

N° d'ordre : /2012/DM

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BATNA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MAGISTERE

EN

MÉCANIQUE

Option : BIOMECANIQUE

PAR

LAICHI ABDELHAK

***ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES DES HUILES
VEGETALES, MINERALES ET SYNTHETIQUES.***

Soutenu le: 28-06-2012

Devant le Jury :

MIHI Abdelkader	Pr	Université de Batna	Président
MAZOUZ Hammoudi	M.C.A	Université de Batna	Rapporteur
LAGRED Ahmed	M.C.A	Université d'Annaba	Examineur
ASSAS Meki	M.C.A	Université de Batna	Examineur

Année Universitère 2011 / 2012

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sentiments de gratitude et de reconnaissance aux Messieurs les rapporteurs pour le temps qu'ils lui ont consacré.

Il m'est agréable d'exprimer mon grand estime et ma profonde reconnaissance envers Monsieur Hammoudi MAZOUZ, qui a été d'un grand concours par une réelle contribution et un encadrement effectif et qui n'a cessé de me prodiguer les conseils et de me fournir le temps et le savoir nécessaire durant la période de réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe biomécanique de l'université de (Batna) pour les contacts amicaux durant mon séjour au sein du département mécanique.

A la fin, je dédie ce travail à ma famille, mes amis.

LAICHI ABDELHAK

RÉSUMÉ. Un lubrifiant est un produit qui, interposé entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilitera le fonctionnement. C'est à cette dernière catégorie que portera notre travail et plus particulièrement dans le cas de la lubrification à haute température.

- Les lubrifiants gazeux : utilisés pour lubrifier des surfaces se déplaçant à très grande vitesse.
- Les lubrifiants liquides : ils représentent environ 95% de l'ensemble des lubrifiants.
- Les lubrifiants plastiques : graisses, pâtes lubrifiantes, enduits plastiques utilisés pour l'élimination d'une grande quantité de chaleur.
- Les lubrifiants solides : utilisés dans la lubrification des mécanismes fonctionnant dans des contacts extrêmes (très haute température, vides extrêmes, très grande pression).

Un lubrifiant se compose principalement d'une ou plusieurs huiles dites de base qui constituent l'ossature même du produit final en lui apportant le pouvoir lubrifiant. A cette huile de base (ou mélange d'huiles de base) est ajouté des additifs pour modifier certaines propriétés de l'huile soit en les renforçant, soit en apportant d'autres propriétés dont l'huile de base est dépourvue. Les huiles de base peuvent être d'origine naturelle : végétales, minérales (c'est à dire extraites du pétrole) ou synthétiques. Dans ce travail nous nous intéresserons aux lubrifiants liquides et aux graisses.

MOTS-CLÉS : huiles, lubrification, régime hydrodynamique, graisses.

ABSTRACT. A lubricant is a product that is interposed between the rubbing surfaces of a mechanism, will facilitate the operation. It is this last category that will focus our work and especially in the case of high temperature lubrication.

* lubricants gas: used to lubricate moving surfaces at high speed.

* The liquid lubricants: they represent about 95% of all lubricants.

* Plastic Lubricants: grease, lubricating pastes, plasters plastics used for the disposal of large amounts of heat.

* Solid lubricants: used in the lubrication of mechanisms operating in extreme contacts (very high temperature, voids extreme high pressure). A lubricant is mainly composed of one or more base oils tell which are the backbone of the final product by providing lubricity. At the base oil (or blend of base oil) is added additives to modify certain properties of the oil is in the building, or other properties which make the base oil is free. The base oils may be natural: vegetable, mineral (ie extracted from oil) or synthetic. In this work we will focus on liquid lubricants and greases.

KEY-WORDS: oil, lubrication, hydrodynamic regime, fat.

موجز: زيت التشحيم هو المنتج الذي يتوسط السطوح المحنكة فيما بينها، لتسهيل هذه العملية. ومن هذه الفئة الأخيرة التي سيركز عملنا وخاصة في حالة ارتفاع درجة الحرارة التشحيم.

*زيوت التشحيم الغازية:تستخدم لتزييت السطوح التي تتحرك بسرعة عالية

*مواد التشحيم السائلة : وهي تمثل حوالي 95 ٪ من جميع مواد التشحيم.

*الزيوت البلاستيكية : الشحوم وزيوت التشحيم معاجين ، اللصقات البلاستيك المستخدمة للتخلص من كميات كبيرة من الحرارة.

* مواد التشحيم الصلبة : تستخدم في تزييت الآليات العاملة في الاتصالات القصوى (درجة حرارة عالية جدا ، وارتفاع الضغط الشديد فراغات القصوى).

وتتكون أساسا من زيوت التشحيم وقاعدة واحدة أو أكثر نقول التي هي العمود الفقري للمنتج النهائي عن طريق توفير مدهنة. النفط في قاعدة (أو مزيج من الزيوت الأساسية) يضاف المضافة لتعديل خصائص معينة من النفط في المبنى ، أو الخصائص الأخرى التي تجعل من الزيوت الأساسية هي حرة. قد تكون قاعدة الزيوت الطبيعية: النباتية والمعدنية (أي المستخرج من النفط) أو الاصطناعية. في هذا العمل سوف نركز على زيوت التشحيم والشحوم السائل.

Table des Matières

Introduction générale

Chapitre I : Les lubrifiants, concepts généraux

<i>I.1.définition.....</i>	<i>01</i>
<i>I.2.Les familles de lubrifiantes.....</i>	<i>01</i>
<i>I.3. Les huiles lubrifiantes.....</i>	<i>02</i>
<i>I.4. Les additifs.....</i>	<i>03</i>
<i>I.5. Les graisses.....</i>	<i>05</i>

Chapitre II : La lubrification à haute température

<i>II.1. Historique.....</i>	<i>07</i>
<i>II.2.Définition de la haute température.....</i>	<i>07</i>
<i>II.3. Les facteurs qui affectent la lubrification à haute température</i>	<i>09</i>
<i>II.3.1. Le temps de séjour</i>	<i>09</i>
<i>II.3.2. La température éclair</i>	<i>11</i>
<i>II.3.3. La fusion.....</i>	<i>11</i>
<i>II.3.4. La dilatation thermique</i>	<i>13</i>
<i>II.3.5. La chaleur spécifique</i>	<i>14</i>
<i>II.3.6. La conductivité thermique.....</i>	<i>14</i>
<i>II.3.7. Le rayonnement.....</i>	<i>14</i>
<i>II.3.8. La convection.....</i>	<i>15</i>
<i>II.3.9. L'évaporation.....</i>	<i>16</i>
<i>II.3.10. La viscosité.....</i>	<i>17</i>
<i>II.4. La dégradation thermique des lubrifiants</i>	<i>18</i>
<i>II.4.1. Dégradation thermique des huiles minérales.....</i>	<i>19</i>
<i>II.4.2. Dégradation thermique des huiles synthétiques.....</i>	<i>20</i>

II.4.2.1. Les esters carboxyliques	22
II.4.2.2. Les esters phosphates	22
II.4.2.3. Les esters de silicate	22
II.4.2.4. Les silicones	23
II.4.2.5. Les polyglycoles	23
II.5. L'oxydation des lubrifiants	24
II.5.1. Généralités	24
II.5.2. L'oxydation des huiles minérales	25
II.5.2.1 Oxydation a basse température	25
II.5.2.2. Oxydation a haute température	27
II.5.2.3. Les anti-oxydants	28
II.5.3. L'oxydation des huiles synthétiques	29
II.5.4. La combustion	30
 Chapitre III : Synthèse des études expérimentale d'Analyse physico-chimique	
III.1. Généralités	31
III.2. Introduction a l'analyse physico-chimique des lubrifiants	32
III.2.1. Viscosité	32
III.2.1.1. Définition	32
III.2.1.2. Principe et appareillage	32
III.2.2. Indice de SAPONIFICATION	33
III.2.2.1. Définition et réaction de SAPONIFICATION	33
III.2.2.2. Principe de mesure	34
III.2.2.3. Mode opératoire	34
III.2.2.4. Détermination de l'indice de SAPONIFICATION	35

<i>III.2.3. Résidu de CONRADSON</i>	37
<i>III.2.3.1. Définition</i>	37
<i>III.2.3.2. Principe et conditions d'essai</i>	37
<i>III.2.3.3. Appareillage</i>	38
<i>III.2.4. Crackle test</i>	38
<i>III.2.4.1. Principe</i>	38
<i>III.2.4.2. Appareillage</i>	38
<i>III.2.5. La tintométrie</i>	39
<i>III.2.5.1. Principe</i>	39
<i>III.2.5.2. Appareillage</i>	39
<i>III.2.6. Spectrométrie dispersive en énergie (EDS)</i>	39
<i>III.2.7. spectroscopie infrarouge</i>	40
Chapitre IV : Résultats et interprétation	
<i>IV.1. Essais à haute température</i>	41
<i>IV.1.1. Introduction</i>	41
<i>IV.1.2. Evolution du coefficient de frottement</i>	41
<i>IV.1.3. Observations microscopiques</i>	43
<i>IV.1.4. Influence du débit sur la lubrification</i>	51
<i>IV.1.5. Conclusion</i>	53
<i>IV.2. Essais de fretting</i>	54
<i>IV.2.1. Introduction</i>	54
<i>IV.2.2. Evolution du coefficient de frottement</i>	54
<i>IV.2.2.1. Série d'essais à température ambiante</i>	54
<i>IV.2.2.2. Série d'essais à 100°C</i>	55
<i>IV.2.3. Comparaison du comportement tribologique des lubrifiants à température ambiante et à 100°C</i>	56

IV.2.4. Observations microscopiques.....	57
IV.2.5. Conclusion.....	58
IV.3. Essais sur la machine falex.....	60
IV.3.1. Introduction.....	60
IV.3.2. Etude de l'évolution du couple et du coefficient de frottement.....	60
IV.3.2.1 Evolution du couple.....	60
IV.3.2.2. Evolution du coefficient de frottement.....	61
IV.3.3. Etude de l'usure.....	63
IV.3.3.1. Evolution de l'usure.....	63
IV.3.3.2. Perte de masse des cylindres.....	64
IV.3.4. Conclusion.....	65
IV.4. Analyse physico-chimique des lubrifiants.....	66
IV.4.1. Viscosité.....	66
IV.4.2. Indice de saponification.....	67
IV.4.3. Résidu de Conradson.....	69
IV.4.4. Crackle test.....	70
IV.4.5. Tintométrie.....	70
IV.4.6. Spectrométrie à énergie dispersive (EDS).....	71
IV.4.7. Spectroscopie à infrarouge.....	74

Chapitre V : Discussion

V.1 Discussion.....	79
---------------------	----

Conclusion générale

Références bibliographiques

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Les huiles lubrifiantes sont indispensables pour assurer le bon fonctionnement du mécanisme.

Elles sont composées principalement d'une ou plusieurs huiles dites de base qui constituent l'ossature même du produit final en lui apportant le pouvoir lubrifiant.

A cette huile de base (ou mélange d'huiles de base) est ajouté des additifs pour modifier certaines propriétés de l'huile soit en les renforçant, soit en apporter d'autres propriétés dont l'huile de base est dépourvue.

Les huiles de base peuvent être d'origine naturelle : végétales, minérales (c'est à dire extraites du pétrole) ou synthétiques.

Le but de présent travail consiste en une Etude comparative des propriétés des huiles végétales, minérales et synthétiques et plus particulièrement dans le cas de la lubrification à haute température.

CHAPITRE I

LES LUBRIFIANTS, CONCEPTS GÉNÉRAUX

I.1. Définition

Un lubrifiant est un produit qui interposé entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilitera le fonctionnement. [1].

On distingue quatre catégories principales de lubrifiants liquides destinés à :

- L'automobile
- La marine
- L'aéronautique
- L'industrie

C'est à cette dernière catégorie que portera notre travail et plus particulièrement dans le cas de la lubrification à haute température.

I.2. Les familles des lubrifiants

Il existe quatre familles de lubrifiants :

- Les lubrifiants gazeux : utilisés pour lubrifier des surfaces se déplaçant à très grande vitesse.
- Les lubrifiants liquides : ils représentent environ 95% de l'ensemble des lubrifiants.
- Les lubrifiants plastiques : graisses, pâtes lubrifiantes, enduits plastiques utilisés pour l'élimination d'une grande quantité de chaleur.
- Les lubrifiants solides : utilisés dans la lubrification des mécanismes fonctionnant dans des contacts extrêmes (très haute température, vides extrêmes, très grande pression).

Dans la suite nous nous intéresserons aux lubrifiants liquides et aux graisses.

I.3. Les huiles lubrifiantes

Un lubrifiant se compose principalement d'une ou plusieurs huiles dites de base qui constituent l'ossature même du produit final en lui apportant le pouvoir lubrifiant. A cette huile de base (ou mélange d'huiles de base) est ajouté des additifs pour modifier certaines propriétés de l'huile soit en les renforçant, soit en apporter d'autres propriétés dont l'huile de base est dépourvue. Les huiles de base peuvent être d'origine naturelle : végétales, minérales (c'est à dire extraites du pétrole) ou synthétiques. [2].

- Les huiles d'origine végétale.

L'utilisation des huiles végétales, et notamment le colza, connaît aujourd'hui un regain d'intérêt pour la préparation de certains lubrifiants biodégradables pour certaines applications qui présentent des risques de pollution du milieu naturel. Cependant, pour les applications à haute température, les lubrifiants sont formulés avec des esters synthétiques à cause de leur faible stabilité à l'oxydation.

- Les huiles minérales [3]. [4]. [5].

Les huiles minérales sont obtenues par raffinage du pétrole brut. La complexité de ce raffinage dépend de l'origine du pétrole et également de la qualité recherchée des produits finis. Dans les huiles minérales, on peut distinguer :

- Les bases paraffinées : (hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés). Elles sont assez stables vis à vis de l'oxydation et ont un indice de viscosité élevé.
- Les bases naphthéniques : (hydrocarbures saturés cycliques et souvent ramifiés). Elles sont moins stables à l'oxydation que les précédentes et possèdent des indices de viscosité faibles.
- Les bases aromatiques : (produits insaturés cycliques). Ils sont très denses et peu stables à l'oxydation. Ils ont un indice de viscosité très bas ou même négatif.

- Les huiles synthétiques.

Les huiles synthétiques sont obtenues par synthèse chimique telles que la polymérisation, l'estérification, l'alkylation et la fluoration. Elles sont composées par des éléments provenant de la pétrochimie, la carbochimie, la lipochimie et de la chimie minérale.

Les huiles de synthèse sont par ordre d'importance décroissante :

- Les hydrocarbures synthétiques
- Les esters organiques
- Les polyalkylèneglycols
- Les esters phosphoriques
- Les produits spéciaux (silicones, perfluoropolyeters,...)

Il existe également des huiles semi-synthétiques. Elles sont des mélanges d'huiles minérales et d'huiles de synthèse. Parmi elles on peut citer les polyalphaoléfines hydrogénés (PAO), les polyoléfines internes hydrogénées (PIO), les esters, les dialkylbenzènes...

I.4. Les additifs

Les additifs se présentent soit sous forme élémentaire (composants de base), soit sous forme de mélanges d'additifs (pré-formulations) qui sont désignés par "paquets d'additifs".

- Additifs antioxydants [8], [9].

Ils sont utilisés pour limiter l'oxydation de l'huile. Cette oxydation advient en présence d'air et dès que la température dépasse 50 ou 60°C. Ceci en sachant que la vitesse d'oxydation d'un hydrocarbure double tous les 10 degrés.

- Additifs anti-usure [7], [10].

Les additives anti-usures utilisées généralement sont les composés organiques polaires dérivés de corps gras (alcools, esters, amines, amides, acides). Parmi ces additifs on peut citer :

- Les composés phosphorés organiques
- Les ZnDTP (dialkyldithiophosphates de zinc)

Ces additifs agissent en formant un film protecteur par adsorption chimique sur les surfaces d'usure.

- Additifs extrême pression [6].

Ils sont chargés de combattre l'usure dans les conditions de pression et de température très sévères. Ce sont essentiellement des composés organiques phosphorés ou soufrés.

- Additifs détergents [11]. [12]. [13].

Ils sont utilisés pour empêcher les dépôts à chaud sur les surfaces d'usure. Parmi ces additifs on peut citer le carbonate de calcium CaCO_3 et/ou de magnésium MgCO_3 .

- Additifs dispersants [6].

Ce sont des produits contenant pour la plus part de l'azote. Ils permettent de réduire les risques d'usure dus à un défaut de lubrification. Leur action consiste à se fixer sur les particules solides polluantes dans le lubrifiant et à former une suspension stable extrêmement divisée ce qui empêche les particules de s'agglomérer.

- Additifs anti-rouille [2], [14].

La protection des métaux ferreux contre la corrosion humide est assurée par les additifs détergents et dispersants et plus particulièrement les alkylsulfonates de calcium et de magnésium, les alkylphosphates et les alkylthiophosphates d'amines.

- Additifs améliorant l'indice de viscosité [15], [16], [17].

Ces additifs sont ajoutés dans le lubrifiant en plus des additifs contenus dans le paquet de performances et ceci soit pour corriger certains défauts des huiles, soit pour améliorer les propriétés rhéologiques et tribologiques de la formulation. Parmi ces additifs on peut citer

- Les additifs améliorant l'indice de viscosité : ils ont pour action d'épaissir le lubrifiant lorsque la température s'élève. Ainsi, ils contribuent à remédier à

la chute de la viscosité enregistrée à chaud. Les produits les plus utilisés sont les polyméthacrylates d'alkyles (PMA).

- Les additifs anti-mousses : ils sont employés en très faibles quantités (quelques ppm) pour corriger la tendance au moussage du lubrifiant. Ils agissent en venant s'intercaler à la surface huile / air et préviennent par le fait de leur faible tension de surface la formation de mousse. Les produits utilisés sont à base de silicone ou de PMA.

- Additifs réducteurs de frottement [7].

Ils sont destinés à diminuer le coefficient de frottement en régime de lubrification mixte et limite. Ce sont des composés polaires s'adsorbant sur les surfaces métalliques pour former un film antifriction à faible résistance au cisaillement. Parmi ces additifs on peut citer surtout les composés à base de molybdène et de potassium.

I.5. Les graisses

Une graisse lubrifiante est un produit semi fluide composé d'un agent épaississant et d'une huile lubrifiante minérale ou synthétique qui peut comporter divers additifs.

- Agents épaississants (ou gélifiant).

Ils constituent la phase solide dispersée de la graisse. Ils sont soit sous forme d'un enchevêtrement de films, soit une dispersion de solides pulvérulents. Ils existent deux types de gélifiants : les savons métalliques (simples ou complexes) et les sans savons ou infusibles.

Les savons métalliques complexes sont utilisés à température de 180°C du fait qu'ils possèdent un point de fusion très élevé (>250°C). Ils sont également résistants au cisaillement et offrent une bonne protection anti-rouille. Parmi les savons métalliques on peut citer le lithium, le calcium ou l'aluminium simple ou complexe.

Les graisses infusibles ont un point de goutte supérieur à 260°C, donc ils sont bien adaptés aux applications à haute température.

Les principaux agents gélifiants infusibles sont les silico-aluminates, la silice colloïdale (SiO₂), les polyurées aromatiques (utilisés pour les applications à haute température du fait de leur excellente résistance à l'oxydation).

- Huiles de bases lubrifiantes

L'huile représente entre 80 et 95% de la masse de la graisse. Le choix de la viscosité des huiles dépend des conditions d'utilisation de la graisse : faible viscosité pour les basses températures et viscosité élevée pour forte charge et haute température. De plus les huiles choisies doivent être les moins volatiles et les moins oxydantes possibles.

- Huiles minérales

Les huiles minérales sont de deux sortes : celles qui sont issues du raffinage des bruts paraffiniques et celles des bruts naphthéniques.

- Huiles de synthèses

Elles sont utilisées pour pallier à l'inaptitude des graisses à base d'huiles minérales à fonctionner dans de larges plages de température. Les principales huiles de synthèse entrant dans la composition d'une graisse sont : les esters, les PAO et les dialkylbenzènes (PAB).

- Les additifs

Les additifs utilisés sont de deux types : les solubles dans l'huile et les insolubles.

- Les additifs solubles sont les mêmes que ceux utilisés dans les huiles lubrifiantes comme les additifs anti-oxydants, anti-rouille, extrême pression, anti-usure ,...

- Les additifs insolubles ont une teneur inférieure à 10%. A un pourcentage plus élevé (20 à 60%), ils sont considérés comme des agents épaississants. Parmi ces additifs on peut citer le bisulfure de molybdène et le graphite.

CHAPITRE II

LA LUBRIFICATION A HAUTE TEMPERATURE

II.1. Historique

La lubrification est un art ancien et une science moderne. Les représentations picturales de la lubrification remontent à plus de 3500 ans et les premières données écrites datent de plus de 2000 ans.

Au temps des romains, les huiles d'origines végétales, les graisses animales, les huiles minérales et des solides étaient utilisés comme lubrifiants. Ces lubrifiants avaient des capacités à résister aux hautes températures auxquelles les gens de cette époque ne s'intéressaient pas. C'est uniquement au XIX^e siècle qu'on commence à s'intéresser aux propriétés des lubrifiants à haute température. Avec la révolution industrielle, l'intérêt croît pour le développement des propriétés des lubrifiants à haute température. Il s'est avéré que les huiles végétales et animales ainsi que les graisses ne sont pas adaptées pour l'emploi à des températures élevées. Ceci était la principale raison pour la généralisation de l'utilisation des huiles minérales qui étaient plus adaptées aux hautes températures. Les années 1960 ont vu un énorme progrès dans les études des lubrifiants à haute température. La cause de grand intérêt est l'évolution constatée dans le domaine des équipements de l'aviation et de l'aérospatial. Les besoins de ces secteurs de pointes ont fait que d'importantes sommes d'argent ont été investies dans la recherche dans la lubrification à haute température. [18]

II.2. Définition de la haute température

Avant d'aborder le sujet de la lubrification à haute température, il convient de définir ce qu'est une haute température. Pour la lubrification aux graisses, les températures au dessus de 130°C peuvent créer des problèmes. Pour la lubrification des véhicules avec des huiles minérales, une température supérieure à 150°C peut être considérée comme trop élevée bien que la température des cylindres du moteur dépasse 200°C. La lubrification solide avec des revêtements céramiques peut supporter jusqu'à 1000°C. On en déduit que pour un tribologue, la définition de la haute température ne peut pas être faite en terme de température absolue. Donc toute température assez élevée, et qui peut causer des problèmes de fonctionnement qui n'apparaissent pas à des températures moindres, est considérée comme haute température.

Il est à noter que l'utilisation d'un lubrifiant particulier n'est pas uniquement limitée par la température. Il faut tenir compte également des mécanismes de contact, de la durée de vie recherchée, des techniques et de la qualité de la lubrification et d'autres aspects qui font que des lubrifiants ne sont pas adaptés pour des applications particulières. Une lubrification efficace est uniquement valable à des températures inférieures à 150-170°C. Pour des températures plus élevées, il faut chercher des compromis entre plusieurs contraintes qui surgissent telles que la réduction de la durée de vie, la diminution des chargements et des vitesses de glissement ou avoir des coefficients de frottement élevés.

La fonction d'un lubrifiant est de réduire ou de contrôler le frottement. Mais quand il faut tenir compte des contraintes de fonctionnalité des mécanismes, il faut spécifier que son rôle est de minimiser la perte de puissance dissipée lors des mouvements relatifs des pièces mécaniques.

Dans l'étude de la lubrification à haute température, il est nécessaire de décider quel niveau de frottement est acceptable. Le choix de la valeur du coefficient de frottement que l'on considère acceptable est fait d'une manière arbitraire et doit être en relation avec les performances recherchées de tout le système.

La lubrification n'est pas directement liée à l'usure. Il y a également des techniques pour réduire l'usure et qui ne diminuent pas le frottement et peuvent même l'augmenter. Par exemple, l'utilisation de revêtements de surface diminue l'usure mais ne lubrifie pas. Dans une règle générale, la température maximale pour l'utilisation des lubrifiants est inférieure à celle que peut supporter les matériaux en contact. Par conséquent, la température limite de fonctionnement de plusieurs systèmes est imposée par la limitation due au lubrifiant. Une seule exception existe. C'est celle des matériaux polymères dont la température d'utilisation est comparable à celle supportée par le lubrifiant. [19]

II.3. les facteurs qui affectent la lubrification a haute température

Les effets des hautes températures sur les lubrifiants peuvent être physiques ou chimiques. Les effets physiques sont dans la plupart des cas réversibles. Ils englobent la fusion, l'évaporation, l'adsorption, le changement de phase et l'expansion thermique qui peut faire varier la densité et la viscosité des lubrifiants. Il y a également des modifications de la chaleur spécifique, de la conductivité thermique et de la tension de surface.

Les effets chimiques sont dans la majorité des cas irréversibles. Ils concernent l'oxydation, la dégradation thermique, la chimisorption et la réaction avec d'autres matériaux. Ces effets chimiques dépendent du temps. Par exemple, l'oxydation ou la dégradation thermique ne dépendent pas uniquement de la température mais aussi du temps de séjour.

Les changements physiques sont considérés d'une façon simplifiée comme instantanés. Alors que l'évolution de la température dans un lubrifiant n'est pas instantanée mais elle dépend du débit, de la chaleur spécifique et du flux thermique. [19]

II.3.1. Le temps de séjour

La connaissance du temps de séjour d'un lubrifiant à une température élevée est très importante pour définir sa température maximale d'utilisation. Réciproquement, un facteur important dans la conception d'un système fonctionnant à haute température est de s'assurer que le lubrifiant ne s'expose pas une température élevée pendant une longue durée qui risque de le détériorer. Malheureusement, il n'est pas facile de déterminer le temps de séjour d'un lubrifiant à une température donnée car cette dernière varie dans le temps et le lieu. En effet, il n'existe pas une température unique pour un lubrifiant. Tous les systèmes lubrifiés dissipent de l'énergie et celle ci crée un flux de chaleur. Ce flux est concentré dans les endroits où les forces de frottement sont les plus importantes. Donc la chaleur est fournie au lubrifiant en des points discrets et non uniformes et par conséquent, la température du système et du lubrifiant varie.

Quand le lubrifiant se trouve dans un même lieu comme c'est le cas des lubrifiants solides ou les graisses, la température sera plus élevée dans les endroits où la puissance dissipée par frottement est la plus grande. Ceci va créer un important gradient de température dans le volume du lubrifiant. Et par conséquent, la définition d'une température de lubrifiant et donc d'un temps de séjour sera difficile.

Quand le lubrifiant est liquide et peut circuler dans le système, la difficulté de définir un temps de séjour sera encore plus compliquée. Par sa circulation, le lubrifiant gagne de la chaleur en certains endroits et en perd une quantité dans d'autres. Ce processus de gain et de perte dépend lui même du temps donc il y aura des cycles d'augmentation et de diminution de la température. La figure II-1a présente l'évolution de la température en fonction du temps de passage d'une huile de lubrification d'une boîte de vitesse dans un circuit fermé. Pour avoir le temps de maintien à une température donnée, la température moyenne de l'huile a été calculée. En faisant la simplification que le taux de détérioration chimique de l'huile double tous les 10°C, on peut calculer le taux de détérioration en fonction du temps. (Figure II-1b)

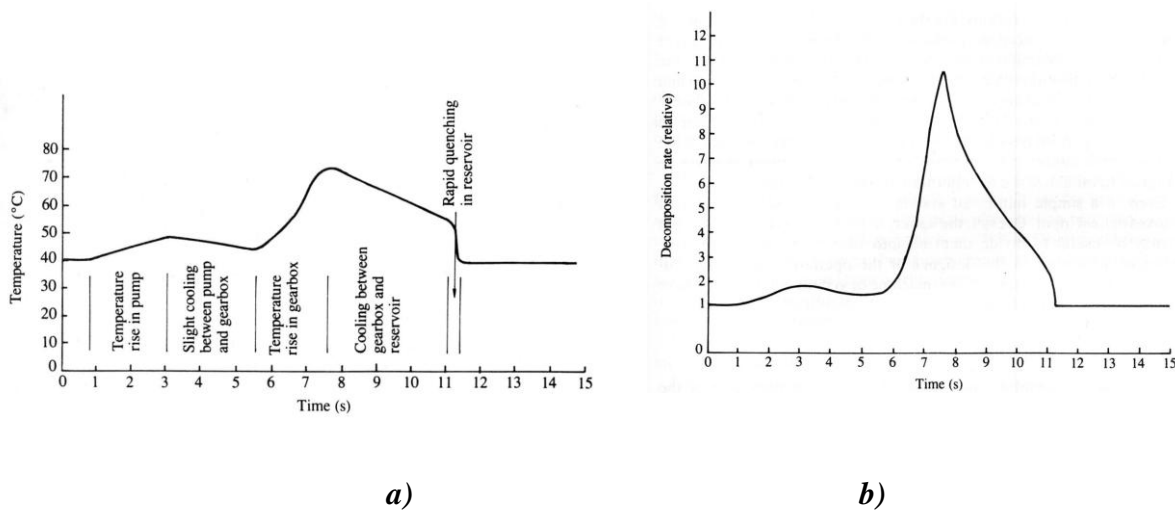


Figure II-1 : a) évolution de la température en fonction du temps b) taux de détérioration en fonction du temps

Il est possible de réduire le temps effectif de séjour d'un lubrifiant dans les zones les plus chaudes en augmentant le volume du lubrifiant ou son débit.

