



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES
LABORATOIRE DE SYNTHESE PETROCHIMIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

Elaboré par

Mlle HAIDER Soumia

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN GENIE DES PROCEDES

OPTION : Pétrochimie

Thème :

***Optimisation des concentrations
des additifs des huiles lubrifiantes algériennes
(pour moteurs à essence)***

Mr. HAMADA. Boudjema
Mr. DIBI. Amar
Mr. HACHEMI. Messaoud
Mr. MIMOUN. Hadj
Mr. KADDOUR. Omar

Professeur (UMBB)
Professeur (UHLB)
Professeur (UMBB)
M.C (A) (UMBB)
Professeur (UMBB)

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Promoteur

Année universitaire 2010/2011

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu notre DIEU, qui m'a donné la force pour accomplir ce modeste travail.

Je tiens beaucoup à remercier monsieur le professeur KADDOUR, Omar mon directeur de mémoire, pour son aide, ses remarques pertinentes et surtout pour le temps qu'il m'a accordé et ceci malgré ses nombreuses charges.

Mes vifs remerciements vont à monsieur le professeur HAMADA. Boudjema d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens beaucoup à remercier monsieur le docteur MIMOUN. Hadj qui n'a ménagé aucun effort pour m'aider à réaliser ce mémoire, et surtout pour son soutien moral.

Ma profonde gratitude va à monsieur le professeur HACHEMI. Messaoud Professeur à l'Université de Boumerdes (FSI) d'accepté d'être membre de ce jury.

Je remercie aussi monsieur le professeur DIBI. Amar Professeur à l'Université de Batna d'accepté d'être membre de ce jury.

Je tiens à remercier infiniment monsieur YAKHLEF. Bouaalam de département d'automatisation pour son aide.

Je présente mes chaleureux remerciements à tous les enseignants du département Génie des Procédés chimiques et pharmaceutiques de la FHC, pour leurs aides et orientations durant mes études.

Je remercie également tous le personnel de département Génie des Procédés chimiques et pharmaceutiques de la FHC pour leur contribution à ce travail.

Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Soumia

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

À mes très chers parents.

À mon très cher frère

À mes sœurs ainsi que leurs enfants.

À tous mes amis (es).

Soumia

ملخص :

يتعرض محرك في وضعية حركة لصدمات قاسية ، لحرارة عالية ، لضغط شديد و احتكاك قوي. لضمان بقاء عناصره الآلية في حالة جيدة يجب تزويده بزيت مناسبة و إخلاء فعال للحرارة. من أجل هذا نستعمل زيت (يتم استعمالها في المحركات) يكون من شأنها تبريد و تنظيف عناصر المحرك بوضع طبقة واقية بين العناصر المحرك المتحركة لتفادي الاحتكاك حديد/حديد. نتحصل على هذه الزيوت بتخليط زيت ذات قاعدة معدنية من أصل نفطي (من 88 إلى 80 %) مع مجموعة مواد إضافية مختلفة (من 12 إلى 20 %). تتميز الزيت المعدنية بخصائص ريولوجية : اللزوجة ، مؤشر اللزوجة (VI) و نقطة التدفق ، بالإضافة إلى الخصائص السطحية : قوة التنظيف ، الانحلال ، الخصائص الحرارية و الالتهاجية. يمكن تحسين هذه الخصائص بمجموعة المواد الإضافية حيث تسمح هذه الأخيرة بتحسين المقاومة للتأكسد، تخفيض نقطة التدفق، رفع VI، كما تساهم في نظافة المحرك و تضمن المقاومة ضد التلف و التآكل. غير أن وجود العناصر الإضافية بصفة مكثفة يمكن أن يكون مضرًا ، لهذا علينا التقليل من تركيز المواد الإضافية مع ضمان السير الجيد للمحرك في نفس الوقت.

الكلمات الأساسية : محرك، زيت، زيت معدنية، ريولوجيا، مجموعة مواد إضافية.

Résumé :

Un moteur en mouvement subit des chocs brutaux, une chaleur extrême, des pressions élevées et des frottements secs. Pour assurer la survie de ses composantes mécaniques, il faut lui fournir une lubrification adéquate et une évacuation de chaleur efficace. Pour cela, on utilise des lubrifiants pour moteur qui servent à lubrifier, à refroidir et à nettoyer les organes du moteur par la formation d'un film protecteur entre les pièces mobiles pour éviter le frottement métal/métal. Ces lubrifiants sont obtenus par mélange d'une huile de base minérale d'origine pétrolière (de 80 jusqu'à 88 %) avec un paquet d'additifs divers (de 12 jusqu'à 20 %). Une huile minérale est caractérisée par des propriétés rhéologiques : la viscosité, L'indice de viscosité (VI), le point d'écoulement ; des propriétés superficielles : la détergence et dispersité, et des propriétés thermiques et d'inflammabilité. Ces propriétés peuvent être améliorées par le paquet d'additifs. Ce dernier améliore la résistance à l'oxydation, abaisse le point d'écoulement, élève le VI, contribue à la propreté du moteur et assure une protection contre l'usure et la corrosion. Néanmoins, la présence des additifs en grande quantité reste nocive. Pour cela, on veut minimiser la concentration des additifs et en même temps, garantir le bon fonctionnement du moteur.

Mots-clés : Moteur, lubrifiant, huile minérale, rhéologie, paquet d'additifs.

Abstract :

An engine in movement undergoes brutal shocks, an extreme heat, high pressure and sharp friction. To ensure the survival of its mechanical components, it is necessary to provide it with adequate lubrication and efficient heat evacuation. For this we use lubricants for engine which are used to lubricate, cool and clean the parts of the engine by the deposit of a protective film between the moving parts of the engine to avoid metal/metal friction. These lubricants are obtained by mixture of a mineral basic oil of petroleum origin (from 80 to 88 %) with a package of various additives (from 12 to 20%). A mineral oil is characterized by rheological properties: viscosity, the viscosity index (VI), the flow point; surface properties: detergency and dispersion and thermal and inflammability properties. These properties can be improved by the package of additives, this last one improves the oxidation resistance, lowers the flow point, raises the VI, contributes to the cleanliness of the engine and ensures a protection against erosion and corrosion. Nevertheless, the presence of the additives in great quantity is harmful, for this we want to minimize the concentration of these additives and at the same time guarantee the correct functioning of the engine.

Key words: Engine, lubricant, mineral oil, Rheology, package of additives.

Liste des tableaux

Tableau- 1 : La Classification des huiles pour moteurs (S.A.E. J 300, Déc.95) d'après.

Tableau- 2 : Le pourcentage massique des huiles additivées :

Tableau- 3 : Les Caractéristiques d'huile de base destinée pour la fabrication d'huile lubrifiante pour moteur à essence 20W50 de la Raffinerie d'Arzew.

Tableau- 4 : Les Caractéristiques des huiles additivées à différentes concentrations.

Tableau- 5 : Les Caractéristiques l'huile lubrifiante pour moteur à essence 20W50 commercialisée par la NAFTEC d'Arzew.

Tableau- 6 : La masse volumique des huiles.

Tableau- 7 : La couleur des huiles d'après la norme ASTM.

Tableau- 8 : La viscosité cinématique des huiles à 40 °C et à 100 °C.

Tableau- 9 : L'indice de viscosité des huiles.

Tableau- 10 : Le résidu « CONRADSON » des huiles.

Tableau- 11 : L'indice d'acide des huiles.

Tableau- 12 : Le point d'écoulement et le point de trouble des huiles.

Tableau- 13 : La masse volumique des huiles oxydées :

Tableau- 14 : La viscosité cinématique des huiles oxydées à 40 °C et à 100 °C :

Tableau- 15 : L'indice de viscosité des huiles.

Tableau- 16 : La perte de masse des huiles.

Tableau- 17 : La perte de masse de la lame de cuivre utilisée comme catalyseur dans l'oxydation des huiles .

Tableau- 18 : L'indice d'acide des huiles oxydées.

Tableau- 19 : L'indice d'ester des huiles oxydées.

Tableau- 20 : Le résidu « CONRADSON » des huiles oxydées.

Tableau- 21 : Le point d'écoulement des huiles oxydées.

Tableau- 22 : La quantité de boue formée lors de l'oxydation des huiles lubrifiantes.

Tableau- 23 : La quantité de vernis formée lors de l'oxydation des huiles lubrifiantes.

Liste de figures

Figure 1 – Procédé de fabrication des huiles minérales classiques. Schéma simplifié du procédé aux solvants.

Figure 2 – Mode d'action des additifs améliorant l'indice de viscosité.

Figure 3 – Structures chimiques et propriétés des ZnDTP.

Figure 4 – Écoulement newtonien dans un film d'huile.

Figure 5 – Différents modèles de tubes viscosimétriques.

Figure 6 – Vue simplifiée d'un réseau artificiel de neurones

Figure 7 -1- Montage du test de l'oxydation des huiles lubrifiantes d'après la norme ASTM.

Figure 7 -2- Montage du test de l'oxydation des huiles lubrifiantes d'après la norme ASTM.

Figure 8 – Changement des masses volumiques des huiles en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

Figure 9 – Changement des viscosités cinématiques des huiles à 40 et 100 °C en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

Figure 10 – Changement de l'indice de viscosité en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

Figure 11 – Changement des indices d'acide et celui d'ester en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

Figure 12 – Changement du résidu de « CONRADSON » en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

Figure 13 – Changement des températures spécifiques en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

Figure 14 – Changement des pertes de masse des huiles et de la lame de cuivre en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs après l'oxydation.

Figure 15 – Changement des quantités des boues et des vernis formées lors de l'oxydation en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	p 01
CHAPITRE I : LES HUILES LUBRIFIANTES	
1-FONCTIONS DES LUBRIFIANTS.....	p 03
2-LES HUILES DE BASE.....	p 03
2.1 Huiles d'origine végétale.....	p 03
2.2 Huiles de base minérales.....	p 03
2.2.1 Obtention des huiles minérales.....	p 04
2.2.2 Procédés d'hydrotraitement des huiles minérales	p 06
2.3 Huiles de synthèse.....	p 07
2.3.1 Hydrocarbures synthétiques.....	p 07
2.3.1.1 Polyalphaoléfines hydrogénées	p 07
2.3.1.2 Polyoléfines internes	p 07
2.3.1.3 Polybutènes et polyisobutènes.....	p 07
2.3.1.4 Hydrocarbures aromatiques alkylés.....	p 08
2.3.1.5 Hydrocarbures cycloaliphatiques.....	p 08
2.3.2 Esters	p 08
2.3.2.1 Diesters (esters de diacides)	p 09
2.3.2.2 Esters de néopolyols	p 09
2.3.2.3 Esters complexes	p 09
2.3.2.4 Esters polymères ou polyesters.....	n 09
2.3.2.5 Triesters aromatiques	p 10
2.3.3 Polyglycols	p 10
2.3.4 Esters phosphoriques	p 10
2.3.5 Dérivés siliciés	p 10
2.3.5.1 Silicones.....	p 10
2.3.5.2 Esters siliciques.....	p 11
2.3.6 Polyphényléther(s)	p 11
2.3.7 Composés organiques halogénés.....	p 12
2.3.7.1 Composés chlorés	p 12
2.3.7.2 Composés fluorés.....	p 12
2.3.7.3 Composés chlorofluorés.....	p 12

CHAPITRE II : PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DES LUBRIFIANTS

1- INTRODUCTION.....	p 13
2- PROPRIETES MASSIQUES.....	p 13
2-1- Masse volumique.....	p 13
2-2- Densité d'une huile.....	p 13
3- COULEUR	p 13
4- CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES.....	p 14
4-1- Viscosité.....	p 14
4-1-1- Viscosité dynamique.....	p 14
4-1-2- Viscosité cinématique.....	p 15
4-1-3- Indice de viscosité (VI) (Viscosity Index ou VI)	p 15
4-2- Propriétés d'écoulement à basse température.....	p 15
4-2-1- Point d'écoulement (pour point)	p 15
5- CARACTERISTIQUES SUPERFICIELLES	p 16
5-1- Propriétés détergentes et dispersives.....	p 16
6- CARACTERISTIQUES DE COMPATIBILITE.....	p 16
6-1- Miscibilité et compatibilité entre lubrifiants.....	p 16
6-2- Compatibilité avec les matériaux synthétiques.....	p 17
6-2-1- Tenue des joints.....	p 17
6-2-2- Matières plastiques.....	p 17
7- CARACTERISTIQUES THERMIQUES ET D'INFLAMMABILITE.....	p 17
7-1- Propriétés de transfert thermique.....	p 17
7-2- Volatilité.....	p 17
7-3- Résistance à l'inflammation.....	p 17
8- RESISTANCE A L'OXYDATION.....	p 18
9- RESISTANCE A LA CORROSION.....	p 18
10- RESISTANCE A L'HYDROLYSE.....	p 18
11- FILTRABILITE.....	p 19
12- PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES MECANQUES.....	p 19
12-1- Propriétés de frottement.....	p 19
12-2- Propriétés antiusure et extrême-pression.....	p 19
12-3- Propriétés de résistance au cisaillement mécanique.....	p 20
13- CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET ANALYSES.....	p 20
	p 20

13-1- Indice de neutralisation (acidité et/ou basicité des huiles)	
13-2- Teneur en cendres.....	p 20
13-3- Teneur en carbone résiduel.....	p 20
13-4- Teneur en insolubles.....	p 21
13-5- Teneur en eau.....	p 21
13-6- Teneur en glycols.....	p 21
13-7- Teneur en carburant des huiles moteurs.....	p 21
13-8- Teneur en éléments des lubrifiants.....	p 21
13-9- Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)	p 21
13-10- Analyses chromatographiques.....	p 22
14- CLASSIFICATION DES HUILES LUBRIFIANTES.....	p 22
14-1- Les spécifications API (American Petroleum Institute)	p 22
14-2- La classification S.A.E.....	p 22
14-3- Les spécifications CCMC – ACEA.....	p 23
15- FORMULATION DES HUILES (COMPOUNDAGE)	p 24
CHAPITRE III : LES ADDITIFS POUR LUBRIFIANTS	
1- INTRODUCTION	p 26
2- LES DIFFERENTS TYPES DES ADDITIFS POUR HUILES LUBRIFIANTES.....	p 26
2-1- Additifs améliorant l'indice de viscosité	p 26
2.1.1 Polyesters ou polymères d'esters.....	p 27
2.1.2 Polymères hydrocarbonés	p 28
2.1.3 Polymères mixtes esters-oléfines.....	p 29
2.2 Additifs antioxydants.....	p 30
2.2.1 Mécanisme de l'oxydation.....	p 30
2.2.2 Inhibiteurs radicalaires.....	p 32
2.2.3 Destructeurs d'hydroperoxydes.....	p 34
2.2.4 Désactivateurs et passivateurs de métaux.....	p 36
2.3 Additifs détergents organométalliques.....	p 36
2-3-1 Alkylarylsulfonates de calcium ou de magnésium.....	p 36
2-3-2 Alkylphénates de calcium ou de magnésium.....	p 37
2-3-3 Alkylsalicylates de calcium ou de magnésium.....	p 37
2-3-4 Alkylthiophosphonates de baryum.....	p 37
2.4 Additifs dispersants sans cendres.....	p 39
	p 43

2.5 Additifs antiusure	
2.6 Additifs inhibiteurs de corrosion.....	p 44
2.6.1 Additifs antirouille.....	p 44
2.6.2 Additifs anticorrosifs.....	p 44
2.7 Autres additifs pour huiles moteurs.....	p 45
2.7.1 Additifs abaisseurs de point d'écoulement.....	p 45
2.7.2 Additifs antimousse.....	p 46
2.7.3 Additifs réducteurs de frottement (friction reducers)	p 47

CHAPITRE IV : LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

1- INTRODUCTION.....	p 49
2- HISTORIQUE.....	p 50
3- APPLICATION	p 51
4- LIMITES D'UTILISATION	p 52
5- APPRENTISSAGE DES RESEAUX DE NEURONES FORMELS	p 52

ETUDE EXPERIMENTALE

1- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES ET DES PROPRIETES DES HUILES LUBRIFIANTES.....	p 55
1-1- Les produits étudiés.....	p 55
1-1-1- L'huile de base.....	p 55
1-1-2- Les huiles additivées.....	p 55
1-1-3- L'huile commerciale.....	p 55
1-2- Les Caractéristiques des huiles avant l'oxydation.....	p 55
1-2-1- Les Caractéristiques d'huile de base.....	p 55
1-2-2- Les Caractéristiques des huiles additivées.....	p 56
1-2-3- Les Caractéristiques d'huile commerciale 20W50.....	p 56
1-3- Les normes des caractéristiques.....	p 57
1-3-1- La masse volumique.....	p 57
1-3-1-1- L'objet et principe de la norme : Selon la norme ASTM D-1298.....	p 57
1-3-1-2- Résultats.....	p 57
1-3-2- La couleur.....	p 57
1-3-2-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-1500.....	p 57
1-3-2-2- Résultats.....	p 58
1-3-3- La viscosité.....	p 58

1-3-3-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-446-004....	p 58
1-3-3-2- Résultats.....	p 59
1-3-4- L'indice de viscosité.....	p 59
1-3-4-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-2270-93...	p 59
1-3-4-2- Résultats.....	p 61
1-3-5- Le résidu « CONRADSON »	p 61
1-3-5-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-189-01.....	p 61
1-3-5-2- Résultats.....	p 62
1-3-6- L'indice d'acide.....	p 62
1-3-6-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-664.....	p 62
1-3-6-2- Résultats.....	p 63
1-3-7- Détermination des points de trouble et d'écoulement des huiles lubrifiantes...	p 63
1-3-7-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-97.....	p 63
1-3-7-2- Résultats.....	p 63
2- TEST D'OXYDATION.....	p 64
2-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM 3882.....	p 64
2-2- Le mode opératoire.....	p 64
2-3- Appareillage de l'essai.....	p 64
2-4- Les caractéristiques des huiles oxydées.....	p 65
2-4-1- La masse volumique des huiles oxydées.....	p 65
2-4-2- La viscosité cinématique des huiles oxydées à 40 °C et à 100 °C.....	p 66
2-4-3- L'indice de viscosité des huiles oxydées.....	p 67
2-4-4- Détermination des pertes de masse des huiles et de la lame de cuivre.....	p 67
2-4-5- l'indice d'acide des huiles oxydées.....	p 68
2-4-6- l'indice d'ester des huiles oxydées.....	p 69
2-4-6-1- L'objet et le principe de la norme : Selon la norme ASTM D-2896.....	p 69
2-4-7- Détermination du résidu « CONRADSON »	p 70
2-4-8- Détermination du point d'écoulement.....	p 70
2-4-9- Détermination des quantités de vernis et de boue formées lors de l'oxydation	p 71
3- LE MODELE DE CALCUL MATHEMATIQUE.....	p 72
3-1- Les programmes.....	p 72
3-2- Les graphes de changements des caractéristiques des huiles avant l'oxydation.....	p 74
CONCLUSION.....	p 85

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

La lubrification est un aspect important de la tribologie. Il y a plus de 4000 ans, les Egyptiens utilisaient déjà des bitumes en guise de lubrifiants dans le cadre du déplacement de lourdes charges. Vers 1500 avant J-C, ces mêmes Egyptiens ont été les premiers à développer un lubrifiant plus efficace en mélangeant de la glue à d'autres substances. Les lubrifiants sont principalement des moyens permettant de lubrifier, refroidir et nettoyer les organes du moteur par la formation d'un film protecteur entre les pièces mobiles pour éviter les frottements métal sur métal. Ils sont proposés sous des formes différentes (solides, liquides ou gazeuses). Les huiles lubrifiantes sont composées des huiles de base généralement d'origine naturelle (végétale, animale ou minérale), synthétiques ou bien semi-synthétiques et des additifs.

Une huile de base obtenue avec les meilleures techniques de raffinage ne peut se comporter à elle seule d'une manière satisfaisante dans un moteur. Les huiles minérales non additivées qui étaient autrefois utilisées avec succès pour le graissage des moteurs thermiques ne sont pas capables d'assurer cette mission aujourd'hui. En effet, la technologie des moteurs modernes diffère totalement de leurs prédécesseurs. Les contraintes thermiques, la mauvaise qualité des combustibles (carburants) et surtout les exigences des moteurs imposent aux formules d'huiles, des nouvelles propriétés ou bien de renforcer celles déjà existantes. A cet effet, des additifs sont ajoutés en très faibles quantités dans l'huile de base. On peut trouver dans une huile : ceux qui luttent contre l'oxydation et qui sont aussi inhibiteurs de corrosion, abaisseurs du point de congélation, ceux utilisés pour l'amélioration de l'indice de viscosité, des détergents et dispersants etc. Néanmoins, leur présence dans les huiles peut provoquer des phénomènes néfastes et leur décomposition engendre la formation de composés qui peut empoisonner les pots catalytiques.

Pour augmenter les paramètres d'exploitation des moteurs modernes, dont les conditions sont très sévères vis-à-vis la lubrification, il faut utiliser des huiles contenant des additifs de haute performance. Il a été constaté qu'au cours de ces dernières années, lors de l'utilisation des additifs dans les différentes huiles, ils présentent certains inconvénients pendant leur exploitation. Ils peuvent provoquer des phénomènes néfastes, plus particulièrement l'usure dans les moteurs travaillant à haute température. Leur décomposition engendre la formation de composés empoisonnant les pots catalytiques. C'est pour cette raison que le choix et la concentration d'un additif, sont définis dans le but qu'il soit actif à basses températures et inhibe la formation des composés dangereux à hautes températures.

Pour répondre à ces exigences, nous avons orienté notre travail à optimiser la concentration des additifs dans les huiles moteurs algériennes (les huiles moteurs à essence), en s'intéressant aux influences du changement des concentrations des additifs dans les huiles lubrifiantes sur les caractéristiques essentielles de ces huiles (viscosité, masse volumique, couleur, acidité et pertes de masse de l'huile). Ces huiles sont soumises à une oxydation poussée. Les huiles qui vont être testées sont formulées au niveau du laboratoire à l'aide d'une huile de base fabriquée au niveau de la raffinerie d'Arzew et un paquet d'additifs, et une autre huile lubrifiante multigrade (20W50 super), commercialisée par Naftal.

Le présent travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Pétrochimique (LSP) au niveau du département de génie des procédés chimiques et pharmaceutiques, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université M'hamed BOUGARA Boumerdes.

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LES LUBRIFIANTS

1- FONCTIONS DES LUBRIFIANTS :

La lubrification est indispensable pour protéger les différentes composantes mécaniques du moteur. Les lubrifiants doivent assurer le bon fonctionnement des mécanismes en s'intercalant entre les surfaces en mouvement relatif. [1]. On utilise des lubrifiants dans le but de : [2]

- Diminuer les frottements et les résistances passives dans les machines, améliorer leur rendement et économiser l'énergie,
- Protéger les organes lubrifiés contre les diverses formes de corrosion et d'usure, donc contribuer à leur longévité,
- Evacuer la chaleur produite dans les moteurs ou lors de l'usinage, favoriser l'équilibre thermique des machines,
- Améliorer l'étanchéité vis-à-vis des gaz, des liquides ou des poussières,
- Eliminer les impuretés et les débris d'usure,
- Transmettre de l'énergie ou de la chaleur,
- Assurer l'isolation électrique,
- Améliorer l'état de surface des pièces usinées,

2- LES HUILES DE BASE : Elles peuvent être d'origine : [3]

- Naturelles : végétales ou minérales extraites à partir du pétrole et sont les plus utilisées ;
- Synthétiques.

2.1 Huiles de base d'origine végétale : Elles sont essentiellement constituées d'acides gras, particulièrement d'acide oléique. Leur utilisation connaît actuellement un regain d'intérêt pour la préparation de certains lubrifiants biodégradables (lubrifiants verts) destinés soit à des applications de graissage à huile perdue (lubrifiants de chaînes de tronçonneuses à bois, lubrifiants de chaînes de véhicules à deux roues, etc.), soit à la lubrification de matériels hydrauliques travaillant en extérieur mais peu sollicités thermiquement, lorsqu'il y a risque de pollution du milieu naturel par les fuites de fluides, ce qui est le cas des matériels hydrauliques agricoles et forestiers et de certains matériels de travaux publics. [4]

Il est à noter que pour des applications à température plus élevée (transmissions hydrauliques sévères, moteurs 2 temps, moteurs 4 temps, etc.), les lubrifiants biodégradables sont formulés avec des esters synthétiques. En effet, leur trop faible stabilité à l'oxydation les rend pour l'instant impropres à la lubrification de ces mécanismes avec les additivations conventionnelles. Cependant, des huiles moteur de grades 5W-40 et 10W-40 à base d'huile de tournesol à haute teneur en acide oléique viennent d'être mises sur le marché [5].

2.2 Huiles de base minérales : Qui sont utilisées actuellement, sont des hydrocarbures de diverses familles et d'une petite quantité d'impuretés résiduelles oxygénées, azotées et soufrées, issus presque exclusivement de la distillation du pétrole. On les nomme 'les distillats'. Elles vont subir des opérations de raffinage dont la complexité dépend à la fois de l'origine du brut utilisé et de la qualité recherchée des produits.

Les huiles peuvent appartenir aux diverses familles d'hydrocarbures et possèdent des propriétés fort différentes : [6]

- *Paraffiniques* (molécules à chaîne droite) : Elles sont stables vis-à-vis de l'oxydation, peu agressives pour les élastomères, dotées d'un bon indice de viscosité. Mais certains constituants cristallisent dès la température ordinaire.

- *Isoparaffiniques* (molécules à chaînes ramifiées) : Elles résistent bien à l'oxydation, sont peu agressives pour les élastomères, se comportent mieux à froid que les précédentes, mais leur indice de viscosité est plus faible.

- *Naphténiques* (chaînes cycliques saturées) : Elles sont moins stables vis-à-vis de l'oxydation, plus agressives pour les élastomères, mais possèdent de très bonnes caractéristiques d'écoulement aux basses températures malgré un indice de viscosité plus faible.

- *Aromatiques* (chaînes cycliques non saturées) : très oxydables, dotés d'un très mauvais indice de viscosité. Leur comportement est catastrophique en lubrification et ils sont éliminés dès le raffinage. [7]

2.2.1 Obtention des huiles minérales : Elle comporte plusieurs étapes (figure 1) [8], [9].

- *La distillation atmosphérique du pétrole brut* : pour séparer les produits pétroliers selon leurs points de distillation.

- *La distillation sous vide* : le résidu de distillation atmosphérique permet d'obtenir différentes coupes appelées distillats sous vide de viscosités variables et un poids très lourd. Le résidu sous vide est destiné à la fabrication des bitumes et des huiles lubrifiantes les plus visqueuses dans l'unité de désasphaltage qui consiste à éliminer, à l'aide de solvants (butane et propane) ; les asphaltes et les composés contenant du soufre et de l'oxygène [10].

- *La désaromatisation et l'extraction des composés polycycliques* : leur extraction permet d'améliorer la stabilité à l'oxydation et la couleur. L'extraction s'effectue en utilisant un solvant, qui solubilise sélectivement les composés aromatiques et polycycliques afin de les éliminer sous forme d'extraits aromatiques.

- *Le déparaffinage* : il consiste à l'élimination plus ou moins poussée, selon le point d'écoulement visé, des cristaux de paraffines indésirables. Ce procédé s'effectue en dissolvant l'huile dans un mélange de solvants spécifiques. Le mélange huile-solvant est ensuite refroidi et les paraffines qui se cristallisent sont séparées par filtration sur tambours.

- *Le traitement de finition* : il parachève éventuellement le raffinage en éliminant les derniers constituants indésirables (aromatiques résiduels, composés soufrés, azotés, oxygénés).

