



**HAL**  
open science

## Potentiel des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à améliorer les performances des additifs limites traditionnels

Adam Nassif, Frédéric Georgi, Pierre Montmitonet, Imène Lahouij

### ► To cite this version:

Adam Nassif, Frédéric Georgi, Pierre Montmitonet, Imène Lahouij. Potentiel des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à améliorer les performances des additifs limites traditionnels. Journées Internationales Francophones de Tribologie, May 2024, Poitiers, France. <hal-04884391>

**HAL Id: hal-04884391**

**<https://hal.science/hal-04884391v1>**

Submitted on 13 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# POTENTIEL DES NANOPARTICULES DE $\text{TiO}_2$ A AMELIORER LES PERFORMANCES DES ADDITIFS LIMITES TRADITIONNELS

Adam NASSIF, Frédéric GEORGI, Pierre MONTMITONET et Imène LAHOUIJ

MINES Paris, PSL Research University, Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF), CNRS, UMR 7635, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

Contact : adam.nassif@minesparis.psl.eu

## MOTS CLES

Lubrification limite, Nanoparticules, MoDTC, ZDDP, Acide oléique, tribofilm, XPS

## INTRODUCTION

L'apparition de nouvelles technologies telles que l'électrification des véhicules s'accompagne de nouveaux défis tribologiques nous poussant à trouver de nouvelles solutions de lubrification. En effet, les conditions de fonctionnement étant différentes de celles des véhicules thermiques, notamment le couple plus élevé, la température de fonctionnement plus basse [1], le régime de lubrification limite s'en retrouve sévèrement et l'activation des additifs anti-usure limitée. Ces conditions sont donc moins propices à la formation et au maintien d'un tribofilm par les additifs à action tribologique traditionnellement utilisés que sont le MoDTC (Dithiocarbamate de Molybdène), un réducteur de frottement et le ZDDP (Dialkyl-dithiophosphate de Zinc), un anti-usure.

C'est dans ce contexte que nous proposons d'étudier la piste des nanoparticules en tant qu'additif limite et ses interactions avec les additifs traditionnels. Quelques résultats prometteurs quant à cette association sont présentés dans la bibliographie depuis peu [2] [3], ce qui nous a donné une base sur laquelle mener nos recherches. L'objectif est donc d'améliorer les propriétés tribologiques des additifs utilisés (réduction du frottement et de l'usure) mais aussi d'améliorer les propriétés des tribofilms formés (vitesse de formation, épaisseur, robustesse). Nos résultats portent sur les interactions tribologiques entre le MoDTC et les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (nano- $\text{TiO}_2$ ) ainsi qu'entre le ZDDP et ces mêmes nanoparticules. Les analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) nous permettent par la suite de comprendre la nature chimique des tribofilms formés.

## SYNERGIE ENTRE ADDITIFS TRADITIONNELS ET NANOPARTICULES DE $\text{TiO}_2$

Nous nous appuyerons dans cette partie sur l'exemple de l'interaction entre ZDDP, nano- $\text{TiO}_2$  et acide oléique qui agit ici en tant que dispersant pour les nanoparticules.

La Figure 1 présente les traces de frottement obtenues lors d'essais tribologiques de type bille-plan linéaire à 100°C en présence de différentes formulations contenant les additifs précédemment évoqués. Par souci de clarté, les résultats des formulations P\_Ti0.5, P\_Ac1 et P\_Ti0.5\_Ac1 n'ont pas été présentés mais cela ne nuit pas à l'interprétation des résultats.

On constate la formation d'un tribofilm dans certains cas et dont les caractéristiques (largeur, aspect, couleur) vont être dépendantes de la nature des additifs utilisés. Le tribofilm a) formé en présence de ZDDP seul nous sert de référence : on observe la formation d'îlots, notamment sur les bords extérieurs du tribofilm, avec une couleur bleu clair provoquée par la diffraction de la lumière due à l'épaisseur du tribofilm formé (~100nm d'après la littérature). La largeur de la trace est faible et proche de la largeur d'usure minimale théorique de 68  $\mu\text{m}$  (diamètre de Hertz).

L'ajout de nano- $\text{TiO}_2$  au ZDDP (c) modifie l'aspect du tribofilm et augmente la largeur de la trace formée. Néanmoins, si on ajoute de l'acide oléique au mélange précédent (d), on observe une réduction importante de l'usure, proche du minimum théorique, avec la présence d'un tribofilm. Par ailleurs l'acide oléique semble aussi avoir un effet antagoniste sur la formation d'un tribofilm par le ZDDP car bien que la réduction de l'usure soit aussi importante avec cette formulation (b), le tribofilm semble avoir du mal à se former et est a priori repoussé sur les bords.

