**Formation de feuillets de MoS2 à partir de molécules de dithiocarbamates de molybdène dans des contacts lubrifiés sévères : vers une meilleure compréhension.**

**Résumé :**

L'industrie automobile et le secteur des lubrifiants poursuivent leurs efforts pour économiser l'énergie et réduire la consommation de carburant des véhicules. La réduction des pertes par frottement dans les moteurs à combustion interne est un moyen d'y parvenir. Holmberg *et al.* ont estimé les pertes par frottement globales dans les voitures à environ 33%, dont 11,5% pour le moteur. Un moyen de réduire ces pertes dans les contacts sévères est d'utiliser un lubrifiant entièrement formulé contenant des additifs modificateurs de frottement tels que les dialkyl-dithiocarbamates de molybdène (MoDTC). La molécule de MoDTC est connue pour se décomposer dans un contact acier/acier en conditions limites de lubrification et générer des feuillets de MoS2 responsables de la réduction du frottement. La voie tribochimique permettant la génération des feuillets de MoS2 à partir de la molécule de MoDTC est encore mal comprise. Cette étude se concentre donc sur la décomposition de l'additif MoDTC dans un contact acier/acier. Différentes molécules de MoDTC ont été synthétisées en contrôlant les teneurs en oxygène et soufre de la molécule, l'état d'oxydation du molybdène ainsi que le type de chaîne alkyl (groupes R). Les tribotests sont effectués sur un tribomètre à mouvement alternatif avec une configuration bille-plan en conditions de lubrification limite. L'influence de divers paramètres de contact tels que la température (20°C, 100°C, 180°C) et la pression de contact (0,64 GPa à 2,3 GPa) a été étudiée. La microscopie optique est utilisée pour estimer l'usure sur les divers échantillons. Les spectroscopies Raman et XPS sont utilisées pour caractériser les compositions physico-chimiques des tribofilms générés. La microscopie électronique en transmission (TEM) est utilisée pour visualiser les feuillets dans le tribofilm. Nos expériences montrent qu’une molécule de MoDTC contenant des atomes de soufre uniquement dans les ligands forme des feuillets de MoS2 pendant le frottement confirmant que la présence de soufre dans les ligands thiocarbamate périphériques est suffisante pour former du MoS2. Cette molécule est non seulement compétitive avec le MoDTC « classique » contenant également du soufre dans le cœur de la molécule, mais aussi plus efficace à des pressions de contact plus élevées. Ces expériences montrent également la présence de nombreux feuillets de MoS2 dès les premiers cycles de frottement, alors même que le coefficient de frottement est élevé, suggérant un rôle important de l’organisation des feuillets dans le tribofilm pour l’obtention du bas frottement.

**Mots Clés:** MoDTC, MoS2, tribochimie, XPS, TEM, Raman

**Formation of MoS2 sheets from molybdenum dithiocarbamates based molecules in a severe lubricated contact: toward a better understanding**

**Abstract:**

The automotive industry and its lubricant suppliers maintain their effort to save energy and reduce fuel consumption by vehicles. The reduction of friction losses in internal combustion engines is a way to achieve this. Holmberg. *et al*. have estimated global friction losses in cars to be about 33% with 11.5% for the engine. A way for reducing such losses in severe contacts is to use a fully formulated lubricant containing friction modifier additives such as Molybdenum dialkyl Dithiocarbamates (MoDTC). MoDTC molecules are known to allow the generation of MoS2 flakes under boundary lubrication in steel/steel contact which are responsible for friction reduction. The tribo-chemical pathway from the MoDTC molecule to the generation of MoS2 flakes needs to be further investigated. This study focuses on the decomposition of MoDTC additive within steel/steel contact. Different MoDTC-based molecules have been synthetized controlling oxygen and sulfur content, oxidation state of molybdenum as well as alkyl chain types (R groups). Tribotests are conducted using steel ball and flat samples (AISI52100). Base oil (PAO4) blended or not with two different MoDTC-based molecules are used as lubricants. Tribotests are performed on a reciprocating tribometer with a ball-on-flat configuration (boundary lubrication). The influence of various contact parameters such as temperature (20°C, 100°C, 180°C) and Hertzian max pressure (0.64 GPa to 2.3 GPa) is studied. Optical microscopy is used to estimate the wear several samples. Raman and XPS spectroscopies are carried out to characterize the physico-chemical compositions of generated tribofilms. Electronic Transmission Microscopy is also used to visualize the MoS2 sheets within tribofilms. Our experimental results show that a MoDTC molecule containing sulfur atoms only in its thiocarbamate ligands is able to form MoS2 sheets during friction, demonstrating that the presence of sulfur in peripheral thiocarbamate ligands can be sufficient to provide the required sulfur source. This molecule is not only competitive with “classical” MoDTC containing sulfur also in the core of the molecule, but is even more efficient at high contact pressures. These experiments also show the presence of numerous MoS2 sheets from the first cycles of friction, even when the friction coefficient is high, suggesting an important role of the organization of the sheets within the tribofilm.

**Keywords:** MoDTC, MoS2, tribochemistry, XPS, TEM, Raman