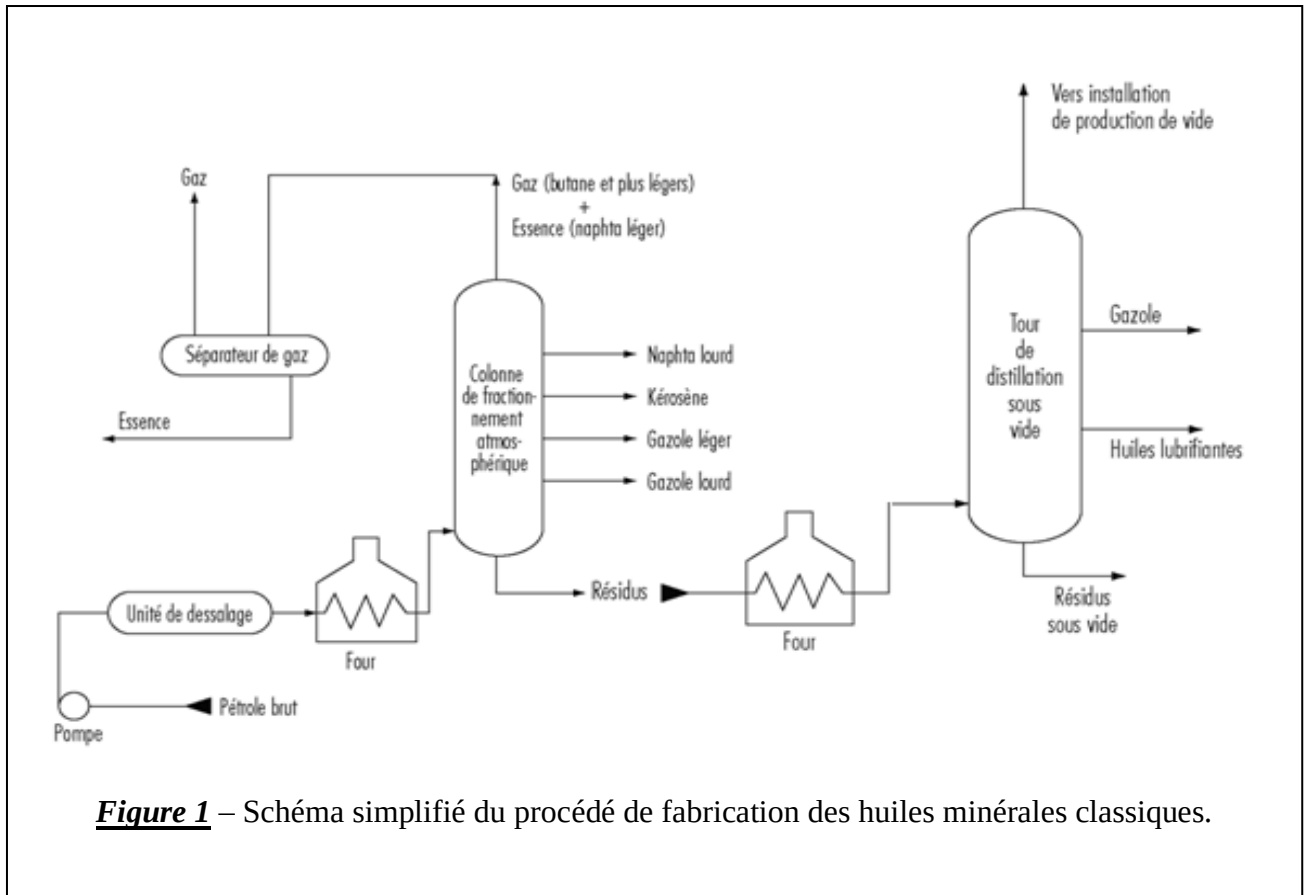


Figure 1 – Schéma simplifié du procédé de fabrication des huiles minérales classiques.

Deux méthodes sont employées pour ce traitement de finition :

- **Le traitement à la terre** : elle consiste à filtrer l'huile sur des terres activées (silicates d'alumine) qui retiennent les impuretés polaires par adsorption.

- **Le traitement à l'hydrogène** (hydrofinition) : ce procédé le plus moderne, consiste à pratiquer une hydrogénation catalytique des composés instables qui se transforment en composés saturés ou en composés gazeux que l'on élimine.

En pratique quelquefois, avant l'hydrogénation, on fait une redistillation pour étêter certaines bases fluides afin de diminuer leur volatilité.

A la fin de ces traitements, on obtient les différents types des huiles : [11]

- **Huiles de base minérales paraffiniques** : elles sont désignées par les raffineurs et par les professionnels des lubrifiants par un symbole comportant un chiffre (60, 100, 150, 350, etc.) et une ou deux lettres (S pour *Solvent* ou NS pour (*Neutral Solvent*)) indiquant le degré de finition de l'huile. Le chiffre représente la viscosité de l'huile exprimée dans l'ancien système d'unité empirique *Second Saybolt Universal (SSU)*, mesurée à 37,8 °C (100 °F). L'huile paraffinique la plus visqueuse est dénommée *Bright Stock Solvent (BSS)*.

- **Huiles de base minérales naphéniques** : elles sont désignées par un chiffre (60, 90, 750, etc.) ayant la même signification que précédemment, et un qualificatif (*Pale, Red, Pale Solvent*) caractérisant le degré de raffinage.

- **Huiles blanches ou huiles de vaseline** : elles sont produites en deux qualités :

— *Les huiles blanches de qualité médicinale ou alimentaire* huiles Codex ultra-pures ;

— *Les huiles blanches techniques* : un peu moins pures, utilisées soit comme huiles de procédés, soit comme lubrifiants dans certaines applications industrielles.

Elles étaient autrefois blanchies par un traitement poussé à l'acide sulfurique, maintenant remplacé par un traitement sévère non polluant à l'hydrogène qui élimine totalement les hydrocarbures aromatiques et naphténiques lourds ainsi que les autres impuretés.

2.2.2 Procédés d'hydrotraitement des huiles minérales : Il ne faut pas confondre les différents procédés d'hydrotraitement des huiles (hydrosolubilisation, hydrocraquage, hydro-isomérisation) avec l'hydrofinition, car ce sont des traitements beaucoup plus profonds d'hydrogénation et d'hydrogénolyse catalytique destinés à transformer presque complètement les hydrocarbures aromatiques et polycycliques en composés saturés et décyclisés et à éliminer pratiquement toutes les impuretés.

Il existe différents procédés d'obtention d'huiles minérales lubrifiantes par hydrotraitement profond.

➤ **Bases hydrosolubilisées** : ces bases minérales, obtenues à partir d'un procédé original de raffinage sous forte pression d'hydrogène, ont un indice de viscosité qui peut théoriquement varier de ≈ 100 à 130 mais qui, pour des raisons économiques, est généralement limité à la plage 95-105. Ces huiles sont disponibles dans une gamme de viscosité aussi large que celle des huiles minérales classiques raffinées au solvant. Elles s'en différencient cependant du fait d'une proportion plus faible en composés aromatiques et d'une teneur en soufre et en azote sensiblement réduite. Ce sont par exemple les bases dites HVI (*High Viscosity Index*).

➤ **Bases hydrocraquées** : elles sont préparées en raffinant sur la chaîne traditionnelle de raffinage des huiles minérales le *fond de cuve* du procédé d'obtention des gazoles et carburateurs par hydrocraquage catalytique. Elles possèdent des indices de viscosité compris, en général, entre 120 et 130 ; elles sont en moyenne deux fois moins volatiles que les bases minérales classiques, mais ne sont disponibles que dans une gamme étroite de viscosité ($3,5$ à $6 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 100°C), ce qui les destine à la formulation des huiles moteurs fluides. Pour les grades plus visqueux à froid, il est nécessaire de leur associer des bases plus visqueuses.

Ces bases sont encore désignées VHVI (*Very High Viscosity Index*) par certains formulateurs, ou encore huiles MC (*Molecularly Converted*) par d'autres. [12]

➤ **Bases hydro-isomérisées** : le procédé d'obtention de ces bases met aussi en œuvre de l'hydrogène mais, cette fois, la charge traitée est constituée de paraffines récupérées lors de l'opération de déparaffinage des huiles minérales classiques. Les conditions de traitement très sévères à l'hydrogène conduisent à un craquage et à un réarrangement des *n*-paraffines en molécules essentiellement isoparaffiniques caractérisées par un très bon indice de viscosité ($\text{VI} = 140$ à 150), un bas point d'écoulement ($\text{PE} : -18^\circ\text{C}$) et une faible volatilité. Les huiles ainsi obtenues sont disponibles dans une gamme de viscosité un peu plus large que celle des bases hydrocraquées (4 à $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 100°C) et, surtout, sont beaucoup plus pures puisqu'elles ne contiennent, au plus, que $0,1\%$ d'hydrocarbures aromatiques et moins de 5 mg/kg de soufre. Ces bases sont d'excellente qualité.

2.3 Huiles de synthèse : [13] elles peuvent aussi être désignées “bases synthétiques”, Synthétisées pour la première fois par des scientifiques allemands à la fin des années 1930, début 1940 pour les besoins de l'armée. Elles restent fluides à des températures inférieures à 0°C alors que les huiles minérales peuvent se solidifier. Elles sont devenues populaires dans les années 1950 à 1960, en particulier dans l'aviation où les huiles minérales atteignent leurs limites. C'est au milieu des années 1970 qu'elles ont été commercialisées dans le secteur de l'automobile. Elles sont obtenues par synthèse chimique telles que l'addition d'un produit sur lui-même (un monomère) par polymérisation, ou l'addition d'un produit sur un autre comme l'alkylation, la fluoration, l'estérification etc. La matière première utilisée dans cette synthèse provient de la pétrochimie, la carbochimie, la lipochimie ou la chimie minérale. Elles n'ont pas besoin d'additifs pour améliorer leur fluidité (ce sont les additifs qui se décomposent en premier), si bien qu'elles vieillissent moins vite et peuvent être utilisées deux à trois fois plus longtemps que les huiles minérales. [14]

2.3.1 Hydrocarbures synthétiques : [3]

2.3.1.1 Polyalphaoléfines hydrogénées : (*Les Poly Alpha Olefins : PAO*) [15] ils représentent la famille d'hydrocarbures de synthèse la plus importante puisque leurs domaines d'utilisation sont ceux des huiles minérales. Les PAO proviennent de l'oligomérisation de α -décène (décène-1) et le α -dodécène (dodécène-1), eux-mêmes obtenus à partir de l'éthylène. Les oligomères résultant sont hydrogénés et distillés en différentes fractions. Elles sont caractérisées par des indices de viscosité très élevés (de l'ordre de 120 pour les plus fluides, jusqu'à 160-170), Elles sont très résistantes à la thermo-oxydation et, par conséquent, forment peu de dépôts en service Ces produits, entièrement isoparaffiniques, sont caractérisés par une absence absolue de composés aromatiques et des hétéro-éléments divers, de faible volatilité, de bonne fluidité à froid, de caractère très apolaire, un très faible pouvoir solvant, ce qui leur confère un bon comportement en moussage, ainsi qu'une parfaite neutralité vis-à-vis des élastomères (pas de gonflement) et des peintures. [16]

2.3.1.2 Polyoléfines internes : (*Poly Internal Olefins : PIO*) [17] ces hydrocarbures de synthèse, très récemment mis sur le marché (1994), se situent à mi-chemin entre les PAO et les bases hydro-isomérisées du fait qu'ils font appel à des procédés de raffinage et de chimie pour leur fabrication, mais elles possèdent des propriétés très voisines de celles des PAO : faible viscosité à basse température (point d'écoulement de - 42 à - 57 °C), faible volatilité (pertes par évaporation Noack de 5 à 13 % selon la viscosité), points d'éclair un peu supérieur à ceux des PAO, très bonne stabilité thermique et résistance à l'oxydation après adjonction d'additifs antioxydants (comparable aux PAO de même viscosité), propriétés antiusures naturelles supérieures à celles des PAO, biodégradabilité supérieure aux PAO, mais indices de viscosité un peu plus faibles (118 à 128, contre 123 à 137 pour les PAO de même gamme de viscosité). Les PIO sont fabriquées à partir des *n*-paraffines issues du procédé de déparaffinage du kérosène et/ou du gazole qui sont transformées en *n*-oléfines puis oligomérisées et hydrogénées. Elles devraient être un peu moins chères que les PAO car, si le coût de fabrication est similaire, en revanche la matière première (*n*-paraffines) est moins onéreuse que l' α -décène. Les viscosités actuellement disponibles pour ces produits, sont 4,6 et 8 mm²/s à 100 °C.

2.3.1.3 Polybutènes et polyisobutènes : ces hydrocarbures synthétiques sont obtenus par polymérisation de mélanges de l'isobutène (isobutylène) et de 1-butène et/ou 2-butène en proportions

variables, ils existent dans une très large plage de viscosité allant d'huiles très fluides jusqu'à des produits de très haute masse molaire et de très grande viscosité (plus de 4 000 mm²/s à 100 °C). Les utilisations de ces produits sont très variables. [18]

Parmi celles-ci, on peut citer :

- Les additifs d'adhésivité pour huiles de chaînes.
- Les produits d'isolation et d'imprégnation de câbles électriques.
- Les agents épaississants pour huiles industrielles visqueuses.

En automobile, ils sont essentiellement utilisés pour la lubrification des moteurs à essence à deux temps à cause de leur faible tendance à former des dépôts, car ils se dépolymérisent vers 280-300 °C en donnant des produits volatils. Leurs propriétés lubrifiantes sont assez comparables à celles des huiles minérales, mais leurs indices de viscosité sont assez bas.

2.3.1.4 *Hydrocarbures aromatiques alkylés* : [19] **Dialkylbenzènes (DAB) :** on peut les désigner aussi par alkylats du benzène ou alkylbenzènes. Ils sont fréquemment utilisés dans les compresseurs d'air à piston(s) et dans les compresseurs frigorifiques à cause de leurs très bonnes caractéristiques à basse température (point d'écoulement de - 25 °C à - 50 °C), de leur faible tendance à donner des résidus carbonés lorsqu'ils sont soumis à la thermo-oxydation, de leur très bas point de floculation avec les fluides frigorigènes. Par contre, ces produits ont une action solubilisante marquée vis-à-vis de certains élastomères et des peintures, des vernis et des plastiques à cause de leur caractère aromatique prononcé.

▪ **Alkylnaphtalènes :** ils sont obtenus par alkylation du naphtalène avec des α -oléfinés à longue chaîne carbonée (C₈ à C₂₆). Les huiles ainsi obtenues sont caractérisées par une viscosité qui varie entre 6 et 18 mm²/s à 100 °C, des indices de viscosité de 105 à 135, des points d'éclair de 260 à 300 °C et des points d'écoulement de - 15 à - 45 °C. Dotées d'un bon pouvoir lubrifiant, une stabilité thermique élevée et une faible volatilité, ces huiles sont utilisées comme des fluides caloporteurs, huiles isolantes, fluides hydrauliques, bases pour huiles moteurs et pour la préparation de certaines graisses.

▪ **Alkylpolyphényles (polyphényles alkylés) :** ils sont constitués essentiellement d'alkylbiphényles et d'alkylterphényles. Ils sont caractérisés par une grande stabilité thermique (jusqu'à 350 °C), une grande résistance à l'oxydation et aux radiations, mais, ils ont un indice de viscosité très bas. Ils sont surtout utilisés comme fluides caloporteurs.

2.3.1.5 *Hydrocarbures cycloaliphatiques* : ils sont utilisés comme fluides de traction dans les variateurs de vitesse à friction à cause de leurs caractéristiques rhéologiques particulières sous très fortes pressions hertziennes et mouvement de roulement avec faible taux de glissement induisant un coefficient de traction, donc une puissance transmise beaucoup plus élevée que celle permise avec les huiles classiques. [20]

2.3.2 *Esters* : ces produits sont obtenus par une estérification d'alcools (mono et/ou poly) généralement issus de la pétrochimie, avec des acides organiques (mono et/ou poly) en présence d'un catalyseur. Les esters sont, du fait de la nature des réactifs utilisés pour leur fabrication, totalement dépourvus de composés aromatiques et d'impuretés soufrées ou azotées, ces esters présentent une bonne aptitude à la biodégradabilité. [21]

2.3.2.1 Diesters (esters de diacides) : ils furent les premières huiles de synthèse utilisées pour lubrifier les turboréacteurs d'aviation. Ils sont appelés quelquefois "esters de type I" ou de première génération.

Ils résultent de la réaction d'un diacide organique avec un monoalcool. Les diacides sont issus de la lipochimie (c-à-d les dérivés de corps gras naturels) ou de la pétrochimie tandis que les monoalcools sont, en général, issus de la pétrochimie. Outre les applications aéronautiques, en régression pour ce type de produit, les diesters entrent dans la formulation de certaines huiles moteurs synthétiques et partiellement synthétiques et de lubrifiants industriels et de graisses. Les diesters classiques (sébacates, adipates, triméthyladipates,...etc.) restent fluides à des températures comprises entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Leurs indices de viscosité sont élevés ($VI = 120$ à plus de 200 avec 140 comme valeur moyenne). Ils sont peu volatils, possèdent un très bon pouvoir solvant et des propriétés lubrifiantes naturelles élevées. En contrepartie de ces avantages, il faut noter quelques inconvénients tels qu'une grande sensibilité à l'hydrolyse (commune à tous les produits à fonction ester), des caractéristiques de moussage et de désémulsion médiocres, l'attaque de certains élastomères, plastiques et peintures, et une limitation de l'efficacité des additifs à action de surface tels que les antiusures, anticorrosion à cause du trop fort pouvoir solvant de ce type d'huile de base qui, en séquestrant les additifs au sein du liquide, les gêne pour jouer leur rôle sur les surfaces métalliques. [22]

2.3.2.2 Esters de néopolyols : ils ont supplanté en aéronautique, les produits précédents, d'où leur désignation d'esters de type II ou de deuxième génération, à cause de leur plus grande stabilité thermique. Ils sont également de plus en plus utilisés en lubrification automobile et industrielle pour les mêmes applications que les diesters. Ils sont préparés en estérifiant des polyols avec des monoacides. Les principaux polyols utilisés possèdent une structure néopentylique qui est très ramifiée et très compacte, d'où le nom d'ester encombré (*hindered ester*) donné aussi à ce type de produit. Ce sont, par exemple, le pentaérythritol (PE), le néopentylglycol (NPG), le triméthylolpropane (TMP). Les monoacides sont soit des acides gras naturels dérivés des corps gras (par hydrolyse ou distillation), soit des acides synthétiques linéaires obtenus par différents procédés pétrochimiques. Ces esters ont des indices de viscosité moins élevés que les diesters en raison de leur structure très ramifiée ($VI = 90$ à 180). En revanche, la structure néopentylique leur confère une plus grande stabilité thermique et une meilleure résistance à l'oxydation. Leurs propriétés à basse température (viscosité, point d'écoulement) et leur pouvoir lubrifiant sont légèrement inférieurs à ceux des diesters. Les diesters et les esters de polyols sont des produits relativement fluides, leur viscosité cinématique à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ étant, pour la majorité d'entre eux, comprise entre 3 et $6\text{ mm}^2/\text{s}$. [23]

1.3.2.3 Esters complexes : encore plus visqueux (jusqu'à $65\text{ mm}^2/\text{s}$ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) et moins volatils que les précédents, ils sont utilisés soit pour épaissir les esters fluides, soit pour renforcer le pouvoir lubrifiant d'huiles synthétiques ou semi-synthétiques.

Il existe plusieurs types de structure possibles puisqu'ils résultent de la combinaison de polyacides et de polyols avec blocage des chaînes terminales par des monoacides ou des monoalcools. Les esters complexes les plus fréquemment rencontrés sont des esters de néopolyols.

2.3.2.4 Esters polymères ou polyesters : il s'agit d'esters très visqueux qui sont en réalité des copolymères (co-oligomères) d'esters et d' α -oléfines. Leur viscosité peut varier de 17 à $450\text{ mm}^2/\text{s}$ à

100 °C, leur indice de viscosité, croissant avec la viscosité, varie de 135 à 200, leur point d'écoulement est de l'ordre de -30 à -50 °C, leur volatilité est négligeable et leurs propriétés lubrifiantes (propriétés antiusure et coefficient de frottement) sont excellentes. [24]

2.3.2.5 Triesters aromatiques : les principaux triesters aromatiques sont les phtalates et les trimellitates utilisés dans la lubrification industrielle pour les compresseurs d'air alternatifs, notamment à cause de leur très bonne stabilité thermique et leur faible volatilité.

2.3.3 Polyglycols : le terme *polyglycol* s'applique à une famille de polymères linéaires fabriqués à partir d'oxyde d'éthylène ou de propylène. Les polyglycols dérivés de l'oxyde d'éthylène sont solubles dans l'eau mais insolubles dans les huiles minérales, tandis que ceux fabriqués à partir de l'oxyde de propylène sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans les huiles minérales. Il existe des polyglycols mixtes préparés à partir de mélanges d'oxydes d'éthylène et de propylène qui possèdent des propriétés intermédiaires. Les polyglycols et leurs dérivés sont utilisés pour la préparation des liquides de freins automobiles, des liquides de refroidissement de moteurs, de certains lubrifiants industriels, de certaines huiles pour moteurs et pour transmission de véhicules de compétition. D'une manière générale, ces produits possèdent un bon pouvoir lubrifiant, un indice de viscosité élevé à très élevé, un bas point d'écoulement, un pouvoir réfrigérant supérieur à celui des huiles minérales, une faible tendance à la formation de dépôts carbonés à haute température. De plus, ils sont peu toxiques et biodégradables s'ils contiennent une forte proportion d'oxyde d'éthylène.

En revanche, leur affinité pour l'eau (solubilité pour certains et hygroscopicité pour les autres) peut entraîner des corrosions de métaux ferreux. Ils attaquent certains matériaux de joints, surtout acryliques, les peintures et les vernis classiques. Leur immiscibilité aux huiles minérales nécessite des précautions lors de leur mise en oeuvre sur du matériel ayant déjà fonctionné avec des huiles à base minérale ou lors des appoints d'huiles neuves.

2.3.4 Esters phosphoriques : appelés aussi esters phosphates, ce sont des esters de l'acide phosphorique et d'alkyles et/ou d'aryles. Outre leur emploi comme additifs antiusure, ils sont utilisés comme fluides hydrauliques difficilement inflammables à cause de leur bonne résistance au feu, de leur très haute température d'auto-inflammation (550 à 600 °C), de leur très bon pouvoir lubrifiant et de leur faible volatilité. Cependant, ils sont en concurrence avec des fluides hydrauliques beaucoup moins inflammables. Certains constituants ou produits de dégradation sont irritants, toxiques et même neurotoxiques. De plus, leur structure ester les rend hydrolysables, et ils sont incompatibles avec les élastomères des joints et les peintures classiques. [25]

2.3.5 Dérivés siliciés : deux grandes familles de lubrifiants synthétiques appartiennent aux dérivés siliciés sont les silicones, et les esters siliciques.

2.3.5.1 Silicones ou encore polysiloxanes : ils se distinguent par leur très grande stabilité thermique, leurs excellentes caractéristiques viscosité-température (VI jusqu'à 400) et leur très bas point d'écoulement (-70 à -40 °C). Leur grande inertie chimique les rend utilisables dans un large domaine de températures (pratiquement de -70 °C à +250 °C et, exceptionnellement pendant de courtes durées, jusqu'à 320 et même 360 °C). Il faut noter leur faible pouvoir lubrifiant vis-à-vis des métaux (surtout acier) dû à leur très faible adhésivité physique et à l'absence de réactivité vis-à-vis des métaux. Ils sont difficiles à améliorer de ce point de vue car les additifs classiques (antiusure,

extrême-pression) sont soit insolubles, soit inefficaces. Leur prix est élevé (10 à 15 fois plus grand que celui des huiles minérales). [26]

Leurs propriétés lubrifiantes sont très bonnes vis-à-vis des surfaces en plastique ou en élastomère (agent de démoulage). Ces caractéristiques s'appliquent aux silicones ordinaires ou polydiméthylsiloxanes. Ce pouvoir lubrifiant de ces produits peut être amélioré de plusieurs manières :

- **Greffage de groupements aromatiques** (silicones phénylés ou polyméthylphénylsiloxanes) : ces produits possèdent une stabilité thermique supérieure aux silicones ordinaires. Leur tension superficielle est augmentée mais leur indice de viscosité est diminué et leur prix est très élevé (50 à 70 fois plus grand que celui des huiles minérales) ;
- **Introduction de chlore** (silicones chlorés ou chlorophénylés ou polyméthylchlorophénylsiloxanes) : cela améliore leur pouvoir lubrifiant tout en conservant leur stabilité thermique. Mais, leur prix est beaucoup plus élevé et limite leur emploi ;
- **Introduction de fluor** (silicones fluorés ou fluorosilicones, comme par exemple les polytrifluoropropylméthylsiloxanes) : comparables du point de vue du pouvoir lubrifiant aux huiles minérales. Ils sont très stables thermiquement, mais malheureusement excessivement chers (700 fois plus grand que le prix des huiles minérales).

Les huiles silicones sont utilisées sous forme d'huiles ou de graisses pour des applications spéciales, lorsque les températures sont extrêmes, en présence d'agents chimiques ou de solvants, dans l'industrie alimentaire pour certaines d'entre elles et pour des applications dans les industries électriques et électroniques (produits isolants et hydrophobes).

2.3.5.2 Esters siliciques : ce sont des esters d'acides orthosiliciques ou disiliciques.

Dénués de bonnes propriétés lubrifiantes et sensibles à l'hydrolyse (fonction ester), ils sont surtout utilisés comme fluide hydraulique pour l'aviation supersonique, ainsi que pour la fabrication de lubrifiants spéciaux et de liquides de freins pour véhicules de compétition.

2.3.6 Polyphényléther(s) : de nombreuses structures ont été synthétisées dès 1955 pour les besoins de l'US Air Force. Un seul produit est actuellement disponible : le pentaphényléther de Monsanto (désigné *Santovac 5* ou *OS 124*). C'est un des lubrifiants les plus thermostables. Il présente une excellente résistance aux radiations, aux agents chimiques ainsi qu'à l'hydrolyse, et possède de très faibles volatilité et de tension de vapeur, un point d'auto-inflammation voisin de 600 °C et des propriétés lubrifiantes comparables à celles des huiles minérales. Ce produit pourrait constituer un lubrifiant exceptionnel, malheureusement, son point d'écoulement (+ 5 °C) et son prix excessivement élevé (1 000 à 2 000 fois plus grand que celui des huiles minérales) font qu'il est réservé à des applications militaires ou nucléaires ainsi qu'à la lubrification des pompes à vide très poussées. Ce produit peut être fluidifié par des solvants chlorés comme le trichloréthylène ou le 1, 1, 1-trichloréthane. [27]

2.3.7 Composés organiques halogénés : Ce sont des composés chlorés, fluorés ou chlorofluorés. [28]

2.3.7.1 Composés chlorés : les diphényles chlorés ou polychlorobiphényles (PCB) sont désignés par le terme générique d'Askarel ou par leurs marques commerciales (*Pyralène, Arochlor, Chlorophen*, etc.). Dans le passé, leurs excellentes propriétés de résistance au feu et diélectriques les ont fait largement utiliser comme fluides isolants dans les transformateurs et, plus rarement, comme fluides hydrauliques de sécurité (industrie minière en Allemagne). Aujourd'hui, les risques de formation de dioxines et de furanes lors de leur exposition à de très hautes températures les ont écartés de ces applications. Des produits de remplacement moins toxiques sont en cours de développement.

2.3.7.2 Composés fluorés : [30]

Fluorocarbones (fluorocarbures) : ils possèdent une excellente résistance à la température, mais ont des propriétés lubrifiantes déplorables qui limitent leur utilisation aux seuls fluides caloporteurs pour des applications très spécifiques.

Perfluoropolyéthers (PFPE) : ils sont également appelés polyéthers perfluoroalkylés ou simplement perfluoroéthers. Si ce n'était leur prix très élevé (500 à 1 000 fois plus grand que celui des huiles minérales), ils seraient, de loin, les meilleurs lubrifiants liquides utilisables entre -70 et $+300$ °C.

Leur stabilité thermique et leur résistance à l'oxydation sont exceptionnelles, de même que leur résistance au feu (complètement ininflammables). Ils présentent une très grande inertie chimique vis-à-vis de l'oxygène, des halogènes, des acides, des bases, etc. Ils sont dotés d'un très bon pouvoir lubrifiant, d'une excellente résistance à l'hydrolyse, d'une très faible tension de vapeur qui peut encore être améliorée par distillation. Ils présentent également un bas point d'écoulement (-30 à -60 °C, qui peut aller jusqu'à -90 °C), une bonne compatibilité avec les matériaux plastiques, les élastomères et les métaux et une bonne résistance aux radiations, leur masse volumique élevée ($1,9$ à 2 kg/dm³) augmente le prix de la charge d'huile. Leurs utilisations sont très variées, mais limitées à des applications stratégiques ou exceptionnellement sévères comme, par exemple, la lubrification en milieu agressif très chaud, en milieu corrosif ou réactif, en présence de chlore, d'acide, etc., la lubrification des compresseurs de gaz réactif (O₂), la lubrification en présence d'oxygène liquide (pompes en sidérurgie), la lubrification de pompes à vide à diffusion, des matériels d'enregistrement et informatiques.

2.3.7.3 Composés chlorofluorés : les polychlorofluorocarbones sont en fait exclusivement des polychlorotrifluoroéthylènes. Ils possèdent une plus faible stabilité thermique que les fluorocarbures.

Malgré un ensemble de propriétés intéressantes (stabilité thermique jusqu'à 260 °C, inertie chimique, propriétés antiusure et extrême-pression sous charges élevées, bonne résistance au feu), ils sont supplantés par les perfluoropolyéthers (PFPE), à cause notamment de leur prix élevé, d'indices de viscosité bas ou négatifs et d'une certaine volatilité avec décomposition thermique en produits toxiques. [29]

CHAPTER II

PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DES LUBRIFIANTS

1- INTRODUCTION :

Un lubrifiant destiné pour une application bien déterminée doit présenter des propriétés bien définies pour cet emploi. Ces propriétés sont indiquées dans un cahier des charges, une norme ou une spécification. Certaines sont reprises, sous forme résumée, dans les fiches techniques destinées aux utilisateurs. Celles-ci ne donnent jamais la composition des produits. [31]

2- PROPRIETES MASSIQUES :

2-1- Masse volumique : la masse volumique d'un liquide à une température donnée est la masse de l'unité de volume ; elle était autrefois désignée masse spécifique. Pour les produits pétroliers, elle est mesurée à 15 °C et est exprimée en kg/m³ ou encore en kg/dm³ ou g/cm³.