II.3.2. La température éclair

Quand le film lubrifiant devient discontinu entre les surfaces d'usure, il se crée un contact aléatoire entre les aspérités des deux surfaces. Il y a un frottement adhésif qui se fait et qui augmente le frottement total. La dissipation de l'énergie augmente dans les points discrets de contact ce qui fait augmenter énormément la température au niveau des aspérités pour des courtes durées. L'énergie totale dispersée au niveau d'une aspérité de contact dépend de la pression de contact, du coefficient de frottement et de la vitesse relative. L'augmentation de la température dépend de la chaleur spécifique des matériaux et de leur conductivité thermique.

La température éclair dans un contact lubrifié est estimée entre 150 et 400°C. Elle peut même atteindre 600°C. Et comme la température éclair est inversement proportionnelle à la conductivité thermique, pour les contacts entre matériaux non métalliques comme les plastiques et les céramiques ou les matériaux revêtus, la température éclair calculée peut atteindre 1000°C. La durée de la température éclair est estimée entre 10^{-8} et 10^{-4} secondes. La petite quantité de lubrifiant piégée au niveau de l'aspérité sera soumise à une très grande température pour une très courte période et une partie de ce lubrifiant sera décomposée. Cette décomposition est généralement endothermique ce qui va aider à réduire la température au niveau de l'aspérité. Si ce lubrifiant est une huile, il sera rapidement dispersé dans le reste du volume. Avec une graisse, la quantité dégradée sera retenue dans le volume total de la graisse. Avec un lubrifiant solide, le matériau dégradé restera en place sur la surface du lubrifiant. Donc dans le cas de la lubrification par une graisse ou par un lubrifiant solide, il n'y a pas de perte de chaleur par convection. C'est uniquement par conduction et par radiation que la chaleur accumulée est dégagée. Dans le cas de la lubrification liquide, l'épaisseur du film lubrifiant diminue si la température augmente ce qui engendre une augmentation du contact entre les aspérités. Alors, la chaleur due au frottement augmente. Et si le système est capable de disperser l'excès de chaleur générée, un équilibre peut s'établir.

II.3.3. La fusion

L'importance du point de fusion (ou du point de solidification) est qu'il place une limite supérieure à l'utilisation des solides et une limite inférieure à l'utilisation des liquides. Au niveau du contact entre les aspérités des surfaces, la température éclair fait augmenter la

température des points de contact jusqu'à la fusion du matériau. Lorsque cette température est atteinte, la fusion consomme une partie de la chaleur de frottement et la transforme en chaleur latente de fusion. Par conséquent, l'augmentation de la température de contact est interrompue.

Le premier matériau qui fond est celui qui atteint le premier sa température de fusion. Il en résulte qu'il se crée un contact entre des aspérités solides sur une surface et un film d'un matériau fondu sur l'autre surface. Les contraintes de contact et le coefficient de frottement sont donc réduits et par conséquent, il y a une réduction immédiate de la chaleur libérée. Donc un début de fusion d'une aspérité de contact aide à créer un état d'équilibre limitant son endommagement.

Lorsque cette transition est terminée, un refroidissement rapide se fait et le matériau fondu se solidifie. Dans la plupart des cas sa nouvelle composition et ses propriétés physiques sont différentes de celle de l'aspérité originale car il se peut qu'il y eu un transfert de matière à partir de l'autre surface ou du lubrifiant. Ces changements peuvent avoir des effets bénéfiques comme la diminution des contraintes de cisaillement, ou avoir des effets néfastes comme la fragilisation du matériau.

Le processus de fusion est un changement d'un état solide ordonné à un état liquide désordonné. L'augmentation de la mobilité des atomes quand la température s'élève peut causer des changements mécaniques des matériaux en contact comme la ductilité et la faible résistance au fluage.

La figure II-2a montre la diminution de la dureté avec l'augmentation de la température pour un acier d'un palier de contact. La figure II-2b montre la réduction des contraintes de fluage avec l'augmentation de la température.

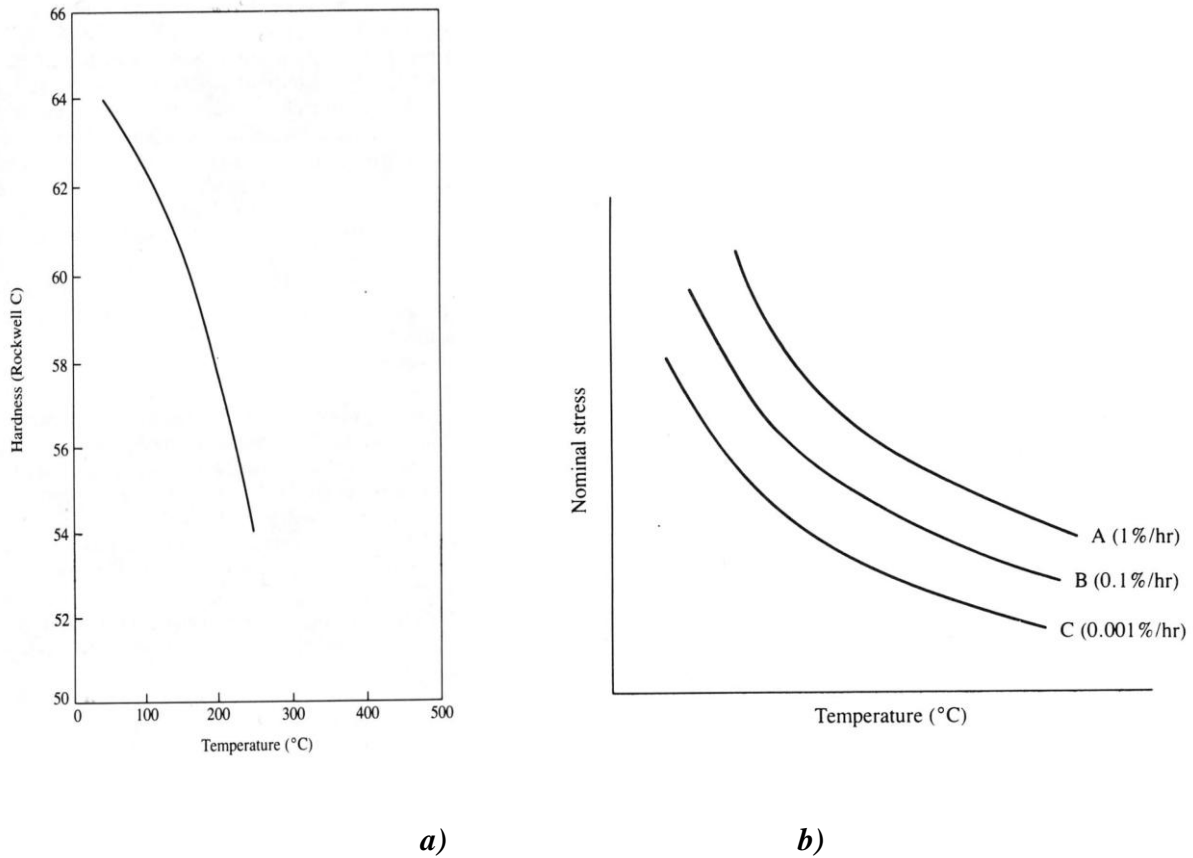


Figure II-2 : a) évolution de la dureté avec la température b) évolution des contraintes de fluage avec la température

II.3.4. La dilatation thermique

La dilatation thermique se manifeste dans toutes les situations où la température change. Ce problème comporte deux aspects. Le premier concerne la conception des pièces mécaniques qui doivent tenir compte de la dilatation thermique au cours du fonctionnement. Le deuxième aspect concerne l'évaluation du gradient thermique dans le matériau. La haute température peut accentuer ces deux aspects. Plus elle est élevée, plus les changements de dimensions sont importants.

II.3.5. La chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'une substance est une mesure de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température. Son importance réside dans le fait qu'elle indique le pouvoir d'une substance à absorber de la chaleur. Pour refroidir un système, un liquide avec une grande chaleur spécifique est recommandé. De ce point de vue, l'eau est le meilleur liquide de refroidissement avec une chaleur spécifique de $4.2 \cdot 10^3 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$. Pour les esters et les huiles minérales, la chaleur spécifique est de l'ordre de $2 \cdot 10^3 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$.

II.3.6. La conductivité thermique

La conductivité thermique d'une substance est une mesure du taux à partir duquel il peut y avoir conduction de la chaleur d'une zone chaude vers une zone froide. C'est le rapport entre le taux de la chaleur transmise sur le gradient thermique. Sa formule est la suivante :

$$K = \frac{Q \cdot l}{A (T_1 - T_2)}$$

K : conductivité thermique en (J/m s°C) ou (W/m°C)
Q : quantité de chaleur par seconde
l : longueur
A : aire de la section
T1-T2 : différence de température

La conductivité thermique permet d'évaluer le gradient thermique entre une zone chaude et une zone froide où le système est en équilibre. Donc une chaleur spécifique et une conductivité thermique élevées sont très utiles pour enlever de la chaleur d'une zone chaude.

II.3.7. Le rayonnement

Le taux de rayonnement d'un corps dépend de sa température, du matériau et de l'état de surface. La relation entre la température et le rayonnement est donnée à la figure 3. L'effet du matériau et de l'état de surface sont beaucoup plus compliqués. Plus le matériau est un bon réflecteur, plus c'est un mauvais émetteur de rayonnement. Les surfaces claires reflètent

mieux la chaleur que les surfaces sombres. Et les surfaces bien polies réfléchissent mieux que les rugueuses. Donc les surfaces qui émettent le mieux les rayonnements sont celles qui sont sombres et rugueuses.

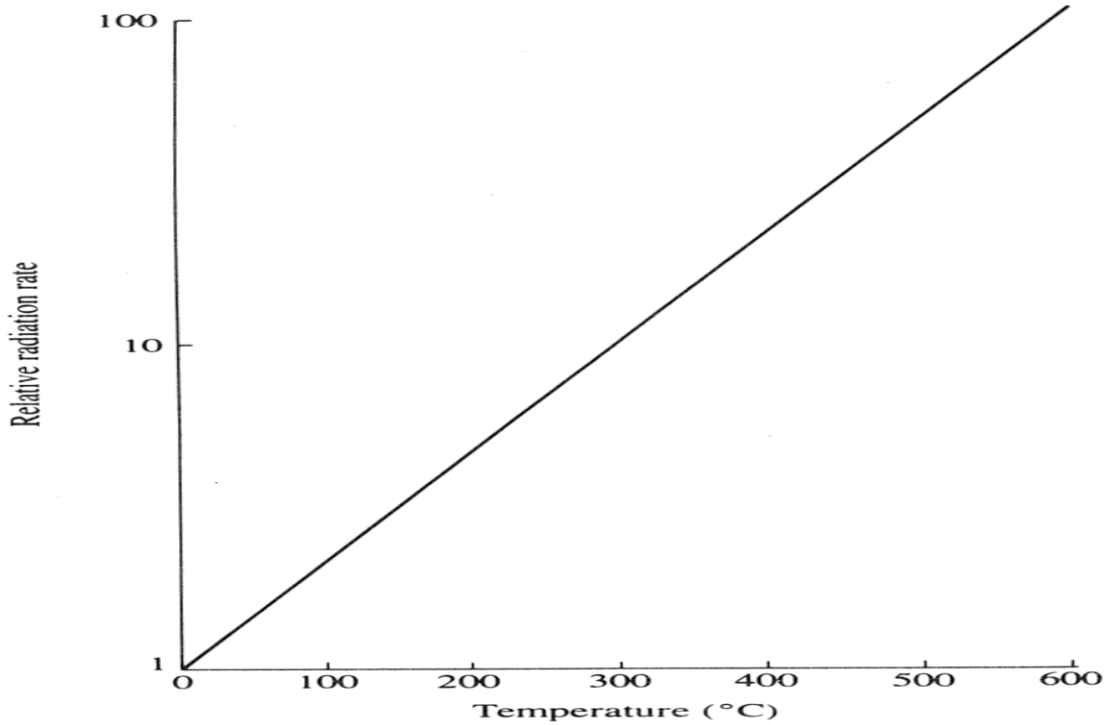


Figure II-3 : évolution du taux de rayonnement avec la température

II.3.8. La convection

La convection est le transfert de chaleur par un fluide liquide ou gaz. La chaleur est transportée par le moyen de mouvements physiques dans le fluide chaud. Les propriétés importantes pour qu'un fluide possède une bonne convection sont une faible viscosité pour faciliter l'écoulement et une grande chaleur spécifique. L'eau est le meilleur liquide de refroidissement par convection. Mais lorsque son utilisation n'est pas possible, d'autres fluides peuvent être utilisés. Le choix dépend de la température maximale d'utilisation. Lorsque la

température est trop élevée pour n'importe quel liquide, les gaz peuvent être utilisés. Ils ont l'avantage d'avoir une très faible viscosité mais ils ont une chaleur spécifique faible.

II.3.9. L'évaporation

Presque tous les matériaux que ce soit liquides ou solides, ont une petite quantité de leur vapeur présente sur la surface libre sauf lorsqu'ils sont à 0°K. Lorsque cette vapeur ne peut pas s'échapper de la surface, un équilibre se crée. La quantité de vapeur qui se condense à la surface est identique à celle qui s'évapore. Lorsque la vapeur peut s'échapper de la surface, elle se diffuse dans l'atmosphère et elle est remplacée par une autre quantité de vapeur. Ceci crée une perte progressive de matière de la surface.

La pression de vapeur de la plupart des solides à température normale est très faible. En tribologie, on ne s'intéresse pas à ces pressions. C'est uniquement l'évaporation des liquides qui est prise en compte. Lorsqu'un liquide est chauffé, sa pression de vapeur augmente avec la température jusqu'à ce qu'elle atteigne la pression ambiante et le liquide commence alors à bouillir. La température devient alors constante jusqu'à ce que tout le liquide s'évapore car la chaleur ajoutée ne fait plus augmenter la température mais elle est transformée en énergie absorbée par les molécules qui s'agitent. Cette chaleur absorbée s'appelle chaleur latente d'évaporation.

L'ébullition est importante dans le cadre de la lubrification à haute température. D'une part, elle impose une limite absolue à la température d'utilisation du liquide, bien qu'une limite pratique inférieure existe du fait de l'oxydation et de la dégradation thermique. D'autre part, avec la chaleur latente d'évaporation, l'ébullition peut être utilisée pour le refroidissement. En effet, si un liquide de refroidissement entre en contact avec une surface chaude, son ébullition fait que l'abaissement de la chaleur totale, du à la chaleur spécifique et la chaleur latente, est plus importante.

II.3.10. La viscosité

La viscosité est une propriété importante dans la détermination des performances lubrifiantes des huiles et des graisses.

La création d'un film lubrifiant d'une huile newtonienne entre deux surfaces en mouvement relatif suit l'équation de Reynolds généralisée :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho h^3}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho h^3}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \right) = 6(U_1 - U_2) \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} + 12\rho V + 12h \frac{\partial p}{\partial t}$$

x et z : coordonnées d'un point du film lubrifiant η : viscosité

h : épaisseur du film ρ : masse volumique

p : pression

U_1 et U_2 : vitesses des deux surfaces

V : vitesse d'un point du film

Dans cette équation, les uniques propriétés des huiles sont ρ et η . Dans la plupart des cas, l'huile est considérée comme incompressible. De plus, la viscosité est supposée constante et ne dépendant pas de la pression. Ceci implique que la température reste constante à travers le film fluide. Toutes ces conditions font que le fluide est dit Newtonien. En d'autres termes, la viscosité ne varie pas avec les contraintes de cisaillement.

Dans la réalité, ces suppositions ne sont pas toutes vérifiées. La température varie certainement à travers le film et cela doit être pris en considération.

La figure II-4 montre l'évolution de la viscosité avec l'augmentation de la température pour tout film fluide.

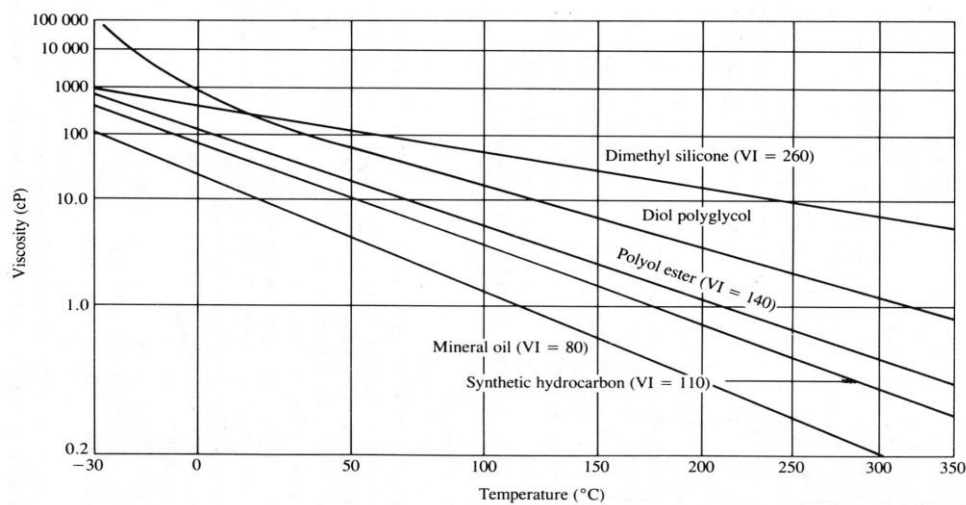
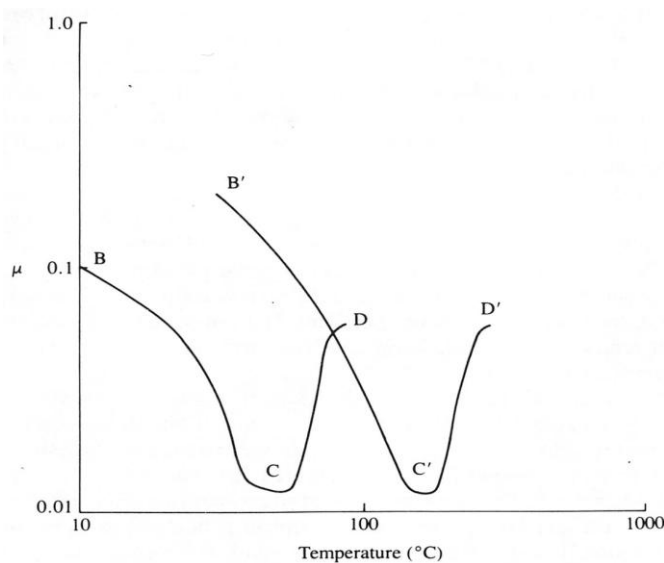


Figure II-4 : évolution de la viscosité avec la température

La figure II-5 représente l'évolution du coefficient de frottement avec la température pour deux huiles minérales dans le cas de la lubrification hydrodynamique à vitesse constante. Cette courbe est déduite de la courbe de Stribeck figure II-6 en considérant que la viscosité varie avec la température. Les zones BC et B'C' sont les zones de la lubrification mixte et limite. Les zones CD et C'D' sont celles de la lubrification hydrodynamique où le film lubrifiant crée une séparation totale entre les deux surfaces.



**Figure II-5 : évolution du coefficient
De frottement avec la température**

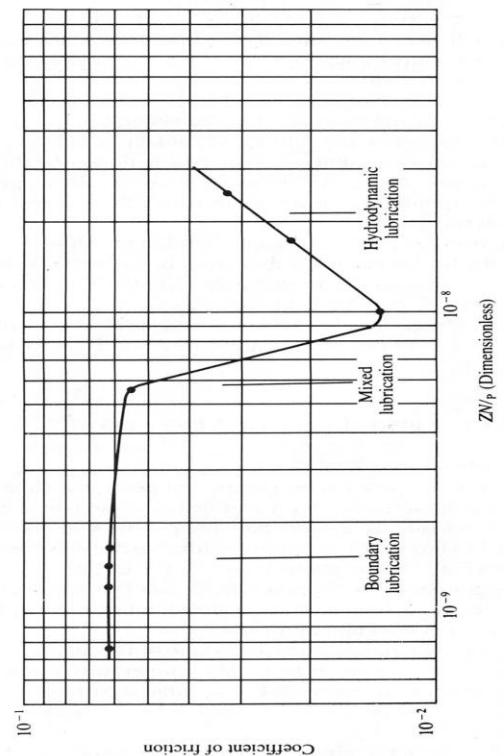


Figure II-6 : courbe de Stribeck [19]

II.4. La dégradation thermique des lubrifiants

La dégradation thermique des lubrifiants est un phénomène causé par la chaleur. Elle n'a aucun rapport avec aucune réaction chimique du lubrifiant avec d'autres substances et particulièrement l'interaction avec l'oxygène.

La dégradation thermique a lieu généralement à des températures supérieures à celles de l'oxydation. La connaissance de la stabilité thermique d'un lubrifiant permet de savoir la température maximale à laquelle il peut être utilisé.

Théoriquement, le taux de décomposition thermique croît avec la température selon la loi d'Arrhénius suivante : $K = A.e^{-E/RT}$ avec K : le taux de la réaction

A : une constante

E : énergie d'activation

R : constante des gaz

T : température absolue

Le processus de dégradation thermique consiste dans le clivage des molécules en des fragments plus petits. Ces nouvelles molécules sont plus volatiles.

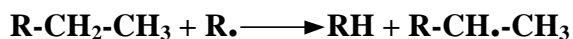
Pour définir la température de dégradation thermique, il existe une méthode empirique qui consiste à prendre la température à laquelle la pression de vapeur arrive à 1.85 Pa/s. Cette définition est basée sur la norme ASTM D2878 pour le test de la température de décomposition des liquides. Elle est valable pour les composés chimiques tels que les huiles minérales. Son application pour les liquides qui ont des compositions chimiques différentes reste à prouver.

II.4.1. Dégradation thermique des huiles minérales

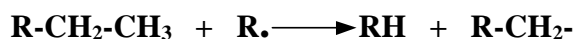
Le processus de décomposition thermique des huiles minérales se fait par la réaction en chaîne d'un radical libre alkyle. Ces radicaux sont produits à haute température par les actions conjuguées de l'énergie thermique et du cisaillement mécanique. La formation des radicaux libres alkyles suit le mécanisme suivant :



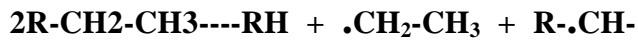
$\mathbf{R\cdot}$ et $\mathbf{\cdot CH_2-CH_3}$ sont deux radicaux libres alkyles qui vont réagir avec d'autres molécules d'hydrocarbures selon les réactions :



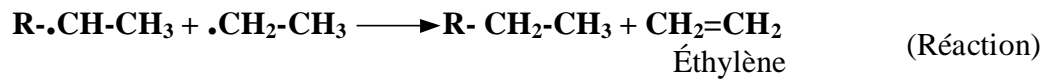
Ou



Les résultats de ces 3 réactions est la création d'une molécule stable de petite taille et de 2 radicaux alkyles :



Ce mécanisme réactionnel continu jusqu'à ce que tous les radicaux se transforment en des molécules stables par réaction ou par combinaison comme :

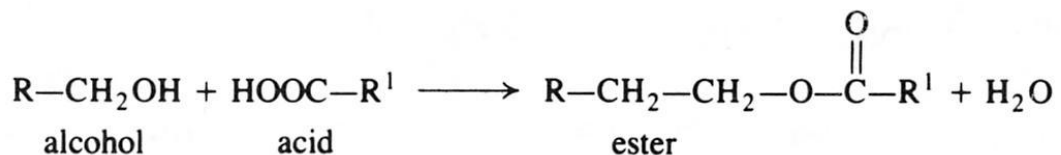


La combinaison de deux radicaux tend à créer des molécules plus petites comme RH ou CH₂=CH₂. L'une des causes de cette tendance est que ces petites molécules créées comme l'éthylène vont s'évaporer à haute température donc elles vont quitter le liquide et ne seront pas transformées. Une autre cause consiste dans le fait que les grosses molécules sont plus faciles à transformer.

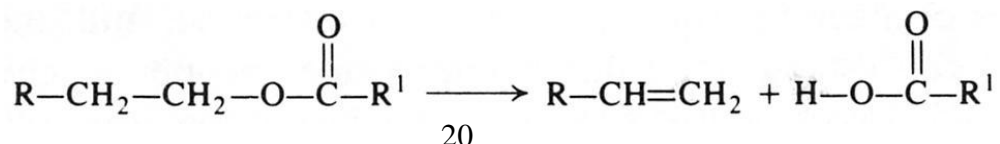
II.4.2. Dégradation thermique des huiles synthétiques

II.4.2.1. Les esters carboxyliques

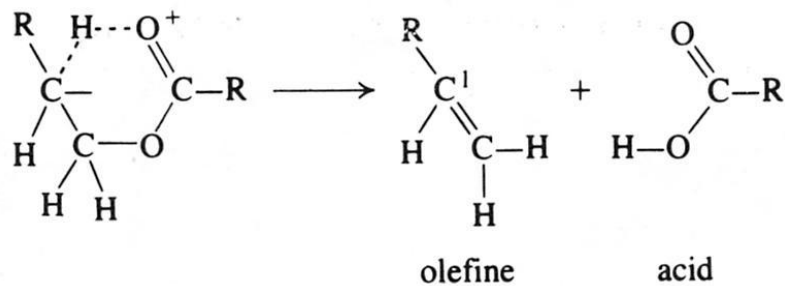
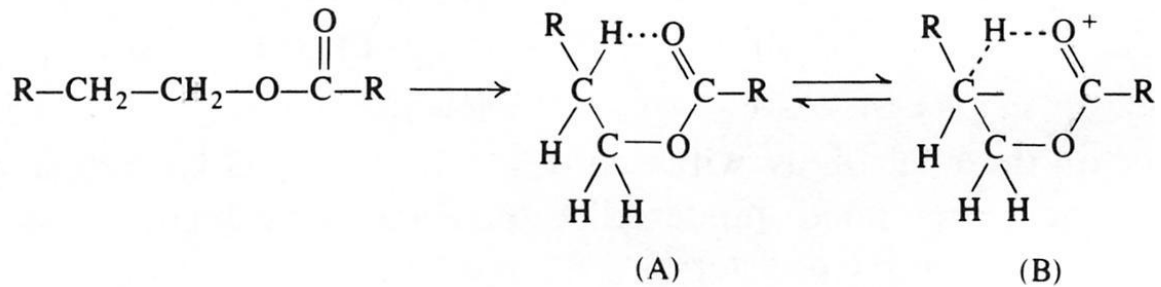
Les esters carboxyliques lubrifiants sont des composés chimiques synthétiques formés par une réaction de condensation entre un alcool et un acide carboxylique.



