022.
- [4] Fonder G., Minet I., Volcke C., Devillers S., Delhalle J., Mekhalif Z., « Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces », *Applied Surface Science*, vol 257 (2011) 6300-6307.
- [5] Sahoo R.R., Biswas S.K., « Frictional response of fatty acids on steel », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 333 (2009) 707-718.

- [6] Patois T., Et Taouil A., Lallemand F., Carpentier L., Roizard X., Hihn J.Y., Bondeau-Patissier V., Mekhalif Z., « Microtribological and corrosion behaviors of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol self-assembled films on copper surfaces », *Surface and Coatings Technology*, vol 205 (2010) 2511-2517.
- [7] Moine M.M., Roizard X., Melot J.M., Carpentier L., Cornuault P.H., Lallemand F., Rauch J.Y., Heintz O., Lallemand S., « Grafting and characterization of dodecylphosphonic acid on copper : macro-tribological behavior and surface properties », *Surface and Coatings Technology*, In Press, Accepted Manuscript.
- [8] Roizard X., Pothier J.M., Hihn J.Y., Monteil G., « Experimental device for tribological measurement aspects in deep drawing process », *Journal of Materials Processing Technology*, vol 209 (2009) 1220-1230.