Sa mesure fait appel à différentes méthodes :

- Mesure directe à l'**aréomètre** par application du principe d'Archimède. Le volume immergé est inversement proportionnel à la masse;
- Mesure au **pycnomètre** consistant à peser un volume donné dans une ampoule calibrée appelée pycnomètre ;
- Mesure au **densimètre digital** déterminant la masse volumique par calcul à partir de la mesure de la fréquence propre d'un volume calibré de liquide ;

Les masses volumiques des lubrifiants varient de 0,8 kg/dm³ à près de 2 kg/dm³, entre 0,85 et 0,92 kg/dm³ pour les huiles à base minérale, semi-synthétique et synthétique classiques, alors qu'elle sont voisines de 1 kg/dm³ pour les huiles de synthèse de type polyglycol. [32]

La masse volumique diminue assez sensiblement lorsque la température s'élève. Elle varie selon la relation suivante, si θ_r est la température de référence (souvent $\theta_r = 15$ °C) :

$$\rho_{\theta} = \rho_{\theta_r} - a (\theta - \theta_r) \quad \text{ou} \quad \rho_{\theta} = \rho_{\theta_{15}} - a (\theta - 15)$$

Si ρ_{15} : est la masse volumique de l'huile à 15 °C (en kg/dm³)

a : le coefficient de dilatation volumique a varie de 0,000 60 à 0,000 70, Pour un calcul approché, on prendra : $a = 0,000 65$.

2-2- La densité d'une huile : la densité est souvent donnée dans les documents techniques, c'est le rapport de la masse d'un certain volume de cette huile à une température donnée (généralement 15 ou 20 °C) à celle du même volume d'eau à 4 °C. Elle est désignée par d_4^{15} sans dimension.

3- COULEUR : la couleur d'une huile est évaluée par transparence en comparant sa couleur à celles de verres étalons. Donc, elle est obtenue en comparant l'huile par transparence sous épaisseur donnée à l'un des 16 verres étalons de l'échelle ASTM graduée de 0,5 (la plus claire) à 8 (la plus foncée = rouge brun). Pour les couleurs trop foncées, l'échantillon peut être dilué.

La couleur d'une huile de base est d'autant plus claire qu'elle est mieux raffinée mais les additifs assombrissent pratiquement toujours les huiles de base. Certains même, les noircissent complètement

(graphite, bisulfure de molybdène, etc.). La couleur de l'huile évolue en cours d'utilisation. Cela est évident pour les huiles moteurs qui deviennent rapidement noires en se chargeant en suies de combustion.

4- CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES :

4-1- Viscosité : de toutes les propriétés des huiles, la viscosité est certainement la plus importante. Elle détermine en effet, l'essentiel des pertes par frottement et l'épaisseur des films d'huile. La viscosité caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. Celle donnée dans les fiches techniques des fournisseurs est la viscosité cinématique, plus facile à mesurer que la viscosité dynamique. [33]

4-1-1- Viscosité dynamique : la viscosité dynamique ou absolue est la viscosité qui intervient dans les calculs d'épaisseur de film d'huile. Elle est déduite de la loi de Newton régissant l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux entre une surface S mobile animée d'une vitesse u et une surface fixe distante de la surface mobile d'une distance h égale à l'épaisseur du film d'huile. [34]

Le déplacement relatif des deux surfaces nécessite un effort F destiné à vaincre la résistance tangentielle au frottement visqueux du fluide figure 4.

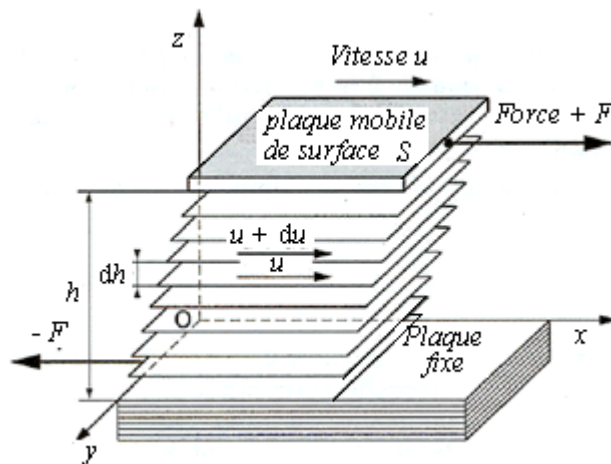


Figure 4– Écoulement newtonien dans un film d'huile.

Pour la majorité des liquides visqueux, comme les huiles de base minérales et la plupart des huiles de synthèse, le rapport F/S est proportionnel au rapport du/dh (liquides newtoniens), le facteur de proportionnalité η étant le coefficient de viscosité dynamique ou simplement la viscosité dynamique . [35]

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dh}$$

où si la variation $u(h)$ est linéaire, on a :

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dh}$$

4-1-2- Viscosité cinématique : la viscosité donnée dans les fiches techniques des lubrifiants est la viscosité cinématique ν . Elle est déduite de la mesure du temps d'écoulement d'un certain volume d'huile dans un tube capillaire, conformément à la loi de Poiseuille. [31]

Il existe une relation entre les deux viscosités cinématique et dynamique :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = Kt$$

Avec

ρ : masse volumique (kg/m^3)

η : viscosité dynamique ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

K : constante du tube

t : temps d'écoulement de l'huile(s)

La viscosité cinématique des lubrifiants est mesurée en utilisant un viscosimètre à capillaire, tel qu'un de ceux représentés sur la figure-5 et un chronomètre ; elle est généralement effectuée aux températures de 40 et de 100 °C. [36]

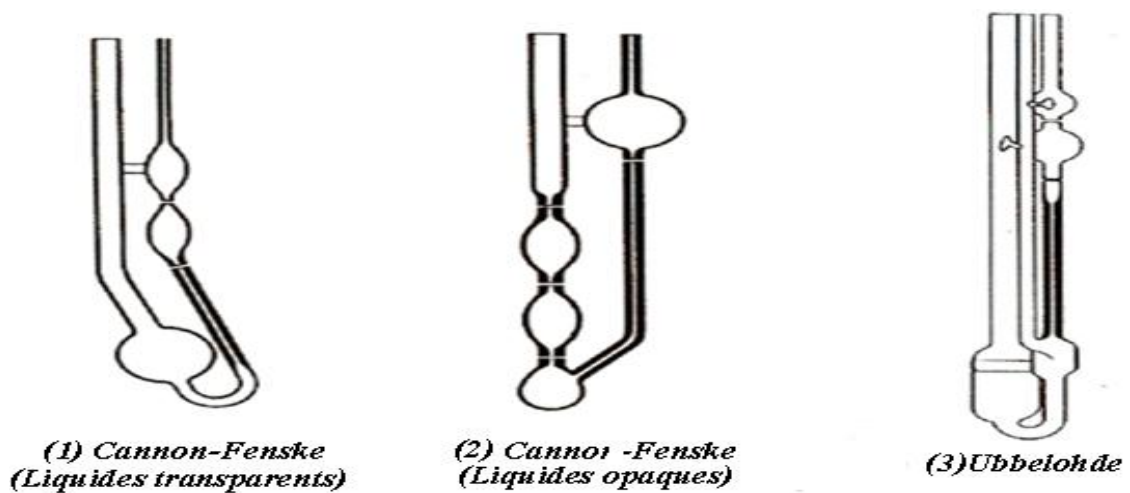


Figure 5 – Différents modèles des tubes viscosimétriques

4-1-3- L'indice de viscosité (VI) (Viscosity Index ou VI) : l'indice de viscosité est un nombre conventionnel qui traduit l'importance de la variation de la viscosité avec la température. [37] Il est calculé en comparant la viscosité à 40 °C de l'huile à tester à celle de deux huiles étalons prises comme référence, l'une asphaltique à forte variation de viscosité $VI = 0$, et l'autre paraffinique affectée d'un $VI = 100$. Ces deux gammes correspondaient à l'époque aux produits à caractéristiques extrêmes parmi les distillats pétroliers connus et provenaient respectivement de Pennsylvanie et du Texas. [38] De manière pratique, on détermine le VI soit à partir des mesures des viscosités cinématiques effectuées respectivement à 40 et à 100 °C et en utilisant des tables ASTM, soit en utilisant un programme de calcul spécifique sur calculette ou sur micro-ordinateur.

4-2- Propriétés d'écoulement à basse température :

4-2-1- Point d'écoulement (pour point) : c'est la plus basse température à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées. [31] Il est exprimé en degrés Celsius. Lors de la détermination du point d'écoulement des huiles, une autre caractéristique est également mesurée ; il s'agit du *point de trouble (cloud point)* qui est la température à laquelle apparaissent de façon visible à l'œil nu les premiers cristaux de paraffine. [39]

5- CARACTERISTIQUES SUPERFICIELLES : les caractéristiques superficielles des huiles lubrifiantes sont liées à leurs propriétés tensio-actives et solvantes et concernent les trois types d'interface suivants. [40]

- *Liquide-gaz* : huile-air, avec les phénomènes d'aération et de moussage ;
- *Liquide-liquide* : huile-eau, avec les phénomènes d'émulsion directe huile/eau et émulsion inverse eau/ l'huile;
- *Liquide-solide* : huile/surfaces frottantes, jouant un rôle important dans la lubrification et la détergence, et huile/impuretés solides garantis la dispersivité.

Moussage : le moussage est la conséquence d'une désaération trop rapide, avec accumulation et empilement des bulles d'air de grandes dimensions à la surface de l'huile. Le phénomène de moussage peut être limité par une conception appropriée du circuit mais il est surtout combattu par l'incorporation d'additifs antimousse.

5-1- Propriétés détergentes et dispersives : au cours de leurs utilisations, les huiles moteur se chargent d'impuretés ayant différentes origines :

- La combustion jamais complète du carburant, qui se traduit par la formation de produits oxygénés et de suies, dont une faible partie passe dans l'huile avec les gaz de *blow-by* ;
- La dégradation de l'huile au contact de l'acide sulfurique formé par l'oxydation du soufre contenu dans certains carburants;
- L'oxydation de l'huile elle-même, particulièrement au contact des parties les plus chaudes du piston.

Ces différents mécanismes ont pour conséquence de transformer une faible fraction de l'huile en composés oxygénés résineux qui deviennent de moins en moins solubles dans le lubrifiant et qui se déposent finalement sur les pièces métalliques en formant des vernis. Ces résines jouent également le rôle de liant vis-à-vis des suies de combustion conduisant à des dépôts durs plus ou moins épais. Ils peuvent entraîner le gommage des segments. Pour cette raison, les additifs détergents et dispersants sont essentiels dans la fabrication des huiles pour moteurs actuels. [41]

La détergence : pour les spécialistes, se rapporte plus particulièrement en aptitude de ces additifs à maintenir les moteurs en bon état de propreté.

La dispersivité : est généralement attribuée aux additifs qui ont la propriété de maintenir en fine suspension, les impuretés solides.

6- CARACTERISTIQUES SOLVANTES : [42]

6-1- Miscibilité et compatibilité entre lubrifiants : la miscibilité de deux huiles est essentiellement liée à la nature chimique des huiles de base, mais il ne suffit pas que deux huiles soient miscibles au sens physique du terme, c'est-à-dire que leur mélange reste limpide en toutes proportions et ne s'accompagne pas de séparation de phase. Il faut aussi vérifier que les huiles mélangées restent compatibles du point de vue de leurs aptitudes à la lubrification.

6-2- Compatibilité avec les matériaux synthétiques : il s'agit, en premier lieu, des élastomères de joints d'étanchéité, mais aussi des matières plastiques, utilisées de plus en plus fréquemment dans les circuits de graissage ainsi que des peintures et des vernis de protection.

6-2-1- Tenue des joints : l'action d'un lubrifiant sur un matériau élastomère peut provoquer un gonflement, un rétreint, un durcissement, un ramollissement ou une fissuration par craquelures. Toutes ces altérations provoquent des fuites.

Le point d'aniline : est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et d'huile sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net. Plus le point d'aniline est élevé, plus la compatibilité huile-élastomère est bonne.

6-2-2- Matières plastiques : les mécanismes intègrent de plus en plus des composants plastiques de natures diverses pour des applications variées telles que les carters, les bols de filtres, les raccords, les tuyauteries souples, etc. Comme pour les élastomères, il convient de s'assurer de la bonne compatibilité de ces matériaux avec les lubrifiants.

7- CARACTERISTIQUES THERMIQUES ET D'INFLAMMABILITE : [43]

7-1- Propriétés de transfert thermique : dans de nombreuses applications, en plus de la fonction lubrifiante, l'huile doit assurer une fonction réfrigérante pour évacuer la chaleur, afin de limiter les températures de contact.

Les conductivités thermiques : celles des huiles minérales sont 4 à 5 fois plus faibles que celles de l'eau. Elles décroissent linéairement avec la température. Celles des huiles de synthèse classiques sont très proches de celles des huiles minérales, celles des polyglycols sont légèrement plus élevées.

La capacité thermique massique : celle des huiles minérales est, en moyenne, 2 fois plus faible que celle de l'eau. Elle augmente linéairement avec la température. Il est à noter que les capacités thermiques massiques des huiles de synthèse sont du même ordre de grandeur que celles des huiles minérales, mais celles des éthers de polyglycols sont un peu plus. Les fluides de synthèse halogénés possèdent des capacités thermiques massiques notablement plus faibles que celles des huiles minérales.

Les enthalpies de vaporisation : celles des huiles minérales sont 11 à 16 fois plus faibles que celles de l'eau.

7-2- Volatilité : pour les applications sous très basses pressions, les pompes à vide, la tension de vapeur est une caractéristique fondamentale. Pour d'autres applications, comme les moteurs, d'autres aspects de la volatilité sont pris en compte comme les pertes par évaporation à haute température.

7-3- Résistance à l'inflammation : pour des raisons de sécurité, cette caractéristique est toujours prise en compte dans les spécifications des lubrifiants. Elle est évaluée par la mesure des points d'éclair et de feu. Celle des huiles automobiles et industrielles à base minérale et sont souvent supérieures pour les huiles de synthèse.

Pour les lubrifiants utilisés dans des conditions thermiques particulièrement sévères, on doit déterminer également, le point d'auto-inflammation.

8- RESISTANCE A L'OXYDATION :

Sous l'action conjuguée de l'oxygène de l'air et de la température, les molécules d'hydrocarbures et de fluides de synthèse s'oxydent, en se transformant en une série de produits oxygénés plus ou moins polymérisés, dont certains à fonction acide. Ce phénomène évolue en fonction du temps et s'accélère en présence d'un catalyseur tel que les particules métalliques de fer, de cuivre, d'oxydes, etc. L'oxydation a des conséquences très néfastes sur le lubrifiant lui-même et sur le circuit de graissage : augmentation de la viscosité, noircissement de l'huile, odeur âcre, augmentation de l'acidité de l'huile qui peut entraîner des corrosions de métaux réactifs et formation de dépôts et de boues.

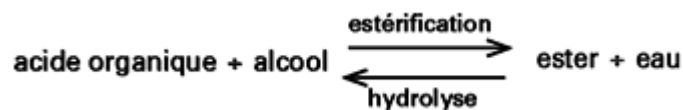
Pour éviter ces phénomènes d'oxydation, il est important de limiter les températures d'huile. On admet généralement que, pour les huiles minérales, dans les limites des températures courantes d'emploi, la vitesse d'oxydation double tous les 10 °C. Il est également important de réduire l'aération des huiles en service, et d'éviter la contamination des lubrifiants par des particules métalliques (métaux, oxydes, etc.) qui joueraient le rôle de catalyseur d'oxydation. Il convient notamment d'éviter la rouille des métaux ferreux des circuits. [44]

9- RESISTANCE A LA CORROSION :

Dans le domaine de la lubrification, on a coutume de distinguer la corrosion par l'humidité des métaux ferreux (formation de rouille) de la corrosion par attaque acide des métaux non ferreux, en particulier des métaux cuivreux. De bonnes propriétés antirouille sont recherchées pour la plupart des applications. [45]

10- RESISTANCE A L'HYDROLYSE :

Certains constituants des huiles lubrifiantes possédant une fonction ester peuvent s'hydrolyser en présence d'eau (réaction inverse de l'estérification) selon la réaction réversible :



Les acides ainsi formés, entraînent une corrosion des métaux réactifs et plus particulièrement des métaux cuivreux. Les produits hydrolysables sont principalement les, et certains additifs comme les dithiophosphates de zinc, très largement utilisés. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse s'accompagne d'une perte d'efficacité de ces additifs et de la formation de dépôts susceptibles de colmater les filtres.

Pour lutter contre ce phénomène, on sélectionne les bases et les additifs les moins sensibles à l'hydrolyse et on introduit dans la formule d'huile une petite quantité d'additifs détergents calciques très alcalins pour neutraliser les produits acides d'hydrolyse et même inhiber la réaction chimique d'hydrolyse

11- FILTRABILITE :

Pour les applications nécessitant l'utilisation de filtres très fins (jusqu'à 3 µm absolus) comme c'est le cas de l'hydraulique comportant des servovalves, il est indispensable que les fluides utilisés

présentent d'excellentes caractéristiques de filtrabilité, même en présence d'eau (jusqu'à 2 %). Cette caractéristique dépend principalement de la propreté des huiles de base et des additifs et surtout de la stabilité à l'hydrolyse des additifs fonctionnels.

12- PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES MECANQUES :

Ce domaine de performances des lubrifiants, que l'on désigne aussi pouvoir lubrifiant, couvre un ensemble de propriétés telles que les propriétés de frottement, anti-usure, extrême pression ou de résistance au cisaillement mécanique.[46]

12-1- Propriétés de frottement : on entend par propriétés de frottement :

- *la valeur de l'amplitude du coefficient, de la force ou du couple de frottement* dont dépendent d'une manière directe des pertes par frottement et par conséquent le rendement mécanique de la machine et d'une manière indirecte de l'échauffement des organes et du lubrifiant. Il est donc important de réduire le frottement pour économiser l'énergie et prolonger la durée de vie des lubrifiants.

- *la stabilité du frottement* : lors du frottement à faible vitesse des surfaces des garnitures de friction des embrayages et des freins immergés dans l'huile et des glissières de machines-outils, le frottement peut être saccadé, si l'huile ne possède pas certaines propriétés de friction particulières. Ce phénomène, désigné par broutement est dû à une succession de contacts adhésifs et de glissements. Cette instabilité du frottement entraîne des vibrations mécaniques, un bruit désagréable et une usure accélérée des surfaces. Il convient de combattre ce phénomène nuisible par incorporation dans l'huile d'additifs modificateurs de frottement.

12-2- Propriétés antiusure et extrême-pression :

▪ *Les propriétés antiusure* : elles sont essentiellement liées à l'aptitude des lubrifiants à protéger les surfaces métalliques contre les détériorations d'origine adhésive. Ces propriétés sont apportées par les caractéristiques rhéologiques de l'huile à haute température (épaisseur du film d'huile) par la nature chimique de l'huile de base et surtout par l'adjonction d'additifs dont les plus utilisés actuellement sont les dithiophosphates de zinc.

▪ *Les propriétés extrême-pression (EP)* : elles sont liées à l'aptitude des huiles à protéger les surfaces contre l'usure adhésive sévère (grippage) dans des conditions de fonctionnement très sévères du point de vue tribologique. Le terme extrême-pression est en toute rigueur inexacte. Il serait plus judicieux de parler de propriétés extrême-température, car c'est bien la température de contact qui est le paramètre tribologique fondamental de sévérité de l'organe frottant. En effet, c'est sous l'effet de l'énergie thermique de frottement que les additifs EP sont décomposés chimiquement pour libérer des éléments actifs tels que le soufre ou le chlore. Ceux-ci vont attaquer le métal au niveau des aspérités en contact pour former in situ des films autolubrifiants protecteurs constitués de sulfures et de chlorures métalliques, caractérisés par de faibles résistances au cisaillement.

12-3- Propriétés de résistance au cisaillement mécanique : ces propriétés concernent les huiles renfermant des polymères. Les macromolécules des polymères destinées à améliorer l'indice de viscosité des huiles sont plus ou moins sensibles au cisaillement mécanique dans les contacts

caractérisés par de grandes vitesses de glissement et de faibles épaisseurs de film d'huile. Les molécules les plus fragiles sont découpées en morceaux de plus faible masse molaire, ce qui se traduit par une chute permanente de viscosité.

13- CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET ANALYSES : [47]

13-1- Indice de neutralisation (acidité et/ou basicité des huiles) :

L'indice d'acide : appelé encore *Acid Number* (AN) et anciennement *Total Acid Number* (TAN) est, par définition, le nombre de milligrammes de potasse nécessaire à la neutralisation des acides organiques ou minéraux contenus dans un gramme d'huile (mg KOH/g).

Les huiles de base pures de type hydrocarbure (bases minérales classiques, bases hydrotraitées, PAO, etc.) ne doivent présenter aucune acidité à l'état neuf tandis que les huiles formulées peuvent présenter, au départ, un indice d'acide non négligeable. Celui-ci est dû à la présence de certains additifs (dithiophosphate de zinc par exemple) et ne présente aucun danger.

L'indice de base : ou *Base Number* (BN) anciennement désigné *Total Base Number* (TBN). La basicité d'une huile renfermant des additifs alcalins ou alcalino-terreux est caractérisée par la neutralisation des ensembles des produits acides formés dans les moteurs soit par oxydation de l'huile, soit par formation de produits acides dans les gaz de combustion.

Il existe plusieurs méthodes de détermination de l'indice de base selon la nature de l'acide utilisé pour neutraliser l'alcalinité de l'huile (acide chlorhydrique ou acide perchlorique) et selon le mode de détection du point de neutralisation (titration potentiométrique ou titration à l'indicateur coloré).

13-2- Teneur en cendres : la teneur en cendres d'une huile est le pourcentage en masse du résidu recueilli après calcination complète de l'échantillon dans des conditions bien déterminées. Les huiles de base pures ne donnent pas de cendres, alors que les additifs constitués de sels organométalliques conduisent par calcination complète à la formation de cendres contenant, par exemple, du calcium, du magnésium, du zinc, etc. Cette grandeur est exprimée en taux de cendres sulfatées, permet d'apprécier la quantité d'additifs détergents et anti-usure organométalliques contenue dans la formule. Elle varie de 0,6 % en masse pour les huiles de moteurs à essence bas de gamme à 2 % en masse pour les huiles de moteurs diesels poids lourds.

13-3- Teneur en carbone résiduel : une huile de base portée à une température élevée en atmosphère confinée, pendant un temps assez long, se décompose thermiquement en laissant un résidu de coke plus ou moins abondant et friable. Le pourcentage de carbone transformé en coke, appelé *Résidu de Carbone Conradson* (CCR) est une caractéristique intéressant principalement les huiles compresseurs et les fluides caloporteurs mais qui sert aussi à qualifier les huiles de base.

13-4- Teneur en insolubles : les diverses pollutions et dégradations (thermique et chimique) des lubrifiants en service ou lors d'essais conduisent à la formation et à l'accumulation de produits insolubles tels que suies de combustion, poussières, débris d'usure, produits d'oxydation et d'hydrolyse. Ceux-ci sont quantifiés, selon leur nature.

13-5- Teneur en eau : la contamination des lubrifiants automobiles par l'eau étant à redouter, son dosage est effectué à l'aide de différentes méthodes choisies selon la teneur en eau contenue dans les lubrifiants.

13-6- Teneur en glycols : sa détermination dans les huiles moteurs en service permet de détecter une fuite éventuelle de liquide antigel dans l'huile.

13-7- Teneur en carburant des huiles moteurs : la présence des carburants dans l'huile se traduit par une dilution de l'huile moteur. Les carburants qui se manifestent le plus souvent dans l'huile moteur sont : l'essence, le gazole. Ces dilutions de carburant peuvent être appréciées par des techniques analytiques indirectes telles que : la mesure de la chute de viscosité des huiles moteurs en service après étalonnage avec des mélanges huile neuve/carburant, la valeur du point d'éclair de l'huile moteur usagée par comparaison avec celles de mélanges étalons huile neuve/carburant, permet une bonne approche du taux de dilution. L'examen de l'aspect des taches d'huile sur papier filtre spécial peut indiquer la présence d'une forte dilution.

13-8- Teneur en éléments des lubrifiants :

- La détermination de la teneur en éléments (métalloïdes et métaux) contenus dans la formulation des lubrifiants permet soit de vérifier la conformité du produit livré aux prescriptions du cahier des charges, soit de détecter sur un lubrifiant usagé une éventuelle erreur de remplissage ou d'appoint. Les principaux éléments dosés à ces fins sont l'azote, le soufre, le phosphore, le chlore, le bore et, pour les métaux, le calcium, le magnésium, le baryum, le zinc, le potassium, le molybdène et le cuivre.

- La détermination de la teneur en métaux d'usure contenus dans les lubrifiants en service permet de contrôler soit l'état de pollution de l'huile en vue d'une vidange éventuelle, soit l'usure du mécanisme. Les principaux métaux dosés sont le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, l'étain, le nickel, le chrome, le molybdène, le zinc, le magnésium, le titane, l'antimoine, l'indium et l'argent. Le dosage d'éléments tels que le silicium, le sodium, le bore, etc., permet, par comparaison avec leurs teneurs dans les huiles neuves, de détecter une éventuelle pollution extérieure : le silicium indique l'introduction de poussières atmosphériques, en général riches en silice, le sodium et le bore celle de liquide de refroidissement. À partir d'une analyse, connaissant la métallurgie des organes sensibles des mécanismes concernés et l'évolution des teneurs en métaux, il est possible d'identifier l'organe menacé de défaillance et de prendre des mesures préventives.

- Les principales méthodes d'analyse spectrométriques : analyse par spectrométrie d'absorption atomique, analyse par spectrométrie d'émission, analyse par fluorescence de rayons X.

13-9- Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) : le spectre d'absorption obtenu par spectromètre IR constitue l'empreinte digitale d'un produit (lubrifiant) en mettant en évidence sous forme de pics caractéristiques les différentes liaisons chimiques et les groupements organiques. La spectrométrie IR permet donc soit d'identifier une huile, soit de suivre l'évolution d'une huile en service. Toute modification de la composition de l'huile usagée par rapport à l'huile neuve se traduit sur le spectre différentiel par une bande d'absorption : les bandes dirigées vers le bas correspondent à l'apparition de nouveaux produits et celles dirigées vers le haut, elles décèlent la disparition de certains constituants de l'huile neuve.

Les analyses IR ne posent aucun problème avec les huiles usagées, sauf pour les huiles diesels à forte concentration en suies qu'il faut soumettre au préalable à une filtration ou à une centrifugation.

13-10- Analyses chromatographiques : la chromatographie est une méthode d'analyse structurale séparative des diverses familles d'hydrocarbures contenus dans les produits pétroliers. Elle consiste en une migration sélective des composés d'un mélange le long d'un support solide.

La sélectivité repose sur les vitesses de migration différentes des divers constituants de l'échantillon, fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase fixe. Les techniques chromatographiques sont nombreuses : *la chromatographie en phase gazeuse (CPG)*, *la chromatographie en phase liquide (CPL)*. [48]

14 - CLASSIFICATION DES HUILES LUBRIFIANTES :

Aux USA, l'American Petroleum Institute (API) et en Europe l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA) ont défini des spécifications qui caractérisent les lubrifiants pour automobiles et toute nouvelle huile doit subir une série de tests (analytiques et bancs d'essais moteurs) pour être homologuée. [49]

On utilise en pratique différents systèmes émanant d'organismes nationaux et internationaux. [50]

14-1- Les spécifications API (American Petroleum Institute) : elles sont constituées d'au moins deux lettres. La première lettre est S pour moteur à essence et C pour moteur diesel. La seconde lettre par ordre alphabétique A, B, C... correspond à la date d'agrément et à la qualité de l'huile. Ainsi, une huile SA était utilisée pour les moteurs à essence dans les années 1950-1960 ; alors qu'une huile SJ est préconisée actuellement pour les moteurs à essence mis en service aux U.S.A. après 1997. De même CA était utilisé dans les moteurs diesels dans les années 1950-1960 ; alors qu'une huile CG correspond aux huiles préconisées pour les moteurs diesel suralimentés construits depuis 1994. [51]

14-2- La classification S.A.E : la classification internationale adaptée pour les huiles pour moteurs et les huiles pour transmissions (engrenages d'automobiles) est celle de la S.A.E américaine (Society of Automotive Engineers), basée sur la viscosité.

Les nombres S.A.E. suivis de la lettre W (Winter) correspondent à des huiles dont le grade est déterminé à basse température et qui présente une viscosité supérieure ou égale à une valeur minimale à 100 °C.

Certaines huiles peuvent être classées avec deux grades S.A.E. dont l'un est obligatoirement affecté de la lettre « W », ce sont des huiles dites multigrades. Les huiles multigrades présentent une variation de la viscosité avec la température plus faible que les huiles monogrades et leur indice de viscosité est généralement supérieur à 100.