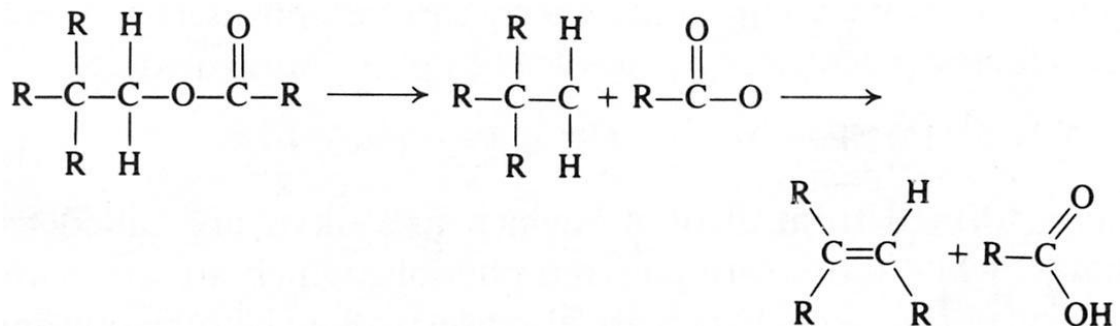
Ils sont les lubrifiants de synthèse les plus utilisés. Leur avantage majeur sur les huiles minérales c'est qu'ils sont plus stables thermiquement. Lors de sa dégradation, l'ester produit un acide libre et une oléfine.



Ce processus de dégradation passe par une phase intermédiaire qui est la formation d'un anneau à six branches selon la réaction :



Si au lieu de l'hydrogène qui ferme l'anneau avec le groupe C=O (appelé hydrogène en position β), il y avait un groupe alkyle, le mécanisme de dégradation aura lieu à une température plus grande car pour la rupture de la liaison, il faudra une énergie d'activation plus grande donc une température plus élevée. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



II.4.2.2. Les esters phosphates

Les esters phosphatés sont des composés qui peuvent être considérés comme un produit issu de la condensation d'un alcool ou d'une phénol avec un acide phosphorique selon la réaction :



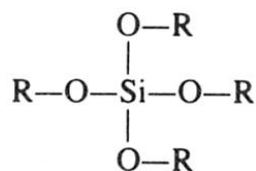
Les esters formés à partir d'alcools sont appelés trialkylphosphates. Ceux formés à partir de phénols, qui sont aromatiques, sont appelés triarylphosphates. Ces deux forment d'esters peuvent coexister en même temps.

La présence d'un alkyle fait diminuer la température de décomposition thermique parce que les esters se décomposent facilement pour donner une oléfine et un acide.

La présence de métaux réduit sensiblement la température de décomposition thermique des esters phosphatés. Dans la pratique les trialkylphosphates peuvent être utilisés à 150°C et les triarylphosphates à 105°C.

II.4.2.3. Les esters de silicate

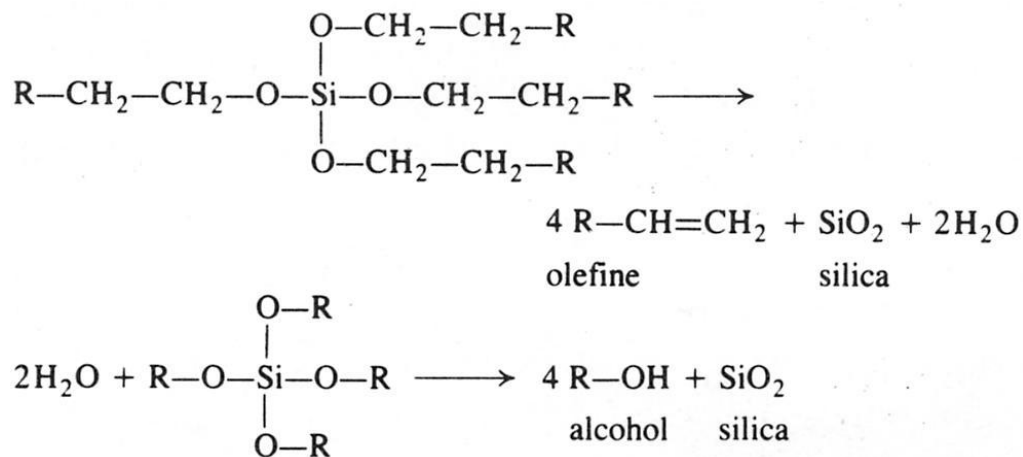
Les esters de silicate sont les produits de la réaction d'un alcool ou d'une phénol avec de



l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ils ont pour structure générale :

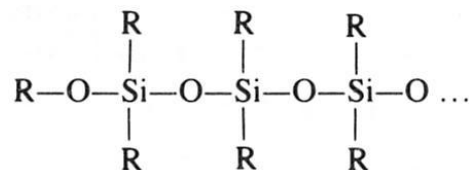
Comme pour les esters phosphatés, les groupes organiques peuvent être des alkyles ou des aromatiques. Ces esters de silicate se décomposent théoriquement de la même manière que pour les esters carboxyliques et donnent une oléfine et un acide libre. Ce dernier est instable et il se décompose à son tour en silice et en eau. L'eau peut faire une réaction d'hydrolyse avec une molécule d'ester pour donner un alcool et la silice.

La température de décomposition thermique des esters alkyles est de 345°C et celle des esters aryles est de 450°C.



II.4.2.4. Les silicones

Une silicone est un composé polymère formé par une alternance d'un atome de silicium et d'un atome d'oxygène. Sa structure générale est :



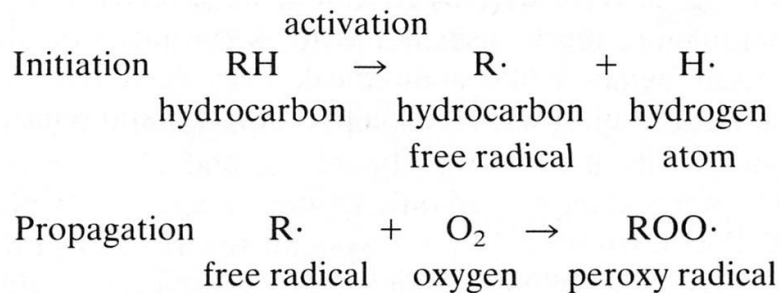
Le radical R peut être un méthyle, un alkyle, un phényle, un chlorophényle ou un trifluoropropyle. La décomposition thermique des silicones commence par la rupture des liaisons silicium oxygène. Les radicaux libres formés réagissent à leur tour pour donner d'autres silicones.

La température de décomposition thermique des silicones varie entre 315 et 370°C.

II.4.2.5. Les polyglycoles

Les glycoles sont des chaînes organiques plus ou moins rectilignes avec 2 groupes OH comme par exemple l'éthylène glycol **HO-CH₂-CH₂-OH**

Les polyglycoles sont des polymères linéaires formés par une réaction de condensation entre plusieurs glycoles. Les deux monomères glycoles formés sont reliés par un éther.



Le facteur prépondérant dans la détermination de la stabilité thermique des polyglycoles est la capacité de la terminaison OH à rester invariante ou à changer en une liaison éther R-O-CH₂-.

Le mécanisme de décomposition thermique des polyglycoles est similaire à celui des hydrocarbures. La température de dégradation thermique est aux alentours de 230°C. Les produits ainsi formés sont volatiles et soluble dans l'huile. Donc la décomposition des polyglycoles ne forme pas de dépôts sauf si la température des surfaces est très élevée.

II.5. l'oxydation des lubrifiants

II.5.1. Généralités

La définition de l'oxydation du point de vue chimique est basée sur l'aptitude d'une entité chimique à perdre des électrons au cours d'une réaction.

Dans le contexte de la lubrification, l'oxydation signifie une addition ou une substitution d'un oxygène dans une molécule.

L'un des agents oxydants les plus connus est l'eau. Quelque soit son état, liquide ou vapeur, elle réagit avec les surfaces métalliques pour produire des oxydes. Lorsque une couche d'oxyde se détache du substrat à cause de l'usure, la surface exposée et non protégée devient très réactive et attire fortement l'oxygène. Presque toute les molécules contenant de l'oxygène comme les huiles synthétiques, les polyglycoles et les esters sont attirées par cette surface et la réoxydent.

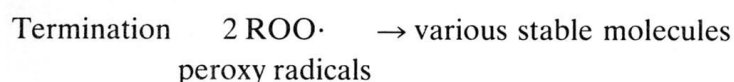
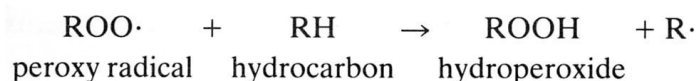
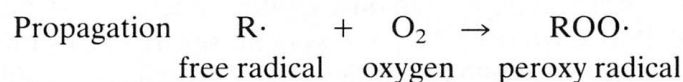
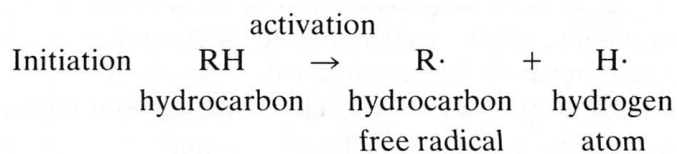
L'oxygène de l'atmosphère est présent presque dans tout système de lubrification. Lorsqu'il n'est pas présent, des problèmes d'usure sévère peuvent apparaître à cause des couches d'oxydes qui sont enlevées par frottement et non remplacées sur les surfaces de contact. [20], [21], [22], [23].

II.5.2. L'oxydation des huiles minérales

II.5.2.1 Oxydation a basse température

L'oxydation des huiles minérales à basse température inclut les radicaux libres car sont très réactifs et ont une durée de vie limitée. Le processus d'oxydation des hydrocarbures comporte 3 étapes : une initiation, une propagation et une terminaison. Dans l'étape de l'initiation, une molécule d'hydrocarbure perd un atome d'oxygène pour donner un radical libre. Dans l'étape de propagation, le radical libre réagit avec une molécule d'oxygène pour former un radical peroxyde. Celui ci réagit ensuite avec une autre molécule d'hydrocarbure pour donner un hydroperoxyde et un autre radical libre. Dans l'étape de terminaison, deux radicaux libres réagissent pour former une ou plusieurs molécules stables. [24].

Les 3 étapes sont représentées ci-dessous :



L'initiation de l'oxydation est fortement affectée par le type d'hydrocarbure dans l'huile minérale. Celles qui sont produites par un raffinage modéré contiennent des initiateurs d'oxydation ainsi que des inhibiteurs. Plus le raffinage de l'huile est sévère, plus il tend à diminuer la quantité d'initiateurs plus que les inhibiteurs. Et pour un certain raffinage moyen, une résistance optimale à l'oxydation est obtenue.

La figure II-7 présente l'effet de la sévérité du raffinage sur l'oxydation

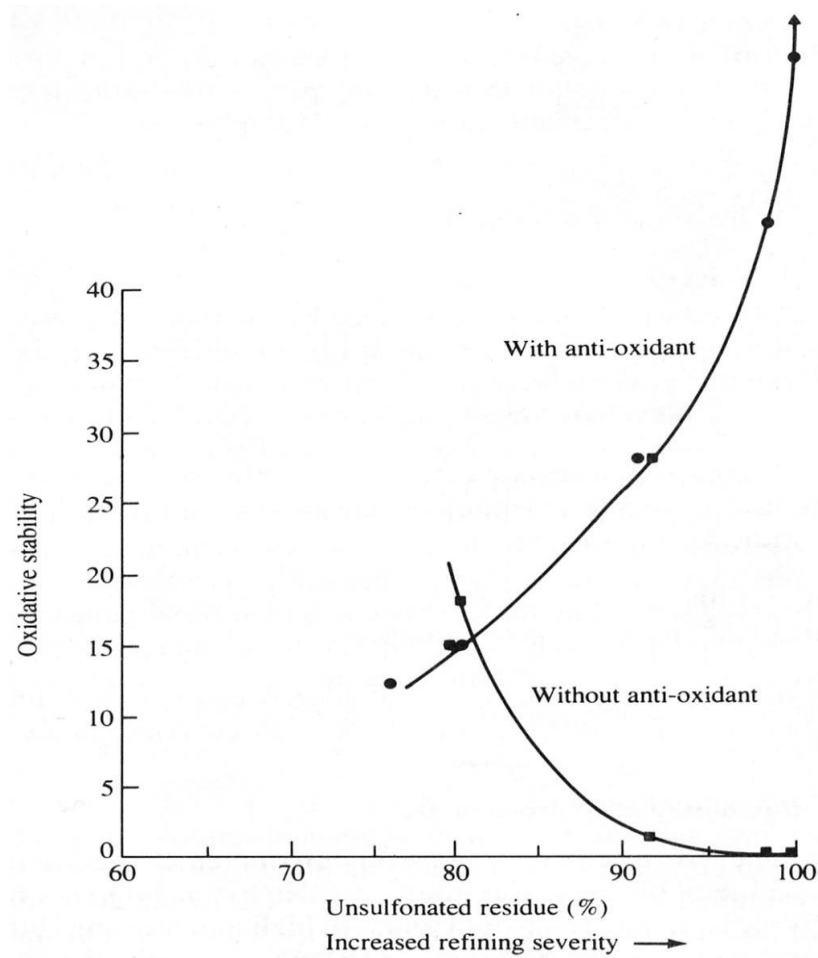
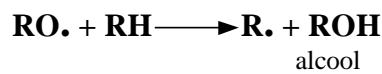
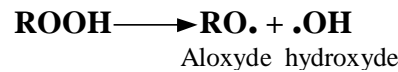


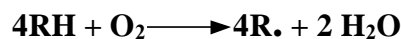
Figure II-7 : influence de la sévérité du raffinage sur l'oxydation

II.5.2.2. Oxydation a haute température

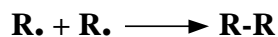
L'effet de la chaleur sur toute réaction chimique est d'augmenter sa vitesse. Dans le cas de l'oxydation des huiles minérales, il y a deux processus qui s'enclenchent et qui sont spécifiques aux hautes températures. Le premier est celui du mécanisme de ramification qui se fait à une température supérieure à 100°C selon la réaction :



Le second processus est l'oxydation directe des molécules d'hydrocarbures pour donner des radicaux libres et de l'eau selon la réaction



Les radicaux libres ainsi formés réagissent ensemble pour former des polymères selon la réaction



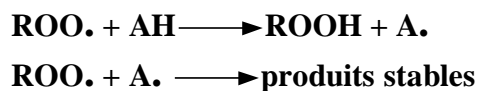
Donc, l'oxydation à haute température est influencée par 3 facteurs qui sont :

- L'augmentation de la vitesse de la réaction à cause de la température élevée
- Le mécanisme de ramification des chaînes
- L'attaque directe de l'oxygène sur les molécules d'hydrocarbures

La vitesse d'oxydation élevée à haute température est contrôlée par la présence de l'oxygène et non pas par la réactivité de l'huile. Ceci est particulièrement vrai dans les espaces confinés sur les surfaces d'usure.

II.5.2.3. Les anti-oxydants

Il existe trois méthodes pour réduire l'étendue de l'oxydation d'une huile. La première consiste à utiliser des agents qui réagissent avec l'oxygène présent dans l'huile pour l'éliminer. La deuxième est d'utiliser des agents qui détruisent les composés initiateurs de la réaction. Mais ils ne peuvent être utilisés qu'à basses températures. La troisième méthode consiste à ajouter une substance qui va interférer avec la réaction d'oxydation en réagissant rapidement avec l'un des composés intermédiaires du processus selon la réaction :



AH étant l'anti-oxydant.

L'utilisation de ces substances est limitée pour deux raisons. La première est qu'ils génèrent des alkyles peroxydes qui sont eux mêmes des initiateurs de la réaction d'oxydation. La deuxième est qu'ils ne peuvent interrompre qu'une réaction déjà commencée. Donc ils n'ont pas un grand effet si la vitesse de la réaction d'initiation est trop importante.

Parmi les agents anti-oxydants on peut citer les composés organo-soufrés qui détruisent les hydroperoxydes et les dialkyldithiophosphates de zinc (ZnDTP) qui sont très utilisés non seulement comme des anti-oxydants, mais aussi comme des inhibiteurs de corrosion et comme additifs extrême pression.

Pour avoir de meilleurs résultats, les additifs anti-oxydants sont souvent mélangés. Il existe d'autres substances utilisées comme inhibiteurs de la réaction d'oxydation. Ce sont par exemple les composés phosphorés qui agissent en formant un film protecteur sur les surfaces d'usure afin d'éviter leur rôle de catalyseur.

Il est à remarquer que tous les anti-oxydants sont détruits au cours de leur utilisation. Donc au début il existe une période au cours de laquelle l'oxydation de l'huile n'a pas lieu. Elle est suivie d'une période d'oxydation rapide lorsque l'anti-oxydant est épuisé comme le montre la figure II-8.

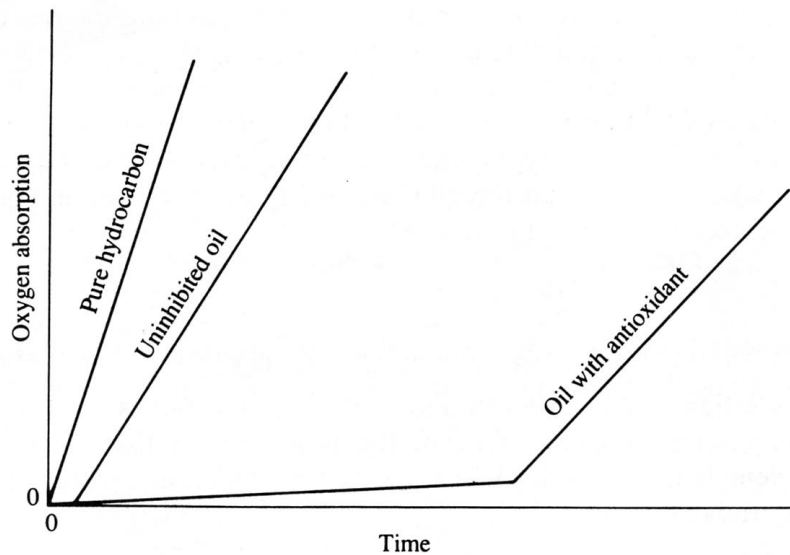


Figure II-8 : évolution de l'oxydation avec le temps

Les anti-oxydants sont utilisés pour la plupart des applications de lubrification avec des huiles minérales. Mais ils ne sont pas adaptés pour les applications à très haute température à cause de leur propre réactivité.

II.5.3. L'oxydation des huiles synthétiques

L'oxydation des huiles synthétiques intéresse essentiellement les esters car ils sont très largement employés.

Les lubrifiants polyglycoles et les esters carboxyliques s'oxydent d'une façon similaire à celle des huiles minérales avec pour résultat l'augmentation de l'acidité, l'épaississement et la formation de dépôts.

L'oxydation des éthers perfluoropolyalkyles fait rompre les chaînes moléculaires pour créer d'autres molécules plus légères et des produits moins visqueux.

L'oxydation des silicones se fait à des températures supérieures à 210°C en l'absence de catalyseur selon un mécanisme qui n'est pas très clair. Mais il semble que les groupes méthyles s'oxydent en formaldéhydes, en dioxyde de carbone et en acide formique. Une

oxydation plus sévère produit du dioxyde de silicium SiO_2 . Ceci indique qu'une fois la molécule est attaquée, elle se dégrade rapidement et il ne se forme pas de produits intermédiaires stables.

Comme avec la plupart des composés organiques, les métaux sont des catalyseurs de la réaction d'oxydation. Et les surfaces d'usure métalliques peuvent créer une oxydation même à des températures inférieures à 100°C .

II.5.4. La combustion

La combustion est considérée comme une oxydation continue à une vitesse très élevée à cause de la chaleur générée par le processus d'oxydation.

La combustion survient lorsque le lubrifiant entre en contact avec une surface à très haute température. Les vapeurs d'huile brûlent alors mais il est nécessaire d'avoir un apport important en oxygène. Si la quantité d'oxygène est insuffisante, la combustion est incomplète et il y a formation de charbon. La nécessité d'avoir une importante quantité d'oxygène fait que la combustion de l'huile se fait en phase vapeur ou bien au niveau du contact avec la surface d'usure. Donc une huile peut jouer parfaitement son rôle de lubrifiant même au dessus de sa température éclair si la quantité d'oxygène présente est insuffisante.

CHAPITRE III

SYNTHESE DES ETUDES

EXPERIMENTALE D'ANALYSE

PHYSICO-CHIMIQUE

III.1. Généralités

L'étude physico-chimique des lubrifiants permet de mieux comprendre et d'analyser leur comportement mécanique. Dans cette perspective, nous nous sommes donné comme objectif de trouver des additifs dans les lubrifiants qui nous donnent des renseignements sur leur pouvoir lubrifiant par la compréhension de leur interaction avec les surfaces en contact.

En effet, les surfaces jouent un rôle primordial dans le processus de lubrification par leur potentiel de réactivité chimique. Les surfaces à haute énergie (comme celles des métaux, des oxydes ou des carbures métalliques) attirent les molécules avoisinantes, c'est l'adsorption. Si la liaison chimique créée avec la surface est de moyenne ou de forte énergie, on parle alors de chimisorption. Lorsque la molécule repart vers le milieu extérieur, on parle de désorption. De la compétition entre les cinétiques d'adsorption et de désorption résulte le taux de recouvrement de la surface par les molécules adsorbées. Ces notions trouvent leur application dans l'additivation des huiles utilisées en lubrification. [25]

Il existe deux familles d'additifs qui ont des modes de fonctionnement très différents : les additifs réducteurs de frottement et les additifs anti-usure.

Les esters sont très utilisés comme additifs réducteurs de frottement. Leur molécule ($R_1\text{-COO-R}_2$) n'est pas polaire puisque les fonctions polaires des deux molécules initiales (acide et alcool) ont réagi ensemble. Lorsqu'ils sont attirés par les surfaces, les esters s'y dissocient et les deux radicaux R_1 et R_2 se mêlent. C'est le pouvoir des surfaces à dissocier les molécules qu'elles ont attirées.

Les surfaces ont un autre pouvoir qui est celui de modifier les molécules en les oxydants. Par exemple, un alcool gras s'oxyde en aldéhyde et en acide gras selon la réaction $R\text{-CH}_2\text{OH} \longrightarrow R\text{-CO-H} \longrightarrow R\text{-CO-OH}$. Donc l'utilisation de l'alcool comme additif ne joue pas un rôle car c'est l'acide formé qui est responsable des propriétés tribologiques.

Les additifs anti-usure sont souvent dénommés additifs extrême pression et extrême température. Ils sont de mauvais réducteurs de frottement. En revanche, pour les aciers, ils sont d'excellents additifs anti-usure. Ces additifs sont des molécules dites mixtes, à la fois minérale et organique. La partie minérale est souvent un phosphate (PO_4) ou un polysulfure (-S-S-S-). De telles molécules ont tendance à se dissocier en contact avec la surface. La partie minérale d'un côté et les radicaux organiques de l'autre. la partie minérale est choisie de telle façon qu'elle réagisse avec les surfaces frottantes pour donner un composé à cission facile, du phosphate ou du sulfure de fer. En même temps, cette attaque chimique des surfaces en diminue la rugosité.

III.2. Introduction a l'analyse physico-chimique des lubrifiants

L'étude physico-chimique est basée sur la détermination de quelques unes des propriétés des lubrifiants. L'analyse physique comprend la viscosité cinématique des huiles. En effet, cette caractéristique est essentielle pour un lubrifiant. Elle détermine dans une grande partie ses performances lubrifiantes. Elle comprend également la spectrométrie dispersive en énergie et la spectroscopie infrarouge.

L'analyse chimique des lubrifiants est constituée de quatre essais :

- L'indice de saponification
- Les résidus Conradson
- Le crackle test
- La tintométrie

Ces essais nous donnent une idée sur la composition chimique et les additifs que les lubrifiants contiennent. Ceci nous permettra de mieux comprendre leurs comportements mécaniques.

III.2.1. Viscosité

III.2.1.1. Définition

La viscosité caractérise la résistance dans fluide à l'écoulement. Elle détermine l'essentiel des pertes par frottement et l'épaisseur des films d'huile. Elle varie avec la température, la pression et, dans certains cas, avec le cisaillement du liquide.

III.2.1.2. Principe et appareillage

Pour mesurer la viscosité cinématique des huiles, nous avons utilisé un viscosimètre selon Hubbelohde. La figure III-1 représente un schéma du tube capillaire utilisé ainsi que l'appareil de mesure de la viscosité viscoclock. Ce viscosimètre est approprié pour la détermination de la viscosité cinématique des huiles newtoniennes selon la norme DIN 51 562.

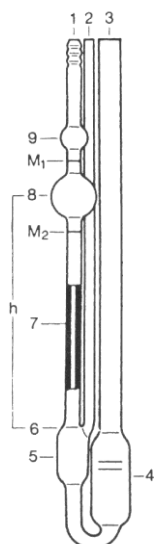


Figure 2.1

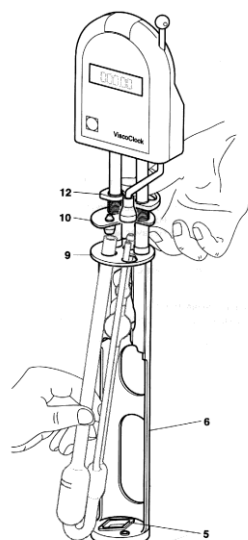


Figure 3.1

Figure III-1 : 2.1) : tube viscosimétrique capillaire. 3.1) : appareil de mesure viscoclock

Le calcul de la viscosité est donné par l'expression : $\nu = K.(t-y)$

Avec :

ν : viscosité cinématique en mm^2/s (cSt)

K (en mm^2/s^2) : constante de l'instrument. Elle caractérise le type de capillaire utilisé.

T : temps d'écoulement en secondes entre les 2 marques annulaires du capillaire.

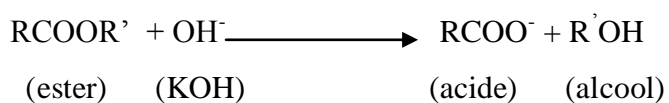
Y : temps de correction de Hagenbach (en secondes). Il dépend du temps de passage et du type de capillaire.

La viscosité dépend de la température. Elle chute si cette dernière augmente. Nous avons mesuré ν à 40°C . Pour maintenir l'huile à cette température, nous avons utilisé une cuve thermostatée remplie d'eau.

III.2.2. Indice de saponification

III.2.2.1. Définition et réaction de saponification

Indice de saponification : c'est la masse d'hydroxyde de potassium (en mg) nécessaire pour saponifier l'ester et neutraliser l'acide contenu dans 1g de matière grasse. [26]



III.2.2.2. Principe de mesure

On fait un dosage avec l'acide chlorhydrique de la potasse alcoolique qui est en excès c'est à dire qui n'a pas réagi avec l'ester lors de la réaction de saponification.

III.2.2.3. Mode opératoire

Le mode opératoire de l'essai de saponification est divisé en deux parties : un essai à blanc et l'essai de saponification

a) Essai à blanc

La figure III-2 présente le schéma du montage expérimental utilisé lors des essais.