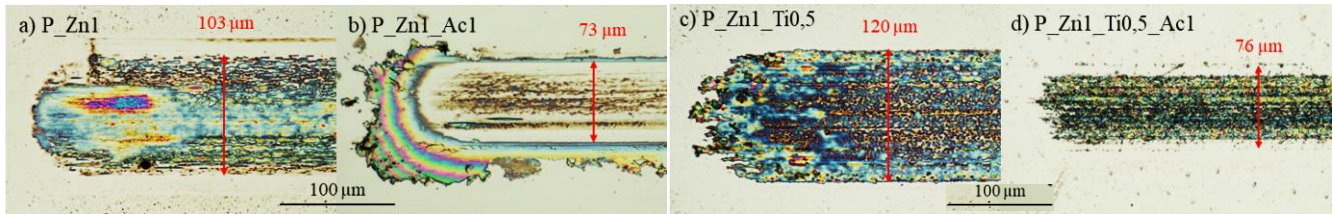


Figure 1 : Traces de frottement formées lors d'un essai bille-plan à 100°C et 0,83 GPa en régime limite. Les additifs utilisés et leurs quantités sont indiqués tel que : P\_Zn1\_Ti0.5\_Ac1 = PAO6 (huile de base)\_ZDDP (1%wt)\_ nano-TiO<sub>2</sub> (0.5%wt)\_Acide oléique (1%wt). Microscopie optique (x500)

## ANALYSES CHIMIQUE DES TRIBOFILMS FORMES

En Figure 2, les analyses XPS effectuées montrent que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont bien intégrées dans les tribofilms formés (en vert) mais aussi que la quantité de zinc, phosphore et soufre issus de la décomposition du ZDDP diminue grandement (en rouge) en présence de ces nanoparticules.

%at	100°C			
	a) P_Zn1	b) P_Zn1_Ac1	c) P_Zn1_Ti0,5	d) P_Zn1_Ti0,5_Ac1
C 1s	7,5	4,4	3,9	6,5
Fe 2p	3,4	5,9	8,5	12,1
O 1s	52,8	52,1	58,3	57,3
P 2p	13,8	11,9	11,6	2,1
S 2p	3,5	2,6	2,9	0,3
Zn 2p	18,7	19,0	8,4	1,7
Ti 2p	0	0	5,4	18,3
Autres (Ca,Na,K,N)	0,4	4,1	1,0	1,9

Figure 2 : Pourcentages atomiques des éléments analysés par XPS sur les tribofilms formés en présence des différentes formulations

## CONCLUSION

D'une part, l'ajout de nano-TiO<sub>2</sub> semble nuire à la formation du film de phosphate du ZDDP puisque pour la formulation c), la quantité de Zn est plus faible que la référence a) (8 contre 19%) et le tribofilm formé est plus large ce qui témoigne d'une usure plus importante. D'autre part, la présence d'acide oléique ne semble pas modifier la composition chimique du tribofilm b) formé par le ZDDP mais semble limiter sa formation. En effet, la propriété anti-usure du ZDDP s'explique par la formation d'un verre de phosphate qui s'use à la place du substrat mais qui se reforme continuellement. La présence d'acide oléique modifie cette cinétique, soit en ralentissant la vitesse de formation du tribofilm, soit en accélérant son usure. La présence de débris aux extrémités de la trace de frottement (Figure 1) semble conforter cette dernière hypothèse.

Enfin, l'utilisation des 3 additifs simultanément (d) permet d'obtenir une très bonne réduction d'usure tout en permettant la formation d'un tribofilm dans le contact. Il pourrait s'agir d'un tribofilm composite dont les nanoparticules seraient intégrées dans le verre de phosphate. Cela pourrait être vérifiée à l'aide de lames MET (Microscope électronique à transmission) ultérieurement.

## Références

- [1] J. Van Rensselar (2020), « Lubrication and tribology trends and challenges in electric vehicles », Society of Tribologists and Lubrication Engineers, *STLE*. Webinaire.
- [2] P. Deshpande, et al. (2020), « Effect of Adding TiO<sub>2</sub> Nanoparticles to a Lubricant Containing MoDTC on the Tribological Behavior of Steel/Steel Contacts Under Boundary Lubrication Conditions », *Tribol Lett*, vol. 68, n° 1, p. 39. Article de revue.
- [3] X. Lei, et al. (2022), « Study on the mechanism of rapid formation of ultra-thick tribofilm by CeO<sub>2</sub> nano additive and ZDDP », *Friction*. Article de revue.