Les grades S.A.E. sont définis dans le tableau n°1 pour les huiles pour moteur (norme S.A.E. J 300 Déc. 1995).

A partir de ce tableau on caractérise une huile monograde hiver (ex : 10W) ou été (ex : SAE 40) ou une huile multigrade si elle répond aux critères rhéologiques exigés pour les basses et hautes températures. Par exemple une huile 5W40 assure un bon démarrage à froid et un bon comportement à chaud.

14-3- Les spécifications CCMC – ACEA : ce sont les spécifications européennes mises en place depuis 1972 par le CCMC (Comité des Constructeurs d'automobiles du Marché Commun) puis par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobile) qui a remplacé en 1991 le CCMC.

Ces spécifications, mises en place en décembre 1995, définissent :

- Trois qualités d'huiles pour moteurs à essence : l'une de basse viscosité pour économiser le carburant (A1-96), la deuxième de qualité standard (A2-96) et la troisième de haut de gamme, moins volatile et plus stable à l'oxydation (A3-96),
- Trois qualités d'huiles pour véhicules Diesel légers : la première de basse viscosité pour économiser le carburant (B1-96), la seconde de viscosité normale et de qualité standard (B2-96) et la troisième de qualité supérieure, plus stable au cisaillement, moins volatile, plus dispersante et plus antiusure vis à vis des organes de distribution (B3-96). [52]

Tableau 1 : Classification des huiles pour moteurs (S.A.E. J 300, Déc.95) d'après.

Grade S.A.E	Valeur maximale de la viscosité dynamique à la température donnée mPa.s = cPo °C (a)	Valeur maximale de la température limite de pompabilité °C (b)	Viscosité cinématique à 100° C cSt = mm ² /s		Viscosité dynamique à 150° C mPa.s
			mini	maxi inférieure à	mini
0W	3250 à -30	-35	3,8		
5W	3500 à -25	-30	3,8		
10W	3500 à -20	-25	4,1		
15W	3500 à -15	-20	5,6		
20W	4500 à -10	-15	5,6		
25W	6000 à -5	-10	9,3		
20			5,6	9,3	2,6
30			9,3	12,5	2,9
40			12,5	16,3	2,9 ou 3,7* 3,7
50			16,3	21,9	3,7
60			21,9	26,1	

a) Cette viscosité est mesurée selon la norme ASTM D 2602 sur un viscosimètre de type Couette (Cold Cranking Simulator) dont la vitesse varie selon la valeur de la viscosité mesurée.

b) La température limite de pompabilité est mesurée selon la norme ASTM D 3829 ; elle évalue la possibilité pour une huile d'être aspirée et mise en pression, par une pompe à huile de moteur, lors des démarrages à froid.

* 2,9 mPa.s minimum pour les huiles 0W-40, 5W-40 et 10W-40 et 3,7 mPa.s minimum pour les huiles 15W-40, 20W-40, 25W-40 et 40 monogrades

15- FORMULATION DES HUILES (COMPOUNDAGE) :

Pour protéger le moteur, les lubrifiants actuels se composent généralement d'un mélange de bases minérales et synthétiques auxquelles, on rajoute une quantité d'additifs dont la teneur est comprise entre 2% et 25% pour les dernières huiles multigrades pour moteurs. L'huile de base sert de matrice pour constituer « l'ossature » du lubrifiant et elle doit avoir des caractéristiques aussi proches que possibles de celles de lubrifiant visé. Les additifs viennent alors renforcer ou apporter des propriétés supplémentaires aux huiles de base. Les lubrifiants modernes pour moteur peuvent ainsi être constitués de trois à quatre huiles de base différentes, et jusqu'à une quinzaine d'additifs divers.

C'est la dernière étape de la longue chaîne de fabrication des lubrifiants, appelée aussi formulation. En fait, elle consiste à mélanger les différentes bases, obtenues après les traitements précédemment citées, dans des proportions bien définies, additionnées de plusieurs additifs (dopes) car malgré les progrès atteints dans le domaine du raffinage des hydrocarbures et de la pétrochimie, des

huiles de base minérales ou synthétiques pures ne possèdent pratiquement jamais toutes les propriétés requises pour leurs principales applications, en particulier, automobiles et aéronautiques.

La teneur des additifs peut varier de moins de 1 % à plus de 25 % pour les dernières huiles pour moteurs diesel. Ces additifs sont destinés soit à renforcer certaines propriétés intrinsèques des huiles de base comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés antiusures et antifrictions ou le pouvoir de protection antirouille, soit à leur apporter des propriétés qu'elles ne possèdent pas (ou peu) naturellement comme la détergence, le pouvoir dispersif, l'alcalinité (en vue de neutraliser les composés acides), le pouvoir de protection contre la corrosion des métaux non ferreux, ou les propriétés extrême-pression (EP). Dans certains cas, ils peuvent aussi combattre des défauts apportés par d'autres additifs.

Cette opération est réalisée dans des bassins équipés de conduites de vapeur d'eau, qui servent à réchauffer les bases et les additifs afin de les rendre miscibles en diminuant leurs viscosités.

La température du bassin est généralement maintenue autour de 60 °C pour éviter l'influence des fortes températures qui peuvent modifier les caractéristiques des huiles de bases ou bien des additifs.

La formulation d'un lubrifiant contenant de nombreux additifs, parfois jusqu'à vingt, est une opération généralement longue, qui peut demander deux à trois ans d'études et requiert une grande expérience et un savoir-faire pluridisciplinaire et qui est souvent fort coûteuse car reposant sur de nombreux essais en laboratoire, sur bancs d'essais ou en service. [53]

CHAPTER III

LES ADDITIFS POUR LUBRIFIANTS

1. INTRODUCTION :

Les additifs pour lubrifiants sont des composés chimiques, de nature organique ou organométallique, incorporés aux huiles de graissage ou aux graisses, à des teneurs variant de moins de 1 % à plus de 25 %, selon les cas, pour :

- Soit conférer aux huiles ou graisses de base des propriétés qu'elles ne possèdent pas naturellement ;
- Soit améliorer leurs propriétés naturelles.[54]

Les additifs doivent être solubles dans les huiles de base. Ils sont préparés en utilisant les huiles minérales comme solvant. Elles entrent dans le procédé de fabrication des additifs et facilitent leurs manipulations (pompage, circulation dans les tuyauteries) et la stabilité au stockage en fluidifiant le produit. En général, les additifs commerciaux contiennent 45 à 90 % de matière active. Les polymères utilisés comme améliorants d'indice de viscosité peuvent être encore plus dilués pour faciliter leur mise en œuvre. [55]

La plupart des molécules d'additifs comportent deux parties : une longue chaîne ou queue lipophile hydrocarbonée, non polaire, et une extrémité ou tête hydrophile polaire plus courte. Celle-ci présente une affinité pour les solides (surfaces, impuretés insolubles) et, éventuellement, pour les liquides étrangers comme l'eau, les glycols, etc. La présence dans la même molécule de deux parties de solubilité dans l'huile différente fait que, souvent, l'additif se présente dans l'huile sous la forme d'un complexe colloïdal ou de micelles inverses.

2- LES DIFFERENTS TYPES D'ADDITIFS POUR HUILES LUBRIFIANTES :

2-1- Additifs améliorant l'indice de viscosité (AVI), (en anglais Viscosity Index Improver (VII).: [56] ces produits sont des polymères qui, en solution dans l'huile de base, s'épaississent notablement à haute température (forte interaction huile-polymère) pour éviter le contact des pièces en mouvement tout en n'ayant qu'une très faible influence sur la viscosité à basse température (faible interaction), ce qui facilite le démarrage à froid des mécanismes en réduisant en même temps les pertes énergétiques par frottement. Le mode d'action de ces produits est schématisé figure -2-.

Les composés les plus courants appartiennent aux familles chimiques de polyesters, des polymères hydrocarbonés et des polymères mixtes hydrocarbonés-esters.[57]

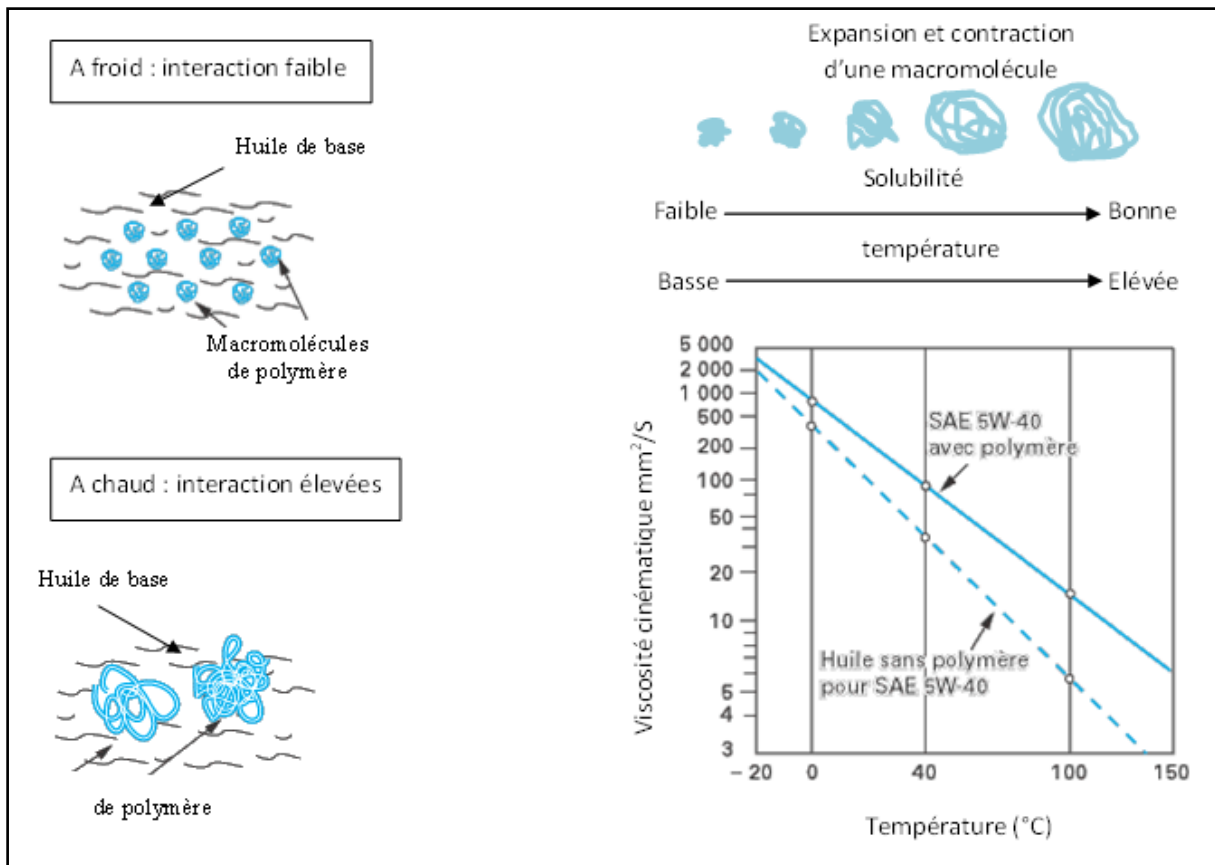
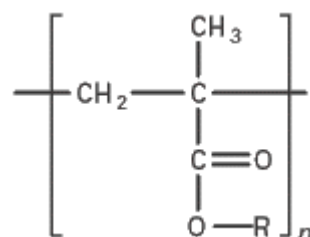


Figure -2 : Schéma simplifié du mode d'action des additifs améliorant l'indice de viscosité.

2.1.1 Polyesters ou polymères d'esters : ce sont les polyfumarates, les polyacrylates et, surtout, les polyméthacrylates (PMA) d'alcools, de longueur de chaîne organique variable de C_1 à C_{20} (moyenne C_{12}), répartis statistiquement le long de la chaîne principale. Les masses molaires moyennes varient de 70 000 à 150 000. Les PMA de relativement faible masse molaire, donc peu cisailables, sont utilisés de préférence pour la formulation d'huiles destinées à des mécanismes sévères en termes de contrainte de cisaillement tels que les boîtes de vitesses manuelles et automatiques, les ponts, les circuits hydrauliques etc. Ceux de masses molaires plus élevées, entrent surtout dans la formulation des huiles moteurs mais sont de moins en moins utilisés actuellement à cause de leur coût plus élevé et de leur stabilité thermique inférieure à celle des autres polymères et cela, malgré leurs très bonnes performances à froid (faible pouvoir épaississant).

Formule chimique d'un PMA :



R : Chaîne organique de C_1 à C_{20}

Durant ces dernières années, en raison notamment de l'espacement des vidanges et de nouvelles conditions de fonctionnement des moteurs (dépollution), le problème de la formation des boues à froid dans les moteurs à essence (black-sludge) et l'augmentation de la teneur en suie des

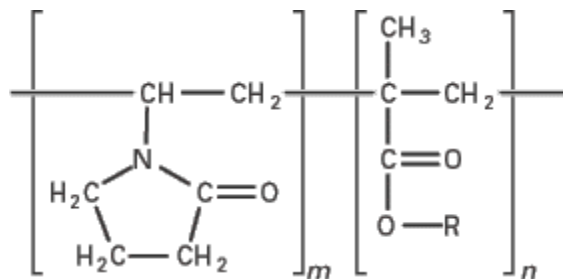
huiles pour moteurs Diesel, ont conduit les formulateurs à renforcer le pouvoir dispersant de leurs huiles.[58]

À cet effet, deux voies sont possibles :

- L'augmentation de la quantité d'additifs dispersants spécifiques ;
- L'introduction d'une fonction dispersante dans la chaîne du polymère améliorant l'indice de viscosité, ce dernier venant renforcer l'action de l'additif dispersant utilisé à sa dose habituelle.

C'est ainsi que les PMA ont été les premiers additifs de VI rendus dispersants par greffage d'un motif polaire azoté tel que la vinylpyridine, la vinylpyrrolidone et la vinylimidazole. Les polyméthacrylates dispersants sont désignés par le sigle « **PMA-d** ».

Formule chimique d'un PMA-d à base de vinylpyrrolidone :

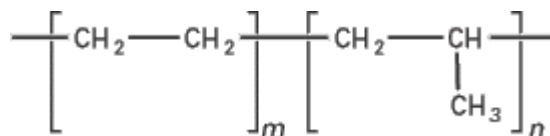


2.1.2 Polymères hydrocarbonés :

- **Les polyisobutènes** (ou polyisobutylènes) (**PIB**) ont figuré parmi les premiers additifs de VI utilisés dans les huiles moteurs mais ils ne sont plus utilisés de nos jours en raison d'un pouvoir épaississant jugé maintenant trop élevé à basse température. Certains polybutadiènes correspondent, après hydrogénation, à des copolymères d'oléfines tels que les copolymères éthylène-butène. Ces produits sont peu utilisés.

- **Les copolymères d'oléfines** : (olefin copolymers (**OCP**)), sont fabriqués à partir d'éthylène et de propylène. Leur masse molaire est comprise entre 50 000 et 100 000, les rend moins cisailables que les PMA. Par ailleurs, leur plus faible coût les rend très attractifs aux yeux des formulateurs.

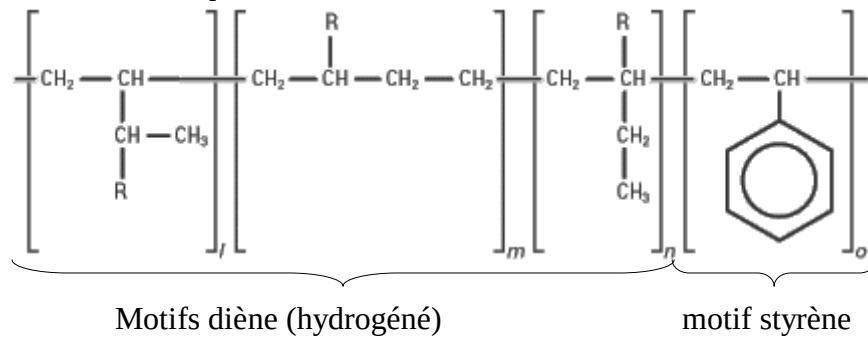
Formule chimique des OCP (éthylène-propylène):



Comme les PMA, les OCP peuvent être rendus dispersants par incorporation de motifs polaires azotés, d'où la notation « **OCP-d** ».[59]

- **Les copolymères diènes-styrènes hydrogénés** : sont obtenus par copolymérisation d'un diène tel que le butadiène ou l'isoprène avec le styrène (ou vinylbenzène), suivie d'une hydrogénation. Leur masse molaire s'échelonnant entre 50 000 et 120 000, ce qui les rend peu cisailables. Leur bon comportement général, notamment sur moteurs Diesel, justifie leur fort taux de croissance actuel. Comme les produits précédents, ces copolymères peuvent être rendus dispersants.

Ils ont pour formule chimique :

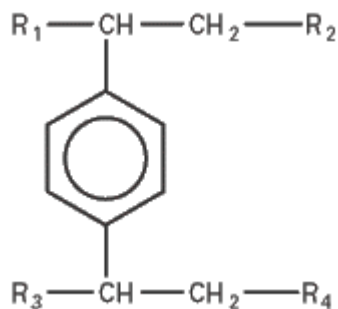


Avec $R = H$ pour le polybutadiène-styrène hydrogéné (PBSH)

$R = H$ pour le polyisoprène-styrène hydrogéné (PISH)

Des copolymères dits “étoiles”, en anglais “*star copolymers*”, particulièrement performants, obtenus par réaction de copolymères blocs diène/styrène/diène avec le divinylbenzène suivi d’une hydrogénation, sont également en pleine expansion.

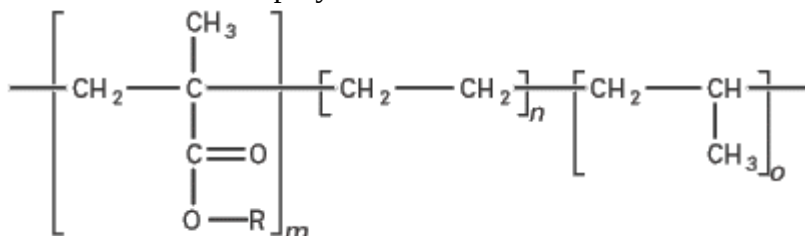
Ils répondent à la formule générale suivante :



R_1, R_2, R_3, R_4 : copolymères diène/styrène/diène (hydrogéné).

2.1.3 Polymères mixtes esters-oléfines : ces produits sont obtenus soit par mélanges physiques de polyméthacrylates et de copolymères d’oléfines (PMA + OCP), soit par copolymérisation de méthacrylates dans une solution de copolymères d’oléfines dans une huile (PMA-OCP).

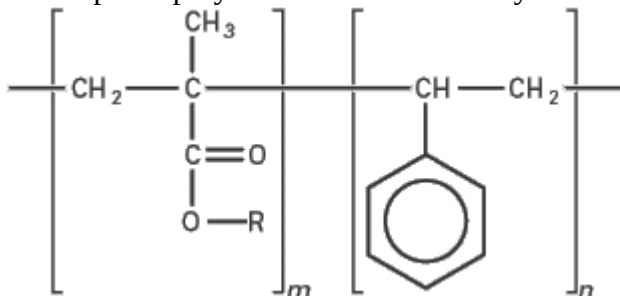
Formule des copolymères PMA-OCP :



R : chaîne organique de C_1 à C_2

Copolymères PMA-OCP.

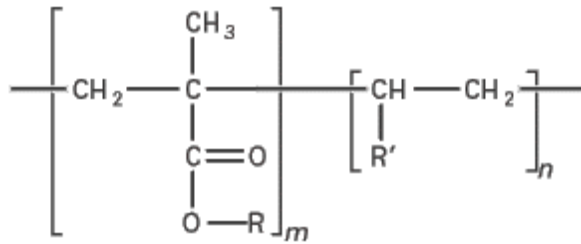
Soit par copolymérisation de méthacrylates avec le styrène (PMA-styrène) :



R : chaîne organique de C_1 à C_2

Copolymères PMA-Styrène.

Soit encore par copolymérisation d'un mélange de méthacrylates et de α -oléfines dans une huile de dilution (PMA- α -oléfines) :



R : chaîne organique de C₁ à C₂

R' : chaîne organique par exemple en C₈

Copolymères PMA- α -oléfines

D'une manière générale (à chaud comme à froid), à masse molaire moyenne égale, les OCP, les copolymères diènes-styrène et le polybutadiène hydrogéné sont plus épaississants que les PMA. Cela est un avantage à chaud, mais c'est inconvenient pour le démarrage à froid.[60]

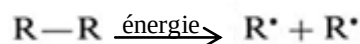
2.2 Additifs antioxydants : l'oxydation des hydrocarbures et autres constituants des lubrifiants par l'oxygène de l'air est le phénomène qui détermine leur durée de vie et, dès que la température d'utilisation dépasse 50 à 60 °C en continu et en présence d'air, le recours à des additifs antioxydants devient indispensable. [61]

Par conséquent, à l'exception de quelques cas rares, tous les lubrifiants contiennent des additifs antioxydants. Désignés encore « inhibiteurs d'oxydation », ils permettent de ralentir le processus d'oxydation d'huile. Il existe plusieurs types d'additifs antioxydants selon leurs modes d'action sur les différentes étapes de la réaction d'oxydation :

- Inhibiteurs radicalaires ;
- Destructeurs d'hydroperoxydes ;
- Désactivateurs et passivateurs de métaux ;

2.2.1 Mécanisme de l'oxydation : l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est un mécanisme radicalaire en chaîne conduisant à des radicaux libres. [62, 63]. Ceux-ci sont des espèces extrêmement réactives, à durée de vie très courte, qui proviennent initialement de la coupure homolytique d'une liaison carbone-hydrogène covalente et sont désignés par R[•]. Ils propagent l'oxydation par un processus de réaction en chaîne. Durant sa courte vie, un radical libre provoque l'oxydation d'autant de molécules d'huile qu'il effectue de cycles avant de se désactiver. Les produits primaires de la réaction en chaîne sont les hydroperoxydes (ROOH) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). La décomposition spontanée de ces produits, éminemment instables et réactifs, induit la formation de nouvelles chaînes d'oxydation. [64] Une chaîne d'oxydation peut être interrompue par la recombinaison de deux radicaux libres donnant naissance à une molécule neutre. D'une manière très simplifiée, on peut schématiser les différentes phases de l'oxydation non catalysée d'un hydrocarbure à des températures n'excédant pas 120 °C en continu comme suit (mais, il faut savoir que les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation sont très complexes). [65]

➤ **Amorçage** (*en anglais initiation*) : ou période d'induction durant laquelle se forment les premiers radicaux libres, selon un processus très lent, nécessitant une énergie d'activation importante d'origine de la chaleur, de la lumière UV ou d'effort de cisaillement mécanique des molécules d'hydrocarbure [66]:



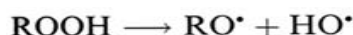
➤ **Propagation de la réaction en chaîne** (*chain propagation*) : la première étape de propagation, très rapide et irréversible ayant besoin d'une très faible énergie d'activation conduit à la formation d'un radical peroxy $ROO^{\bullet}$. [67] :



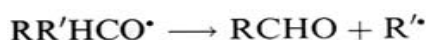
La deuxième étape de propagation est la combinaison du radical peroxy avec une molécule d'hydrocarbure pour donner un hydroperoxyde $ROOH$ et un autre radical alkyle $R^{\bullet}$ avec une vitesse plus ou moins rapide selon la nature de l'hydrocarbure [68].

➤ **Branchement des chaînes** (*chain branching*)

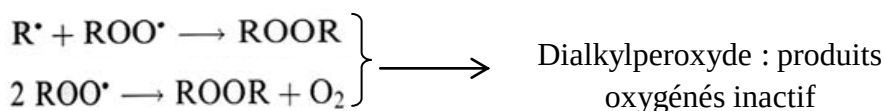
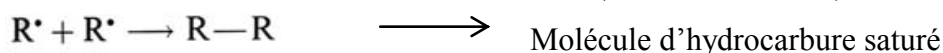
• **Formation des radicaux** : au cours de cette étape l'hydroperoxyde $ROOH$, élément initiateur, subit une scission de la liaison O-O avec formation de deux radicaux libres, un radical alcoyle primaire $RO^{\bullet}$ et un radical hydroxyle $HO^{\bullet}$, qui réagissent à leur tour avec des hydrocarbures pour former, le premier un alcool ROH et le second de l'eau, avec formation de deux radicaux $R^{\bullet}$ [57, 68].



• **Formation d'un aldéhyde ou d'une cétone** : ces radicaux $R^{\bullet}$ induisent de nouvelles réactions en chaîne qui ont pour effet d'accélérer encore l'oxydation, d'où le caractère autocatalytique de l'oxydation. [69].



➤ **Terminaison de la réaction radicalaire en chaîne** (*chain termination*) :

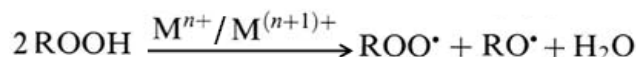


Lorsque la température de l'huile est plus importante, des réactions de condensation et de polymérisation des produits oxygénés se produisent. Ce qui entraîne la précipitation de produits non solubles (appelés « sludges ») dans le fond du carter. Ces produits ont pour conséquence l'augmentation de la viscosité du lubrifiant. [70].

Réellement, l'oxydation est aggravée par la présence dans l'huile de catalyseurs métalliques constitués de métaux de transition tels que Co, Fe, V, Cr, Cu, Mn... etc à l'état pur ou combiné, mais plus particulièrement par Fe et Cu. Ces métaux réduisent l'énergie d'activation du processus de décomposition des hydroperoxydes selon le mécanisme suivant : [71].



Ces deux réactions pouvant être résumées par la relation :



Dans les moteurs, le mécanisme d'oxydation est plus complexe que celui précédemment décrit, car les oxydes d'azote NOx, formés durant la combustion et véhiculés dans l'huile par les gaz de blowby, réagissent avec les produits intermédiaires de l'oxydation (hydrocarbures lourds, radicaux libres et hydroperoxydes) pour donner des produits nitro-oxygénés à la fois corrosifs et agissant comme initiateurs de radicaux libres en augmentant ainsi la vitesse de consommation des antioxydants. [72, 73].

Le rôle des additifs antioxydants appelés aussi inhibiteurs d'oxydation est d'interférer avec les mécanismes radicalaires à différentes étapes du processus :

- En interférant avec la réaction en chaîne par désactivation des radicaux libres formés surtout lors de la phase d'amorçage par l'emploi d'inhibiteurs.
- En détruisant les hydroperoxydes responsables de la propagation de la réaction en chaîne d'oxydation par l'emploi d'antioxydants appelés destructeurs.
- En s'opposant à l'action catalytique pro-oxydante des métaux par désactivation des métaux en solution ou passivation des surfaces métalliques. Les additifs qui jouent ce rôle, soit désactivateurs de métaux, soit passivateurs métalliques, appartiennent aussi à la famille des inhibiteurs de corrosion.
- En neutralisant les composés acides d'oxydation par les additifs détergents à forte réserve de basicité.

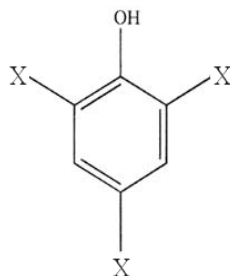
2.2.2 Inhibiteurs radicalaires : ces composés, symbolisés InH, agissent en interférant avec la réaction en chaîne par transfert d'un radical hydrogène : [57, 68]



Le mécanisme d'action suppose que le radical $in^\bullet$ soit moins réactif que les radicaux $R^\bullet$, $RO^\bullet$, etc, pour ne pas propager lui-même l'oxydation, mais cependant suffisamment réactif pour se combiner aux autres radicaux libres à éliminer. [74].

Ces capteurs de radicaux libres agissent de façon stœchiométrique. En effet, une molécule InH ne peut neutraliser au mieux que deux radicaux libres. Les additifs antioxydants de ce type vont donc se consommer en service et l'huile va perdre peu à peu ses propriétés antioxydantes. Les additifs de ce type sont essentiellement des composés aromatiques.

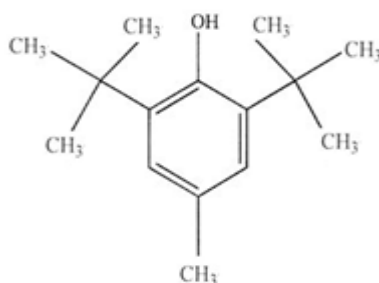
• **Phénols et biphénols stériquement encombrés** (*hindered phenols*) : dans ces composés, des groupes volumineux X, par exemple le groupe butyle tertiaire, exercent sur l'hydroxyle en ortho un encombrement stérique important (d'où leur nom) : [57]



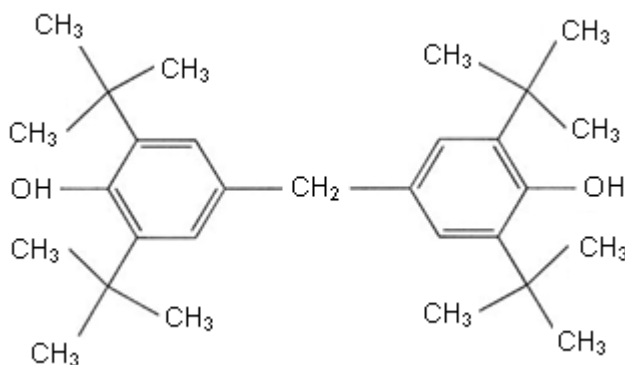
Parmi les plus utilisés de cette famille figurent les composés suivants :

- **Le 2,6-ditertbutylméthyl 4-phénol** : plus simplement désigné dans la pratique « diisobutylparacrésol » (DBPC) :

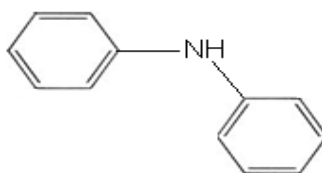
Il est très utilisé dans les huiles turbines, les fluides hydrauliques, les huiles de circulation de machines-outils, les graisses, etc., chaque fois que la température d'emploi n'est pas trop élevée car il se volatilise à haute température.