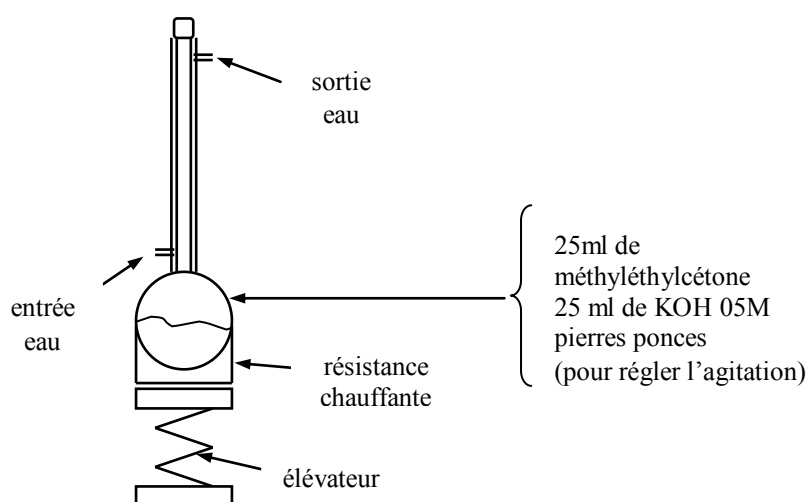


Figure III-2 :Schéma du montage à reflux

On porte la solution à ébullition pendant 30 mn. Ensuite on effectue un dosage de l'hydroxyde de potassium pour déterminer son nombre de moles initial. Ceci nous permet d'avoir le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser toute la potasse

b) Essai de saponification

Le montage expérimental est identique à celui de l'essai à blanc. Sauf que la solution dans le ballon contient, en plus du solvant et de la potasse, une quantité d'huile bien déterminée. La prise d'essai de cet échantillon est donnée par la norme selon le tableau III-1 :

Indice de saponification	Masse de la prise d'essai en g
181 à 400	1
111 à 180	2
71 à 110	3
31 à 70	5
16 à 30	10
0 à 15	20

Tableau III-1 : prises d'essai des échantillons

Nous nous sommes basés sur les données qui nous ont été fournies par l'IRSID.

On mesure la quantité de KOH qui a réagi avec l'huile. Pour cela on fait réagir l'huile avec un excès de potasse et on mesure la quantité de KOH qui reste à la fin de la réaction de saponification.

La potasse restante est dosée avec un appareil CRISON COMPACT TITRATOR par la solution d'acide chlorhydrique.

III.2.2.4. Détermination de l'indice de saponification

a) Notations

C_H^+ : concentration de l'acide

M_{KOH} : masse molaire de la potasse

n = nombre de moles d'ester initiales = nombre de moles de potasse nécessaire pour saponifier l'ester

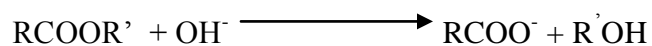
n_0 = nombre de moles de OH^- initiales

n_{ex} = nombre de moles de OH^- en excès

V_{eq} = volume de HCl pour l'essai à blanc

V'_{eq} = volume de HCl pour le dosage acido-basique avec KOH

b) Calcul



À **t** initial n n₀ 0 0

À **t** final 0 $\underbrace{n_0 - n}_{n_{\text{ex}}}$ n n

Dosage de l'excès de potasse : $n_{\text{ex}} = n'_{\text{H}^+}$

$$n_{\text{ex}} = C_{\text{H}^+} * V'_{\text{eq}}$$

$$n_{\text{ex}} = n_0 - n \iff n = n_0 - n_{\text{ex}}$$

De plus d'après le dosage à blanc : $n_0 = C_{\text{H}^+} * V_{\text{eq}}$

$$\iff n = C_{\text{H}^+} (V_{\text{eq}} - V'_{\text{eq}})$$

$$\iff m_{\text{KOH}} = n * M_{\text{KOH}} = C_{\text{H}^+} * (V_{\text{eq}} - V'_{\text{eq}}) * M_{\text{KOH}}$$

et pour un gramme d'huile :

$$\text{IS} = \frac{\text{Masse de KOH}}{\text{Masse de l'huile introduite}} = \frac{C_{\text{H}^+} * (V_{\text{eq}} - V'_{\text{eq}}) * M_{\text{KOH}}}{\text{masse de l'huile introduite}}$$

III.2.3. Residu de Conradson

III.2.3.1. Définition

La détermination du résidu Conradson est une méthode qui donne la quantité de carbone résiduel après évaporation et pyrolyse d'une huile. Elle est destinée à fournir quelques indications quant à la tendance relative du produit à former du coke.

Le carbone résiduel est le résidu charbonneux formé pendant l'évaporation et la pyrolyse du lubrifiant.

III.2.3.2. Principe et conditions d'essai

C'est la combustion puis la pyrolyse d'une prise d'essai dans un creuset ensuite la pesée du résidu obtenu. Les conditions d'essai sont données par dans le tableau suivant III-2 :

Temps de chauffage en mn	Prise d'essai en g
40 environ	5 ± 0.01

Tableau III-2 : conditions d'essai

Le résidu Conradson de l'échantillon, exprimé en pourcentage en masse, est égal à :

$$R = (m1 \div m2) \times 100$$

Où : m1 est la masse du résidu en grammes

m2 est la masse de la prise d'essai en grammes

III.2.3.3. Appareillage

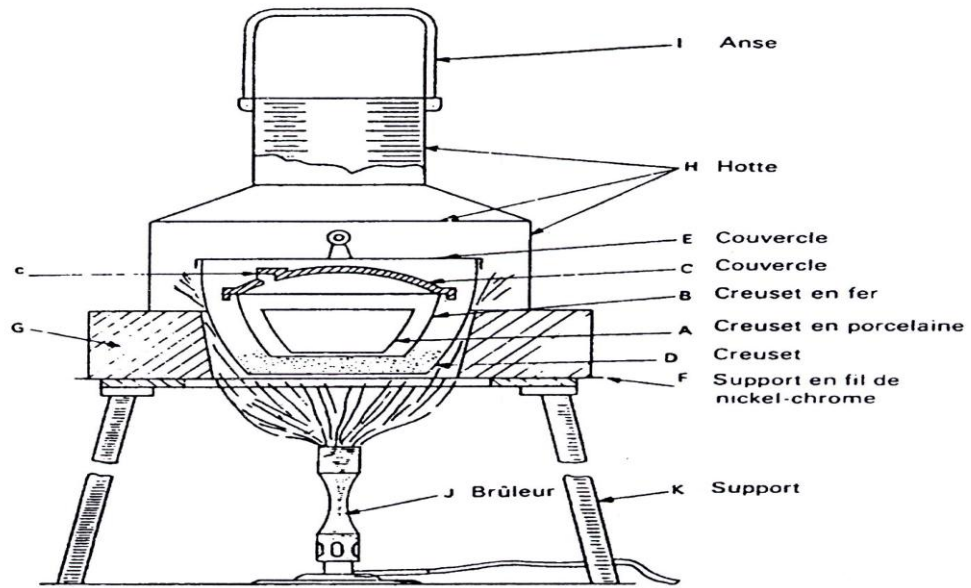


Figure III-3 : Schéma du dispositif expérimental

III.2.4. Crackle test

III.2.4.1. Principe

Le crackle test est une méthode semi-quantitative pour estimer la quantité d'eau présente dans un lubrifiant. L'essai consiste à mettre un échantillon d'huile dans un bêcher et à le chauffer. Lorsque la température arrive à 100°C, et si l'huile contient de l'eau, un bruit caractéristique est entendu. C'est le crépitement de l'eau dans l'huile.

III.2.4.2. Appareillage

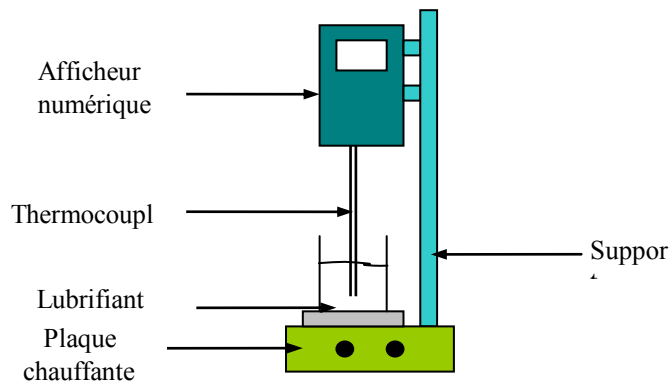


Figure III-4 : Schéma du dispositif expérimental

III.2.5. La Tintometrie

III.2.5.1. Principe

C'est le classement des huiles selon la nuance de leurs couleurs. La cuvette contenant l'huile à mesurer est placée dans le compartiment du milieu. On fait défiler devant l'oculaire les filtres en verre dotés des unités de couleur jusqu'à ce qu'on obtienne une harmonisation optimale avec la couleur de l'échantillon. La valeur de la couleur est donnée par la norme ASTM D 1500. La couleur d'une huile est d'autant plus claire qu'elle est mieux raffinée mais les additifs assombrissent pratiquement toujours les huiles. Certains même les noircissent complètement. [27]

III.2.5.2. Appareillage

- (3) : compartiment du milieu
- (12) : prisme
- (13) et (14) : boutons des couleurs

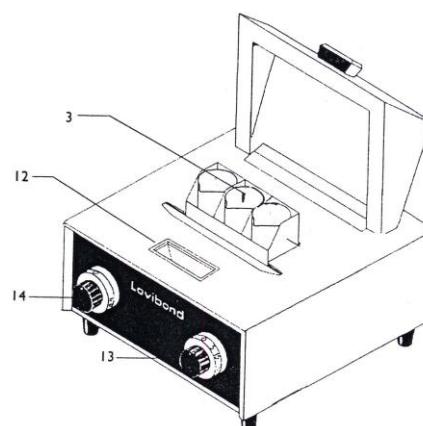


Figure III-5 : Tintomètre

III.2.6. Spectrométrie dispersive en énergie (EDS)

La spectrométrie dispersive en énergie est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces. Elle a pour avantages une préparation simple des échantillons, la rapidité des analyses et une bonne

reproductibilité. Son principe consiste à bombarder la matière par un flux de photons X d'énergie suffisante. Elle émet alors des rayons de même nature caractéristiques des éléments qui la constituent. Le faisceau d'éléments pénètre dans la cible jusqu'à une profondeur de 1µm sur les aciers par une tension d'accélération de 20Kv.

III.2.7. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Un échantillon irradié par une lumière infrarouge absorbe partiellement ce rayonnement. Cette absorption est caractéristique des liaisons chimiques qui constituent le composé. Un spectre infrarouge est alors formé de plusieurs bandes d'absorption. L'identification de ces bandes permet de reconstituer la structure.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET

INTERPRETATION

IV.1. Essais a haute température

IV.1.1. Introduction

La caractérisation du comportement tribologique des neuf huiles et de la graisse est basée sur l'étude de l'évolution des coefficients de frottement en fonction du temps et de l'analyse des faciès des pistes d'usure par observations microscopiques.

Il est à noter que les résultats sont présentés en fonction de l'humidité relative qui a une influence sur le coefficient de frottement. En effet, elle crée à la surface de la piste une couche de calamine qui peut avoir un caractère lubrifiant.

L'influence de l'humidité relative n'est abordée que d'une façon très brève dans cette recherche. Nous considérons qu'une étude plus approfondie de l'influence de la vapeur d'eau et d'une façon plus générale de l'atmosphère peut faire l'objet d'une perspective à ce travail.

IV.1.2. Evolution du coefficient de frottement

La figure IV-1 montre l'évolution du coefficient de frottement à 700°C avec un débit de lubrifiant de 5ml/mn et à un taux d'humidité relative aux environs de 60%. Les huiles qui ont été testées avec ces conditions sont la CLZ, l'E1, la minérale 22 et la graisse 30.

Nous constatons que l'huile E1 a le coefficient de frottement le plus bas et le plus régulier par rapport à l'huile CLZ qui est prise comme référence. La graisse a un coefficient de frottement sensiblement identique à celui de l'E1 sauf que l'allure de la courbe est plus irrégulière. Ceci est dû au fait que l'application de la graisse sur le galet est manuelle d'où une certaine irrégularité du film lubrifiant. La minérale 22 a le coefficient de frottement le plus élevé et par conséquent le comportement le plus mauvais.

La figure IV-2 montre l'évolution du coefficient de frottement à 700°C avec un débit de 5ml/mn pour toutes les huiles sauf pour la 39 qui a été testée avec un débit de 3ml/mn. Le taux d'humidité relative est aux environs de 35%.

Suivant le coefficient de frottement nous distinguons 3 familles d'huiles. La première famille est constituée par l'huile 39 qui –malgré un débit inférieur- possède la courbe la plus basse et la plus régulière. (μ moyen < 0.1). La deuxième famille est constituée par les huiles E1, E3, CI, 54 et 40. Ces huiles ont un comportement semblable du point de vue évolution du coefficient de frottement. Dans cette même famille, on peut faire un classement intérieur par ordre croissant du coefficient de

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

frottement. On trouve d'abord les huiles E1 et E3 qui sont équivalentes. Ensuite la CI, la 40 et enfin la 54.

La troisième famille est constituée par l'huile la moins performante qui est la minérale100.

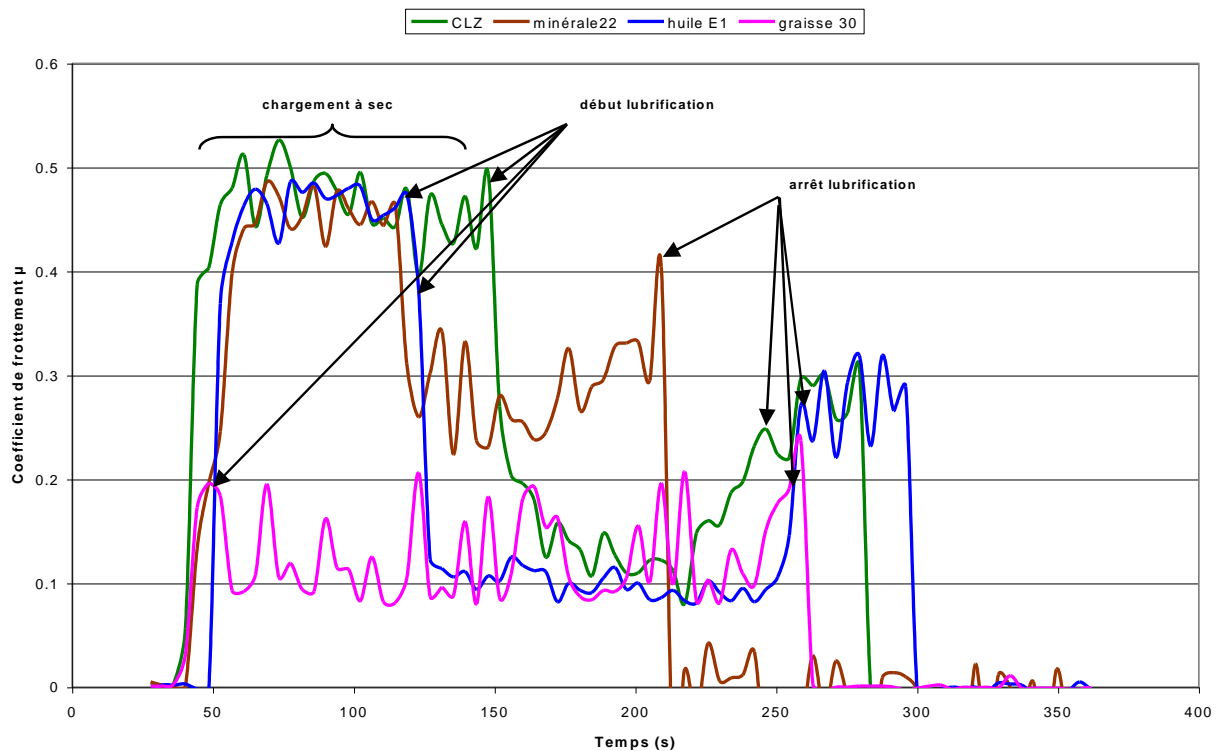


Figure IV-1 : Comparaison des coefficients de frottement pour un taux d'humidité relative aux environs de 60% (Débit : 5 ml/mn)

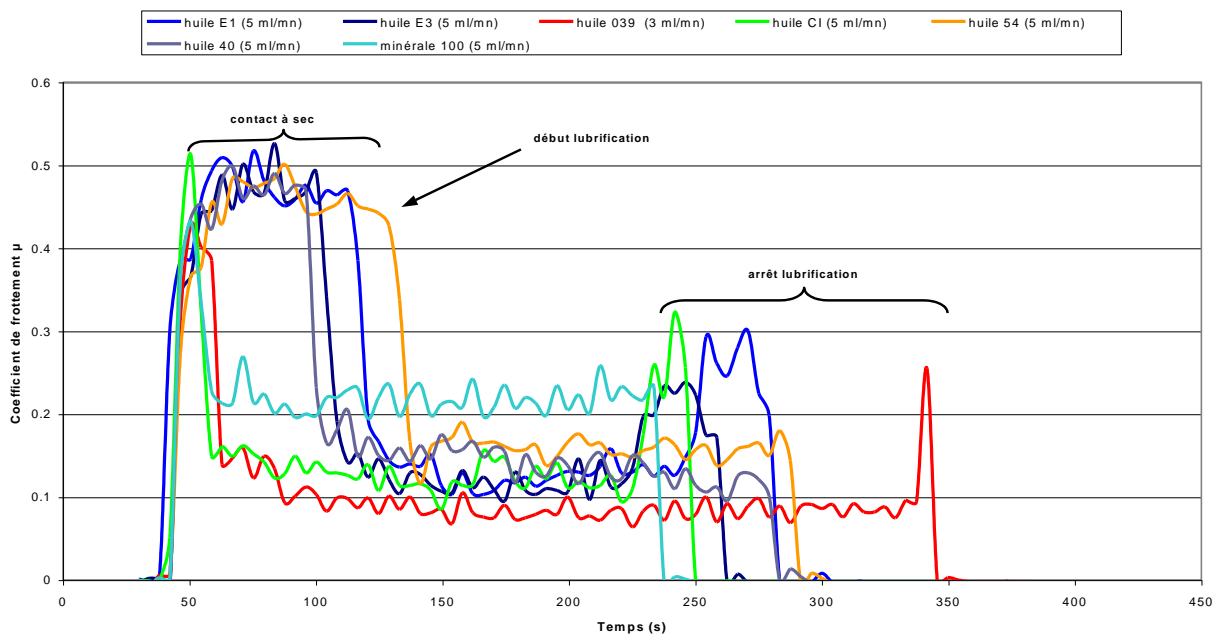


Figure IV-2 : Comparaison des coefficients de frottement pour un taux d'humidité relative aux environs de 35%

La figure IV-3 est un histogramme comparatif de la valeur moyenne des coefficients de frottements dans la zone du contact lubrifié pour toutes les huiles et la graisse.

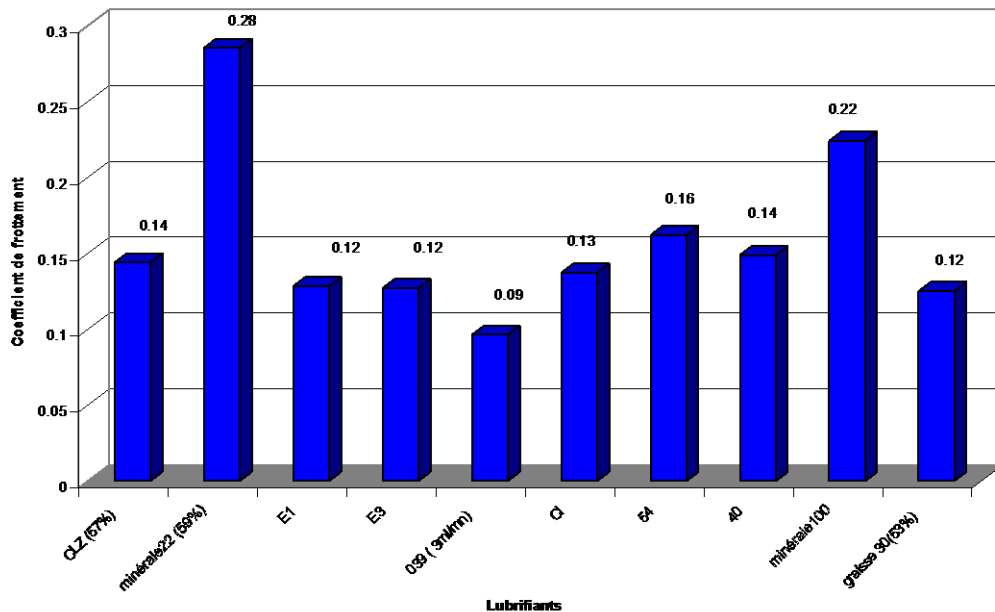


Figure IV-3 : Comparaison des coefficients de frottement moyens pour une humidité relative aux environs de 35% et un débit de 5 ml/mn

IV.1.3. Observations microscopiques

Les observations effectuées sur les pistes avec les différents lubrifiants montrent qu'il y a deux sortes de pistes. Certaines ont été fortement oxydées et d'autres n'ont été que moyennement ou faiblement affectées. Cet oxyde est de couleur brune rouge et est vraisemblablement constitué de Fe_2O_3 [28].

Les pistes qui ont été fortement oxydées sont celles qui ont été utilisées pour les essais avec les huiles 39 et 40. Les pistes qui ont été faiblement oxydées sont celles qui ont été testées avec les huiles CLZ, les minérales 22 et 100. Alors que pour les pistes des essais avec la E1, E3, CI et 54, l'oxydation des pistes est moyenne.

D'autre part, nous avons constatés que les pistes présentent les mêmes phénomènes de dégradation à des degrés différents. Trois phénomènes sont prépondérants : le grippage d'une partie de la zone de contact, le délaminage et la fatigue thermomécanique. La figure IV-4 présente les différentes zones d'usure sur une piste.

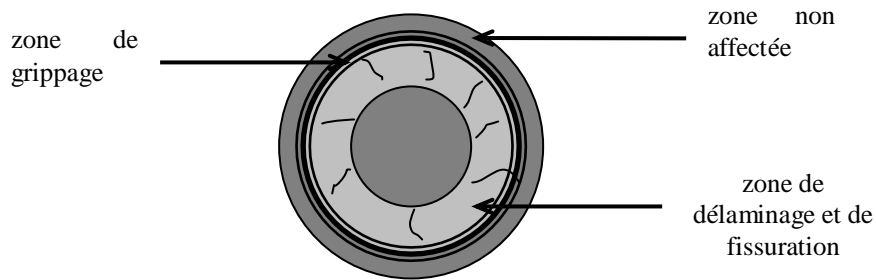


Figure IV-4 : Schéma du faciès d'une piste

Le délaminage est causé par les contraintes thermiques et mécaniques. Ces contraintes sont associées à l'action des nouvelles couches de calamine qui se forment à cause de la température et qui croissent vers l'extérieur. Ceci fait que la couche de résidus du film lubrifiant et la calamine déjà formée commencent à se détacher du substrat. Ces plaques commencent alors à se fissurer et se diviser en plusieurs parties plus petites provoquant un écaillage de la couche d'oxyde. Elles sont ensuite broyées par le galet formant ainsi des débris d'usure. Elles sont entraînées hors de la piste sous l'action du galet et du mouvement rotatif de la piste. Cela crée des creux sur la surface de la piste où le matériau n'est plus protégé par une couche de transfert [11]

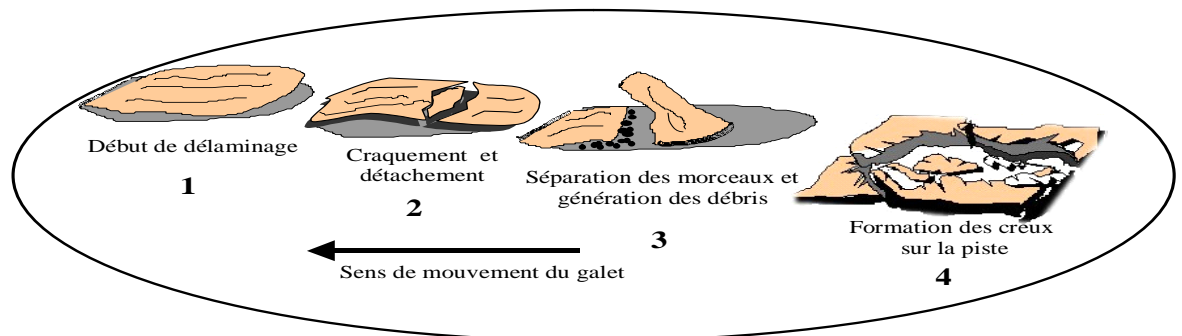


Figure IV-5 : Schéma représentatif du délaminage sur la surface de la piste d'usure d'après [11]

La zone de grippage sur la piste est due au fait que le contact entre le galet et la piste s'est établi sans lubrification pour un certain temps au début de la manipulation ou à la fin. Le contact à sec engendre des rayures et une usure abrasive sur la piste à cause de la

différence de dureté entre celle-ci et le galet (127/753 HV20). Ce phénomène de grippage est plus ou moins important selon le lubrifiant utilisé car ce dernier peut s'évaporer au contact de la piste. Le grippage est très sévère pour la minérale22 et il diminue jusqu'à ce qu'il devient très faible pour les huiles 39 et 40.

La figure IV-6 présente le grippage pour quelques huiles. On observe parfois aussi des fissures associées au phénomène de grippage.

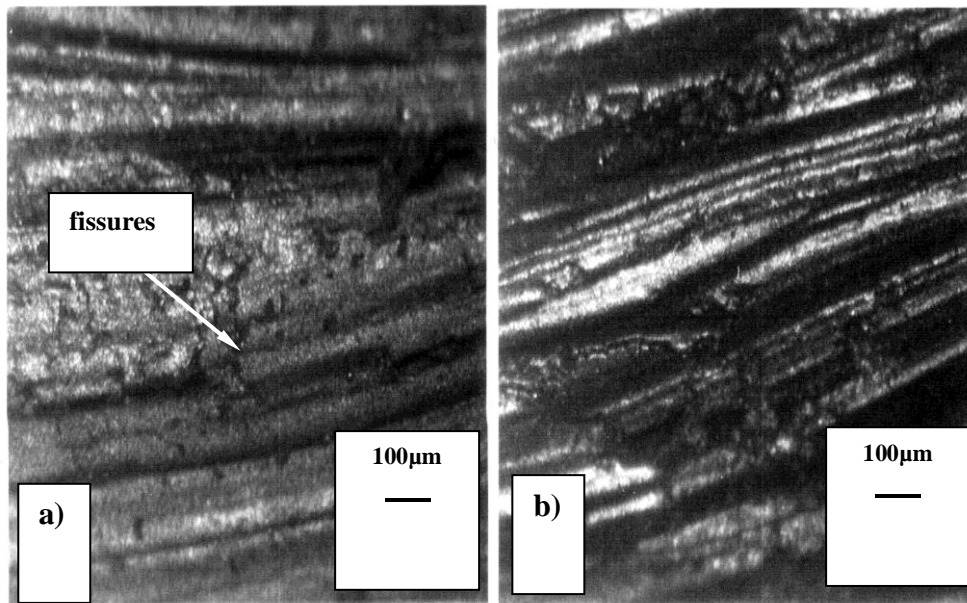


Figure IV-6 : Vues microscopiques des zones de grippage :a) lubrification avec la minérale22. b) lubrification avec l'huile CLZ

La fatigue est caractérisée par le phénomène typique de la fissuration. Ces fissures sont transversales. Elles s'amorcent sous la couche affectée par les résidus du lubrifiant et de la calamine et débouchent à la surface. La fatigue mécanique est due au mouvement rotatif de la piste et au chargement appliqué. La fatigue thermique résulte du fait que la piste est refroidie par le lubrifiant au niveau du contact avec le galet et ensuite réchauffée par la spire à induction. Ceci constitue un choc thermique à cause de la différence de température entre la piste et le galet qui est de l'ordre de 300°C.