- **Le 4, 4'-méthylènebis (2,6-ditertbutylphénol)** : beaucoup plus stable à la température, est utilisé dans les huiles pour turbines à gaz, les fluides hydrauliques et huiles machines fonctionnant dans des conditions thermiques sévères ainsi que dans des huiles moteurs, en association avec des dithiophosphates de zinc. Il se présente sous forme solide, peu soluble dans les huiles de base à faible pouvoir solvant (limite de solubilité $\approx 0,5\%$), aussi commercialise-t-on également des dérivés à solubilité dans l'huile améliorée.

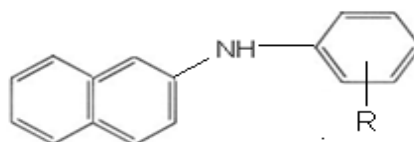


- **Amines aromatiques** : dérivant souvent du squelette de la diphenylamine :



Les composés les plus utilisés sont les suivants :

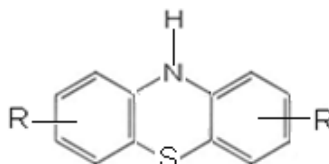
- **La diaphénylamine et ses dérivés alkylés comme la mono et la dioctyl-diphénylamine ;**
- **Les phénylnaphtylamines (α,β) et leurs dérivés alkylés :**



R : longue chaîne hydrocarbonée

Il est à préciser que les dérivés de la phényl- β -naphtylamine sont interdits d'emploi, en raison d'une activité mutagène très élevée.

- **La phénothiazine et ses dérivés alkylés :**

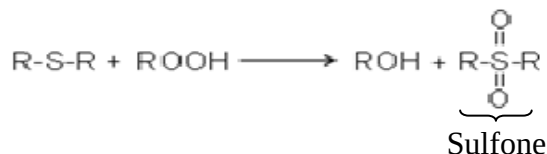
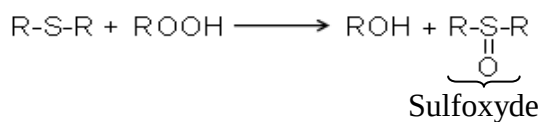


- **Le tétraméthyldiaminophénylméthane** : il est à noter que les alkylphénates sulfures et alkylsalicylate de calcium ou de magnésium agissent comme capteurs de radicaux libres grâce à leur structure comportant des noyaux phénoliques. Les amines aromatiques peuvent être utilisées seules ou en association avec des biphénoles. [75]

2.2.3 Destructeurs d'hydroperoxydes : ils substituent un mécanisme de décomposition ionique au processus radicalaire en détruisant les hydroperoxydes ROOH. Ils peuvent agir selon deux modes : stœchiométrique ou catalytique.

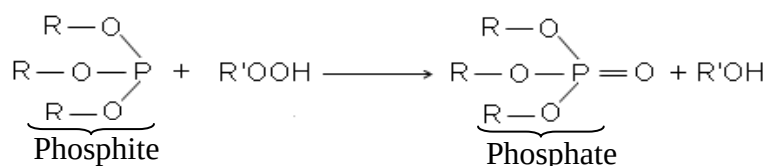
- Les principaux additifs agissant de manière stœchiométrique sont les composés sulfurés R-S-R, les composés sélénisés R-Se-R, les composés thioazotés comme la phénothiazine et ses dérivés alkylés, les composés phosphorés tels que le phosphite de tributyle ou le phosphite de triphényle et composés thiophosphorés sans cendres. Les composés sélénisés ne sont pratiquement plus utilisés en raison de la toxicité du sélénium.

- Un exemple de destruction des hydroperoxydes par un additif soufré est donné ci-dessous :

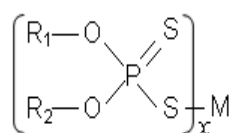


Les additifs de type alkylphénates-sulfures sont à la fois des capteurs de radicaux libres par les noyaux phénoliques, des destructeurs d'hydroperoxydes par la présence de soufre dans la molécule et de même, jouent le rôle des additifs détergents.

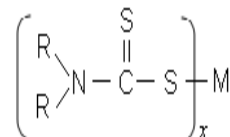
Un exemple de destruction des hydroperoxydes par un additif phosphoré tel qu'un phosphite est le suivant :



▪ Les additifs destructeurs des hydroperoxydes par action catalytique sont essentiellement les dialkyl (aryl) dithiophosphates et les dialkyldithiocarbamates métalliques. Leur mécanisme d'action est très complexe mais l'on sait qu'une molécule de ces additifs peut détruire plusieurs milliers de molécules d'hydroperoxydes. [76]



Dialkyl(aryl)dithiophosphate (MDTP)



Dialkyldithiocarbamate

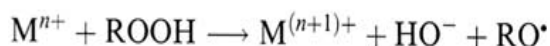
M est généralement du zinc (Zn), mais peut aussi être antimoine (Sb), le molybdyle (MoO_y) ou thiomolybdyle (MoO_yS_z) avec $x = 2$ pour le Zn, 3 pour le Sb, etc.

Les dialkyldithiocarbamate sont moins solubles et moins stables thermiquement que les MDTP. Ce sont ces derniers qui sont préférés dans la plupart des applications et en particulier, dans les huiles moteurs et les fluides hydrauliques.

Ces produits possèdent tous, à des degrés divers, des propriétés antiusure et pour certains d'entre eux, des propriétés réductrices de frottement.

Dans les huiles moteurs, l'additif antioxydant principal est constitué d'une association de deux ou trois de dithiophosphate de zinc (0,8 à 1,5%) dont l'action est renforcée par l'ajout de composés phénoliques et/ou d'amines aromatiques ($\approx 0,5$) et par la présence des additifs détergents de type phénates et/ou salicylates.

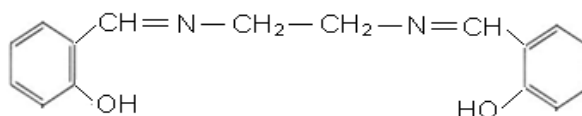
2.2.4 Désactivateurs et passivateurs de métaux : il est admis que l'activité pro-oxydante des métaux de transition, comme le fer ou le cuivre par exemple, découlait de la catalyse de la décomposition des hydroperoxydes avec accélération de la formation de radicaux libres, selon un mécanisme tel que :



M : représente un métal de transition qui entre dans la composition des alliages des surfaces frottantes qui sont attaquées par des composés acides résultant de l'oxydation des huiles pour former des composés organo-solubles conduisant aux réactions pro-oxydantes. Trois moyens de lutte sont utilisés contre ce phénomène :

- **Désactivation des métaux en solution** : sous forme de sels organométalliques avec formation de « complexes de coordination ». Sous cette forme particulière, les métaux complexés deviennent incapables d'accélérer le processus de formation des radicaux libres indiqués précédemment. Les désactivateurs de métaux sont donc des agents chélates.

Parmi les nombreux produits utilisables, on peut citer les dérivés du thiadiazole, les dérivés de l'imidazole, les dérivés du pyrazole, les amines complexes et en particulier la N,N'-disalicylidèneéthylènediamine de formule : [77, 78, 79]



- **Passivation des surfaces métalliques** : par formation d'un film protecteur empêchant les composés acides d'accéder à la surface métallique. Les additifs ayant ce mode d'action sont les dispersants sans cendres et les détergents organométalliques.

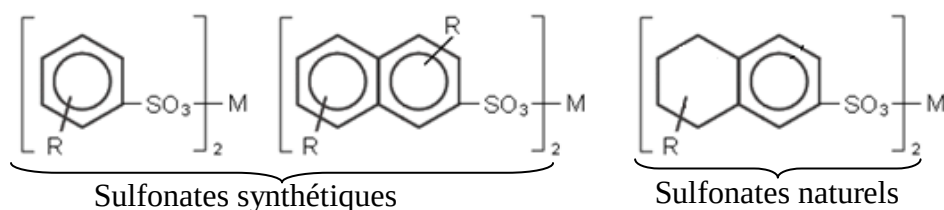
- **Neutralisation des composés acides** : par les additifs détergents organométalliques à forte réserve de basicité.

2.3 Additifs détergents organométalliques : [80] actuellement, on utilise une association d'additifs détergents organométalliques dont le rôle est d'empêcher que les résidus charbonneux de combustion, ainsi que les composés oxydés et les particules d'usure, de se déposer sur les surfaces du moteur et, en particulier, au fond des gorges de segment, ce qui provoquerait leur gommage, ou sur la couronne du piston, ce qui donnerait lieu à l'usure par polissage des cylindres.

Ces additifs sont des organo-sels de calcium ou de magnésium. Les dérivés du baryum, en particulier, les alkylphosphonates de baryum, encore utilisés dans d'anciennes formules, sont en voie de disparition pour des raisons de toxicité, de protection de l'environnement et de stabilité thermique médiocre. [81, 82]

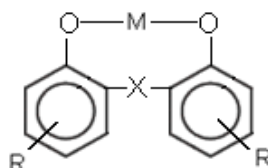
Les principaux additifs détergents utilisés dans les huiles moteurs modernes sont :

2-3-1 Alkylarylsulfonates de calcium ou de magnésium : ils sont fortement détergents, modérément dispersants et présentent une bonne aptitude à la protection des métaux ferreux contre la rouille. Cette propriété est plus marquée pour les sulfonates de magnésium. [83]



M : calcium ou magnésium. R : longue chaîne hydrocarbonée assurant la solubilité d'additif dans l'huile.

2-3-2 Alkylphénates de calcium ou de magnésium : ils sont obtenus par réaction de la chaux ou de magnésie sur les alkylphénols, puis traités par du soufre ou de chlorure de soufre, ou de formaldéhyde. Ils sont moins détergents que les sulfonates mais possèdent des propriétés antioxydantes non négligeables, surtout dans le cas des alkylphénates soufrés. En effet, leur structure phénolique leur confère des propriétés de capteurs de radicaux libres tandis que la présence de soufre induit une activité de destruction des hydroperoxydes responsables de la propagation du processus d'oxydation. Par ailleurs, le soufre apporte des propriétés antiusure non négligeables. Ils ont pour formule : [84]

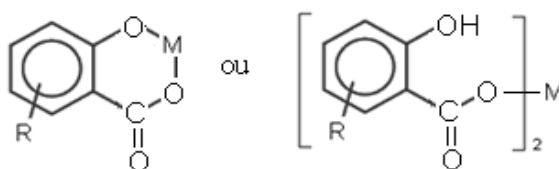


M : calcium ou magnésium.

S : -S-, -S-S-, -CH₂-.

R : longue chaîne hydrocarbonée.

2-3-3 Alkylsalicylates de calcium ou de magnésium : ils sont obtenus par carboxylation (réaction avec CO₂) des alkylphénols puis neutralisation avec la chaux ou la magnésie. Comme les alkylphénates, ils sont moins détergents que les alkylarylsulfonates et possèdent également des propriétés antioxydantes du fait de leur structure phénolique potentielle. Ces produits répondent aux formules suivantes : [85]



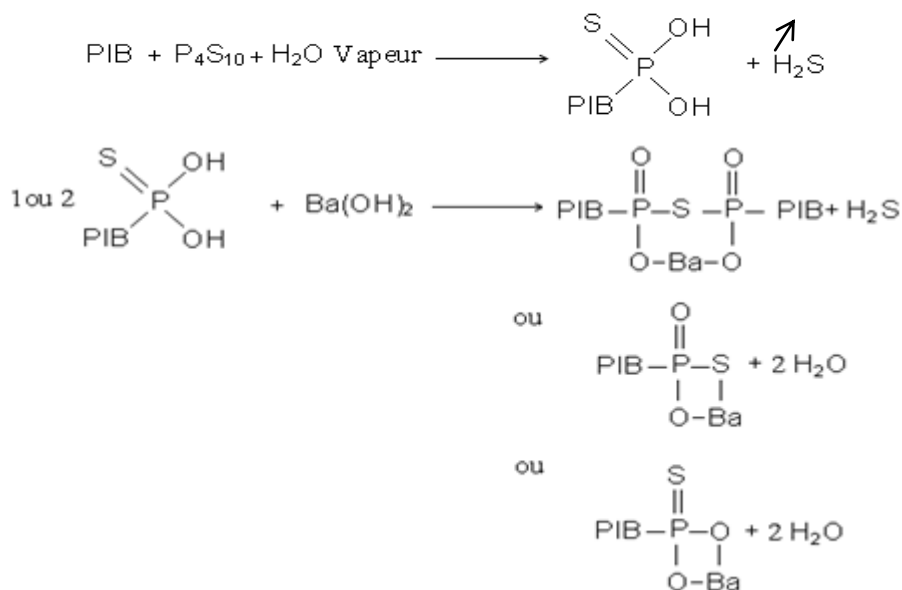
M : calcium ou magnésium.

R : longue chaîne hydrocarbonée.

Les additifs détergents sont utilisés à la fois sous forme neutre ou légèrement basique (indice de 5 à 30 mg KOH/g d'additif) pour apporter la détergence et les propriétés antirouille et sous forme dite « surbasée », « surbasique » ou « hyperbasique » (indice de base de 150 à plus de 500 mg KOH/g d'additif), pour apporter les propriétés « antiacide » (neutralisantes) et, par conséquent, anticorrosives en plus des propriétés détergentes.

2-3-4 Alkylthiophosphonates de baryum : ils sont obtenus par la réaction du décasulfure de tétraphosphore (P₄S₁₀) sur des polyisobutènes (PIB) de masse molaire d'ordre de (800 à 1500),

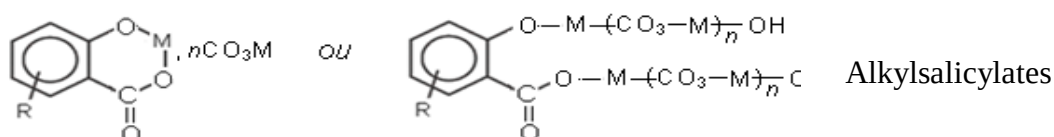
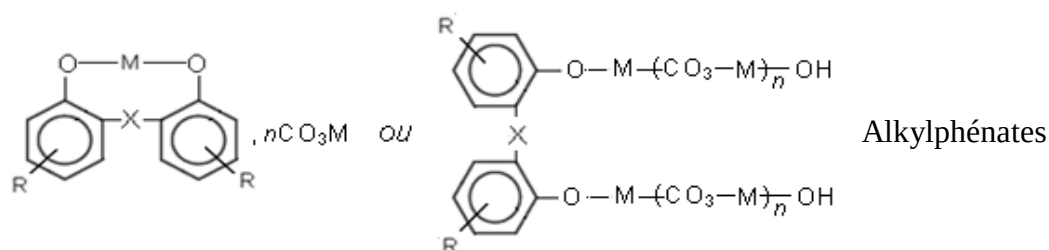
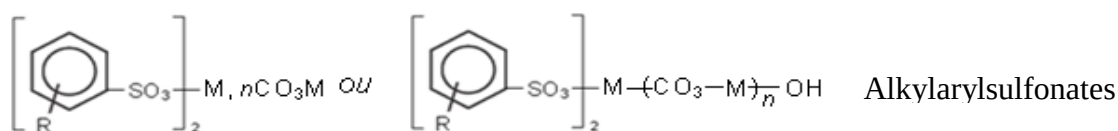
suivie d'une hydrolyse à la vapeur surchauffée pour former des acides alkylthiophosphoniques, puis pour éliminer la majeure partie du soufre introduit par le décasulfure de tétraphosphore (P_4S_{10}) sous forme de H_2S , on fait une neutralisation avec la baryte $Ba(OH)_2$. [86]



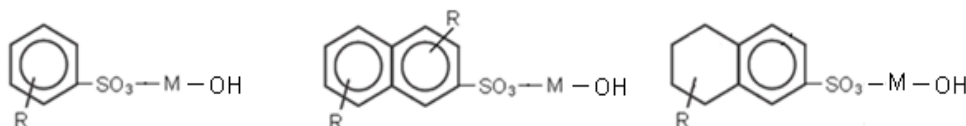
Outre leurs propriétés détergentes, ces produits possèdent des propriétés antiusure, et antioxydantes notables, grâce à leur structure thiophosphorée. Ils sont cependant, moins stables thermiquement que les additifs détergents précédents et sont en voie de disparition du fait qu'ils renferment du baryum, métal lourd réputé toxique. Les alkylthiophosphonates de calcium très difficiles à fabriquer, ne sont pas commercialisés.

L'alcalinité (caractère antiacide) est apportée par dispersion colloïdale ultrafine de carbonate de calcium ou de magnésium, obtenue chimiquement par réaction du dioxyde de carbone (CO_2) avec de la chaux ($Ca(OH)_2$) ou d'un mélange d'hydroxyde et d'oxyde de magnésium $Mg(OH)_2/MgO$, en présence de composés détergents (sulfonates, phénates, salicylates...) et dans un milieu solvant approprié. Pour fixer les idées, dans le cas des sulfonates de calcium surbasiques, la taille des micelles et leurs agrégats varie de 2 à une centaine de nanomètres selon leur concentration dans l'huile. Un additif commercial concentré de type sulfonate de calcium surbasique peut ainsi contenir jusqu'à 35 % en masse de carbonate de calcium parfaitement dispersé, limpide et stable dans les hydrocarbures.

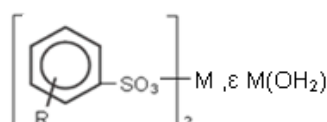
Ces carbonates ont pour fonction de neutraliser les composés acides formés dans les moteurs du fait de la formation à froid d'acide sulfurique dilué issu du soufre contenu dans les combustibles Diesel, d'acide chlorhydrique et bromhydrique issus de l'additif antidétonant des essences plombées, et du fait de la formation à chaud d'acides organiques provenant de l'oxydation de l'huile. Les additifs détergents surbasés répondent aux formules générales suivantes : [57]



La faible alcalinité (NB = 5 à 30) observée avec les alkylarylsulfonates dits « neutre », donc théoriquement dépourvus de basicité, peut être expliquée par les représentations chimiques non carbonatées suivantes :



Ou encore par une représentation dans laquelle, une faible proportion de la chaux ou de la magnésie, utilisée en excès pour neutraliser l'acide alkylarylsulfonique, se trouvait sous une forme micellaire. Par exemple :



Des salicylates/phénates de calcium, commercialisés sous le nom de phénalatesTM de calcium, ont été récemment développés. Ce sont des mélanges chimiques de produits de réaction comprenant des alkylphénates, des alkylsalicylates, des alkylphénates-alkylsalicylates, des alkylphénates soufrés, alkylsalicylates soufrés, alkylphénates-alkylsalicylates soufrés et du carbonate de calcium sous forme micellaire. Ce sont de bons détergents thermiquement stables, dotés de propriétés antiusure résultant de la présence de soufre chimiquement combinés. Suralcalinisés avec un indice de base de l'ordre de 250 à 260, ils sont surtout utilisés pour la formulation d'huiles pour moteurs Diesel marins.

La teneur des huiles en additifs détergents, (dilués à environ 50% en mase), varie de 3 à 8% pour les moteurs à essence et de 4 à 12% pour les moteurs Diesel.

2.4 Additifs dispersants sans cendres : renfermant presque toujours un motif dispersant azoté, ces additifs ont pour fonction de maintenir en suspension stable toutes les impuretés solides (suies, débris d'usure, poussières...), pâteuses (boues à froid, gommages...) ou liquides non miscibles (eau, glycol, produits d'oxydation insolubles...) formées ou introduites au cours du fonctionnement des moteurs. Ils empêchent notamment les résidus solides de s'agglomérer et limitent les risques de dépôts de boues (ou *sludges*) sur les surfaces froides des moteurs (couvre-culasse, dessus de culasse,

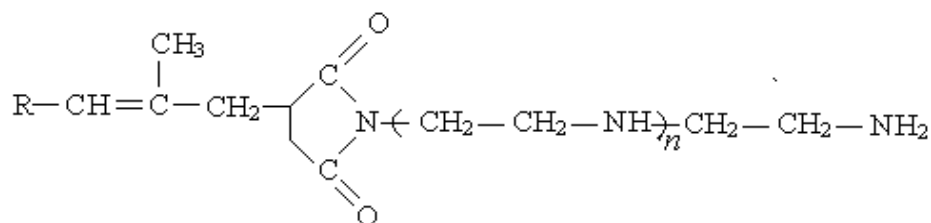
carter d'huile, carter de distribution, crépine d'huile, pompe à huile, segments racleurs...) et, en particulier, évitent l'obstruction des canalisations de graissage.

Les molécules d'additifs dispersants sont en général constituées d'une partie lipophile (soluble dans l'huile) de type polyisobutène (PIB), de masse molaire généralement comprise entre 800 et 1500 kg/mol et d'une partie polaire, le plus souvent constituée d'un groupement azoté, présentant une affinité particulière pour les matières en suspension. [87]

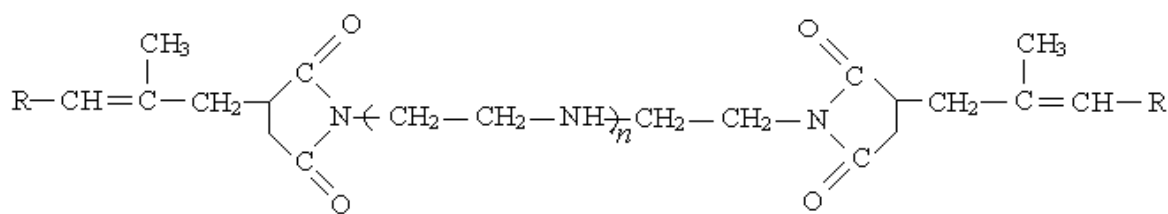
Les Principaux additifs dispersants sans cendres sont :

- **Les succinimide** : ils sont désignés encore par polyalkénylsuccinimides, alkénylsuccinimides, polyisobuténysuccinimides, alkylsuccinimides, ou encore plus simplement succinimides, dans le langage des professionnels des lubrifiants. Ces produits sont obtenus par réaction de polyisobutènes sur l'anhydride maléique puis avec une polyalkylènepolyamine (le plus souvent la tétraéthylènepentamine). On peut distinguer : [88]

- **Les monosuccinimides** : ils sont très dispersants à froid mais de stabilité thermique limitée (formation de vernis). Ils sont susceptibles d'attaquer certains matériaux élastomères de joints, comme par exemple les élastomères fluorés de type FPM. Ils répondent à la formule générale suivante : [89]



- **Les bissuccinimides** : ils sont plus stables thermiquement mais un peu moins dispersants que les monosuccinimides. Ils sont obtenus en transformant les deux fonctions amines primaires de la polyamine en fonction imides comme indiqué dans la formule ci-après : [90]



$$n = 2 \div 3$$

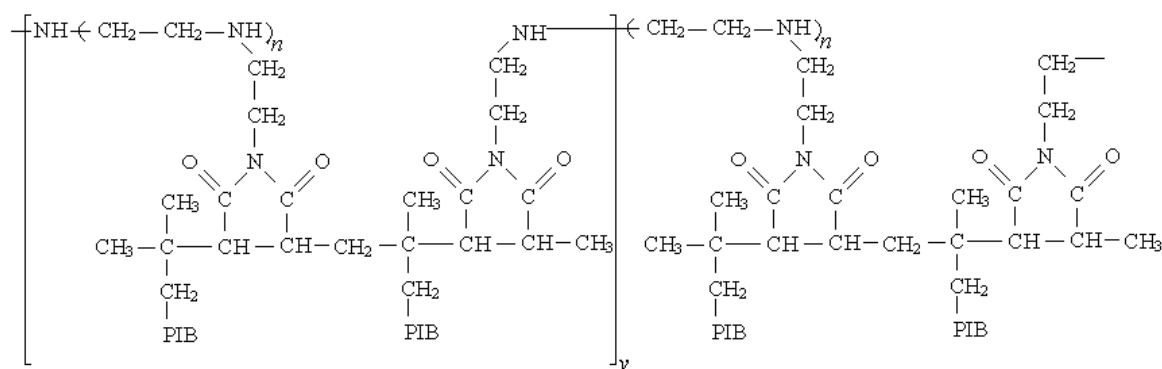
Les qualités dispersives des succinimides peuvent être améliorées par des réactions complémentaires sur les fonctions amines. Ce sont par exemple :

- La réaction avec des acides, tels que des acides sulfoniques, boriques ou alkylphosphoriques.
- La condensation de Mannich du succinimide avec un alkylphénol et du formaldéhyde.

Les succinimides, d'une façon générale, peuvent réagir de façon néfaste avec les additifs antiusures de type dithiophosphate de zinc (ZnDTP) en formant des complexes de coordination. Sous

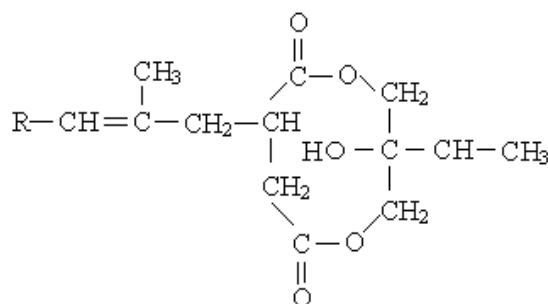
cette forme chimique, les *ZnDTP* présentent des propriétés antiusure et antioxydantes sensiblement altérées. Pour remédier à cet inconvénient, il est possible de traiter préalablement, les succinimides par l'acide borique pour obtenir des *succinimides boratés* dont les interactions avec les *ZnDTP* sont beaucoup plus limitées. La teneur en bore de ces produits est de 0,3 à 0,9 % en masse.

Des succinimides complexes, de masses molaires plus élevées que celles des *bis-succinimides* classiques, obtenus à partir de polyisobutènes particuliers très réactifs, viennent d'être développés afin d'améliorer les performances à basse température, la dispersité et le comportement en essai moteurs. Une des nombreuses représentations chimiques de ces produits pourrait être, très approximativement, la suivante :



La formule chimique dans laquelle la valeur de y , non précisée, est supposée comprise entre 1 et 5.

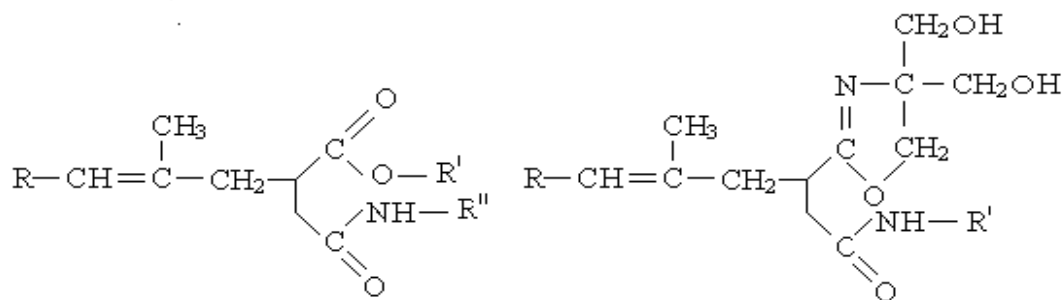
• **Esters succinimides ou succinates** : ils résultent de la réaction de l'anhydride polybuténysuccinique avec des polyols tels que le triméthylolpropane ou le pentaérythritol. La formule suivante n'est qu'un exemple des nombreuses combinaisons possibles :



R : chaîne polyisobutène (PIB)

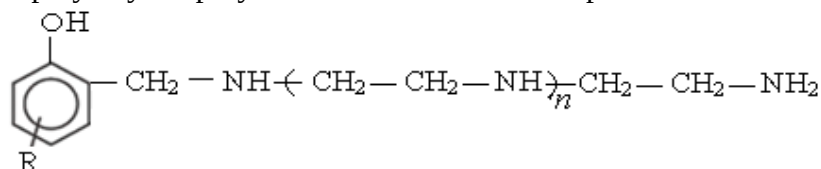
La polarité est amenée, dans ce cas, par les hydroxyles non estérifiés. Les propriétés dispersives des succinates sont légèrement inférieures à celles des succinimides, mais, ils sont plus stables thermiquement et possèdent des propriétés détergentes. Ils sont souvent employés dans des formulations Diesel en association avec d'autres dispersants.

• **Succinates mixtes (amide, imide, ester)** : ils proviennent de la réaction entre l'anhydride polybuténysuccinique et des mélanges de polyols, d'amines, d'aminoalcools susceptibles de conduire à des esters-amides et, éventuellement, à des oxazolines, dont les constitutions chimiques sont, par exemple, les suivantes :



R : chaîne polyisobutène (PIB), R' et R'' : chaînes organiques

• **Bases de Mannich** : ce sont des produits de condensation entre un alkylphénol, le formaldéhyde et une polyalkylènepolyamine. La formule de ces produits est la suivante :

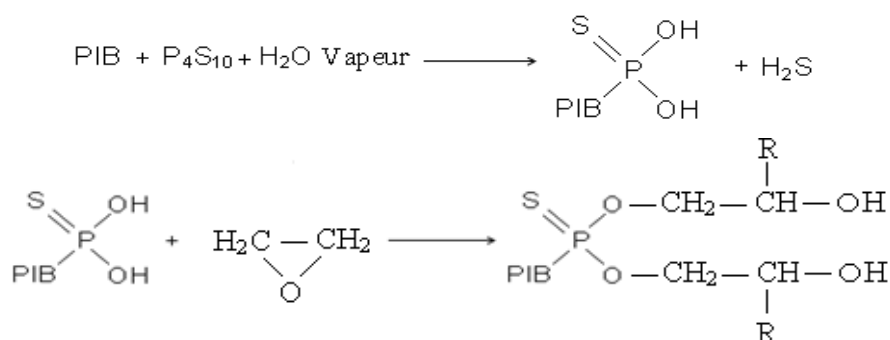


R : chaîne organique

$n = 2 \div 3$

La fonction phénol peut être éventuellement salifiée par de la chaux ou de la magnésie. En plus de leur pouvoir dispersant, elles possèdent, du fait de leur caractère phénolique, des propriétés antioxydantes modérées, mais, elles sont de moins en moins utilisées pour des raisons de tenue de joints et de formation de vernis. [91, 92]

• **Les esters des acides alkylthiophosphoniques** : ils sont obtenus par réaction du décasulfure de tétraphosphore (P_4S_{10}) sur les polyisobutènes (PIB) suivie d'une hydrolyse à la vapeur surchauffée, puis d'une addition d'époxydes sur les acides alkylthiophosphoniques formés :



En fonction de l'utilisation visée du lubrifiant (moteurs essence ou Diesel, sévérité du service, espacement des vidanges...), le formulateur associe au mieux ces différentes familles de produits. Les teneurs habituelles de ces additifs dans les huiles moteurs sont comprises entre 3 à 6 % pour les huiles pour moteurs à essence et jusqu'à 8 % pour les huiles pour moteurs Diesel.

Il est à noter que les additifs dispersants sans cendres sont, légèrement à moyennement, alcalins puisque, à l'état non dilué, leurs indices de base varient de 25 à 60 mg KOH/g. Ils possèdent, en outre, des propriétés anticorrosives indirectes, du fait de leur aptitude à former un film protecteur par adsorption sur les surfaces métalliques.

2.5 Additifs antiusure : pour les huiles moteurs, les additifs antiusures universellement utilisés, sont les dialkyldithiophosphates de zinc (*ZnDTP*) précédemment indiqués comme additifs antioxydants. D'autres additifs, d'usage moins répandu, sont essentiellement des additifs destinés à réduire le coefficient de frottement comme les dérivés liposolubles du molybdène et les dispersions de triborate de potassium.

Ces additifs agissent en régime de lubrification limite ou mixte en formant avec les surfaces métalliques, un film protecteur autolubrifiant, en général par réaction chimique.

Comme pour leur propriétés antioxydantes, les dithiophosphates métalliques (de zinc en particulier) possèdent des performances antiusure, qui dépendent très largement de la nature des alcools utilisés pour leur fabrication comme c'est indiqué dans la figure-3. [93].

Dans les huiles moteurs, pour assurer à la fois, la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible, les formulations associent judicieusement deux, trois, voire quatre *ZnDTP* de structures chimiques différentes. Les dithiophosphates de zinc dits mixtes, réalisent, à coût optimal, un bon compromis entre les différentes propriétés visées.[94]

D'autres constituants de la formulation apportent leur contribution à la protection des surfaces contre l'usure. Il s'agit notamment :

- De certains additifs détergents à haute réserve d'alcalinité dont le carbonate de calcium très finement dispersé constitue l'élément actif ;
- De certains additifs polaires formant par adsorption physique sur les surfaces, un film protecteur plus ou moins antiusure. Les additifs dispersants sans cendres, les additifs améliorants l'indice de viscosité de type polyester, les copolymères d'oléfines dispersants et les sulfonates de calcium et de magnésium appartiennent à cette catégorie.

Il convient également d'indiquer que certains constituants de l'huile de base possèdent des propriétés antiusures naturelles. Ce sont les esters et plus particulièrement, les esters visqueux, les huiles de base visqueuses telles que le *Bright Stock Solvent* (BSS), par exemple. [95]

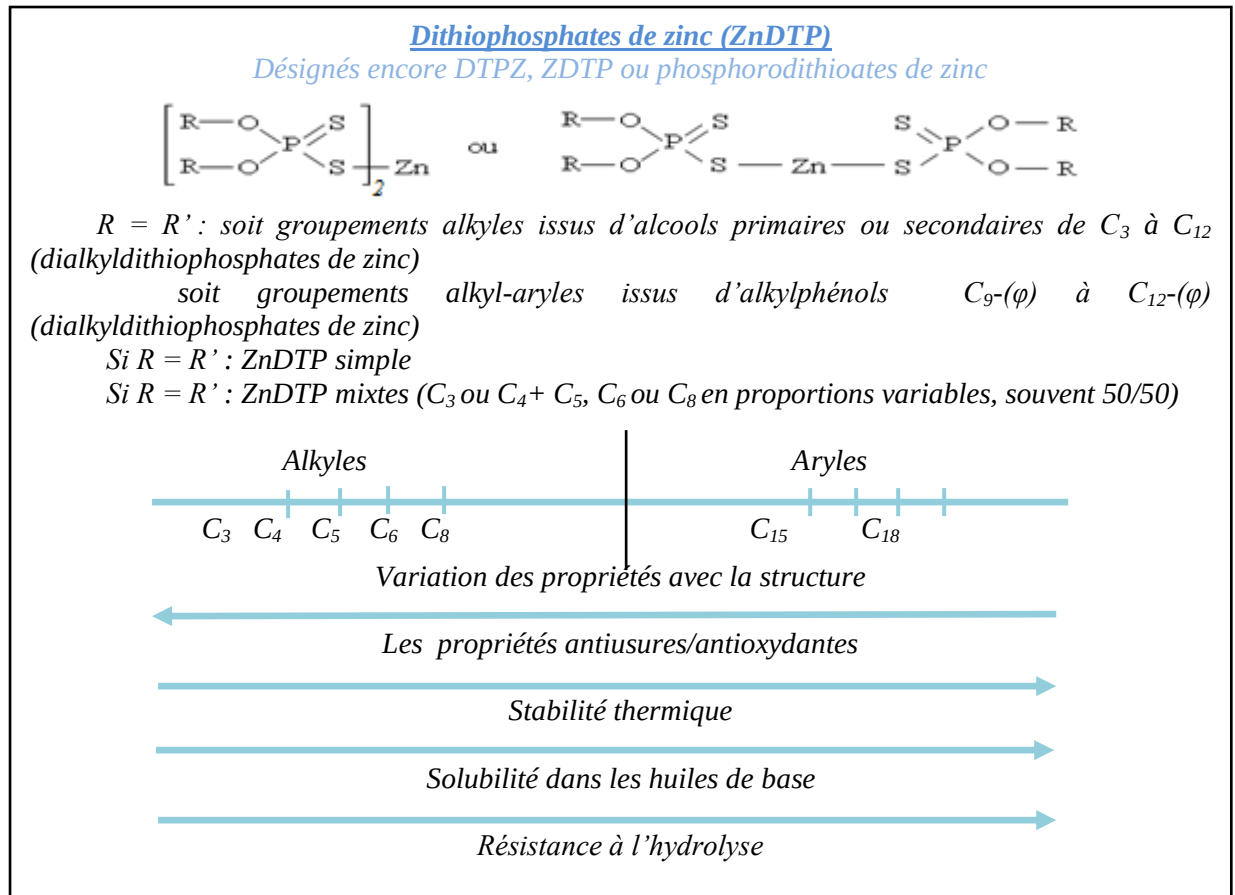


Figure 3 : structures chimiques et propriétés des ZnDTP.

2.6 Additifs inhibiteurs de corrosion : dans la pratique de la lubrification, les additifs destinés à lutter contre la corrosion en général, sont désignés additifs antirouille lorsqu'ils combattent la corrosion humide des métaux ferreux et additifs anticorrosifs ou inhibiteurs de corrosion lorsqu'ils sont destinés à combattre la corrosion acide ou la corrosion par le soufre des métaux réactifs (alliages cuivreux et alliage antifriction des coussinets). [96]

2.6.1 Additifs antirouille : leur rôle est de protéger les métaux ferreux (aciers et fonte) contre la corrosion par l'action conjuguée de l'eau et de l'oxygène de l'air et parfois d'une atmosphère saline et, par conséquent, d'éviter la formation de rouille. Ces additifs agissent par formation d'un film protecteur. Ce sont des composés polaires qui s'adsorbent sur les surfaces pour former une barrière imperméable à l'eau. Le groupement polaire est fixé physiquement sur la surface et la chaîne hydrocarbonée est orientée vers l'huile. La surface qui était hydrophile devient alors hydrophobe et elle sera passivée. Les additifs antirouilles appartiennent en général, à la famille des détergents organométalliques tels que les sulfonates de calcium et surtout de magnésium. [97]

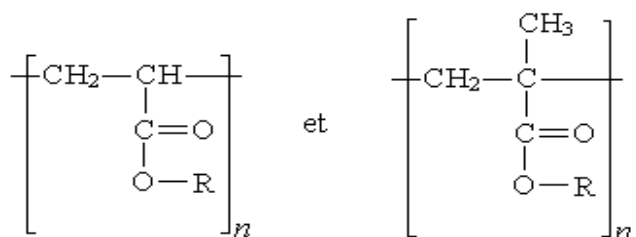
2.6.2 Additifs anticorrosifs : ils permettent de protéger les métaux sensibles (réactifs) contre la corrosion acide. Ce sont généralement, le ZnDTP déjà indiqués comme additifs antioxydants et antiusure, qui s'adsorbent sur les surfaces sensibles pour former un film protecteur (une passivation). Il convient de rappeler que les additifs détergents basiques, en neutralisant les composés acides présents dans l'huile, exercent une action anticorrosive indirecte. [98]

2.7 Autres additifs pour huiles moteurs :

2.7.1 Additifs abaisseurs de point d'écoulement : les huiles minérales obtenues par raffinage au solvant ou par hydrotraitement contiennent des hydrocarbures paraffiniques et, en particulier, des n -paraffines qui cristallisent à des températures relativement basses (-6 à -18 C). Les additifs abaisseurs de point d'écoulement, désignés encore additifs anticongelants, en anglais *pour point depressant* PPD, perturbent le processus de cristallisation des paraffines en limitant la croissance des cristaux. Ils assurent une meilleure fluidité du lubrifiant à basse température. Ils agissent en s'interposant dans les phénomènes de la croissance cristalline, soit par adsorption, soit, plus généralement, par co-cristallisation en favorisant la croissance des cristaux en épaisseur plutôt qu'en perturbant le processus de cristallisation des paraffines, en limitant la croissance des cristaux soit en s'adsorbant sur les chaînes alkyles, en empêchant la formation de réseaux intercristallins en cocristallisant avec les paraffines, ce qui favorise la croissance d'une multiplicité de petits cristaux en épaisseur plutôt qu'en surface. Ils empêchent donc la formation de réseaux structurés de paraffines.

Les produits les plus utilisés sont de plusieurs types :

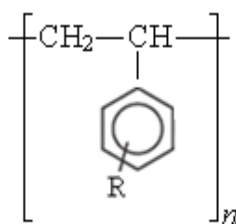
- Polyacrylates et polyméthacrylates d'alcools compris entre C_{12} et C_{24} , de faibles masses molaires :



Polyacrylates

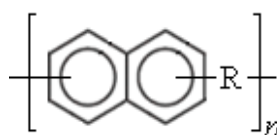
polyméthacrylates

- Polystyrènes alkylés :



R : chaîne organique

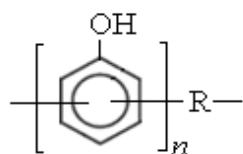
- Dérivés alkylés du naphtalène obtenus par condensation (réaction de Friedel et Crafts) de naphthalène avec des paraffines chlorées ou avec des oléfines à longue chaîne :



R : chaîne organique

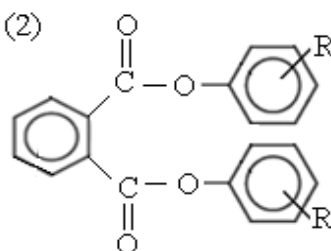
- Produits de condensation de phénol et de paraffines chlorés ou d'oléfines , tels que (1) ou estérifiés par l'anhydride phtalique (2) :

(1)



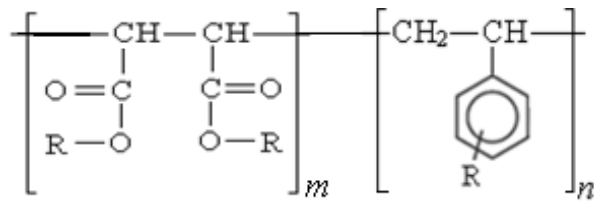
et

(2)



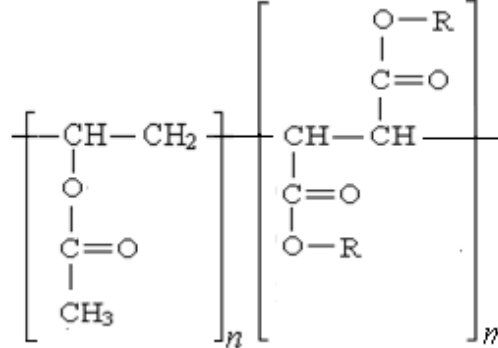
R : chaîne organique

- Copolymères maléates d'alkyles-styrène :



R : chaîne organique

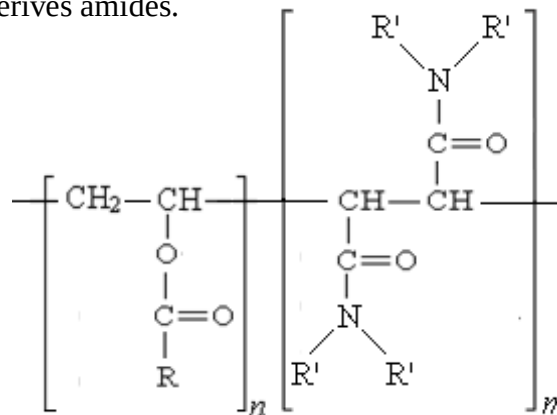
- Copolymères acétate de vinyle-fumarates d'alkyles :



R : chaîne organique

R, R' : chaînes organiques

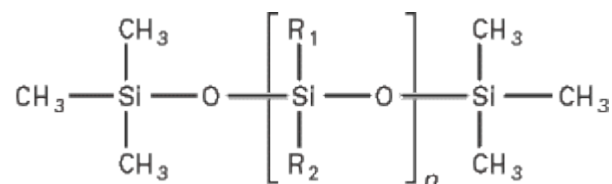
Ainsi que leurs dérivés amidés.



R, R' : chaînes organiques

Parmi tous ces produits, les polyméthacrylates et les copolymères acrylates-méthacrylates sont les plus utilisés et semblent les plus efficaces. Leur teneur varie de 0,1 à 0,5 % selon le point d'écoulement visé et la composition de l'huile à traiter. Il convient de noter que les additifs de VI de type polyester (PMA principalement) contribuent à cette action.

2.7.2 Additifs antimousse : pour corriger la tendance au moussage du lubrifiant ; moussage lié notamment à la présence de quantités notables d'additifs tensioactifs tels que détergents, dispersants, etc ; on utilise de très faibles quantités d'additifs antimousse (quelques mg/kg à quelques dizaines de mg/kg), souvent à base de polymères silicones (ou polysiloxanes) de formule générale :



R₁ et R₂ sont le plus souvent des groupements méthyle (-CH₃) ou trifluoropropyle (-CH₂ - CH₂ - CF₃). La valeur de n qui fixe la longueur de la chaîne du polymère silicone est très variable

(les polyméthylsilicones généralement utilisés ont des viscosités élevées, allant de 12 500 à 60 000 mm² /s à 25 C. [99])

Le choix des structures de silicones pour une huile donnée, est basé sur les principaux critères d'efficacité de ces produits qui seraient :

- L'insolubilité ou à la limite de solubilité, dans le milieu (favorisée par l'allongement de la chaîne du polymère ou la substitution par le groupement trifluoropropyle) ce qui conduit à choisir des silicones de masses molaires élevées ;
- La plus faible tension superficielle de l'huile (les polyméthylsilicones, même de forte viscosité, présentent la plus faible tension superficielle de toutes les huiles silicones);
- L'aptitude à la dispersion pour la stabilité au stockage. Ceci se traduit par la nécessité de réduire la dimension des gouttelettes à quelques micromètres (à taille égale, les polyméthylsilicones ont moins tendance à se séparer du milieu que les trifluoropropylméthylsilicones) ;

On préférera donc généralement les polyméthylsilicones sauf pour les huiles légères (SAE 5W-xx) dans lesquelles, elles risquent de ne pas être suffisamment insolubles. Pour expliquer l'action de ces produits, plusieurs mécanismes ont été avancés :

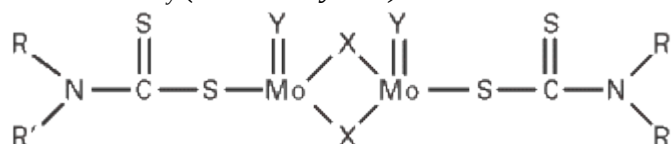
- Du fait de leur insolubilité dans le milieu, les additifs antimoussants sont rejetés à la surface où se trouvent préférentiellement les composés tensioactifs responsables de la formation des mousses ;
- Ils éliminent les films superficiels précédemment indiqués et les remplacent par une couche à faible cohésion (caractéristique de ces produits dont les molécules sont liées par des forces de Van Der Waals très faibles) ce qui conduit à la destruction des mousses ;
- Ils deviennent partie intégrante de l'interface huile/air caractérisée par une force de cohésion variable conduisant à la destruction ou la stabilisation de la mousse.

Ils agissent en formant un film insoluble de faible cohésion à l'interface air/huile, empêchant le contact des additifs tensioactifs avec l'air, ce qui provoque la destruction de la mousse. Ils sont efficaces à très faible teneur (10 à 50 mg/kg) pour les silicones. Il est nécessaire d'adapter la nature et la quantité d'additif antimousse à utiliser en fonction de la formulation du lubrifiant à traiter. Un excès d'additif antimousse peut favoriser la formation de mousse et ralentir la vitesse de désaération de l'huile. Les silicones doivent être introduits dans l'huile par l'intermédiaire d'un tiers solvant de type aromatique dans lequel ils sont plus solubles que dans l'huile. Leur efficacité est très diminuée en présence d'esters à pouvoir solvant élevé.

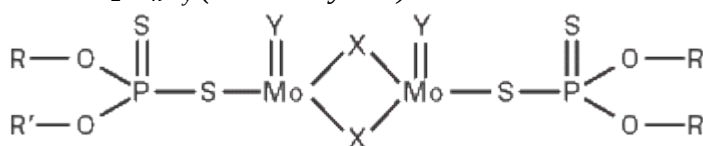
2.7.3 Additifs réducteurs de frottement (*friction reducers*) : ils sont destinés à diminuer le coefficient de frottement en régimes de lubrification limite et mixte. Ce sont des composés polaires s'adsorbant sur les surfaces métalliques pour former un film antifriction à faible résistance au cisaillement. Les produits les plus actifs sont *les dithiophosphates, dithiocarbamates de molybdène* et *le triborate de potassium*. [100]

▪ **Les dérivés solubles du molybdène :** ils sont aussi des additifs antiusure, extrême-pression modérée et antioxydants. Ils répondent aux formules générales suivantes :

- dithiocarbamates de $Mo_2O_xS_y$ (avec $x + y = 4$) :



- dithiophosphates de $Mo_2O_xS_y$ (avec $x + y = 4$) :



R et R' = chaînes organiques pouvant être identiques ($R = R'$)

X et Y = oxygène ou soufre

L'abaissement du coefficient de frottement par ces composés de molybdène serait dû au bisulfure de molybdène MoS_2 généré in situ au cours du frottement qui s'intercalerait entre les surfaces frottantes en facilitant ainsi leur glissement. Les teneurs habituelles de ces produits vont de 0,2 à 0,6 % en masse.

▪ **Le triborate de potassium** : est un composé solide insoluble dans les huiles qui est mis en œuvre sous forme de microdispersion dans l'huile de particules sphériques de 0,1 à 0,2 μm de diamètre. Grâce à cette finesse, l'huile ainsi additivée, reste limpide. Il possède de bonnes propriétés de réduction de frottement mais, du fait de certains phénomènes secondaires (avec l'eau notamment), il n'est guère utilisé dans les huiles moteurs mais entre plutôt dans la formulation de lubrifiants de transmissions thermiquement sévères.

Il convient de rappeler que certains constituants entrant dans la composition des huiles de base, notamment certains esters visqueux, apportent de notables propriétés de réduction de frottement pour des doses d'utilisation comprises entre 5 et 10 %. De même, pour les lubrifiants de transmissions et certains lubrifiants industriels, les composés organophosphorés et, notamment, les phosphates d'amines contribuent à la réduction du frottement comme d'ailleurs les additifs d'onctuosité qui, par définition, forment des films adsorbés antifriction sur les surfaces.

CHAPTER IV

LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

1- INTRODUCTION :

Un réseau de neurones est un outil d'analyse statistique permettant de construire un modèle de comportement à partir de données qui sont des exemples de ce comportement. Les réseaux de neurones peuvent être représentés par une boîte noire à l'entrée de laquelle, on présente un vecteur, représentant les données du problème, et à la sortie de laquelle, on récupère un autre vecteur qui représente la solution déterminée par le système.

Grâce à leur grande capacité d'apprentissage automatique à partir de données modélisant le problème à résoudre, les réseaux de neurones permettent de remplacer efficacement des modèles mathématiques pouvant être extrêmement complexes. Malheureusement, le manque de lisibilité des modèles créés est un frein à l'utilisation des réseaux de neurones. En cas d'erreurs, il est impossible d'en déterminer la cause. [101]

La Figure 6 représente un réseau de neurones non bouclé qui a une structure particulière, très fréquemment utilisée : il comprend des entrées, une couche de neurones "cachés" et des neurones de sortie. Les neurones de la couche cachée ne sont pas connectés entre eux. Cette structure est appelée *Perceptron multicouche*. [102]

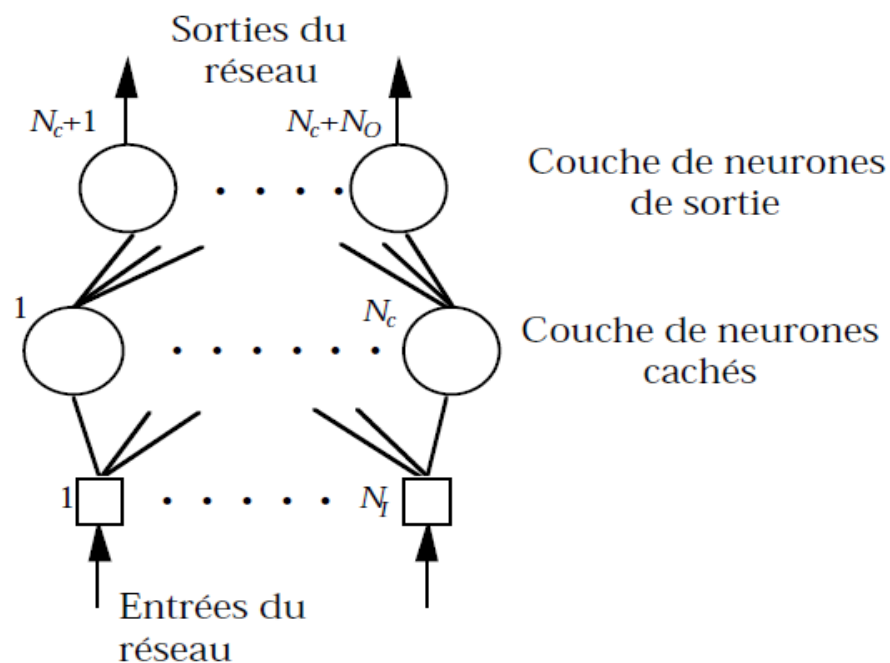


Figure 6 – Vue simplifiée d'un réseau artificiel de neurones

2- HISTORIQUE :

- 1890 : W. James, célèbre psychologue américain introduit le concept de mémoire associative, et propose ce qui deviendra une loi de fonctionnement pour l'apprentissage sur les réseaux de neurones connue plus tard sous le nom de loi de Hebb.
- 1943 : J. Mc Culloch et W. Pitts laissent leurs noms à une modélisation du neurone biologique (un neurone au comportement binaire). Ce sont les premiers à montrer que des réseaux de neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes.
- 1949 : D. Hebb, physiologiste américain explique le conditionnement chez l'animal par les propriétés des neurones eux-mêmes. Ainsi, un conditionnement de type pavlovien tel que, nourrir tous les jours à la même heure un chien, entraîne chez cet animal la sécrétion de salive à cette heure précise même en l'absence de nourriture. La loi de modification des propriétés des connexions entre neurones qu'il propose, explique en partie ce type de résultats expérimentaux.
- Les premiers succès des réseaux de neurones ont été en 1957 : F. Rosenblatt développe le modèle du Perceptron. Il construit le premier neuro-ordinateur basé sur ce modèle et l'applique au domaine de la reconnaissance de formes. Notons qu'à cette époque, les moyens à sa disposition sont limités et c'est une prouesse technologique que de réussir à faire fonctionner correctement cette machine plus de quelques minutes.
- 1960 : B. Widrow, un automaticien, développe le modèle Adaline (Adaptive Linear Element). Dans sa structure, le modèle ressemble au Perceptron. Cependant, la loi d'apprentissage est différente. Celle-ci est à l'origine de l'algorithme de rétropropagation de gradient très utilisé aujourd'hui avec les Perceptrons multicouches. Les réseaux de type Adaline restent utilisés de nos jours pour certaines applications particulières. B. Widrow a créé dès cette époque, une des premières firmes proposant neuro-ordinateurs et neuro-composants, la "Memistor Corporation". Il est aujourd'hui le président de l'International Neural Network Society (INNS) sur laquelle nous reviendrons au chapitre Informations pratiques.
- 1969 : M. Minsky et S. Papert publient un ouvrage qui met en exergue les limitations théoriques du perceptron, limitations alors connues, notamment concernant l'impossibilité de traiter par ce modèle des problèmes non linéaires. Ils étendent implicitement ces limitations à tous modèles de réseaux de neurones artificiels. Leur objectif est atteint, il y a abandon financier des recherches dans le domaine (surtout aux U.S.A.). Les chercheurs se tournent principalement vers l'IA et les systèmes à bases de règles.
- 1967-1982 : Toutes les recherches ne sont, bien sûr, pas interrompues. Elles se poursuivent, mais déguisées, sous le couvert de divers domaines comme : le traitement adaptatif du signal, la reconnaissance de formes, la modélisation en neurobiologie etc. De grands noms travaillent durant cette période tels : S. Grossberg, T. Kohonen, ... dont nous reparlerons.
- 1982 : J. J. Hopfield est un physicien reconnu à qui l'on doit le renouveau d'intérêt pour les réseaux de neurones artificiels. A cela, plusieurs raisons : Au travers d'un article court, clair et bien écrit, il présente une théorie du fonctionnement et des possibilités des réseaux de neurones. Il faut remarquer

la présentation anticonformiste de son article. Alors que les auteurs s'acharnent jusqu'alors à proposer une structure et une loi d'apprentissage, puis à étudier les propriétés émergentes ; J. J. Hopfield fixe préalablement, le comportement à atteindre pour son modèle et construit à partir de là, la structure et la loi d'apprentissage correspondant au résultat escompté. Ce modèle est aujourd'hui encore très utilisé pour des problèmes d'optimisation.

D'autre part, entre les mains de ce physicien distingué, la théorie des réseaux de neurones devient respectable. Elle n'est plus l'apanage d'un certain nombre de psychologues et neurobiologistes hors du coup.

- 1983 : La Machine de Boltzmann est le premier modèle connu apte à traiter de manière satisfaisante les limitations recensées dans le cas du perceptron. Mais, l'utilisation pratique s'avère difficile, la convergence de l'algorithme étant extrêmement longue (les temps de calcul sont considérables).