La figure IV-7 présente les pistes d'usure pour les essais lubrifiés avec les huiles 39, 40 CLZ et la minérale 100

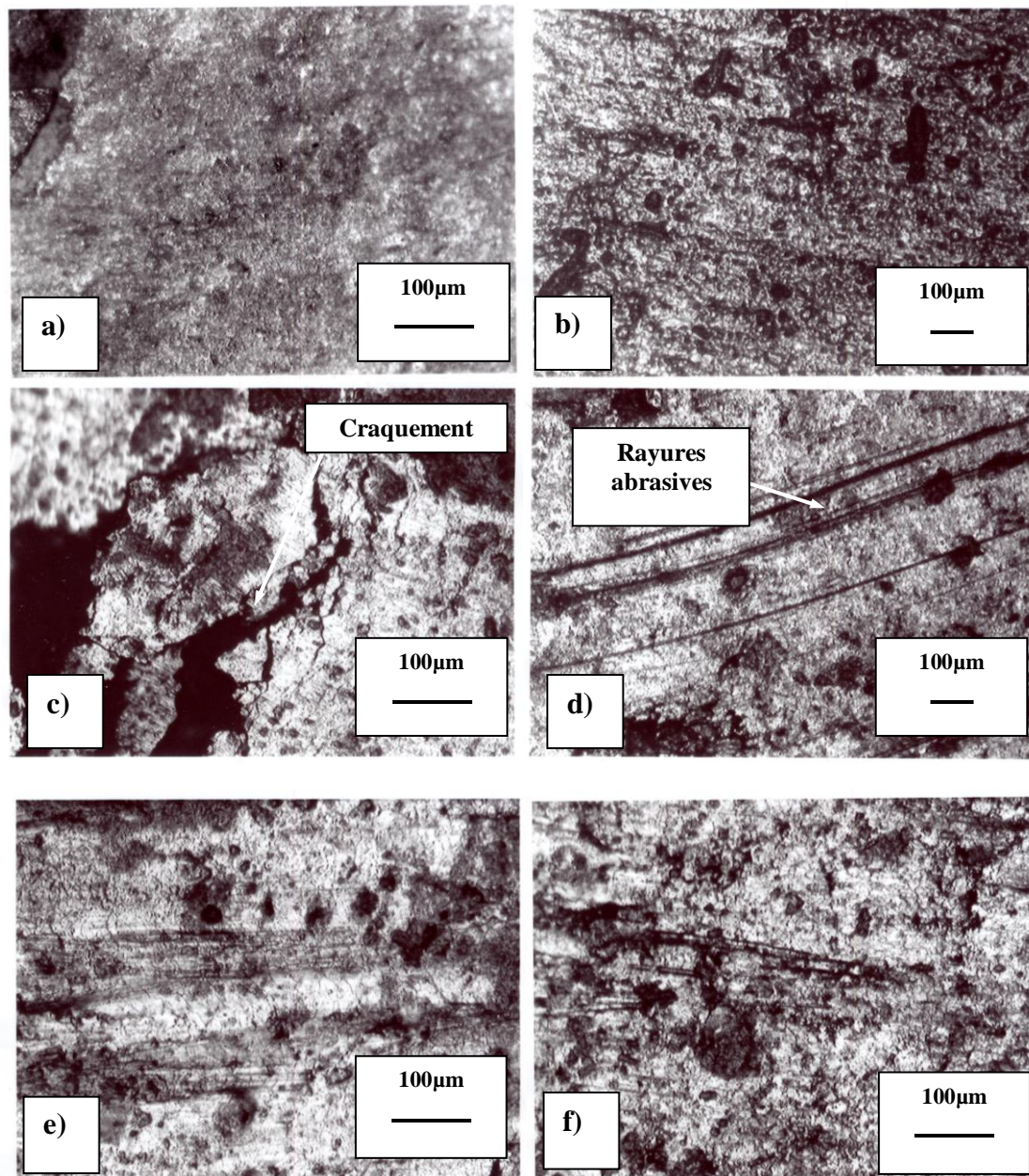


Figure IV-7 : vues microscopiques des faciès des pistes d'usure avec les lubrifiants :
a) huile.39. b) huile40 c) huile CLZ. d) minérale100 .e) huile E3. f) minérale22

Nous constatons que l'usure des pistes ne s'effectue pas de la même manière pour tous les essais mais qu'elle dépend du type de lubrifiant. Les pistes lubrifiées avec les huiles 39 et 40 n'ont pas subi une dégradation importante. On n'observe ni fissures, ni rayures. Les pistes lubrifiées avec les minérales 22 et 100 ont subi l'usure la plus importante avec des rayures bien visibles à la surface. Pour les autres huiles, l'usure des pistes est comparable.

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Une observation au microscope électronique à balayage permet de mieux révéler les détails d'usure : délaminage, écaillage et oxydation

La figure IV-8 présente des micros détails des faciès des pistes d'usure pour la minérale22, l'huile39 et la graisse30

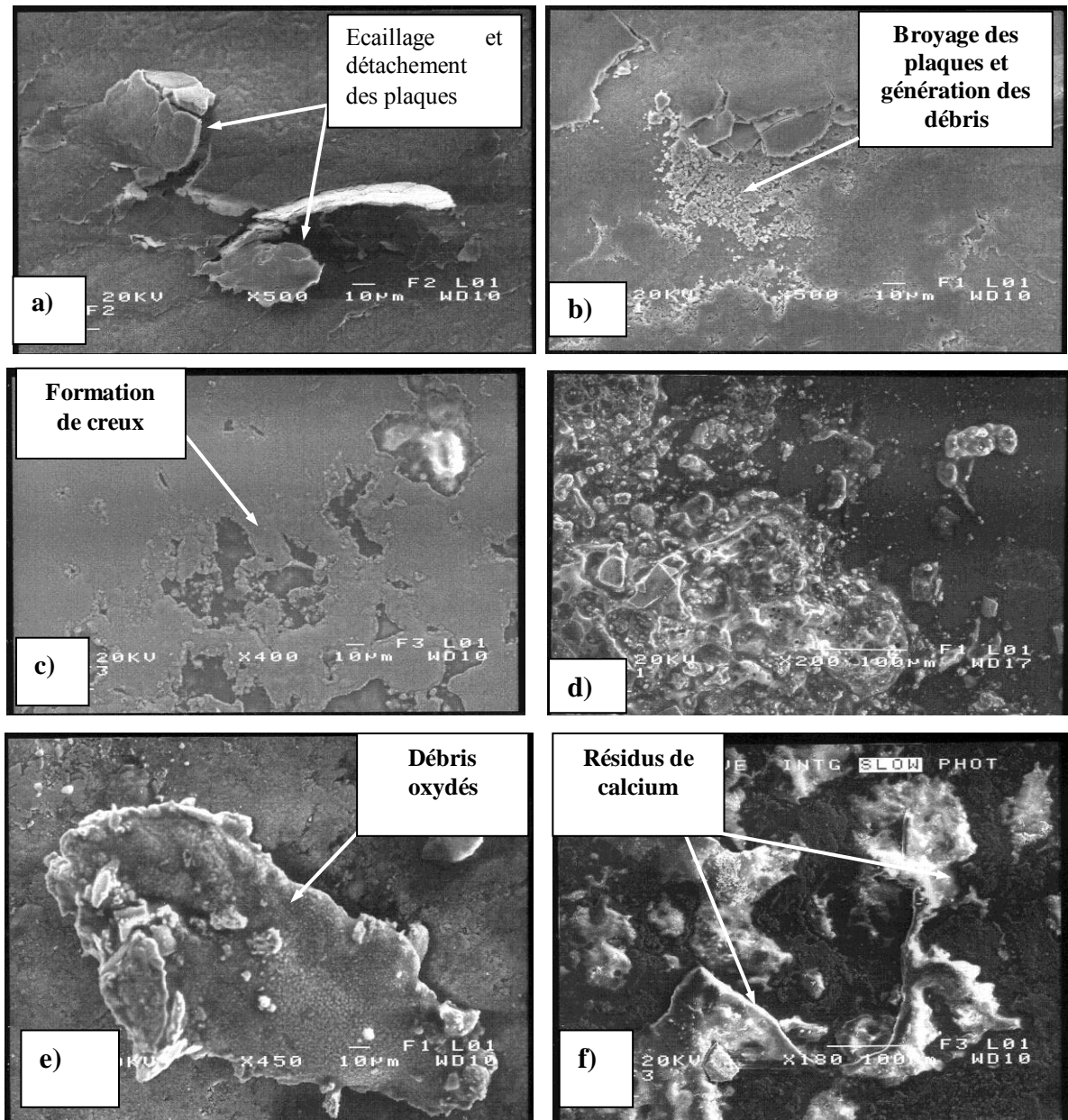


Figure IV-8 : micro détails des faciès des pistes : a) et b) : minérale22

.c), d) et e) : huile39 f) graisse30

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Il est à signaler que les phénomènes de dégradation mentionnés ci-dessus sont accentués par le chargement cyclique des pistes. Celles-ci représentent le produit laminé qui ne subit pas un passage cyclique dans l'emprise des laminoirs ce qui est le cas de la piste. Par conséquent le phénomène de fatigue sera moins important.

Les galets, qui représentent le cylindre de laminage, subissent un chargement mécanique cyclique associé à un cycle thermique. De ce fait, ils sont les éléments les plus sollicités. Ils dépendent beaucoup des conditions d'essais et plus particulièrement de la lubrification. Les observations sur la tranche des galets montrent une usure qui varie selon le type de lubrifiant utilisé.

La figure IV-9 montre l'usure qu'ont subie les galets lubrifiés avec les huiles CLZ, CI, 40 et la minérale²².

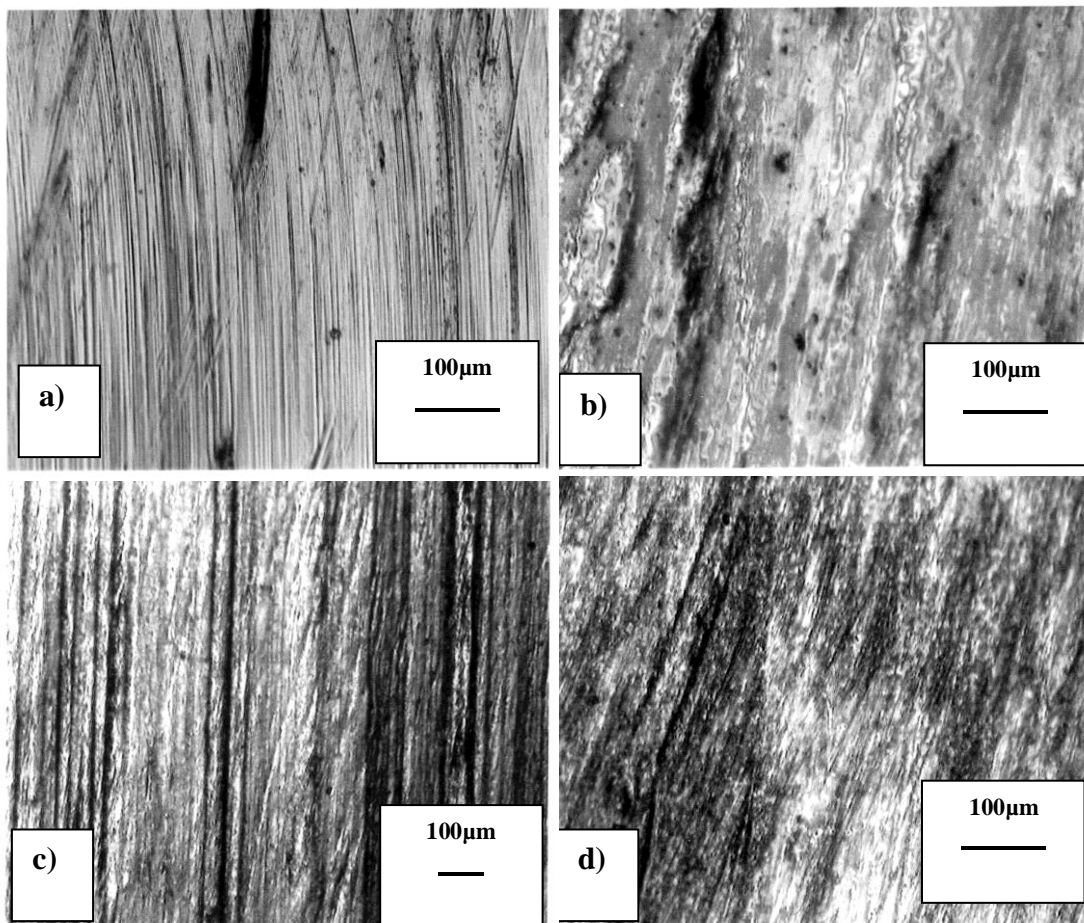





Figure IV-9 : vues microscopiques des surfaces des galets lubrifiés avec :

a) : la minérale²². b) : l'huile 40. c) : l'huile CI. d) : l'huile CLZ





Chapitre IV : Résultats et Interprétation

L'usure des galets est différente selon le lubrifiant utilisé. Elle est moins prononcée pour les huiles 39 ou 40 et elle devient une usure adhésive pour les minérales22 et 100.

Le tableau IV-1 est un récapitulatif des faciès des pistes d'usure ainsi que du degré d'usure et d'oxydation.

Lubrifiant	Humidité relative %	Débit ml/mn	μ	Usure	Oxydation	Faciès
CLZ	57	5	0.14	moyenne	faible	
minérale22	59	5	0.28	sévère	faible	
E1	36	5	0.12	moyenne	faible	

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

E3	33	5	0.12	moyenne	faible	
39	32	3	0.09	faible	importante	
CI	36	5	0.13	moyenne	moyenne	
54	31	5	0.15	moyenne	moyenne	


40	31	5	0.14	faible	importante	
minérale100	41	5	0.22	sévère	faible	
Graisse30	53	-	0.12	moyenne	moyenne	

Tableau IV-1 : récapitulatif des conditions d'essais et des faciès des pistes

IV.1.4. Influence du débit sur la lubrification

Les essais qui ont été réalisés avec un débit de 5ml/mn ont conduit à l'inflammation des huiles. Le débit était important. Donc il y a eu des gouttes de lubrifiant qui sont directement tombées sur la piste. Ceci est vrai pour toutes les huiles sauf pour la CLZ et la 40 qui ne se sont pas enflammées. Avec un débit de 3ml/mn, on ne note pas une différence sensible ni de la valeur du coefficient de frottement, ni de l'usure des pistes avec les essais à 5ml/mn pour chaque huile. Ceci nous permet de dire que ce débit est suffisant pour assurer un film lubrifiant continu et par conséquent, une bonne lubrification du contact. Le débit de 2ml/mn a été testé au premier essai de la minérale22. Le coefficient de frottement n'a pas diminué d'une

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

manière significative entre la phase de contact à sec et la phase avec lubrification. Ceci est dû au fait que l'huile s'évapore sur le galet et n'arrive pas au contact. A la fin de l'essai, le galet et la piste sont restés secs. Et les débris d'usure ne sont pas gras.

D'autre part, nous avons constaté qu'il y a eu des odeurs fortes et caractéristiques pour les huiles E1, E3, 39 et 40. Ces huiles ont une viscosité importante et sont caractérisées par une couleur foncée. Elles ont aussi généré des pistes, des galets et des débris gras.

La figure IV-10 et IV-11 représentent l'évolution du coefficient de frottement avec deux débits différents pour les huiles minérale22 et 40.

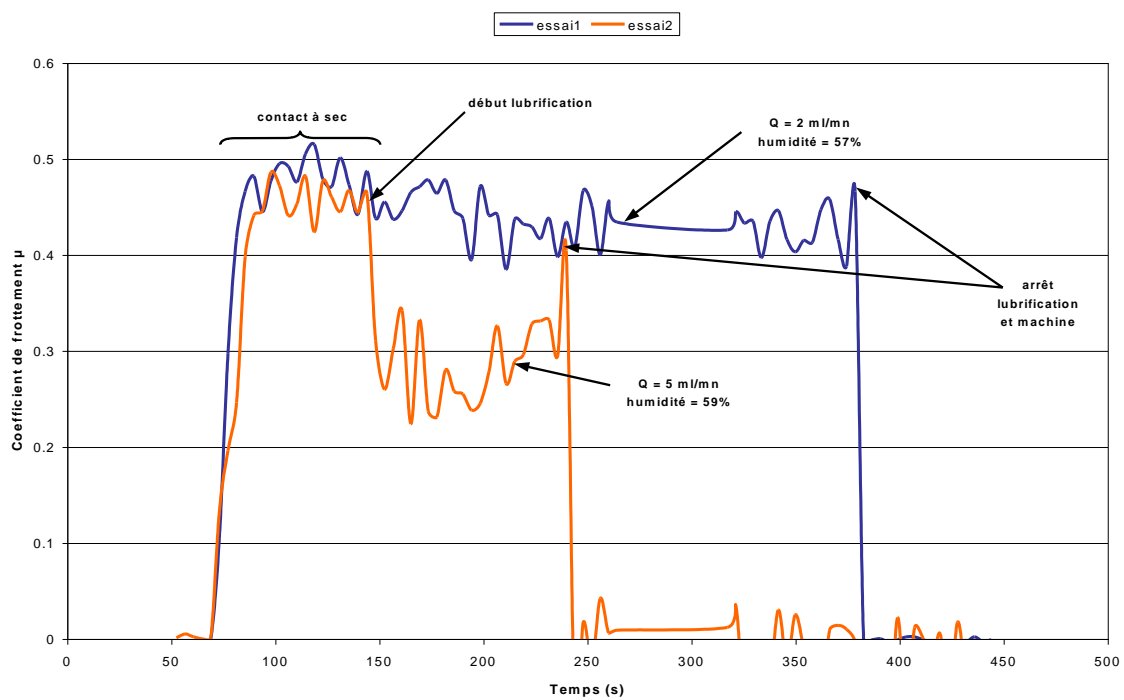


Figure IV10 : Comparaison des coefficients de frottement pour la minérale22

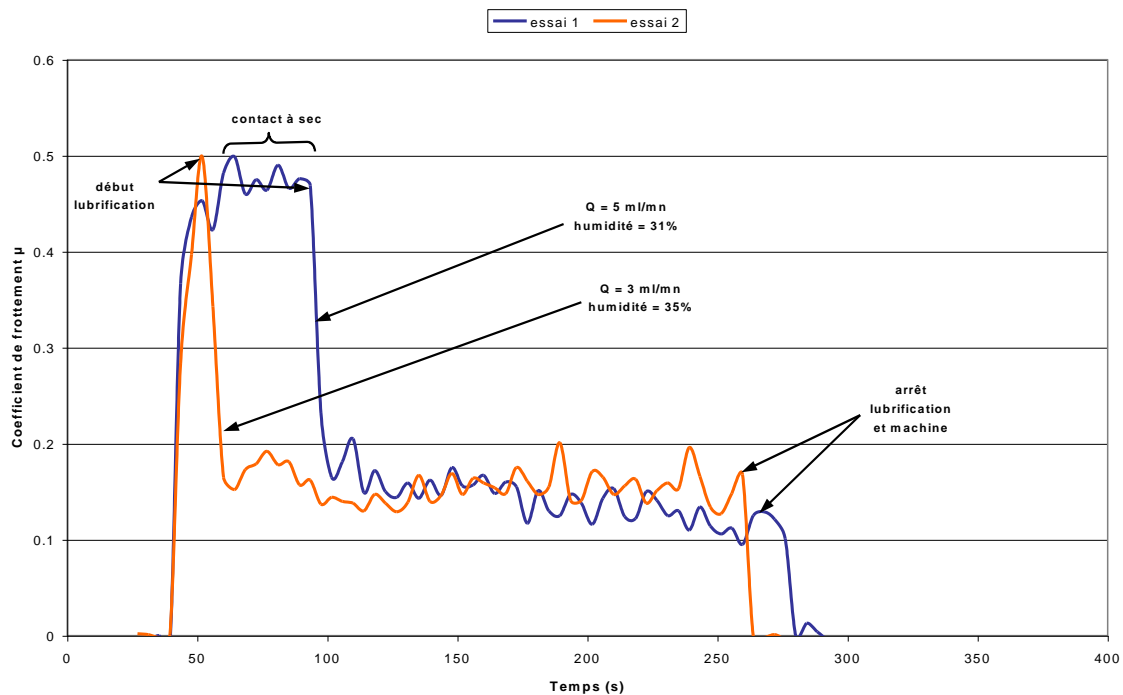


Figure IV-11 : Comparaison des coefficients de frottement pour l'huile 40

IV.1.5. Conclusion

Les essais au tribomètre haut température nous ont permis d'étudier le comportement tribologique à 700°C de 9 huiles minérales et synthétiques et d'une graisse. Notre étude s'est basée sur la détermination des frictiogrammes, la valeur moyenne des coefficients de frottement ainsi que les observations des faciès des pistes d'usure.

D'après cette étude il se dégage que :

- Les lubrifiants appartiennent à 3 familles différentes selon leur coefficient de frottement. La première famille est celle du lubrifiant le plus performant qui est l'huile 39 ($\mu \cong 0.09$). La deuxième famille est celle des lubrifiants qui ont un bon comportement mais à des degrés différents ($0.12 < \mu < 0.16$) : graisse, CLZ, E1, E3, CI, 40, 54. La troisième famille contient les huiles minérales 22 et 100 qui ont le comportement le moins bon avec des coefficients de frottement moyens respectifs de 0.28 et 0.22.
- L'usure des pistes est liée au lubrifiant utilisé. En général, celles qui ont donné le coefficient de frottement le plus bas sont celles qui ont subi l'usure la moins importante. Mais nous constatons que ces mêmes lubrifiants qui ont donné les meilleurs résultats en termes de coefficient de frottement et d'usure, ont généré une oxydation importante à cause des additifs à haute température et haute pression qu'ils contiennent.

IV.2. Essais de Fretting

IV.2.1. Introduction

Les lubrifiants étudiés sont classés en performance par rapport à leur coefficient de frottement μ . Les faciès d'usure des échantillons ne sont donnés que d'une façon indicative. D'après nos essais, et à part quelques lubrifiants, les faciès d'usure sont semblables.

IV.2.2. Evolution du coefficient de frottement

IV.2.2.1. Série d'essais a température ambiante

La figure IV-12 montre l'évolution du coefficient de frottement à température ambiante pour les 9 huiles et la graisse. On ne note pas une grande différence entre ces courbes de friction. Ceci indique qu'à température ambiante, ces lubrifiants ont tous des performances analogues. Cependant, nous pouvons classer ces lubrifiants en trois groupes.

- Le premier groupe contient l'huile la plus performante qui est la 40 ; ensuite il y a la 39 et la E3.
- Le deuxième groupe contient les huiles E1, CLZ, CI, la minérale22 et la graisse30.
- Le troisième groupe est celui des huiles qui ont le coefficient de frottement le plus élevé qui sont respectivement la minérale100 et la 54.

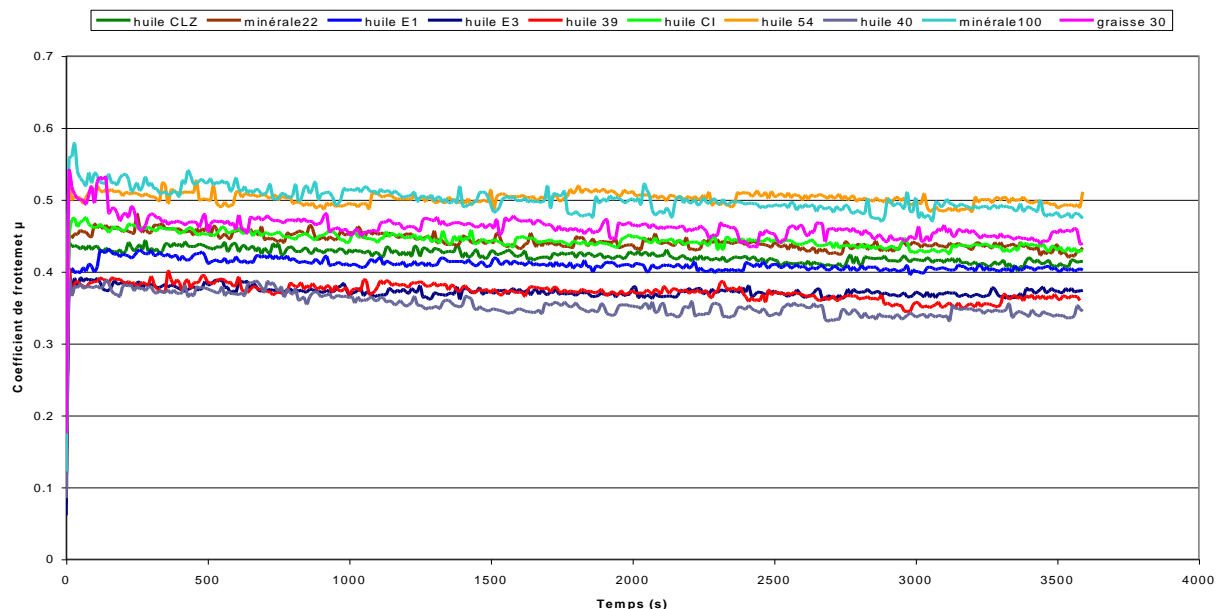


Figure IV-12 : Comparaison des coefficients de frottement au fretting à température ambiante

La figure IV-13 est un histogramme des coefficients de frottement moyens de tous les lubrifiants et de l'essai à sec. Les valeurs moyennes du coefficient de frottement sont proches et ceci pour tous les lubrifiants. L'essai sans lubrification donne un coefficient de frottement largement supérieur aux autres.

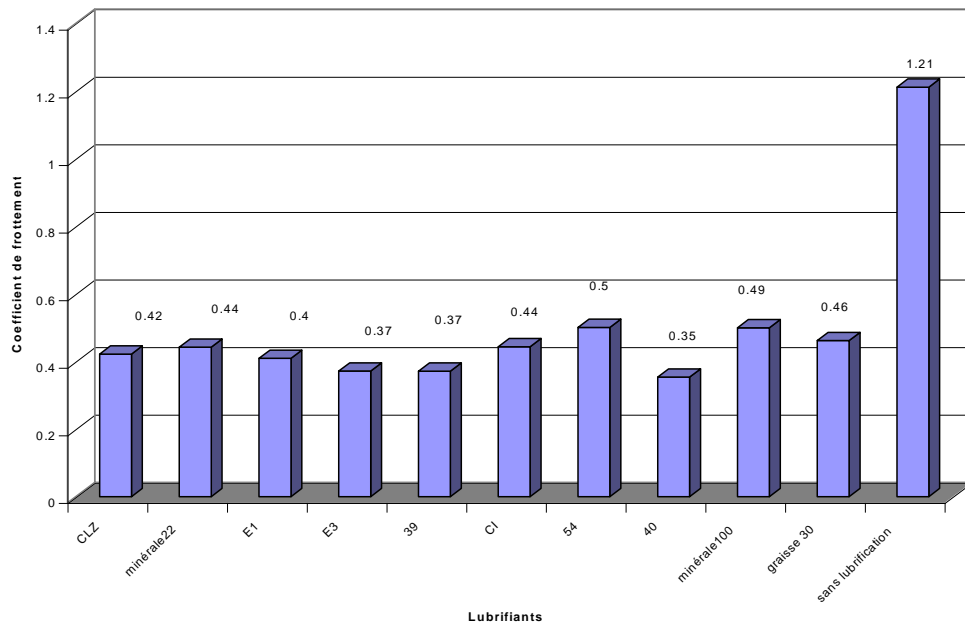


Figure IV-13 : histogramme comparatif des coefficients de frottement moyens.

IV.2.2.2. Série d'essais à 100°C

La figure IV-14 montre l'évolution du coefficient de frottement à 100°C pour tous les lubrifiants. Nous constatons qu'il se dégage également trois familles de courbes.

- La première famille est constituée par les huiles 40,39, E1, E3, CI, CLZ et la graisse30. Cette dernière a le meilleur comportement tribologique. Ces courbes sont très proches les unes des autres ce qui indique qu'il n'y a pas une différence notable entre ces lubrifiants lors de l'essai à 100°C.
- La deuxième famille est formée par les huiles 54 et la minérale100. Cette dernière présente un profil irrégulier qui dure environ 50mn. Ceci correspond à un rodage très long.

- La troisième famille est constituée par la seule minérale²². Elle possède un profil très irrégulier et qui dure tout au long de l'essai.