- 1985 : La rétropropagation de gradient apparaît. C'est un algorithme d'apprentissage adapté aux réseaux de neurones multicouches (aussi appelés Perceptrons multicouches). Sa découverte réalisée par trois groupes de chercheurs indépendants indique que "la chose était dans l'air". Dès cette découverte, nous avons la possibilité de réaliser une fonction non linéaire d'entrée/sortie sur un réseau en décomposant cette fonction en une suite d'étapes linéairement séparables. De nos jours, les réseaux multicouches et la rétropropagation de gradient reste le modèle le plus étudié et le plus productif au niveau des applications. Nous lui consacrons quelques chapitres.[103]

3- APPLICATION :

Les grands domaines d'application des réseaux de neurones découlent naturellement de leur propriété fondamentale :

- **la régression non linéaire, ou modélisation de données statiques** : il existe une immense variété de phénomènes statiques qui peuvent être caractérisés par une relation déterministe entre des causes et des effets. Les réseaux de neurones sont de bons candidats pour modéliser de telles relations à partir d'observations expérimentales, sous réserve que celles-ci soient suffisamment nombreuses et représentatives ;

- **la modélisation de processus dynamiques non linéaires** : modéliser un processus, c'est trouver un ensemble d'équations mathématiques qui décrivent le comportement dynamique du processus, c'est-à-dire l'évolution de ses sorties en fonction de celle de ses entrées. C'est donc typiquement, un problème qui peut être avantageusement résolu par un réseau de neurones, si le phénomène que l'on désire modéliser est non-linéaire. La prédiction de séries chronologiques (prédictions financières, prédiction de consommation, etc.) entre dans ce cadre.

- **la commande de processus** : commander un processus, c'est imposer à celui-ci un comportement défini à l'avance en fonction des signaux de commande. L'ensemble commande + processus peut donc être considéré comme un système qui réalise une fonction (non-linéaire) qu'un réseau de neurones peut approcher.

- **la classification** : supposons que l'on désire classer des formes en deux catégories, A ou B, en fonction de certaines caractéristiques de ces formes. On peut définir une fonction ϕ qui vaut +1 pour

toutes les formes de la classe A et -1 pour toutes les formes de la classe B. Les réseaux de neurones sont de bons candidats pour réaliser une approximation de cette fonction ϕ , et l'on peut démontrer que cette approximation constitue une estimation de la probabilité d'appartenance de la forme inconnue à la classe A. Les réseaux de neurones fournissent donc une information très riche, qui est loin d'être une simple réponse binaire. Cette propriété remarquable (que les réseaux de neurones partagent avec d'autres classifieurs) n'est malheureusement pas mise à profit dans la plupart des applications.[104]

4- LIMITES D'UTILISATION :

➤ Les réseaux de neurones artificiels ont besoin de cas réels servant d'exemples pour leur apprentissage (on appelle cela la *base d'apprentissage*). Ces cas doivent être d'autant plus nombreux que le problème est complexe et que sa topologie est peu structurée. Par exemple, on peut optimiser un système neuronal de lecture de caractères en utilisant le découpage manuel d'un grand nombre de mots écrits à la main par de nombreuses personnes. Chaque caractère peut alors être présenté sous la forme d'une image brute, disposant d'une topologie spatiale à deux dimensions, ou d'une suite de segments presque tous liés. La topologie retenue, la complexité du phénomène modélisé et le nombre d'exemples doivent être en rapport. Sur un plan pratique, cela n'est pas toujours facile car les exemples peuvent être soit en quantité absolument limitée ou trop onéreux à collecter en nombre suffisant.

➤ Il y a des problèmes qui se traitent bien avec les réseaux de neurones, en particulier ceux de *classification en domaines convexes* (c'est-à-dire tels que si des points A et B font partie du domaine, alors tout le segment AB en fait partie aussi). Des problèmes comme "*Le nombre d'entrées à 1 (ou à zéro) est-il pair ou impair ?*" se résolvent en revanche très mal : pour affirmer de telles choses sur 2 puissance N points, si on se contente d'une approche naïve mais homogène. Il faut précisément N-1 couches de neurones intermédiaires, ce qui nuit à la généralité du procédé. [105]

5- L'APPRENTISSAGE DES RESEAUX DE NEURONES FORMELS :

Il consiste à calculer les coefficients de telle manière que les sorties du réseau de neurones soient, pour les exemples utilisés lors de l'apprentissage, aussi proches que possibles des sorties "désirées", qui peuvent être la classe d'appartenance de la forme que l'on veut classer, la valeur de la fonction que l'on veut approcher ou de la sortie du processus que l'on veut modéliser, ou encore la sortie souhaitée du processus à commander. La plupart des algorithmes d'apprentissage des réseaux de neurones formels sont des algorithmes d'optimisation : ils cherchent à minimiser, par des méthodes d'optimisation non linéaire, une fonction de coût qui constitue à une mesure de l'écart entre les réponses réelles du réseau et ses réponses désirées. [106, 107]

Cette optimisation se fait de manière itérative, en modifiant les poids en fonction du gradient de la fonction de coût : le gradient est estimé par une méthode spécifique aux réseaux de neurones, dite méthode de rétropropagation, puis, il est utilisé par l'algorithme d'optimisation proprement dit. Les poids sont initialisés aléatoirement avant l'apprentissage, puis modifiés itérativement jusqu'à obtention d'un compromis satisfaisant entre la précision de l'approximation sur l'ensemble

d'apprentissage et la précision de l'approximation sur un ensemble de validation disjoint du précédent. Contrairement à des affirmations maintes fois répétées, l'apprentissage des réseaux de neurones n'est pas spécialement lent : il existe des algorithmes d'optimisation non linéaire extrêmement rapides qui permettent de faire des développements industriels sur de simples PC. L'apprentissage des réseaux de neurones bouclés (pour réaliser des modèles dynamiques) est très semblable à celui des réseaux non bouclés. [108]

ETUDE

EXPERIMENTALE

ETUDE EXPERIMENTALE

Les huiles qui vont être testées sont : l'huile de base destinée à la fabrication de l'huile multigrade 20 W 50 (Elle est constituée d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques), des huiles formulées au niveau du laboratoire à l'aide de cette huile de base et un paquet d'additif (constitué de différents types d'additifs ayant des propriétés pouvant améliorer la lubrification des huiles moteur) et une autre huile lubrifiante multigrade NAFTILIA (20W50 super), commercialisée par Naftal. Ces huiles possèdent des caractéristiques qui vont être déterminées au niveau du laboratoire telles que : la masse volumique, la couleur, la viscosité, l'indice de viscosité, celui d'acide et d'ester et de « CONRADSON » etc qui seront comparées avec celles des huiles formulées à différentes concentrations d'additifs.

La variation de la concentration d'additifs a été étudiée dans le but d'optimiser les propriétés de l'huile lubrifiante pour garantir le bon fonctionnement du moteur, on les comparant avec celles de l'huile multigrade NAFTILIA : 20 W 50 super (prise comme huile de référence).

Le travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Pétrochimique (Département de Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques), Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie (FHC), Université M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB).

1- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES ET DES PROPRIETES DES HUILES LUBRIFIANTES :

1-1- LES PRODUITS ETUDIES :

1-1-1- L'huile de base :

L'huile que nous allons étudier, est une huile de base (huile minérale) destinée pour la fabrication d'huile lubrifiante pour moteur à essence **20W50** de *la Raffinerie d'Arzew*.

1-1-2- Les huiles additivées :

On va compoüder l'huile de base et le paquet d'additifs (additives package). Ce dernier est un mélange d'additifs de tous types (antioxydant, améliorant l'indice de viscosité, dispersant, anticorrosion etc), pour l'obtention des huiles additivées à différentes concentrations :

Tableau- 2 : *pourcentage massique des huiles additivées :*

Huiles	1	2	3	4
Concentration (%) massique	5 %	7,5 %	10 %	12 %

1-1-3- L'huile commerciale :

On va aussi étudier les propriétés essentielles de l'huile lubrifiante pour moteur à essence **20W50** commercialisée par *la NAFTEC d'Arzew*.

1-2- LES CARACTERISTIQUES DES HUILES AVANT L'OXYDATION :

1-2-1- Les Caractéristiques d'huile de base :

Tableau- 3 : *Les Caractéristiques de l'huile de base destinée pour la fabrication d'huile lubrifiante pour moteur à essence 20W50 de la Raffinerie d'Arzew. Maigre*

Caractéristiques		Huile de base de NAFTEC (la raffinerie d'Arzew)
Masse volumique (Kg/dm³)		0,868
Viscosité (CSt)	A 40 °C	89,9420
	A 100 °C	10,5210
Indice de viscosité		98,61
Indice d'acide		0,2804
Résidu « CONRADSON » (%)		1,125
Couleur		1,5
Point de trouble (°C)		- 1
Point d'écoulement (°C)		- 9

1-2-2- Les Caractéristiques des huiles additivées :

Tableau- 4 : Les Caractéristiques des huiles additivées à différentes concentrations.

Caractéristiques		Huile additivée à 5 %	Huile additivée à 7,5 %	Huile additivée à 10 %	Huile additivée à 12 %
Masse volumique (Kg/dm³)		0,875	0,877	0,880	0,885
Viscosité (CSt)	A 40 °C	91,8652	96,6169	104,8266	125,2399
	A 100 °C	11,5397	12,3316	13,3498	13,9155
Indice de viscosité		111,19	115,59	117,96	118,47
Indice d'acide		1,6827	2,2436	3,3654	4,4872
Résidu « CONRADSON » (%)		1,625	2,125	2,625	3,125
Couleur		3,5	3,5	4,0	4,0
Point de trouble (°C)		- 2	- 3	- 4	- 6
Point d'écoulement (°C)		- 12	- 15	- 18	- 21

1-2-3- Les Caractéristiques d'huile commerciale 20W50 :

Tableau- 5 : Les Caractéristiques l'huile lubrifiante pour moteur à essence 20W50 commercialisée par la NAFTEC d'Arzew.

Caractéristiques		Huile commercialisée par NAFTEC (la raffinerie d'Arzew)
Masse volumique (Kg/dm³)		0,890
Viscosité (CSt)	A 40 °C	136,8928
	A 100 °C	16,2914
Indice de viscosité		118,26
Indice d'acide		5,0481
Résidu « CONRADSON » (%)		3,875
Couleur		5,0
Point de trouble (°C)		- 8
Point d'écoulement (°C)		- 21

1-3- LES NORMES DES CARACTERISTIQUES :**1-3-1- La masse volumique :****1-3-1-1- Objet et principe de la norme : Selon la norme ASTM D-1298**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination de la masse volumique à **15 °C** du pétrole ou des produits pétroliers dont la pression de vapeur à **15 °C** inférieure de **101.325 kPa**. Cette mesure est dite : *mesure directe*. Elle est effectuée à l'aide d'**aréomètre** par application du principe d'Archimède. Le volume immergé est inversement proportionnel à la masse volumique. [109] (voir annexe)

1-3-1-2- Résultats :**Tableau- 6 : La masse volumique des huiles.**

Huiles	La masse volumique (Kg/dm³)
Huile de base	0,868
Huile additivée à 5 %	0,875
Huile additivée à 7,5 %	0,877
Huile additivée à 10 %	0,880
Huile additivée à 12 %	0,885
Huile commerciale	0,890

On remarque que les masses volumiques sont proportionnelles à l'augmentation des concentrations des additifs.

1-3-2- La couleur :**1-3-2-1- Objet et principe de la norme : Selon la norme ASTM D-1500**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination, par un procédé visuel, de la couleur d'une grande variété de produits pétroliers, non colorés artificiellement, telles que les huiles de graissage, huiles combustibles, les cires et les paraffines.

La détermination de la couleur s'effectue en comparant l'huile par transparence sous épaisseur donnée à l'un des 16 verres étalons de l'échelle **ASTM** graduée de **0,5** en **0,5** depuis **0,5** (clair) à **8** (foncé = rouge brun) [110] (voir annexe)

1-3-2-2- Résultats :**Tableau- 7** : La couleur des huiles d'après la norme ASTM.

Huiles	La couleur
Huile de base	1,5
Huile additivée à 5 %	3,5
Huile additivée à 7,5 %	3,5
Huile additivée à 10 %	4,0
Huile additivée à 12 %	4,0
Huile commerciale	5,0

On constate que la couleur s'assombrit en fonction de l'augmentation des concentrations des additifs.

1-3-3- La viscosité :**1-3-3-1- Objet et principe de la norme : Selon la norme ASTM D-446-004**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode permettant de mesurer d'une manière précise la viscosité cinématique « des liquides newtoniens ». La mesure de la viscosité cinématique peut se faire à toute température à laquelle, le liquide est newtonien, dans un large domaine. La valeur de cette grandeur caractéristique du liquide étudié, dépend uniquement de la température du liquide et de la pression moyenne sous laquelle la mesure a été effectuée. [111]

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai contenu dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré sous une charge de liquide exactement reproductible et à une température exactement contrôlée. Elle est généralement effectuée aux températures de **40** et de **100 °C**. [112]

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps nécessaire à l'écoulement au moyen de la formule suivante :

$$v = 1,131 \cdot \frac{g}{980,7} \cdot \tau$$

Tel que : **1,131** : la constante du viscosimètre ;

g : la pesanteur en (cm/s²) ;

τ : le temps en (s) ;

1-3-3-2- Résultats :

Tableau- 8 : La viscosité cinématique des huiles à 40 °C et à 100 °C.

Huiles		Le temps en (s)	La viscosité en (cSt)
Huile de base	à 40	79,5	89,9420
	à 100	9,3	10,5210
Huile additivée à 5 %	à 40	81,2	91,8652
	à 100	10,2	11,5397
Huile additivée à 7,5 %	à 40	85,2	96,6169
	à 100	10,9	12,3316
Huile additivée à 10 %	à 40	92,7	104,8266
	à 100	11,8	13,3498
Huile additivée à 12 %	à 40	110,7	125,2399
	à 100	12,3	13,9155
Huile commerciale	à 40	120,1	136,8928
	à 100	14,4	16,2913

On voit que les viscosités cinématiques augmentent avec l'augmentation des concentrations des additifs.

1-3-4- L'indice de viscosité :

1-3-4-1- Objet et principe de la norme : Selon la norme **ASTM D-2270-93**

La présente norme a pour objet de décrire deux méthodes pour calculer l'indice de viscosité des produits pétroliers, tels que les huiles de graissage, en se basant sur leurs viscosités cinématiques à **40** et à **100°C** :

a/ La méthode A : elle concerne les produits pétroliers et les huiles lubrifiantes dont l'indice de viscosité, calculé suivant cette méthode, est inférieur ou égal à **100**. Cet indice est internationalement représenté par le sigle VI ;

b/ La méthode B : elle concerne les produits pétroliers dont l'indice de viscosité calculé est supérieur à **100**. Cet indice est internationalement appelé « indice de viscosité élevé », est représenté par le sigle VI_E ;

Les tables et équations figurant dans les méthodes **A** et **B** décrites ci-après permettent de calculer l'indice de viscosité des produits pétroliers à partir de leur viscosité cinématique déterminée suivant la norme **D-446-004**, à **40 °C** et à **100 °C**. [113]

Les tables permettent le calcul de l'indice de viscosité lorsque la viscosité à **100 °C** est inférieure ou égale à **70,0 cSt (mm²/s)**.

- Les équations ne sont utilisées que lorsque la viscosité des produits pétroliers à **100 °C** est supérieure à **70,0 cSt (mm²/s)**.

L'indice de viscosité **VI** ou **VI_E**, est un nombre conventionnel caractérisant l'importance de la variation de la viscosité d'une huile en fonction de sa température. Plus ce nombre est élevé moins la viscosité varie.

La méthode A

Indice de viscosité inférieur à 100

L'indice de viscosité **VI** est donné par l'expression :

$$VI = [(L - U)/(L - H)] \times 100$$

Tels que : **Y** = viscosité cinématique à **100°C**, exprimée en millimètres carrés par seconde (**cSt**) de l'huile dont l'indice de viscosité est à calculer ;

U = viscosité cinématique à **40°C**, exprimée en millimètres carrés par seconde (**cSt**) de l'huile dont l'indice de viscosité est à calculer ;

L = viscosité cinématique à **40°C**, exprimée en millimètres carrés par seconde (**cSt**) d'une huile d'indice de viscosité **0** ayant à **100°C**, la même viscosité (**Y**) que l'huile dont l'indice de viscosité est à calculer ;

H = viscosité cinématique à **40°C**, exprimée en millimètres carrés par seconde (**cSt**) d'une huile d'indice de viscosité **100** ayant à **100°C** la même viscosité (**Y**) que l'huile dont l'indice de viscosité est à calculer ;

Si **Y** est inférieure ou égale à **70,0 cSt (mm²/s)**, les valeurs de **L** et **H** sont indiquées, en fonction de **Y**, dans le tableau (annexe) ou obtenues par interpolation linéaire des données de cette table.

Si **Y** est supérieure à **70,0 cSt (mm²/s)**, les valeurs de **L** et **H** sont données en fonction de **Y** par les expressions :

$$L = 1,015 Y^2 + 12,154 Y - 155,61$$
$$(L - H) = 0,8236 Y^2 + 0,5015 Y - 53,03$$

1-3-4-2- Résultats :

Tableau- 9 : *L'indice de viscosité des huiles.*

Huiles	L (cSt)	H (cSt)	VI
Huile de base	160,6	88,95	98,61
Huile additivée à 5 %	187,6	101,5	111,19
Huile additivée à 7,5 %	210,7	112,0	115,59
Huile additivée à 10 %	241,2	125,6	117,96
Huile additivée à 12 %	260,1	134,0	118,47
Huile commerciale	342,9	169,2	118,26

L'indice de viscosité est proportionnel à l'augmentation de la concentration des additifs.

1-3-5- Le résidu « CONRADSON » :

1-3-5-1- Objet et le principe de la norme : Selon la norme **ASTM D-189-01**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination de la quantité de résidu résultant du traitement thermique d'un produit du pétrole (huile, gas-oils, combustibles liquides), dans les conditions normalisées.

Elle intéresse principalement les produits du pétrole peu volatils qui se décomposent partiellement par distillation à la pression atmosphérique.

L'essai consiste à prendre une masse connue du produit à examiner et l'introduire dans un creuset convenable. On chauffe le creuset pour enflammer le produit, on poursuit la combustion puis on effectue la pyrolyse. Après refroidissement, on pèse le résidu ainsi obtenu.

Le résidu « **CONRADSON** » de l'échantillon est donné par l'expression :

$$R = \frac{A \times 100}{W}$$

Ou : A = masse de résidu « CONRADSON » en gramme (g) ;

W= masse de la prise d'essai en gramme (g) ;

Les résultats obtenues sont exprimés comme pourcentage de « résidu CONRADSON ». [114, 115]

1-3-5-2- Résultats :**Tableau- 10** : Le résidu « **CONRADSON** » des huiles.

Huiles	A (g)	W (g)	R (%)
Huile de base	0,09	8,0	1,125
Huile additivée à 5 %	0,13	8,0	1,625
Huile additivée à 7,5 %	0,17	8,0	2,125
Huile additivée à 10 %	0,21	8,0	2,625
Huile additivée à 12 %	0,25	8,0	3,125
Huile commerciale	0,31	8,0	3,875

Les résultats trouvés montrent que le résidu « **CONRADSON** » des huiles est proportionnel à l'augmentation des concentrations.

1-3-6- L'indice d'acide :**1-3-6-1- Objet et principe de la norme** : Selon la norme **ASTM D-664**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination de la quantité d'acides contenue dans un produit pétrolier, en particulier les huiles lubrifiantes elle s'exprime en **milligrammes de KOH** nécessaires pour neutraliser un gramme d'échantillon de ce produit pétrolier. Les produits pétroliers visqueux doivent être dilués.

L'indice d'acide est calculé d'après la formule suivante :

$$I_A = \frac{56,09 \times V \times N}{g}$$

Où : V = volume de KOH nécessaire pour neutraliser l'échantillon (ml) ;

N = normalité de la solution alcoolique de KOH ;

g = la masse de l'échantillon en gramme (g) ;

56,09 = la masse molaire de KOH

1-3-6-2- Résultats :

Tableau- 11 : L'indice d'acide des huiles.

Huiles	V (ml)	I_A
Huile de base	0,05	0,2804
Huile additivée à 5 %	0,30	1,6827
Huile additivée à 7,5 %	0,40	2,2436
Huile additivée à 10 %	0,60	3,3654
Huile additivée à 12 %	0,80	4,4872
Huile commerciale	0,90	5,0481

Les résultats montrent que l'acidité des huiles augmente progressivement avec l'augmentation des concentrations des additifs.

1-3-7- Détermination des points de trouble et d'écoulement des huiles lubrifiantes :

1-3-7-1- Objet et principe de la norme : Selon la norme ASTM D-97

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination des deux points, pratiquement les plus importants et les plus faciles à observer, de l'action du froid sur les huiles, c'est-à-dire : [116]

- a) **Le point de trouble** : s'appliquant aux huiles limpides sous une épaisseur de 38 mm environ.
- b) **Le point d'écoulement** : s'appliquant à toutes les huiles du pétrole.

1-3-7-2- Résultats :

Tableau- 12 : Le point d'écoulement et le point de trouble des huiles.

Huiles	Point d'écoulement (°C)	Point de trouble (°C)
Huile de base	- 9	- 1
Huile additivée à 5 %	- 12	- 2
Huile additivée à 7,5 %	- 15	- 3
Huile additivée à 10 %	- 18	- 4
Huile additivée à 12 %	- 21	- 6
Huile commerciale	- 21	- 8

D'après les résultats, on remarque que les températures spécifiques des huiles sont inversement proportionnelles à l'augmentation des concentrations des additifs.

2- TEST D'OXYDATION :

2-1- OBJET ET PRINCIPE DE LA NORME : Selon la norme ASTM 3882

La présente norme a pour objet de tester la résistance à l'oxydation des huiles lubrifiantes moteur (essence ou diesel) qui travaillent dans des conditions sévères, et cela en mesurant l'évolution de l'acidité de l'huile, les pertes de masse de l'huile et de même, la perte de masse du catalyseur employé, les changements de la viscosité, l'indice de viscosité, les points d'écoulement, ainsi que les boues et les vernis qui se déposent.

2-2- LE MODE OPERATOIRE :

On prend un ballon à fond rond, on met à l'intérieur **100 ml** d'huile dont on a préalablement déterminé le poids. On ajoute une lame de cuivre comme catalyseur, puis on dépose le tout dans un chauffe-ballon. La durée de l'essai est de **40 heures** à une température de **200 °C**. A la fin de l'essai, on détermine les pertes de masse de l'huile, du catalyseur (la lame du cuivre), la viscosité ainsi que l'indice de viscosité et celui d'acide, et les quantités du vernis et de boue formées.

2-3- APPAREILLAGE DE L'ESSAI :

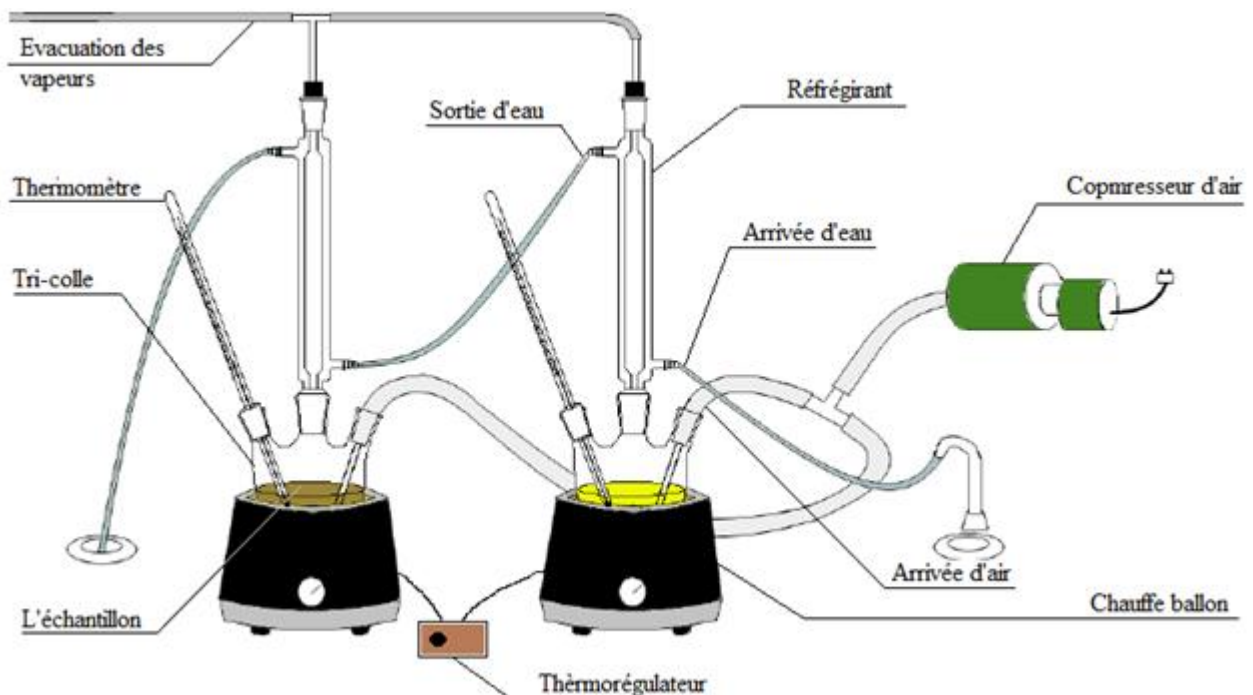


Figure 7-1– Montage du test de l'oxydation des huiles lubrifiantes d'après la norme ASTM.



Figure 7 –2– Montage du test de l'oxydation des huiles lubrifiantes d'après la norme ASTM.

2-4-LES CARACTERISTIQUES DES HUILES OXYDEES :

2-4-1- La masse volumique des huiles oxydées :

La masse volumique des huiles oxydées est calculée d'après la méthode citée ci-dessus, et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau- 13 : La masse volumique des huiles oxydées :

<i>Huiles</i>	<i>La masse volumique (Kg/dm³)</i>
<i>Huile de base</i>	0,886
<i>Huile additivée à 5 %</i>	0,893
<i>Huile additivée à 7,5 %</i>	0,905
<i>Huile additivée à 10 %</i>	0,912
<i>Huile additivée à 12 %</i>	0,919
<i>Huile commerciale</i>	0,922

On remarque que les masses volumiques après l'oxydation restent proportionnelles à l'augmentation des concentrations des additifs.

2-4-2- La viscosité cinématique des huiles oxydées à 40 °C et à 100 °C :

Les viscosités cinématiques des huiles oxydées à 40 °C et à 100 °C sont calculées d'après la méthode citée ci-dessus, et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau- 14 : La viscosité cinématique des huiles oxydées à 40 °C et à 100 °C :

Huiles		La viscosité en (Pa.S)	La viscosité en (cSt)
Huile de base	à 40 °C	108,6999	122,6862
	à 100 °C	11,3796	12,8439
Huile additivée à 5 %	à 40 °C	115,4989	129,3393
	à 100 °C	12,9417	14,4924
Huile additivée à 7,5 %	à 40 °C	120,5975	133,2570
	à 100 °C	13,7836	15,2305
Huile additivée à 10 %	à 40 °C	127,4458	139,7432
	à 100 °C	14,6602	16,0748
Huile additivée à 12 %	à 40 °C	133,8843	145,6848
	à 100 °C	15,5418	16,9117
Huile commerciale	à 40 °C	136,8695	148,4485
	à 100 °C	15,8420	17,1823

On voit que les viscosités cinématiques des huiles oxydées augmentent avec l'augmentation des concentrations des additifs.

2-4-3- L'indice de viscosité des huiles oxydées :

L'indice de viscosité des huiles oxydées est calculé d'après la méthode citée ci-dessus, et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau- 15 : L'indice de viscosité des huiles.

Huiles	VI
Huile de base	96,2745
Huile additivée à 5 %	109,5194
Huile additivée à 7,5 %	112,8269
Huile additivée à 10 %	115,5589
Huile additivée à 12 %	117,6017
Huile commerciale	117,9832

L'indice de viscosité des huiles après l'oxydation est proportionnel au changement des concentrations des additifs.

2-4-4- Détermination de la perte de masse des huiles et la perte de la masse de la lame de cuivre :

On va calculer les pertes de masse de l'huile en comparant le poids de l'huile avant et après le test d'oxydation, et de la même façon, sont calculées les pertes de masse de la lame de cuivre.

Tableau- 16 : La perte de masse des huiles.

Huiles	La masse de l'huile		Les résultats de la perte de masse de l'huile (g/100 ml)	La perte de masse de l'huile (g/l)
	Avant (g)	Après (g)		
Huile de base	86,30	77,38	8,92	89,20
Huile additivée à 5 %	87,01	80,99	6,02	60,20
Huile additivée à 7,5 %	87,16	81,43	5,73	57,30
Huile additivée à 10 %	87,28	82,23	5,05	50,50
Huile additivée à 12 %	87,40	84,00	3,40	34,00
Huile commerciale	87,43	84,59	2,84	28,40

Tableau- 17 : La perte de masse de la lame de cuivre utilisée comme catalyseur dans l'oxydation des huiles .