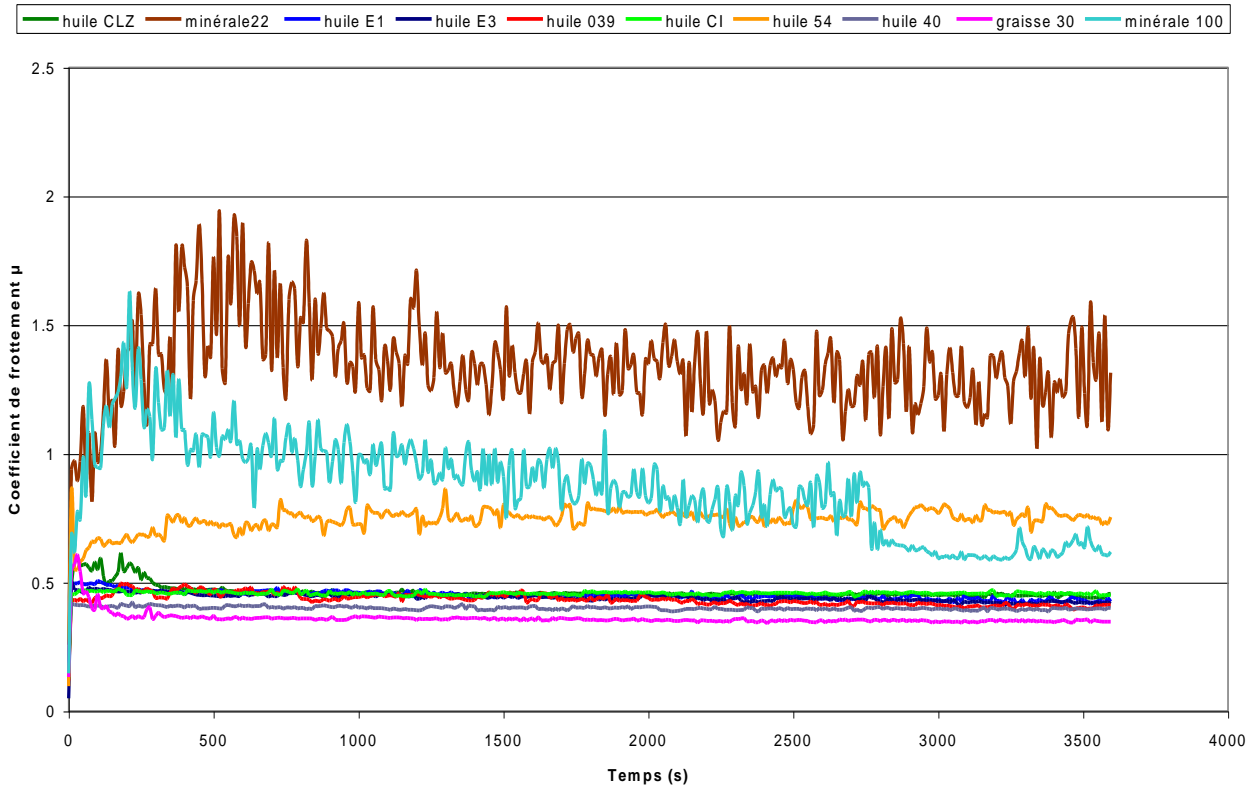


Figure IV-14 : Comparaison du coefficient de frottement au fretting à 100°C

IV.2.3. Comparaison du comportement tribologique des lubrifiants à température ambiante et à 100°C

La figure IV-15 est un histogramme comparatif des coefficients de frottement moyens au fretting pour les deux températures. Nous constatons que pour les huiles CLZ, E1, E3, 39 CI et 40 il n'y a pas une différence sensible entre les valeurs moyennes de μ à température ambiante et à 100°C. Ceci indique que le comportement de ces huiles n'est pas affecté par l'élévation de température. Globalement, les valeurs de μ moyen à 100°C sont légèrement supérieures à celles à température ambiante. Cela peut s'expliquer par la chute de viscosité de ces huiles lorsque la température augmente. Pour l'huile 54 et les minérales²² et 100, il y a une différence importante entre les coefficients de frottement pour les deux températures. Cette variation influe sur le comportement de ces huiles en augmentant μ .

En ce qui concerne la graisse, la valeur moyenne du coefficient de frottement à température ambiante est inférieure à celle à 100°C. A température ambiante, et à cause de sa viscosité importante, la graisse est balayée par le mouvement oscillatoire de la bille. Elle ne peut pas combler cette lacune à cause de sa viscosité. Il y a donc rupture du film lubrifiant. A 100°C la graisse est plus fluide, ce qui lui permet d'assurer une lubrification continue au niveau du contact.

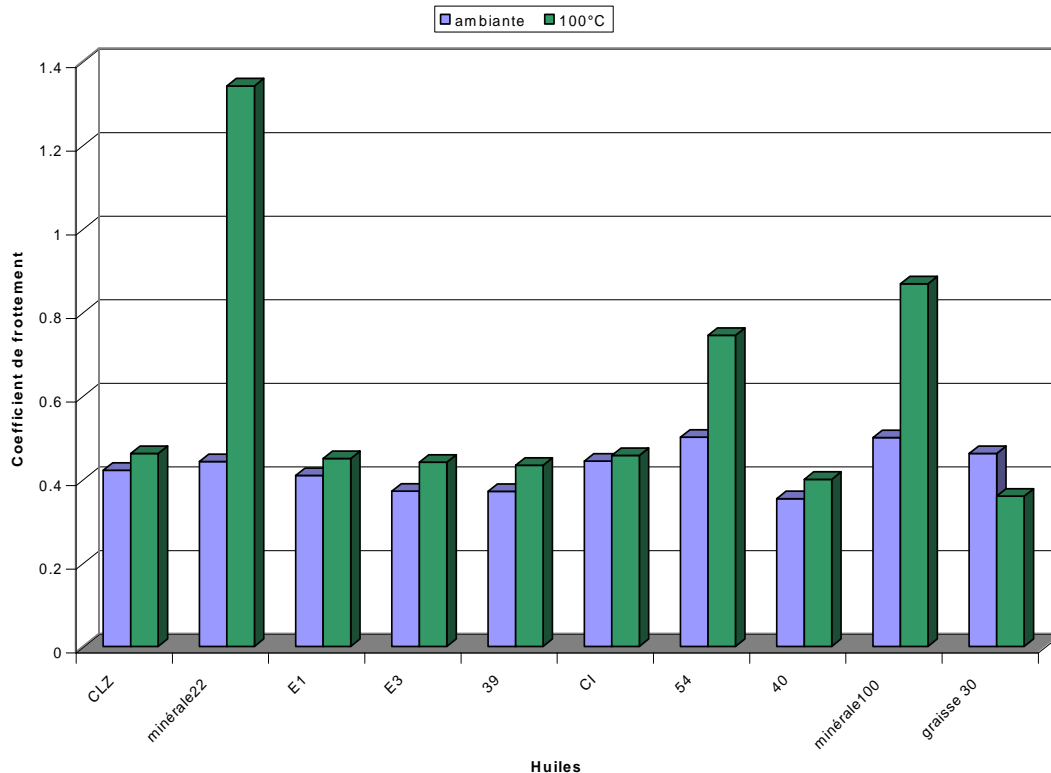


Figure IV-15 : Comparaison des coefficients de frottement moyens au fretting à température ambiante et à 100°C

IV.2.4. Observations microscopiques

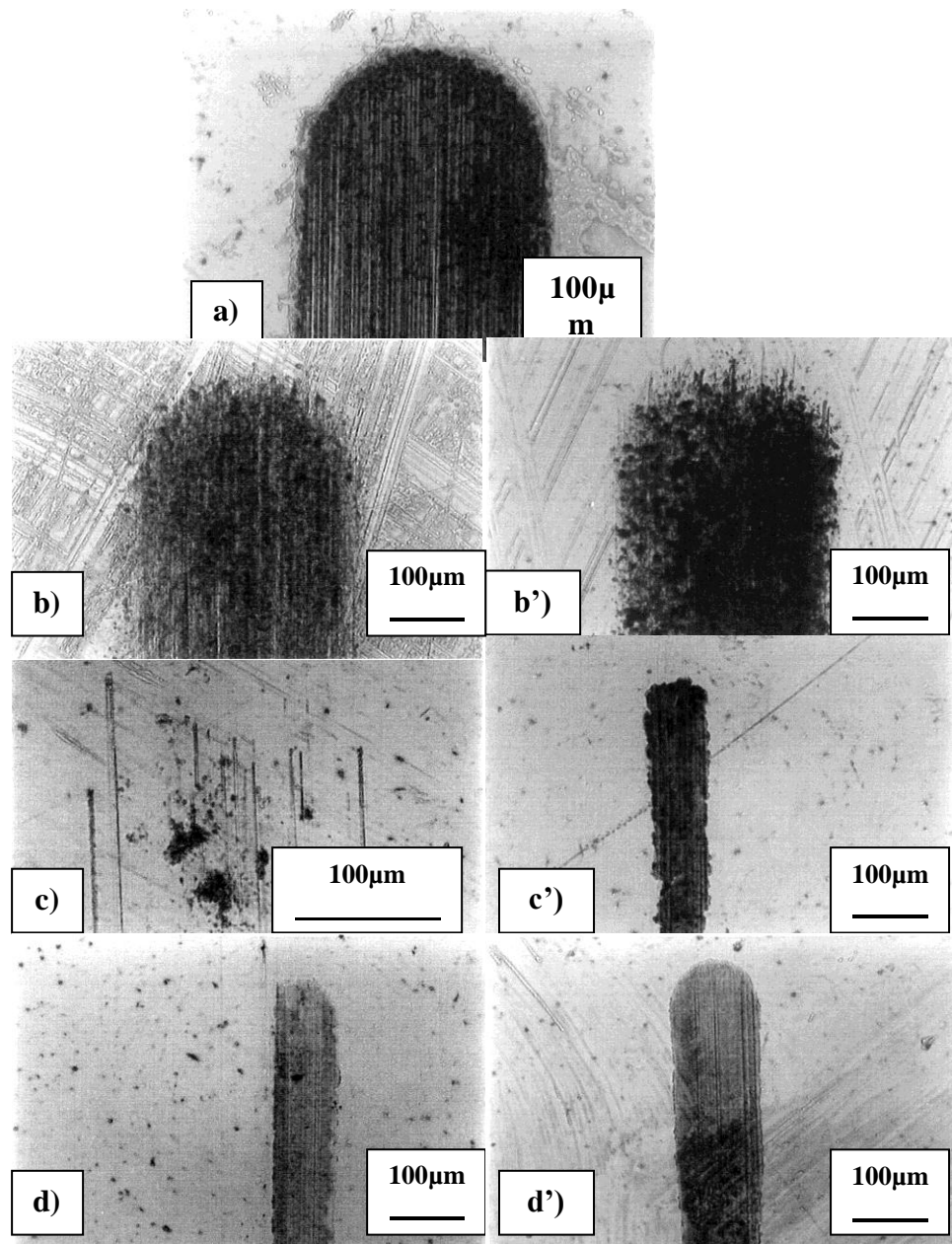
La figure IV-16 représente la trace d'usure laissée par la bille sur le disque à la fin de l'essai de fretting. Les photos qui présentent des traces d'usure bien visibles ont été prises toutes au même grossissement dans le but de pouvoir les comparer entre elles. L'essai sans lubrification est pris comme référence. Nous constatons qu'il présente des rayures distinctes et que les bords sont bien délimités.

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Pour tous les essais lubrifiés, nous constatons qu'il y a une différence entre la trace d'usure à température ambiante et à 100°C. Dans le cas de la graisse30, les rayures sont moins visibles à 100°C qu'à température ambiante. Ceci est en accord avec ce qui a été constaté pour l'évolution du coefficient de frottement. De plus, ces traces d'usure sont très larges.

Pour les huiles E3, 39, 40 et la minérale100, il ne peut quasiment pas déceler les traces d'usure à température ambiante. A 100°C, ces huiles ont des traces d'usure d'aspects différents. L'usure est moins importante pour la 39 et la 40 ; alors qu'elle est plus prononcée pour les huiles E3 et 100.

Pour la minérale22 et la CLZ, il n'y a pas de différence entre les 2 essais.



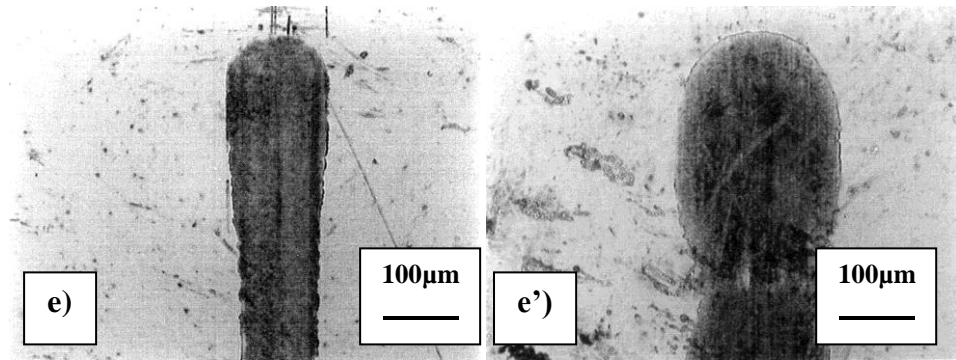


Figure IV-16 : traces d'usure du fretting. a) contact sec, à température ambiante : b)graisse30, c)huile39, d)CLZ, e)minérale22. à 100°C : b')graisse30, c')huile39, d')CLZ, e')minérale22.

IV.2.5. Conclusion

L'étude du comportement au fretting des lubrifiants à température ambiante et à 100°C permet de faire trois constatations :

- Le classement des huiles en trois catégories selon la valeur moyenne du coefficient de frottement et ceci pour les deux températures. Dans chaque catégorie on retrouve presque les mêmes lubrifiants. Les huiles 40, 39, E3 et la graisse30 sont les meilleurs lubrifiants alors que la 54 et les minérales 22 et 100 sont les plus mauvaises.
- La différence de comportement en fonction de la température fait que les lubrifiants, sauf la graisse30 qui a un comportement particulier, sont divisés en deux familles :
 - ✓ les huiles CLZ, E1, E3, CI, 39 et 40 qui n'ont pas subi de variations sensibles du coefficient de frottement lors des deux essais.
 - ✓ Les huiles 54 et les minérales 22 et 100 qui sont sensibles aux variations de température ce qui fait augmenter leurs coefficients de frottement.
- Les traces d'usure sont différentes pour les deux essais. Pour les huiles E1, E3, 39, 40, CI, 54, 40 et 100 l'usure est plus grande à 100°C qu'à température ambiante. Alors que pour les huiles CLZ et 22, il n'y a pas une différence importante entre les 2 essais.

IV.3. Essais sur la machine FALEX

IV.3.1. Introduction

L'étude du comportement des huiles sur la machine Falex est divisée en deux parties principales : d'une part, l'évolution du couple et du coefficient de frottement et d'autre part, l'analyse de l'usure des éprouvettes. [31], [32].

IV.3.2. Etude de l'évolution du couple et du coefficient de frottement

IV.3.2.1 Evolution du couple

La figure IV-17 représente l'évolution du couple en fonction du temps et de la charge appliquée à température ambiante. Nous constatons que l'huile 40 présente le couple plus élevé. Les additifs extrêmes pression et température contenues dans cette huile font que les phénomènes de soudure et de grippage entre le cylindre et les mâchoires en V n'apparaissent pas bien que les conditions favorables sont présentes. Le mouvement du cylindre est accéléré, augmentant ainsi la surface d'usure [30].

L'élévation du couple, conjuguée à la vitesse de rotation importante, conduisent à une détérioration de la surface en accélérant l'usure jusqu'à la perte totale du contact entre le cylindre et les mâchoires.

Pour les autres huiles contenant des additifs, elles ont toutes terminé l'essai. Les valeurs des couples qu'elles ont générés sont proches ; ce qui indique qu'elles ont un comportement comparable. Pour toutes ses huiles, les éprouvettes présentent une usure en "modèle de grippage par soudure" et en "modèle de rayures".

Les huiles minérales 22 et 100 n'ont pas pu dépasser la période de rodage. Dans le cas de la minérale 22, il y a eu perte de contact entre le cylindre et les mâchoires à cause d'une usure très sévère et ceci lorsque nous avons augmenté la charge à 1800 N. Pour la minérale 100, le cylindre s'est rompu lorsque nous avons augmenté la charge à 2600 N.

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Le mauvais comportement des huiles minérales 22 et 100 s'explique par le fait qu'elles ne contiennent pas d'additifs chimiques. Le contact entre le cylindre et les mâchoires fait augmenter la température de frottement qui engendre un adoucissement du matériau. Cet adoucissement devient suffisant pour qu'il se crée des rayures et des écorchures sur l'éprouvette. Ce phénomène s'accélère rapidement jusqu'à avoir des rayures très profondes et même une soudure des pièces.

Après l'essai, les éprouvettes présentent une usure en "modèle grippage par soudure".

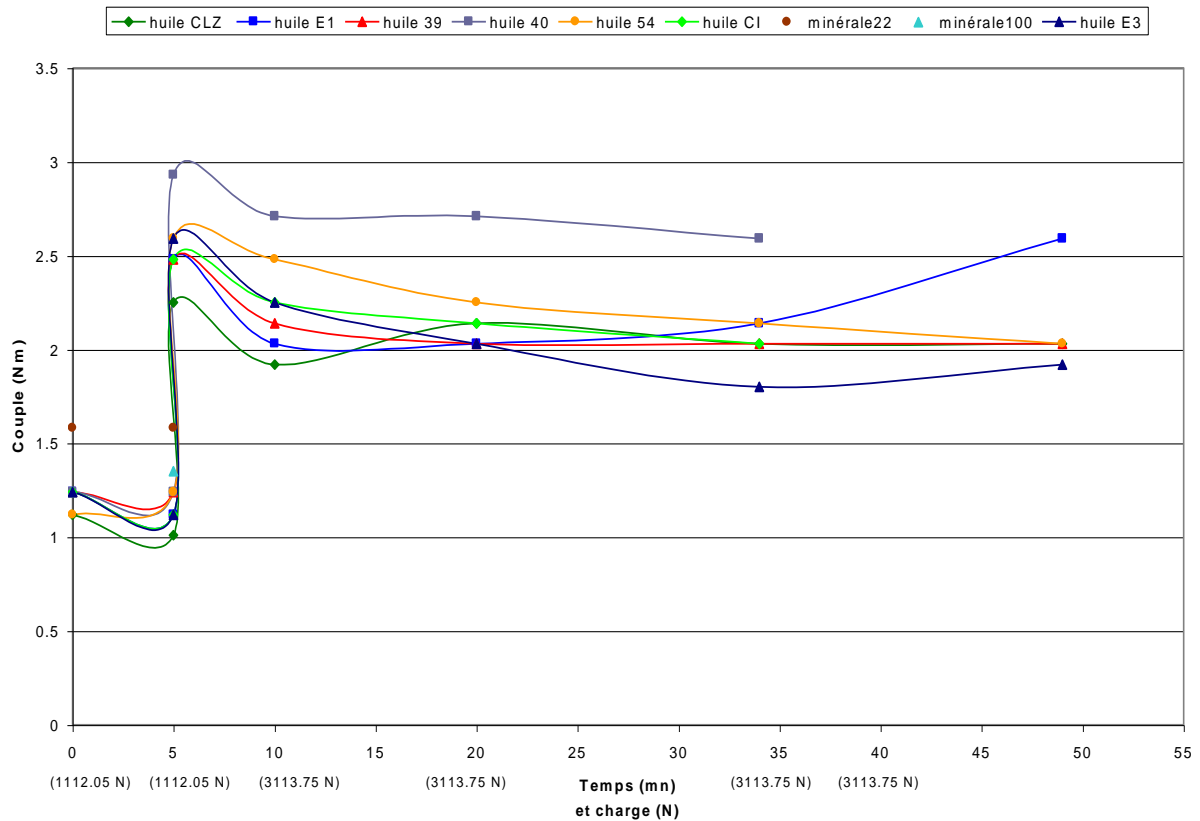


Figure IV-17 : Evolution du couple en fonction du temps et de la charge

IV.3.2.2. Evolution du coefficient de frottement

La figure IV-18 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps et de la charge appliquée. Nous constatons que les huiles minérales 22 et 100, dont les cylindres n'ont pas résisté à l'augmentation de la charge, ont le coefficient de frottement le plus élevé. ($\mu \cong 0.35$ pour la 22 et $\mu \cong 0.3$ pour la 100).

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Pour les autres, elles ont toutes la même allure. Au début de l'essai, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0.25 : c'est la période de rodage entre le cylindre et les mâchoires où le coefficient de frottement ne varie que faiblement. Lorsque nous augmentons la charge à 3113 N, il se produit une chute du coefficient de frottement. Il passe de 0.25 à 0.15 et il reste constant pendant toute la suite de l'essai. Dans cette catégorie d'huiles, la 40 fait exception. Son coefficient de frottement ne varie pas d'une manière sensible et il ne descend pas au dessous de 0.2

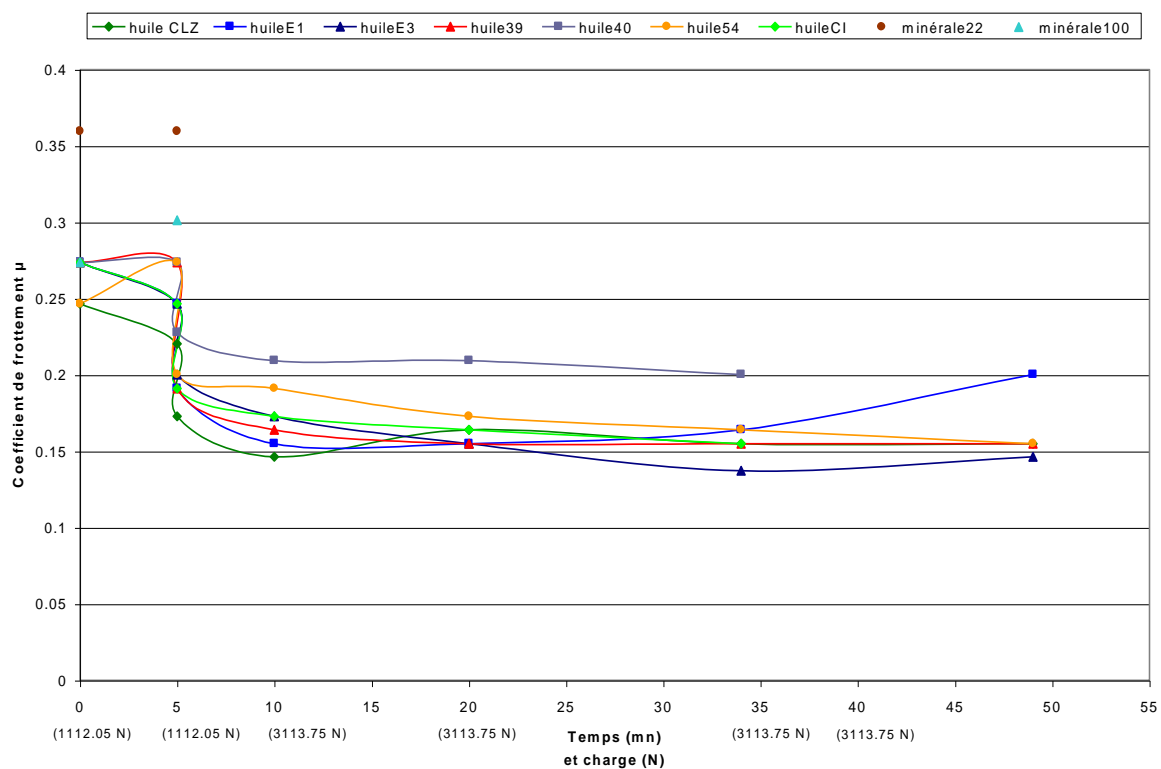


Figure IV-18 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps et de la charge

IV.3.3. Etude de l'usure

IV.3.3.1. Evolution de l'usure

La figure IV-19 représente l'évolution de l'usure des éprouvettes en fonction du temps et de la charge appliquée. Nous remarquons que l'huile 40 présente l'usure la plus importante. Cette usure commence 2 minutes environ après le chargement à 3113 N. Elle croît d'une manière très rapide jusqu'à arriver à 80 dents. L'huile CI présente également une usure importante. Elle passe de 0 à 50 dents en 15 minutes sauf qu'après, elle devient constante. Les autres huiles présentent des usures comparables qui se stabilisent au cours du temps. L'usure varie entre 9 dents pour l'huile 54 et 20 dents pour l'huile CLZ.

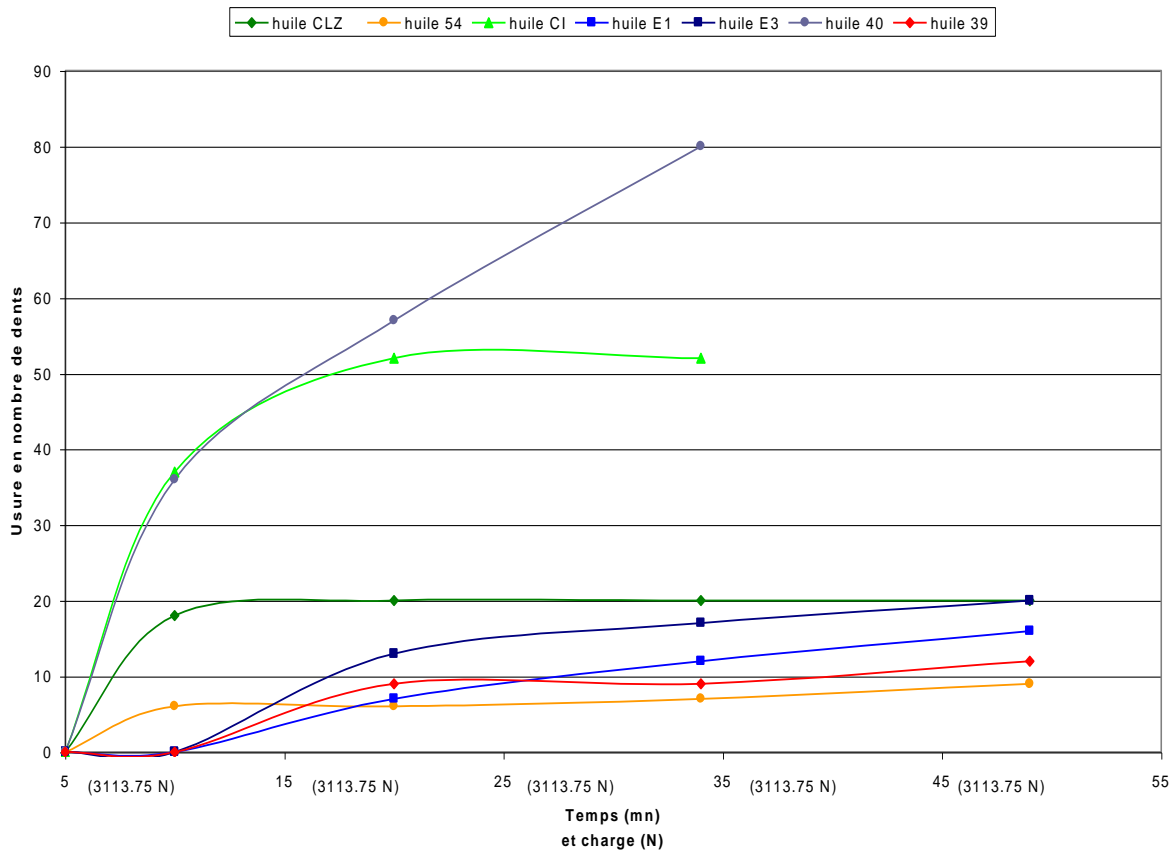


Figure IV-19 : Evolution de l'usure en fonction du temps et de la charge

IV.3.3.2. Perte de masse des cylindres

L'histogramme IV-20 donne une classification des huiles selon la perte relative de masse $\Delta m/m$ des cylindres avant et après essai.

Nous constatons que pour les huiles E1, E3, 39, 54 et CLZ, la moyenne de la perte de masse est de 0.23% ce qui n'est pas très élevé. Ceci confirme que les cylindres n'ont pas subi une usure importante. Pour les huiles CI et 40, elles ont subi des pertes de masse respectives de 3.36% et 5.56%. Ce sont des valeurs plus importantes et qui confirment l'usure sévère subie par les cylindres tout en sachant que les essais ont été de durée plus courte. Pour les huiles minérales 22 et 100, la perte de masse n'a pas une signification car les essais n'ont duré que 10 minutes.

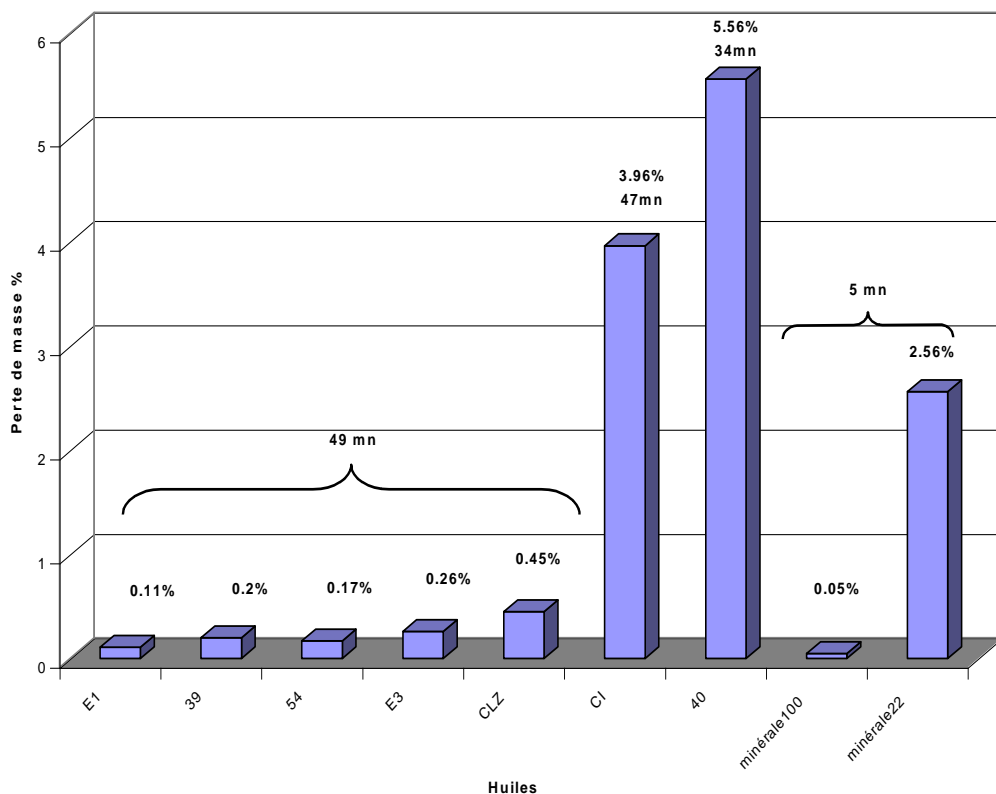


Figure IV-20 : Perte de masse des cylindres

IV.3.4. Conclusion

Les essais sur machine Falex nous ont permis d'analyser le comportement des huiles sous des conditions sévères. D'après cette étude, nous pouvons distinguer trois familles de lubrifiants:

- Les huiles E1, E3, 39, 54 et CLZ, qui ont une évolution du coefficient de frottement comparables. Elles ont également subi l'usure la moins importante en terme de nombre de dents et de perte de masse des cylindres. Ce qui se reflète sur l'aspect des éprouvettes qui sont toutes de type "modèle d'usure par rayures".

- Les huiles minérales 22 et 100 qui n'ont pas pu supporter tout le test et dont les éprouvettes se sont endommagées après 10 minutes d'essai. Elles présentent également le coefficient de frottement le plus élevé.

- Les huiles CI et 40 présentent l'usure la plus importante en nombre de dents et en perte de masse bien que leurs essais ont été arrêtés avant la fin à cause de l'endommagement des éprouvettes.

IV.4. Analyse physico-chimique des lubrifiants

IV.4.1. Viscosité

Le tableau IV-2 présente les conditions expérimentales des essais de mesure de la viscosité des huiles

Huiles	référence capillaire	K (mm^2/s^2)	y (s)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
CLZ,22,54, CI	532-20	0.1009	0	40
E1,E3,40, 100,39	532-30	0.9611	0	40

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales de la mesure de la viscosité

La figure IV-21 présente le classement des huiles selon leur viscosité cinématique.

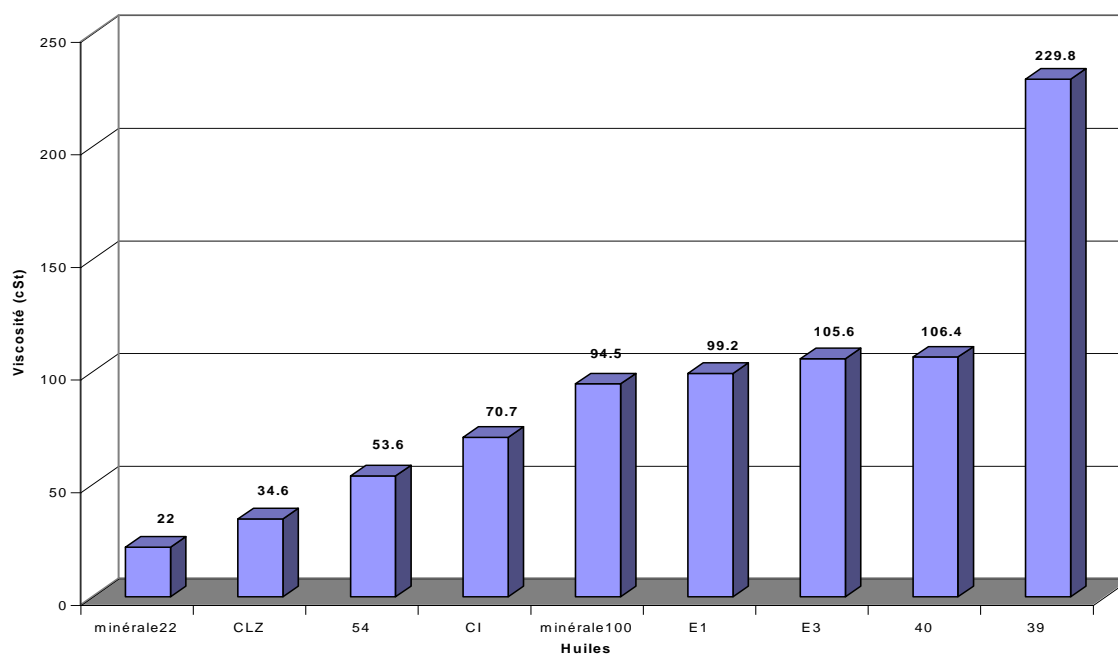


Figure IV-21 : Viscosité cinématique des huiles à 40°C.

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

L'huile minérale 22 possède la viscosité la moins élevée (22cSt). Elle est suivie par la CLZ (34cSt) et l'huile 54 (53cSt). Ensuite nous trouvons l'huile CI (78cSt), la minérale 100 (94cSt), E1 (99cSt), E3 (105cSt) et l'huile 40 (106cSt) qui sont nettement plus visqueuses que les premières. L'huile 39 a la viscosité la plus importante (229cSt).

IV.4.2. Indice de saponification

Les données expérimentales sont dans le tableau IV-3 :

Données	valeurs
Concentration de HCl	0.577 mol /l
Concentration de KOH	0.5mol/l
Masse molaire de KOH	56.1 g/mol
Volume équivalent du dosage à blanc	20.947 ml

Tableau IV-3 : Données expérimentales

L'expression numérique de l'indice de saponification est :

$$IS = \frac{56.1 * 0.577 * (20.947 - V'_{eq})}{\text{Masse d'huile introduite en g}}$$

Le tableau IV-4 présente les résultats obtenus ainsi que les valeurs des indices de saponification données par l'IRSID.

huile	22	100	CLZ	E1	CI	54	40	E3	39
masse (g)	19.9644	19.9878	1.002	3.0215	2.9972	3.0054	3.0181	3.1054	3 prises
V' _{eq} (ml)	19.614	21.045	14.649	12.422	10.969	9.759	10.978	9.403	
IS fourni	0	0	195	80	100	95	100	110	-
IS mesuré	2	0	204	91	108	110	107	121	32

Tableau IV-4 : IS mesurés et donnés

La figure IV-22 présente le classement des huiles selon leur indice de saponification croissant.

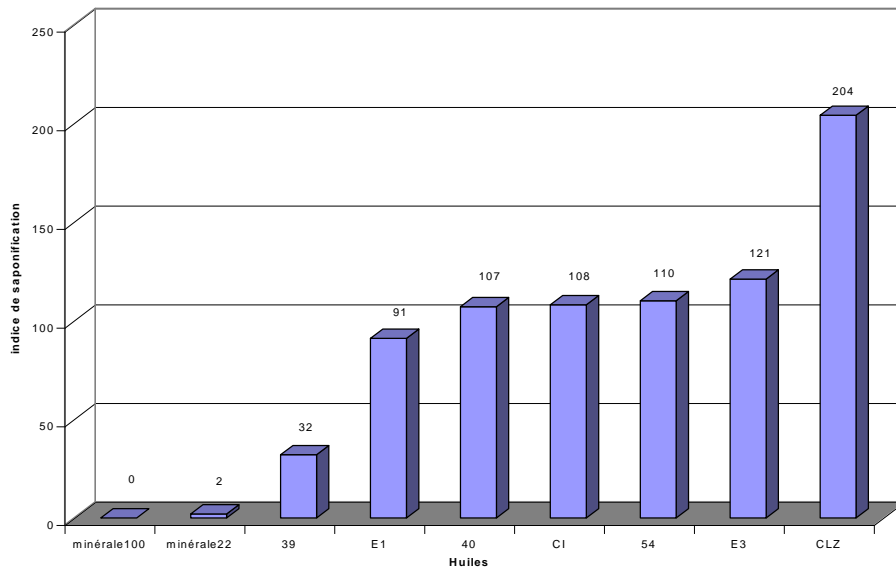


Figure IV-22 : classement des huiles selon leurs indices de saponification.

Les résultats obtenus concordent bien avec ceux fournis par l'IRSID. En ce qui concerne l'huile 39, son indice de saponification ne nous a pas été fourni. Nous avons fait 3 prises d'essais de masses différentes : 1g, 3g et 5g. Nous avons ensuite fait la moyenne des trois indices trouvés.

La figure IV-23 présente une comparaison entre les valeurs que nous avons trouvées et celles données par le fournisseur.

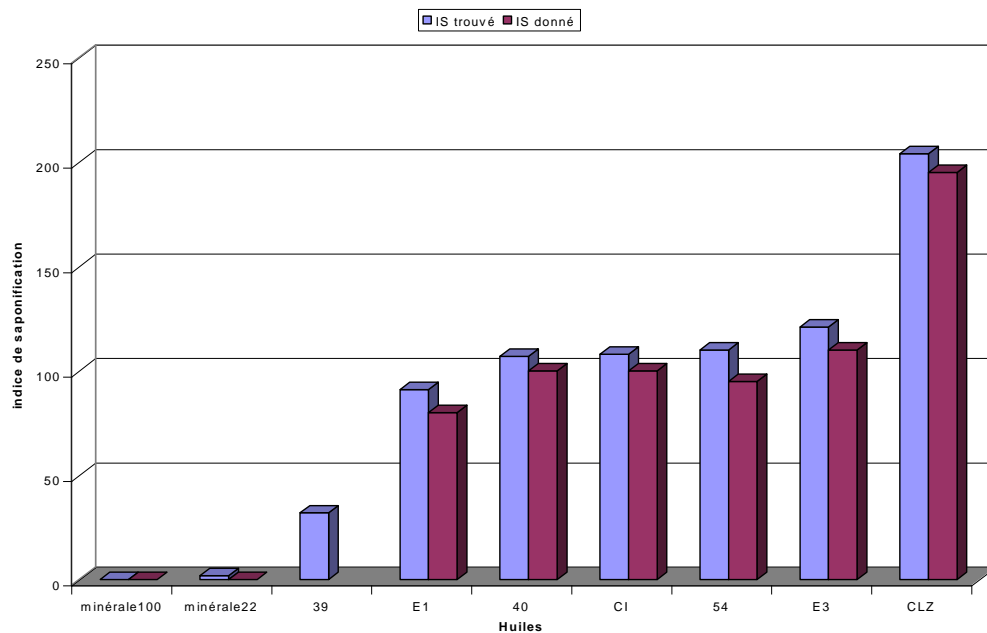


Figure IV-23 : comparaison des indices de saponification.

IV.4.3. Residu De Conradson

Le tableau IV-5 présente les masses des échantillons et résultats obtenus :

huile	22	100	CLZ	E1	CI	54	40	E3	39
masse de la prise d'essai (g)	5.038	5.015	5.019	5.011	5.029	5.024	5.013	5.042	5.071
masse du résidu (g)	0.04	0.09	0.018	0.898	0.157	0.341	0.805	1.631	0.723
résidu de Conradson (%)	0.79	1.79	0.35	17.92	3.12	6.78	16.05	32.34	14.25

Tableau IV-5 : Résultats obtenus pour le résidu de Conradson

La figure IV-24 présente le classement des huiles selon leur taux de résidus de Conradson

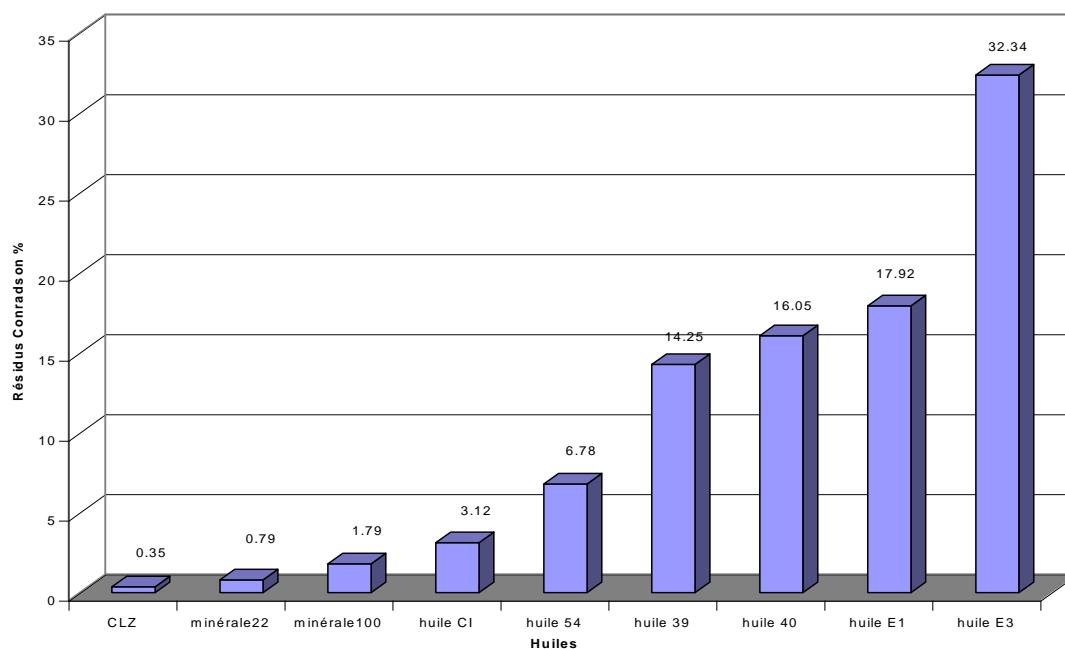


Figure IV-24 : résidus de Conradson des huiles.

IV.4.4. Crackle Test

Le chauffage des lubrifiants a été fait à partir de la température ambiante jusqu'à 150°C et ceci pour s'assurer qu'il n'y plus de vapeur d'eau qui n'est pas remontée à la surface.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV-6 :

lubrifiant	présence d'eau
CLZ	Non
Minérale22	Non
Minérale100	Non
Huile 40	Non
Huile 54	Oui
Huile E1	Non
Huile E3	Non
Huile 39	Non
Huile CI	Non
Graisse 30	Oui

Tableau IV-6 : résultats obtenus pour le crackle test

Il est à noter que pour la graisse, nous n'avons pas constaté de crépitement à cause de la viscosité qui était très important, mais nous avons observé des bulles de gaz qui se formaient dans la graisse.

IV.4.5. Tintometrie

Selon la norme ASTM D1500, les couleurs sont classées de 0 jusqu'à 8 avec un pas de 0.5 Pour les huiles dont l'indice de couleur dépasse 8, elles sont diluées avec du trichloroéthane avec une proportion de 15 volumes de diluant pour 1 volume d'échantillon d'huile.

Le tableau IV-7 présente les résultats obtenus. Les huiles sont classées de la plus claire jusqu'à la plus foncée.

Huiles	couleurs
CLZ	<i>Lighter than 0.5 ASTM colour</i>
Minérale22	<i>Lighter than 1 ASTM colour</i>
Minérale100	<i>Lighter than 1 ASTM colour</i>
54	<i>2.5 ASTM colour</i>
CI	<i>Lighter than 4.5 ASTM colour</i>
40	<i>7.5 ASTM colour</i>
39	<i>Lighter than 1 DIL ASTM colour</i>
E3	<i>Lighter than 3.5 DIL ASTM colour</i>
E1	<i>3.5 DIL ASTM colour</i>

Tableau IV-7 : Classement des huiles selon leurs couleurs

IV.4.6. Spectrométrie à énergie dispersive (EDS)

Cette analyse est faite sur les pistes et les débris d'usure des échantillons de l'essai au tribomètre haute température. Les pistes qui ont été analysées sont celles de la graisse et des huiles 39 et minérale22. Les débris sont ceux de la graisse et des huiles E1, 39 et minérale22.

La figure IV-25 représente les spectres à énergie dispersive de l'essai avec la minérale22. L'analyse du spectre de la piste d'usure montre l'absence d'éléments chimiques à la surface autre que le fer et l'oxygène. Donc nous pouvons dire que d'une part, la minérale22 ne contient pas d'additifs, et que d'autre part, il y a une couche d'oxyde qui s'est formée à la surface. Le spectre des débris d'usure montre qu'outre le fer et l'oxygène, le carbone est également présent.

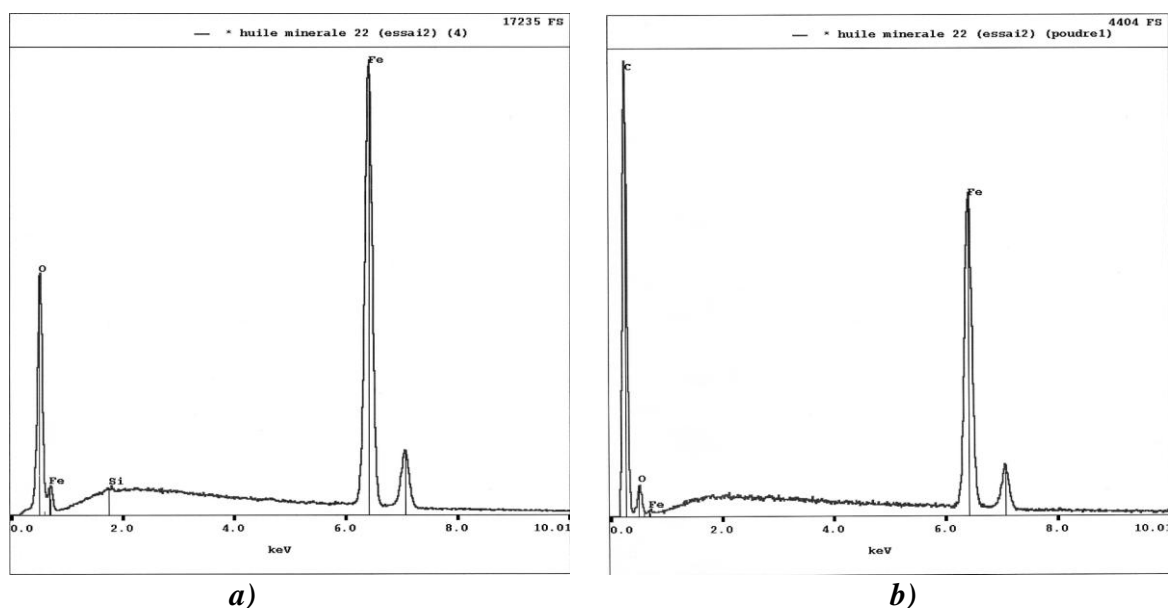
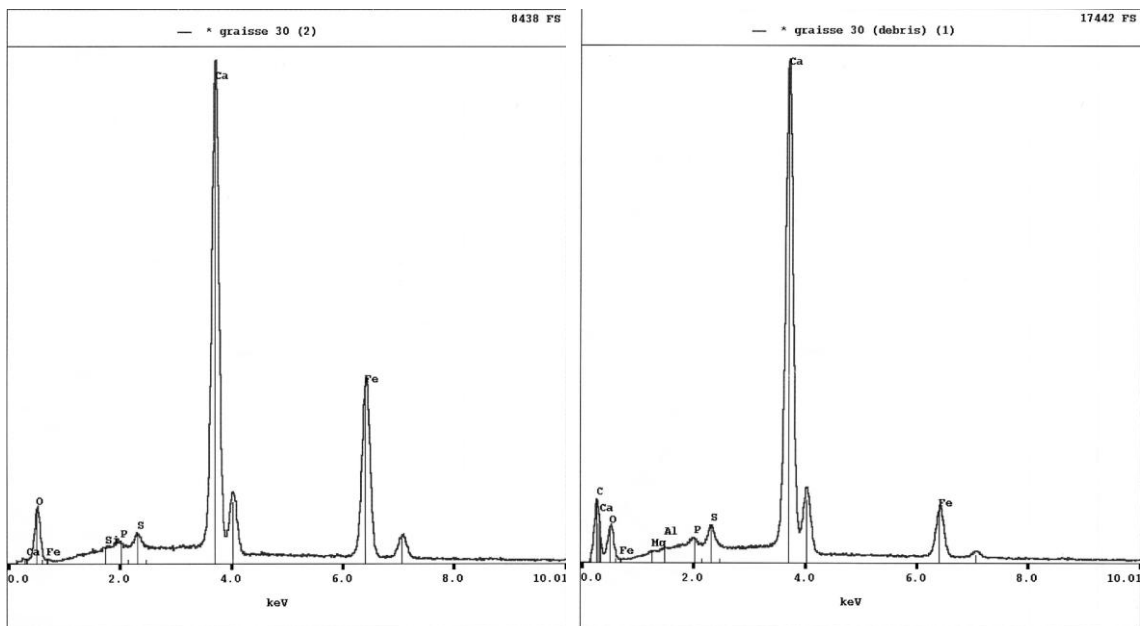


Figure IV-25 : spectres EDS de la minérale22. a) piste b) débris .

La figure IV-26 représente les spectres EDS de la piste et des débris de la graisse30. Le spectre de la piste montre que l'oxyde existe également. De plus, nous trouvons du calcium qui forme une couche blanche à la surface de la piste. Le soufre (caractérisé par son odeur) et le phosphore sont aussi présents. Le spectre des débris révèle que, comme c'est le cas pour la minérale22, en plus des éléments chimiques trouvés sur la surface de la piste, il y a également du carbone.



a)

b)

Figure IV-26 : spectres EDS de la graisse30. a) piste b) débris.

La figure IV-27 représente les spectres de l'huile39. Nous constatons que pour la piste, la calamine existe aussi (Fe + O). De plus, nous trouvons d'autres éléments qui sont le calcium, le soufre et le phosphore. Une analyse plus poussée à 30Kv n'a pas révélé la présence de molybdène. Pour le spectre des débris nous constatons également qu'il y a du carbone.

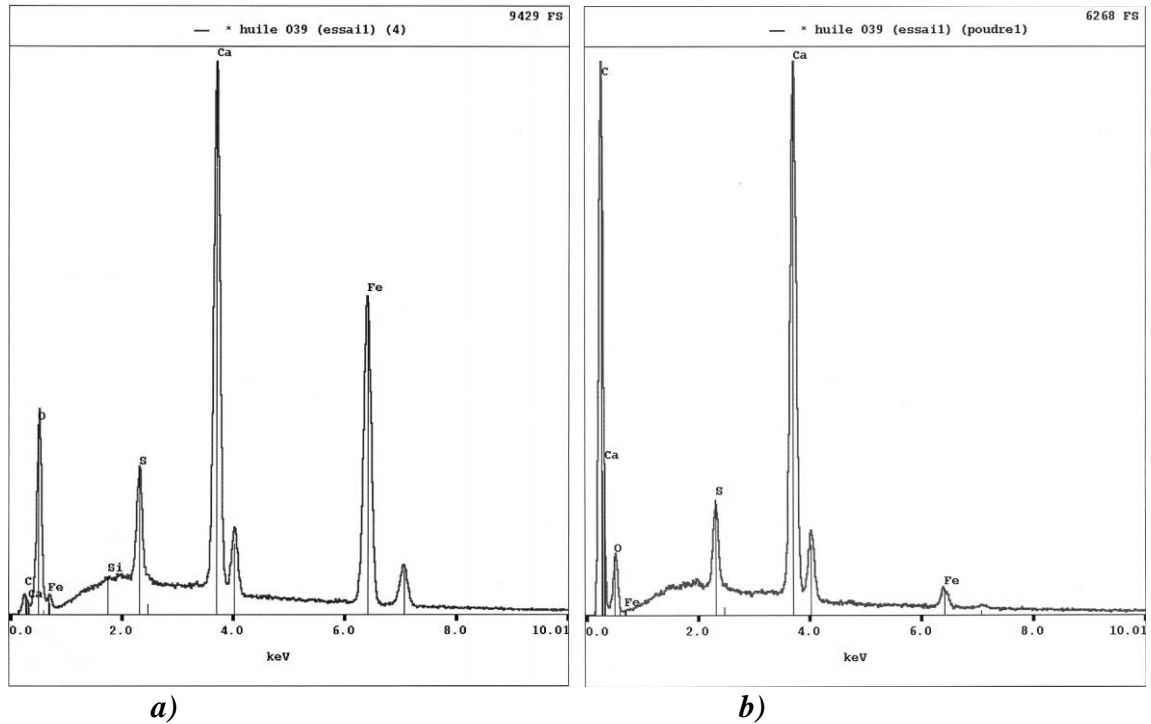


Figure IV-27 : spectres EDS de l'huile 39. a) piste b) débris.

La figure IV-28 représente le spectre des débris d'usure de l'huile E1. Nous constatons qu'il y a les éléments Fe et O qui indiquent la formation de calamine. De plus il y a du soufre, du phosphore et du silicium. Ceci nous permet de supposer que la piste d'usure contient elle aussi ces additifs. Le carbone est également présent.

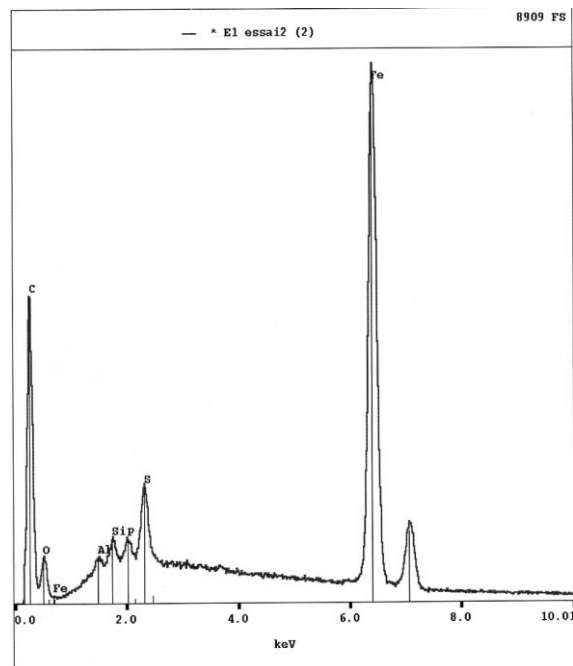


Figure IV-28 : spectres EDS des débris de l'huile E1.

Le tableau IV-8 récapitule les éléments d'additions trouvés dans les lubrifiants par la méthode de spectrométrie à énergie dispersive.

	calcium	soufre	phosphore	silicium
Minérale22				
Huile E1		×	×	×
Graisse 30	×	×	×	
Huile 39	×	×	×	

Tableau IV-8 : Eléments détectés dans les lubrifiants

IV.4.7. Spectroscopie à Infrarouge

Les lubrifiants qui ont été analysés par cette méthode sont les minérales 22 et 100, les huiles E1, E3, CI, CLZ, 39 et 40. L'huile 54 et la graisse30 n'ont pas été testées car nous supposons qu'elles contiennent des traces d'eau d'après le crackle test que nous leurs avons fait subir. En effet, le porte échantillon utilisé pour l'analyse à l'infrarouge est constitué de KBr. C'est un composé hygroscopique (sensible à l'eau) et peut présenter une bande OH que l'on peut confondre avec un OH alcool ce qui peut fausser les résultats.

L'analyse par spectroscopie infrarouge montre qu'il y a 3 familles de lubrifiants selon les produits détectés :

- Famille I : minérales22 et 100
- Famille II : E1, E3, CI, CLZ, 40
- Famille III : 39

La figure IV-29 représente le spectre des minérales 22 et 100. Toutes les deux contiennent des épaulements à 2850 et 2920 cm^{-1} qui correspondent à des hydrocarbures alcanes $-\text{CH}_2-$ qui forment l'huile de base. Les pics à 1450 et 1380 cm^{-1} sont ceux des fonctions alkyles. La minérale 100 contient de plus que la 22 des alcanes $-(\text{CH}_2)_n-$ supplémentaires avec un pic à 720 cm^{-1} . Ceci nous laisse à supposer que ces alcanes supplémentaires font que la 100 soit plus lourde et plus visqueuse que la 22.

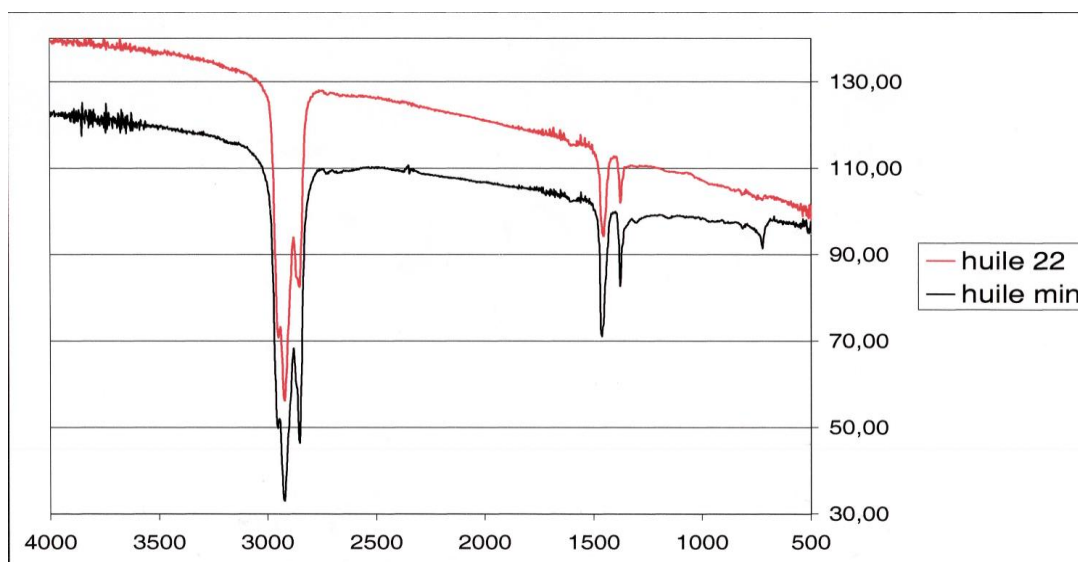


Figure IV-29 : Spectre infrarouge des huiles minérales 22 et 100.

La figure V-30 représente la 2^{ème} famille. Elle est elle-même divisée en 3 sous familles :

- L'huile E1
- Les huiles E3 et CI
- Les huiles CLZ et 40

L'huile E1 possède des épaulements d'hydrocarbures alcanes $-\text{CH}_2-$ à 2850 et 2920 cm^{-1} . Le pic se trouvant légèrement au dessus de 3000 cm^{-1} correspond aux alcènes C-H. Celui à 1745 cm^{-1} est caractéristique des esters C=O. Les 2 pics à 1450 et 1380 cm^{-1} correspondent aux alkyles. Nous détectons également la présence d'esters C-O (pic à 1150 cm^{-1}). L'association des pics 1030 et 1070 cm^{-1} indiquent la présence de sulfonates naturels RSO_3H . Celui à 720 cm^{-1} est des alcanes $-(\text{CH}_2)_n-$. Les deux épaulements à 660 et 650 cm^{-1} correspondent à des additifs phospho-soufrés.

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Les huiles E3 et CI possèdent les mêmes pics que la E1 sauf pour la bande 660-650 cm^{-1} qui n'existe pas (absence d'additifs phospho-soufrés). Par contre, elles contiennent de plus des aldéhydes avec un pic à 1715 cm^{-1} .

Les huiles CLZ et 40 sont également identiques à l'huile E1 sauf pour la bande des phospho-soufrés. Elle ne présentent pas un pic à 1715 cm^{-1} ce qui indique l'absence d'aldéhydes. Mais elles ont un pic à 1650 cm^{-1} qui correspond à des alcènes C=C.

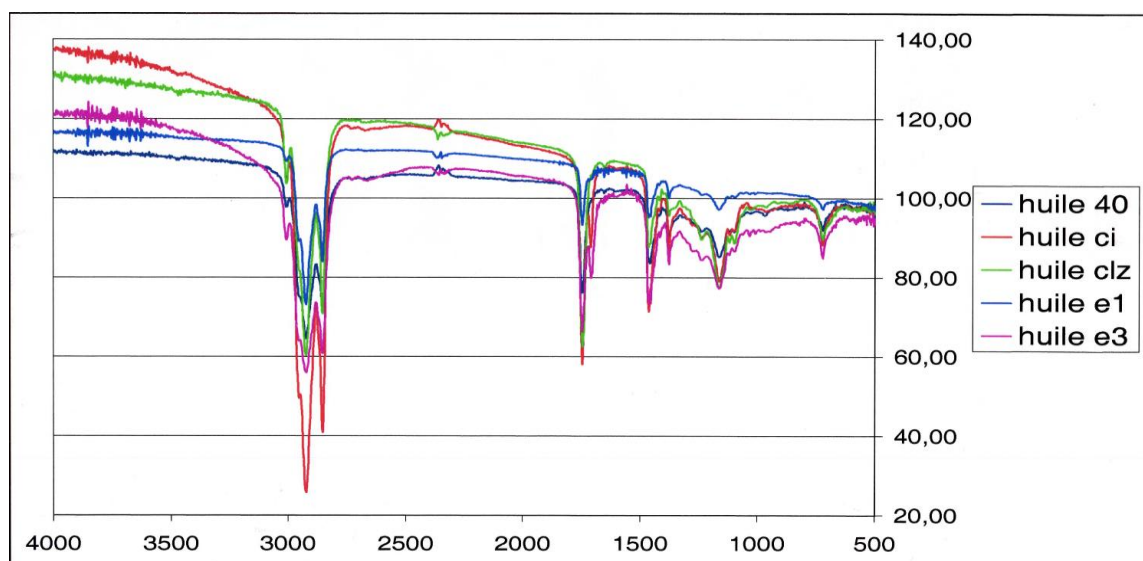


Figure IV-30 : Spectre infrarouge des huiles 40, CI, CLZ, E1 et E3.

La figure IV-31 représente le spectre infrarouge de l'huile 39. Elle contient les mêmes composés que la minérale100 c'est à dire des hydrocarbures alcanes $-CH_2-$ et $-(CH_2)_n-$ et des alkyles. Elle ne contient pas d'alcènes. Le pic à 1745 cm^{-1} est identifié à celui des esters de base (corps gras). Celui à 1250 cm^{-1} aux esters succiniques. Le pic à 1180 cm^{-1} correspond aux sulfonates naturels. A 1150 , c'est l'épaule correspondant aux esters C-O. Le carbonate de calcium est également présent dans l'huile (pic à 860 cm^{-1}).



Figure IV-31 : Spectre infrarouge de l'huile 39.

Chapitre IV : Résultats et Interprétation

Le tableau IV-9 présente un récapitulatif des éléments et des composés organiques trouvés dans les lubrifiants.

Minérale22	Minérale100	E1	E3 et CI	CLZ et 40	39
Alcanes-CH ₂ -	Alcanes-CH ₂ - -(CH ₂) _n -	Alcanes-CH ₂ - -(CH ₂) _n -	Alcanes-CH ₂ - -(CH ₂) _n -	Alcanes-CH ₂ - -(CH ₂) _n -	Alcanes-CH ₂ - -(CH ₂) _n -
Alkyles	Alkyles	Alkyles	Alkyles	Alkyles	Alkyles
		Alcènes C-H	Alcènes C-H	Alcènes C-H C=C	
		Esters C=O C-O	Esters C=O C-O	Esters C=O C-O	Esters C=O C-O Succiniques
		Sulfonates naturels RSO ₃ H	Sulfonates naturels RSO ₃ H	Sulfonates naturels RSO ₃ H	Sulfonates naturels RSO ₃ H
		Additifs phospho- soufrés	Aldéhydes C=O		Carbonate de calcium

Tableau IV-9 : Composés chimiques identifiés dans les lubrifiants

CHAPITRE V

DISCUSSION

Discussion

Au cours des essais mécaniques sur les lubrifiants, nous avons constaté qu'il y a une nette différence entre les comportements tribologiques en termes de coefficients de frottement et d'usure. De cette différence peut se dégager des familles de lubrifiants qui ont des caractéristiques communes similaires.

L'analyse physico-chimique nous a permis de mieux comprendre les causes de ces différences entre les lubrifiants. En effet, les propriétés physiques et la composition chimique ainsi que les additifs ajoutés jouent un rôle important dans le comportement lubrifiant des huiles en l'améliorant ou en lui conférant des caractéristiques qu'il ne possédait pas.

Les huiles minérales 22 et 100 ont un comportement tribologique caractérisé par un coefficient de frottement élevé par rapport aux autres huiles lors de tous les essais mécaniques (au tribomètre haut température, au fretting et à la machine Falex). Ces huiles ne contiennent pas d'éléments additifs (résidu Conradson presque nul et couleur claire). Elles ne sont constituées que d'alcanes et d'alkyles qui forment l'huile de base. Elles ne contiennent aucune trace d'esters qui sont des réducteurs de frottement et des agents dispersants. Ceci est confirmé par l'analyse à l'infrarouge et l'indice de saponification nul. De plus, elles présentent des faciès d'usure très sévère dans tous les essais. Cette usure varie du grippage pour l'essai à haute température jusqu'à la rupture totale de l'éprouvette à l'essai Falex. L'huile minérale 100 est plus visqueuse que la 22 (94 cSt contre 22 cSt) à cause de certains hydrocarbures alcanes qu'elle contient en plus. Pourtant, elle a un comportement lubrifiant semblable à la 22. Ceci nous indique que la viscosité n'est pas un élément fondamental dans l'amélioration des performances lubrifiantes d'une huile.

Les huiles CLZ et 40 contiennent en plus des alcanes et des alkyles qui forment l'huile de base, des alcènes. Le comportement mécanique des deux huiles est semblable en ce qui concerne le coefficient de frottement à haute température ($\mu = 0.14$). Les faciès d'usure des pistes sont également comparables. Pour l'essai de fretting, l'huile 40 a un coefficient de frottement inférieur à celui de la CLZ (respectivement 0.39 et 0.46). Ceci s'explique par le fait qu'elle contient plus d'additifs. Sa couleur est plus sombre que la CLZ et la valeur du résidu Conradson est plus importante (16% contre 0.35%). De plus elle contient des sulfonates

naturels qui sont des additifs anti-rouille et détergents. Ces deux huiles sont formulées avec des esters réducteurs de frottement mais à des quantités différentes. L'indice de saponification de la CLZ est de 204 et celui de l'huile 40 est de 107. De plus, elles ont des viscosités cinématiques très éloignées (34 cSt pour la CLZ et 106 cSt pour la 40). Ces différences de composition entre les deux huiles n'interdisent pas qu'elles ont des comportements lubrifiants comparables. Nous pensons que c'est la quantité d'esters dans la CLZ qui fait combler son manque d'additifs et améliore ses propriétés.

Les huiles E1,E3 et CI ont des coefficients de frottements très proches lors des essais à haute température (μ entre 0.12 et 0.13), des essais de fretting à 100°C (μ entre 0.44 et 0.45) et lors des essais à la machine Falex (μ entre 0.19 et 0.20). De plus ils ont des faciès de pistes d'usure semblables. En effet, ces huiles sont formées d'alcanes, d'alcènes et d'alkyles qui constituent l'huile de base. Ils contiennent également des esters en grandes proportions. Leurs indices de saponification respectifs sont de 91,121 et 108. Ceci explique qu'elles ont des valeurs de coefficient de frottement relativement faibles. Les huiles E3 et CI contiennent en plus des aldéhydes, alors que la E1 contient des additifs phospho-soufrés qui sont connus pour leurs propriétés anti-usure et extrême pression. Ceci est confirmé par l'analyse infrarouge et la spectrométrie à énergie dispersive. Elle contient aussi du silicium qui est un anti-moussant. Dans le cas de l'essai de l'huile CI sur la machine Falex, le cylindre a été très endommagé en le comparant avec ceux des huiles E1 et E3. Cela est dû au fait que la quantité d'additifs ajoutés n'est pas la même pour ces huiles. La couleur claire et la valeur du résidu de Conradson de 3.12% de l'huile CI indique qu'elle contient une quantité d'additifs moins importante que la E1 et E3 (qui sont respectivement à 17.92% et 32.34%).

L'huile 39 a une formule de base semblable aux huiles minérales. Elle est formée d'alcanes et d'alkyles mais elle ne contient pas d'alcènes. Pendant les essais mécaniques, elle a donné un coefficient de frottement des plus bas ainsi que l'usure la moins importante. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'elle contient en plus des esters réducteurs de frottement, des esters succiniques qui sont des additifs dispersants. La quantité d'esters qu'elle contient n'est pas importante si on la compare aux autres huiles. Son indice de saponification est de 32. Mais cela n'empêche pas qu'elle a un bon comportement tribologique. La quantité d'additifs que l'huile 39 contient est relativement importante avec un résidu Conradson de 14.25%. Ce sont des additifs anti-rouille et détergents (les sulfonates naturels), anti-usure et extrême pression (soufre et phosphore). En plus, elle contient du carbonate de calcium. Sa présence est

confirmée par les deux tests à l'infrarouge et l'EDS. C'est un additif détergent, mais en plus il neutralise les acides contenus dans l'huile. Cependant, pour les essais à 700°C, nous avons constaté que cette huile attaque le matériau de la piste et provoque la formation d'hématite Fe_2O_3 . Ceci nous laisse à supposer que la quantité de $CaCO_3$ est insuffisante pour jouer pleinement son rôle dans la neutralisation des acides.

La graisse 30 a donné de bon résultats en ce qui concerne le coefficient de frottement (0.12 à haute température et 0.35 au fretting à 100°C). Pour les traces d'usure elles sont très prononcées pour l'essai de fretting et moins importantes pour l'essai à haute température. L'analyse EDS de la graisse montre qu'elle contient du soufre et du phosphore qui sont des additifs anti-usure et extrême pression et qui lui donnent une couleur jaune et une odeur caractéristique. De plus il y a présence de calcium ce qui indique qu'elle contient du carbonate de calcium qui joue un rôle neutralisant des acides. La quantité de $CaCO_3$ est assez importante. Une couche blanche s'est alors formée sur le faciès de la piste d'usure après l'essai à haute température.

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques des huiles.

Huile	Coefficients de frottement	Viscosité (cSt)	couleur	Résidu Conradson (%)	IS	Additifs et composés identifiés
Min22	0.28 haute température 1.34fretting	22	claire	0.79	2	-Alcanes -Alkyles
Min100	0.12 haute température 0.44fretting	94.5	claire	1.79	0	-Alcanes -Alkyles
CLZ	0.14 haute température 0.46fretting	34.6	claire	0.35	204	-Alcanes -Alkyles -Alcènes -Esters -Sulfonates naturels
40	0.14 haute température 0.39fretting	106.4	sombre	16.05	107	-Alcanes -Alkyles -Alcènes -Esters -Sulfonates naturels
E1	0.12 haute température 0.44fretting	99.2	sombre	17.92	91	-Alcanes -Alkyles -Alcènes -Esters -Sulfonates naturels -Additifs phospho-soufrés -Soufre -Phosphore

						-Silicium
E3	0.12 haute température 0.44fretting	105.6	sombre	32.34	121	-Alcanes -Alkyles -Alcènes -Esters -Sulfonates naturels -Aldéhydes
CI	0.13 haute température 0.45fretting	70.7	claire	3.12	108	-Alcanes -Alkyles -Alcènes -Esters -Sulfonates naturels -Aldéhydes
39	0.09 haute température 0.43fretting	229.8	sombre	14.25	32	-Alcanes -Alkyles -Esters -Sulfonates naturels -CaCO ₃ -Soufre -Phosphore -Calcium
54	0.16 haute température 0.74fretting	53.6	mi-claire	6.78	110	
Graisse30	0.12 haute température 0.35fretting					-Soufre -Phosphore -Calcium







 Constituants de base	 Anti-usure et extrême pression
 Réducteurs de frottement et dispersants	 Neutralisant les acides et détergents
 Antirouille et détergents	 Anti-mousse

Tableau V 1 : résumant les principales caractéristiques des huiles

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

D'après l'étude comparative des propriétés des huiles végétales, minérales et synthétiques L'étude des lubrifiants permet de mieux comprendre et d'analyser leur comportement mécanique. Dans cette perspective, nous nous sommes donné comme objectif de trouver des additifs dans les lubrifiants qui nous donnent des renseignements sur leur pouvoir lubrifiant par la compréhension de leur interaction avec les surfaces en contact.

D'après des essais mécaniques sur les lubrifiants, nous avons constaté qu'il y a une nette différence entre les comportements tribologiques en termes de coefficients de frottement et d'usure. De cette différence peut se dégager des familles de lubrifiants qui ont des caractéristiques communes similaires

L'analyse physico-chimique nous a permis de mieux comprendre les causes de ces différences entre les lubrifiants. En effet, les propriétés physiques et la composition chimique ainsi que les additifs ajoutés jouent un rôle important dans le comportement lubrifiant des huiles en l'améliorant ou en lui conférant des caractéristiques qu'il ne possédait pas.

Les huiles minérales 22 et 100 ont un comportement tribologique caractérisé par un coefficient de frottement élevé par rapport aux autres huiles lors de tous les essais mécaniques (au tribomètre haut température, au fretting et à la machine Falex).

Les huiles CLZ et 40 contiennent en plus des alcanes et des alkyles qui forment l'huile de base
Les huiles E1, E3 et CI ont des coefficients de frottements très proches lors des essais à haute température

Dans l'étude de la lubrification à haute température, il est nécessaire de décider quel niveau de frottement est acceptable. Le choix de la valeur du coefficient de frottement que l'on considère acceptable est fait d'une manière arbitraire et doit être en relation avec les performances recherchées de tout le système.

Liste des tableaux

<i>Tableau III-1 : prises d'essai des échantillons.....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau III-2 : conditions d'essai.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau IV-1 : récapitulatif des conditions d'essais et des faciès des pistes.....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau IV-2 : Conditions expérimentales de la mesure de la viscosité.....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau IV-3 : Données expérimentales.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau IV-4 : IS mesurés et donnés.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau IV-5 : Résultats obtenus pour le résidu de Conradson.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau IV-6 : résultats obtenus pour le crackle test.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau IV-7 : Classement des huiles selon leurs couleurs.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau IV-8 : Eléments détectés dans les lubrifiants.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau IV-9 : Composés chimiques identifiés dans les lubrifiants.....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau V-1 : résumant les principales caractéristiques des huiles.....</i>	<i>83</i>

Liste des figures

<i>Figure II-1 : a)évolution de la température en fonction du temps b) taux de détérioration en fonction du temps.....</i>	<i>10</i>
<i>Figure II-2 : a) évolution de la dureté avec la température b)évolution des contraintes de fluage avec la température.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure II-3 : évolution du taux de rayonnement avec la température.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure II-4 : évolution de la viscosité avec la température.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure II-5 : évolution du coefficient de frottement avec la température.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure II-6 : courbe de Stribeck.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure II-7 : influence de la sévérité du raffinage sur l'oxydation.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure II-8 : évolution de l'oxydation avec le temps.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure III-1 : 2.1) : tube viscosimétrique capillaire. 3.1) : appareil de mesure viscoclock.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure III-2 : Schéma du montage à reflux.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure III-3 :Schéma du dispositif expérimental.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure III-4 : Schéma du dispositif expérimental.....</i>	<i>38</i>
<i>FigureIII-5 : Tintomètre.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure IV-1 : Comparaison des coefficients de frottement pour un taux d'humidité relative aux environs de 60%(Débit : 5 ml/mn).....</i>	<i>42</i>
<i>Figure IV-2 : Comparaison des coefficients de frottement pour un taux d'humidité relative aux environs de 35%.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure IV-3 : Comparaison des coefficients de frottement moyens pour une humidité relative aux environs de 35% et un débit de 5 ml/mn.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure IV-4 : Schéma du faciès d'une piste.....</i>	<i>44</i>

<i>Figure IV-5 : Schéma représentatif du délaminage sur la surface de la piste d'usure d'après [11].....</i>	<i>44</i>
<i>Figure IV-6 : Vues microscopiques des zones de grippage : a) lubrification avec la minérale 22. b) lubrification avec l'huile CLZ.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure IV-7 : vues microscopiques des faciès des pistes d'usure avec les lubrifiants : a) huile 39. b) huile 40. c) huile CLZ. d) minérale 100. e) huile E3. f) minérale 22.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure IV-8 : micro détails des faciès des pistes : a) et b) : minérale 22. c), d) et e) : huile 39. f) graisse 30.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure IV-9 : vues microscopiques des surfaces des galets lubrifiés avec :</i>	
<i>a) : la minérale 22. b) : l'huile 40. c) : l'huile CI. d) : l'huile CLZ.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure IV-10 : Comparaison des coefficients de frottement pour la minérale 22.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure IV-11 : Comparaison des coefficients de frottement pour l'huile 40.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure IV-12 : Comparaison des coefficients de frottement au fretting à température ambiante.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure IV-13 : histogramme comparatif des coefficients de frottement moyens.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure IV-14 : Comparaison du coefficient de frottement au fretting à 100°C.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure IV-15 : Comparaison des coefficients de frottement moyens au fretting à température ambiante et à 100°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure IV-16 : traces d'usure du fretting. a) contact sec, à température ambiante : b) graisse 30, c) huile 39, d) CLZ, e) minérale 22. à 100°C : b') graisse 30, c') huile 39, d') CLZ, e') minérale 22.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure IV-17 : Evolution du couple en fonction du temps et de la charge.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure IV-18 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps et de la charge.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure IV-19 : Evolution de l'usure en fonction du temps et de la charge.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure V-20 : Perte de masse des cylindres.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure IV-21 : Viscosité cinématique des huiles à 40°C.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure IV-22 : classement des huiles selon leurs indices de saponification.....</i>	<i>68</i>

<i>Figure IV-23 : comparaison des indices de saponification.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure IV-24 : résidus de Conradson des huiles.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure IV-25 : spectres EDS de la minérale22. a) piste b) débris.....</i>	<i>71</i>
<i>Figure IV-26 : spectres EDS de la graisse30. a) piste b) débris.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure IV-27 : spectres EDS de l'huile 39.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure IV-28 : spectres EDS des débris de l'huile E1.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure IV-29 : Spectre infrarouge des huiles minérales22 et 100.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure IV-30 : Spectre infrarouge des huiles 40, CI, CLZ, E1 et E3.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure IV-31 : Spectre infrarouge de l'huile 39.....</i>	<i>77</i>

Références Bibliographiques

- [1] AYEL JEAN, *Les lubrifiants liquides*, Polycopié de MQ05, 2000
- [2] JEAN-PIERRE WAUQUIER, JEAN-PIERRE FAVENNEC, « Le raffinage du pétrole: Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication », Edition Technip, vol.1, Paris, 1994.
- [3] Thomas Christian Thomsen, « The Practice of Lubrication: An Engineering Treatise on the Origin, Nature and Testing of Lubricants, Their Selection, Application and Use », 2010.
- [4] G. Heinrich, « Petroleum refining », volume 1, Edition Technip, Paris, 1995.
- [5] JEAN FRÊNE, D.NICOLAS, B.DEGUEURCE, « Hydrodynamic lubrication: bearings and thrust bearings », Tribology series, 33, 1997.
- [6] JEAN PAUL CANSELIER, « Energie et formulation », Les cahiers de formulation , vol. 13, Edition EDP Sciences, France, 2005.
- [7] D. M. PIRRO, A. A. WESSOL, J.GEORGE WILLS, « Lubrication fundamentals », 2emeEdition, Virginia, 2001.
- [8] SCHILLING A. « Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs », Editions Technip 1975.
- [9] Jan Pospíšil, Peter P. Klemchuk , « Oxidation inhibition in organic materials », Volume 1,USA, 1989.
- [10] Jean AYEL, « Lubrifiants, Additifs à action chimique », Techniques de l'ingénieur, traité Génie mécanique, BM 5 343, Paris, 1996.
- [11] SQARizvi, « Lubricant additives and their functions ». In SD Henry, ed. Metals handbook, Tenth Ed. 1992.
- [12] KU Ingold. « Inhibition of autoxidation of organic substances in liquid phase ». Chem Rev 61, 563–589,1961 .
- [13] Bernard Damin, Daniele Eber, Pierre Hoornaert, Claude Rey, « Additives for Lubricating oil, Their process of preparation and lubricating compositions containing them », USA pat. N° 4,834,892, May 30, 1989.
- [14] Theo Mang,Wilfried Dresel, « Lubricants and Lubrication », 2eme Edition, Germany, 2007.
- [15] FIRAS AWAJA, DUMITRU PAVEL, « Design Aspects of Used Lubricating Oil Rerefining » , Netherlands, 2006.
- [16] W. J. Bartz, (Ed.), « Additive fur Schmierstoffe », Bd. 2, Vincent Verlag, Hannover, 1986, S.161ff.

- [17] Mark Edward Okazaki, Tom Opstal, Sabine M. Elias, « turbine oil composition method for making thereof », USA pat. N° 2008/0096779 A1, April 24, 2008.
- [18] DOWSON D. - "History of Tribology". Longmans, 1979 . Second Edition, Professional Engineering Publishing, 1998.
- [19] LANSDOWN A.R., *High temperature lubrication*, MEP (Mechanical Engineering Publications Limited), 1994
- [20] R. Keith Mobley, Lindley R. Higgins, Darrin J. Wikoff, « Maintenance Engineering Handbook », 7eme Edition, 2008.
- [21] W. H. Stadtmiller, Andrew N. Smith, « Aspects of lubricant oxidation: a symposium », Ann Arbor, MI, 1986, p.38.
- [22] Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor, Grazyna Stachowiak, « Experimental methods in tribology », Netherlands, 2004, p. 232.
- [23] ZENON PAWLAK, « Tribochemistry of Lubricating Oils », Netherlands, 2003.
- [24] M Rasberger, «Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants », London, 1997.
- [25] ASTM D2670-95.
- [26] DELAMARE FRANCOIS, « Existe-t-il une tribochimie », *Frottement et usure : la tribologie...synthèse et applications*, Journées Francophones de tribologie, 28, 29 et 30 mai 2002, CETIM Senlis.
- [27] NF T60-110.
- [28] ASTM D1500.
- [29] SALLIT IMAD, «Conception et réalisation d'un tribomètre à haute température – Application à l'étude du frottement et de l'usure dans des procédés de mise en forme », thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC, juillet 2000.
- [30] A. FAVILLE FREDERICK, A. FAVILLE WILLIAM, « Falex Procedures for Evaluating Lubricants », *23rd ASLE annual meeting*, Cleveland, Ohio, 6-9 may 1968.
- [31] MECKLENBURG K.R., « Forces in the Falex Configuration », *ASLE (American Society of Lubrication Engineers)*, Midwest Research Institute, Kansas City, Missouri.
- [32] NAJJAR SANAA, « Falex Pin & Vee Block Test Machine », *rapport de stage*, octobre 2001.