Huiles	La masse de la lame de cuivre		Les résultats de la perte de masse de la lame de cuivre (g/100 ml)	La perte de masse de la lame de cuivre (g/l)
	Avant (g)	Après (g)		
Huile de base	1,5308	1,4901	0,0407	0,4070
Huile additivée à 5 %	0,9803	0,9491	0,0312	0,3120
Huile additivée à 7,5 %	1,0101	0,9818	0,0283	0,2830
Huile additivée à 10 %	1,5112	1,4850	0,0262	0,2620
Huile additivée à 12 %	0,9212	0,8992	0,0220	0,2200
Huile commerciale	0,9755	0,9654	0,0101	0,1010

Les pertes de masse des huiles après l'oxydation ainsi que celles de la lame de cuivre sont inversement proportionnelles aux changements des concentrations des additifs.

2-4-5- l'indice d'acide des huiles oxydées :

L'indice d'acide est calculé d'après la méthode citée précédemment, et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau- 18 : L'indice d'acide des huiles oxydées.

Huiles	V (ml)	I_A
Huile de base	3,10	17,39
Huile additivée à 5 %	2,80	15,71
Huile additivée à 7,5 %	2,50	14,02
Huile additivée à 10 %	1,90	10,66
Huile additivée à 12 %	1,60	8,97
Huile commerciale	1,70	9,54

L'acidité des huiles oxydées diminue progressivement avec l'augmentation des concentrations des additifs.

2-4-6- l'indice d'ester des huiles oxydées :

2-4-6-1- Objet et principe de la norme : Selon la norme ASTM D-2896

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de détermination de la quantité des esters contenant dans un produit pétrolier, propre aux produits pétroliers, en fonction de la quantité de la potasse réagit avec les esters contenant dans l'échantillon dans des conditions normalisées.

L'indice d'ester est calculé d'après la formule suivante

$$I_E = I_S + I_A$$

$$I_S = \frac{56,09 \times N \times (V_t - V_e)}{g}$$

I_S = Indice de saponification ;

I_A = Indice d'acide ;

V_t = Volume de de l'essai blanc (Volume témoin) (ml) ;

V_e = Volume de l'échantillon (ml) ;

56,09 = la masse molaire de KOH

On a trouvé que $V_t = 20,7 \text{ ml}$

Tableau- 19 : L'indice d'ester des huiles oxydées.

Huiles	I_A	$V \text{ (ml)}$	$(V_t - V_e)$	I_S	I_E
Huile de base	17,39	16,60	4,10	114,98	97,59
Huile additivée à 5 %	15,71	17,00	3,70	103,77	88,06
Huile additivée à 7,5 %	14,02	17,80	2,90	81,33	67,31
Huile additivée à 10 %	10,66	18,10	2,60	72,92	62,26
Huile additivée à 12 %	8,97	18,90	1,80	50,48	41,51
Huile commerciale	9,54	19,50	1,20	33,65	25,11

Le changement de l'indice d'ester est inversement proportionnel aux changements de la concentration des additifs.

2-4-7- Détermination du résidu « CONRADSON » :

Le résidu « CONRADSON » est calculé d'après la méthode citée précédemment, et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau- 20 : Le résidu « CONRADSON » des huiles oxydées.

Huiles	Résidu « CONRADSON »
Huile de base	3,125
Huile additivée à 5 %	3,875
Huile additivée à 7,5 %	4,000
Huile additivée à 10 %	4,250
Huile additivée à 12 %	4,375
Huile commerciale	4,875

Les résultats trouvés montrent que le résidu « **CONRADSON** » des huiles oxydées est proportionnel à l'augmentation des concentrations.

2-4-8- Détermination du point d'écoulement :

Le point d'écoulement est calculé d'après la méthode citée précédemment, et les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau- 21 : Le point d'écoulement des huiles oxydées.

Huiles	Point d'écoulement
Huile de base	- 6
Huile additivée à 5 %	- 9
Huile additivée à 7,5 %	- 12
Huile additivée à 10 %	- 12
Huile additivée à 12 %	- 15
Huile commerciale	- 15

D'après les résultats, on remarque que les points d'écoulement des huiles oxydées sont inversement proportionnelles à l'augmentation des concentrations des additifs.

2-4-9- Détermination de la quantité de vernis et de boue formée lors de l'oxydation :

On détermine la quantité de la boue formée lors de l'oxydation en faisant une filtration, et celle des vernis, elle sera calculée à l'aide d'une détermination de résidu « **CONRADSON** » après la filtration et élimination des boues.

Tableau- 22 : La quantité de boue formée lors de l'oxydation des huiles lubrifiantes.

Huiles	La filtration pour la détermination de la quantité des boues		Les résultats de la quantité des boues en (g/50g)	La quantité des boues en (g/l)
	Avant (g)	Après (g)		
Huile de base	39,23	40,14	0,91	15,11
Huile additivée à 5 %	39,23	40,08	0,85	14,79
Huile additivée à 7,5 %	39,23	39,98	0,75	13,07
Huile additivée à 10 %	39,23	39,92	0,69	12,04
Huile additivée à 12 %	39,23	39,87	0,64	11,19
Huile commerciale	39,23	39,85	0,62	10,84

Tableau- 23 : La quantité de vernis formée lors de l'oxydation des huiles lubrifiantes.

Huiles	Le résidu « CONRADSON » pour la détermination la quantité des vernis formés		Les résultats de la quantité des vernis formés (g/8g)	La quantité des vernis formés (g/l)
	Avant (g)	Après (g)		
Huile de base	56,16	56,45	0,29	31,28
Huile additivée à 5 %	56,16	56,42	0,26	28,28
Huile additivée à 7,5 %	56,16	56,40	0,24	26,15
Huile additivée à 10 %	56,16	56,36	0,20	21,82
Huile additivée à 12 %	56,16	56,33	0,17	18,57
Huile commerciale	56,16	56,32	0,16	17,49

D'après les résultats trouvés, on constate que les quantités de vernis et de boue formées lors de l'oxydation sont inversement proportionnelles au changement de la concentration.

3- LE MODELE DE CALCUL MATHEMATIQUE :

Dans cette étape, on va essayer de transformer les résultats trouvés expérimentalement des changements des caractéristiques des huiles telles que : la viscosité, l'indice de viscosité, la masse volumique, la couleur, l'acidité etc, à un modèle mathématique à l'aide des réseaux de neurones, en considérant les différentes huiles comme des entrées et les caractéristiques des huiles déterminées réellement comme des sorties. Alors, on veut relier ces deux paramètres par une fonction mathématique qui nous permet de donner les changements de ces caractéristiques en fonction du de variation de la concentration des additifs à n'importe quelle concentration. On peut réaliser cette étape par le logiciel connu dans le domaine d'optimisation le *MATLAB*.

3-1- LES PROGRAMMES :

Le modèle est établi en plusieurs étapes, les programmes finaux qui interprètent les résultats sous forme d'un modèle mathématique à l'aide de réseaux de neurones sont :

- La fonction mathématique des résultats avant l'oxydation est le suivant :

Avant l'oxydation

```
function y=chimie_av(u)

load poids_av b1 b2 b3 w1 w2 w3 mx mn
y1=logsig(w1*u+b1);
y2=logsig(w2*y1+b2);
y=logsig(w3*y2+b3);
y=y*mx+mn;
end
```

Les résultats obtenus, sont schématisés sous forme de graphes à l'aide du programme suivant :

```
clear
y=[];
for i=0:0.01:12.5
    y=[y chimie_av(i)];
end
for i=1:9
    subplot(3,4,i)
    plot(y(i,:))
end
```

Celui qui donne les résultats après l'oxydation est le suivant :

Après l'oxydation

```
function y=chimie(u)

load poids b1 b2 b3 w1 w2 w3 mx mn
y1=logsig(w1*u+b1);
y2=logsig(w2*y1+b2);
y=logsig(w3*y2+b3);
y=y*mx+mn;
end
```

Les résultats trouvés peuvent être schématisés sous forme de graphes à l'aide du programme suivant :

```
clear
y=[];

for i=0:0.01:12.5
    y=[y chimie(i)];
end
for i=1:12
    hold on
    subplot(3,4,i)
    plot(y(i,:), 'r')
end
```

3-2- Les graphes de changements des caractéristiques des huiles avant et après l'oxydation :

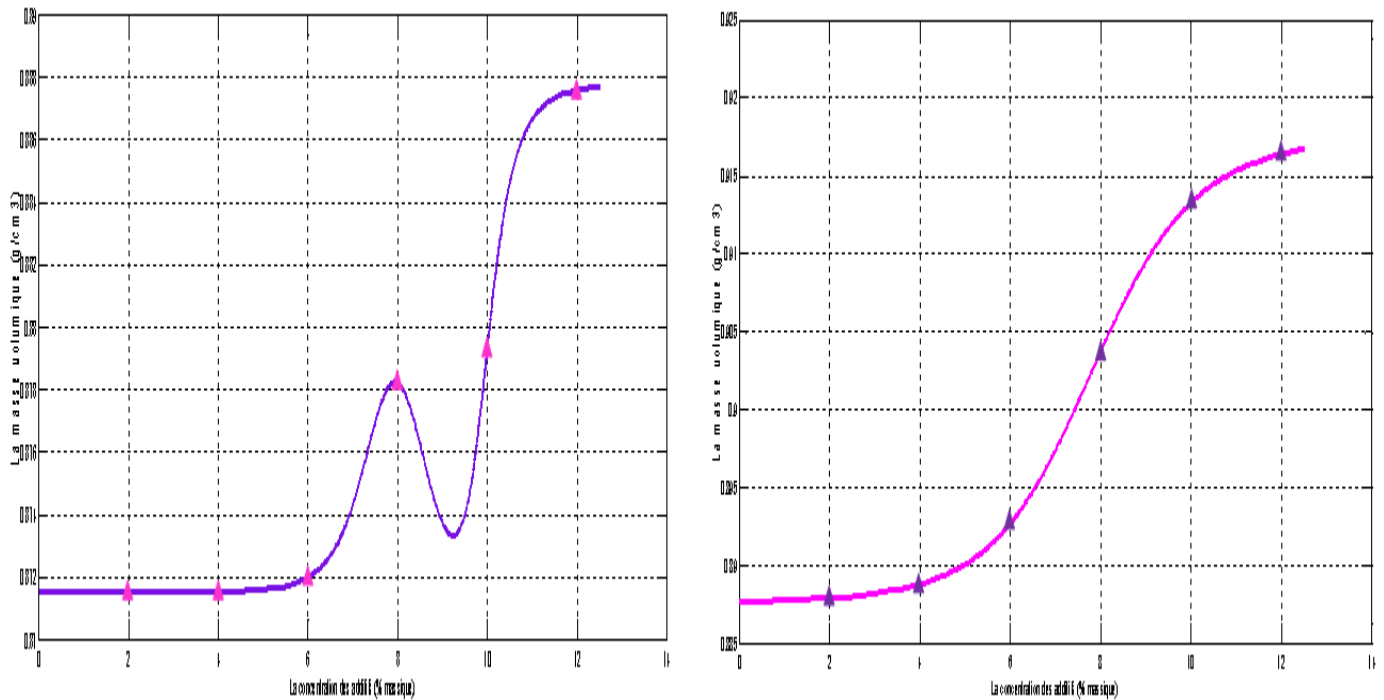


Figure 8 : Le changement des masses volumiques des huiles en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

- La masse volumique : le changement de la masse volumique de l'huile de base par rapport aux huiles formulées est proportionnel à l'augmentation de la concentration des additifs, ce qui explique que le paquet d'additifs possède une masse volumique supérieure à celle de l'huile de base. On aura donc une élévation progressive de la masse volumique en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs.

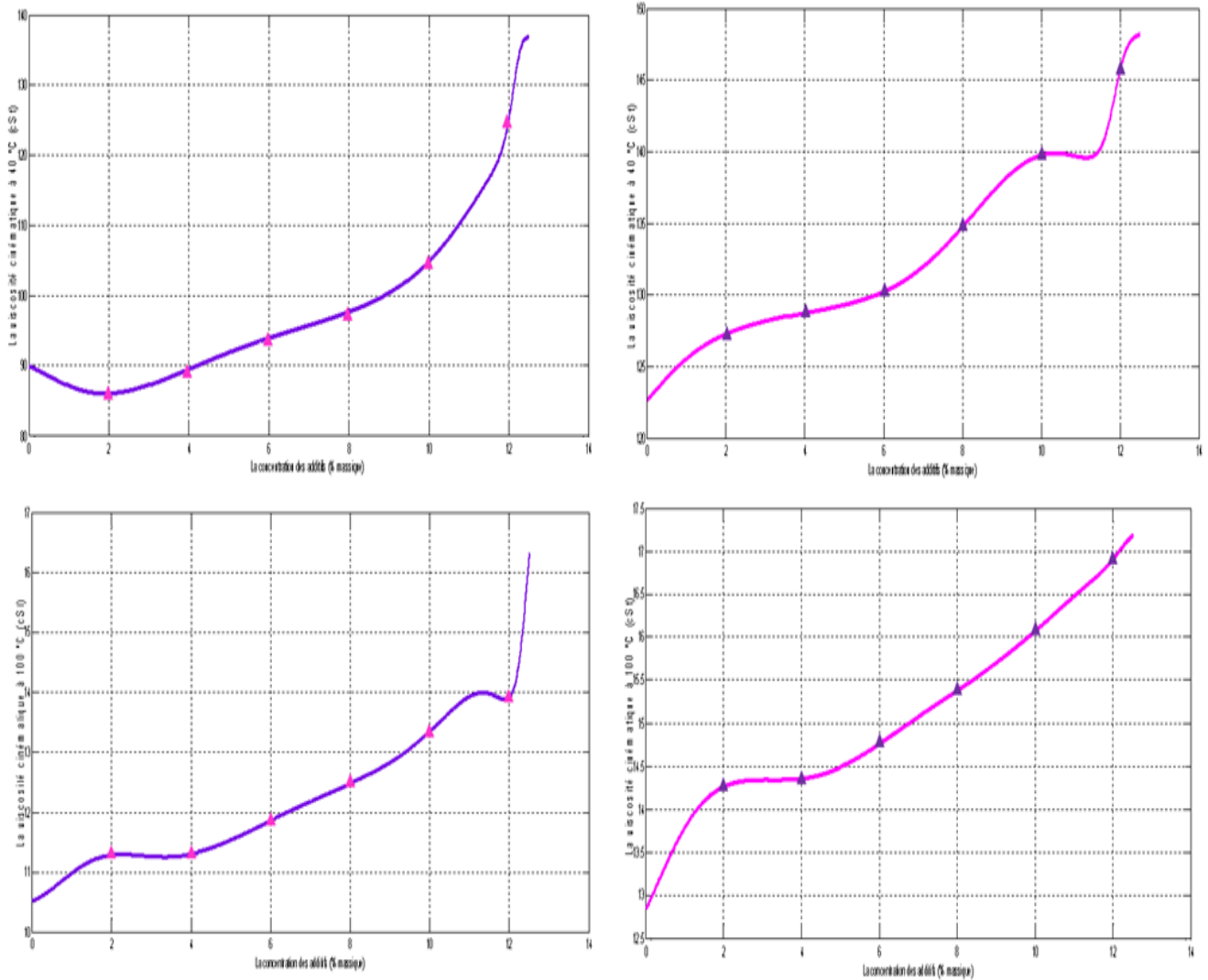


Figure 9 : Le changement des viscosités cinématiques des huiles à 40 et 100 °C en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

- Viscosité cinématique : en ce qui concerne le changement des viscosités cinématiques, on remarque que la viscosité à 40 °C des différentes huiles formulées, augmente avec l'augmentation de la concentration des additifs. Cette croissance est la même pour les viscosités cinématiques à 100 °C, ce qui explique qu'il y a eu des modifications structurales des molécules constituant l'huile, autrement dit que, la diminution de la viscosité avec l'élévation de la température est due uniquement aux phénomènes de la dilatation des molécules.

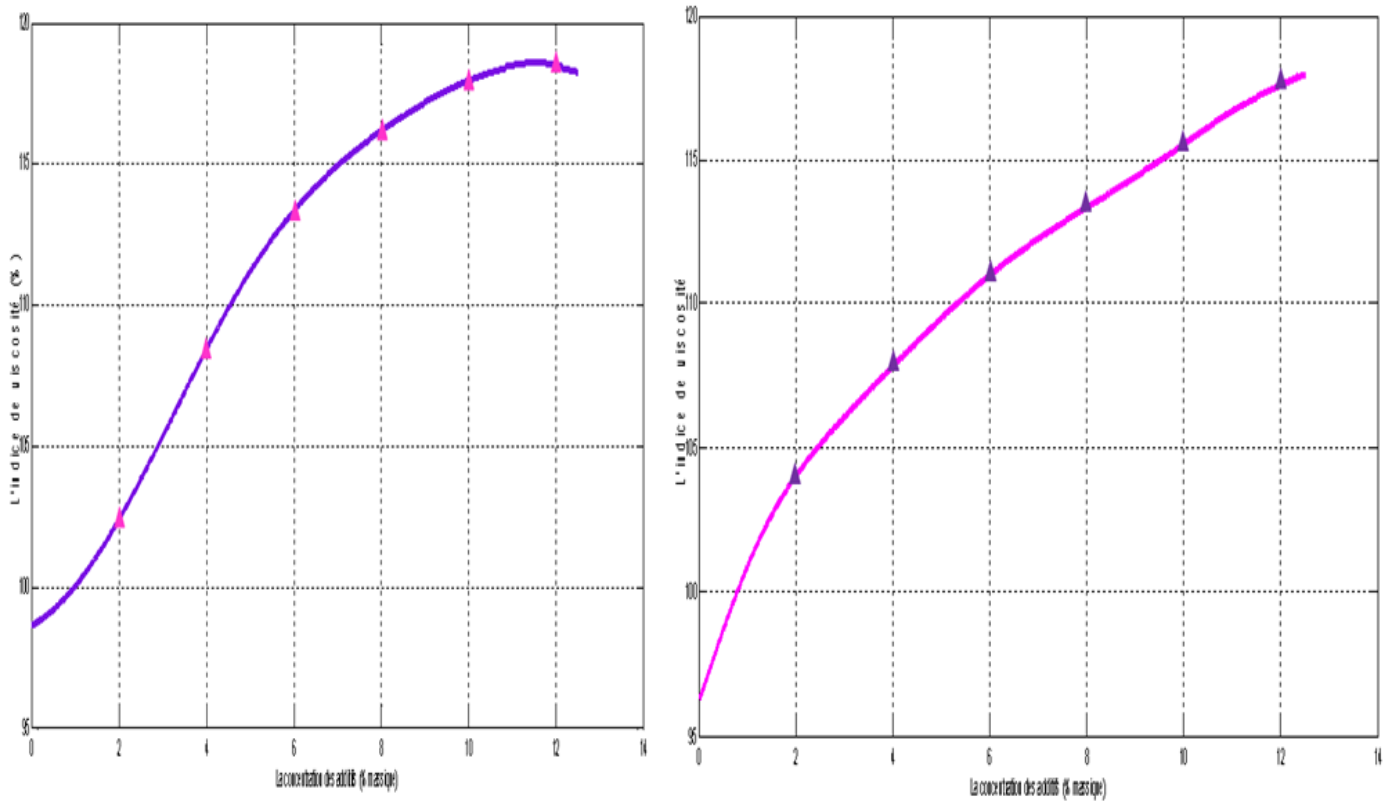


Figure 10 : Le changement de l'indice de viscosité en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

- L'indice de viscosité : son changement est moins important pour les huiles formulées par rapport à celui de l'huile de base et cela est du à la présence d'un additif améliorant l'indice de viscosité dans la composition du paquet

En général, on peut dire que ce sont les oligomères (de nature spirale) parcequ'ils sont les plus utilisés à l'échelle industrielle.

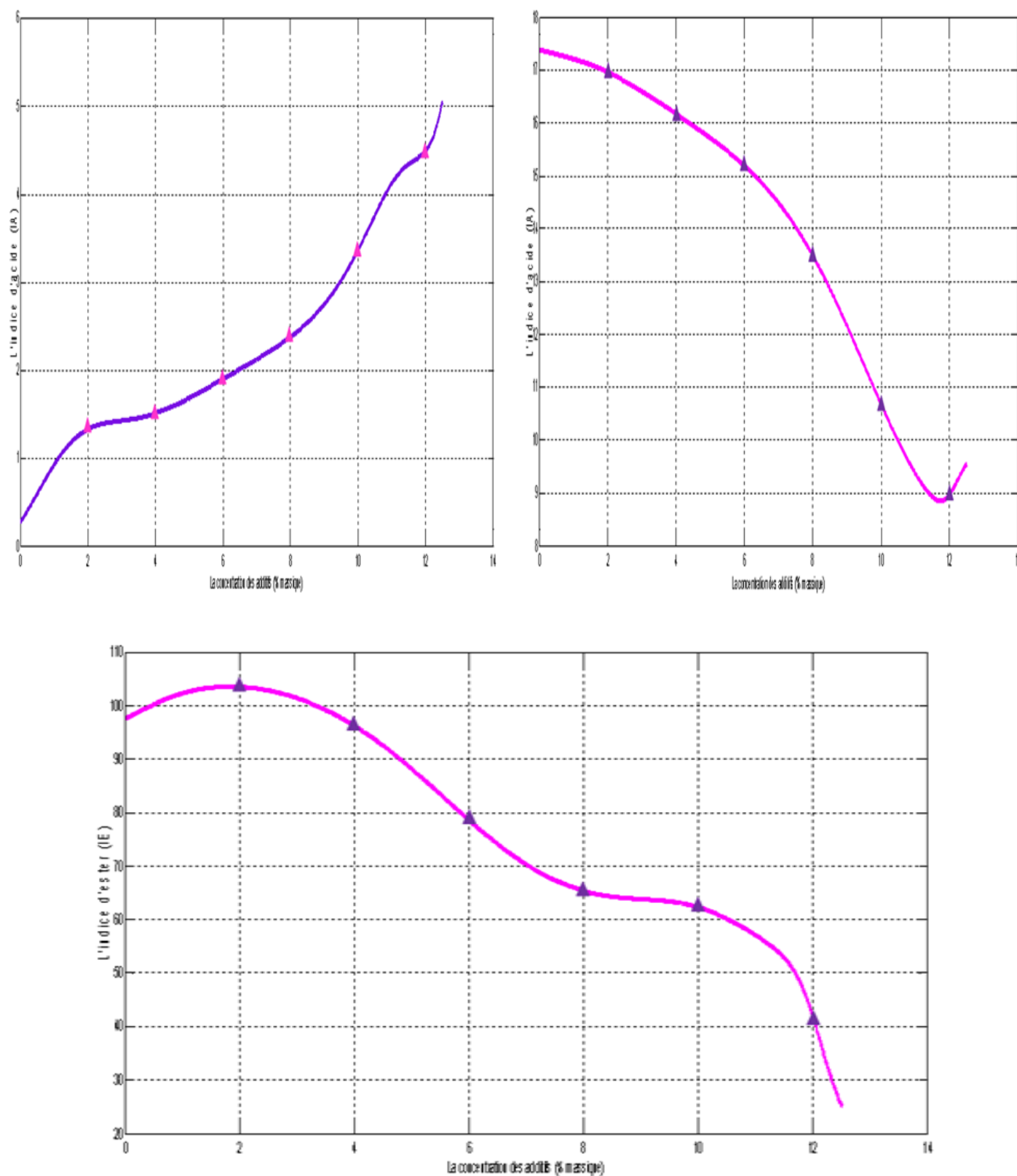


Figure 11 : Le changement des indices d'acide et celui d'ester en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

- L'indice d'acide : on remarque qu'il est proportionnel aux changements des concentrations d'additifs. Il est très faible pour l'huile de base (théoriquement, il doit être nul) par contre, il augmente progressivement pour les huiles formulées avec l'augmentation de la concentration des additifs. Connaissant auparavant les différents types des additifs utilisées à l'échelle industrielle, on peut dire que cette élévation est due principalement à la présence d'un additif soit à base des phénols, soit à des molécules possédant des groupements carboxyliques libres.

En comparant les résultats avant et après l'oxydation, il est évident que ça va augmenter après l'oxydation puisque lors du processus de l'oxydation (oxydation poussée en présence d'excès d'oxygène), il y a eu formation d'une gamme de produits oxygénés à des différents degrés d'oxydation qui vont augmenter l'acidité de l'huile. D'après les résultats trouvés des huiles oxydées on remarque que l'indice d'acide devient inversement proportionnel à l'augmentation de la concentration d'additifs, ce qui veut dire que dans la composition du paquet d'additifs, il existe un ou plusieurs additifs qui jouent le rôle d'un inhibiteur d'oxydation. Cela est confirmé en comparant les indices d'ester qui sont beaucoup plus élevés par rapport aux indices d'acide et cela veut dire que l'oxydation en présence d'un additifs antioxydant favorise la formation d'un mélange de produits oxygénés avec des degrés d'oxydation relativement faibles, tels les alcools. L'augmentation de la concentration des alcools, et en présence des acides gras issus de la réaction d'oxydation, on favorise la réaction de l'estérification, c pour cette raison que l'indice d'ester est inversement proportionnel aux changements de la concentration des additifs.

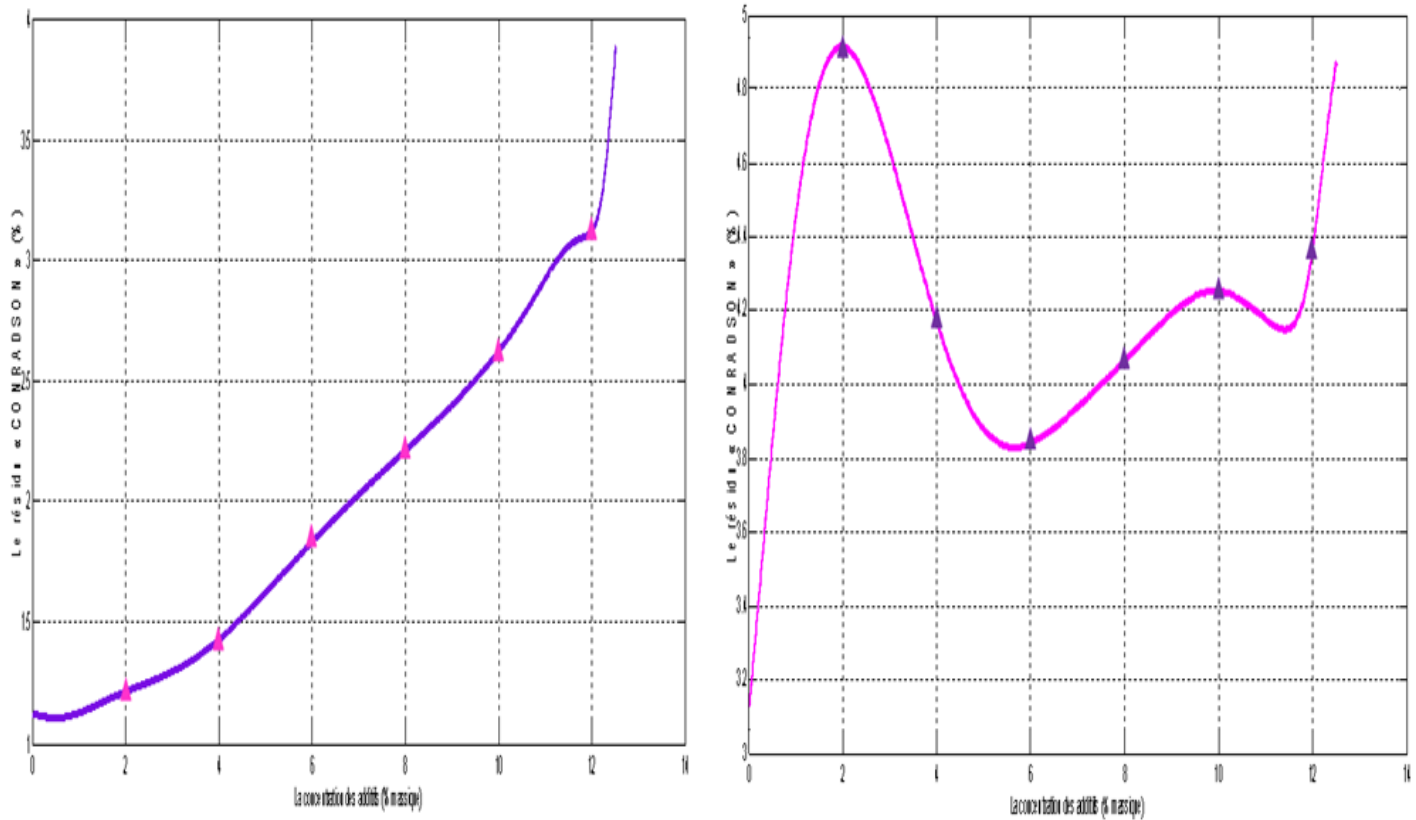


Figure 12 : Le changement du résidu de « CONRADSON » en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

- l'indice de « CONRADSON » : il est toujours proportionnel aux changements de la concentration d'additifs, et il augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration des additifs. Cela peut être expliqué par la présence des additifs ou des produits de leur décomposition qui favorisent la formation de résidu.

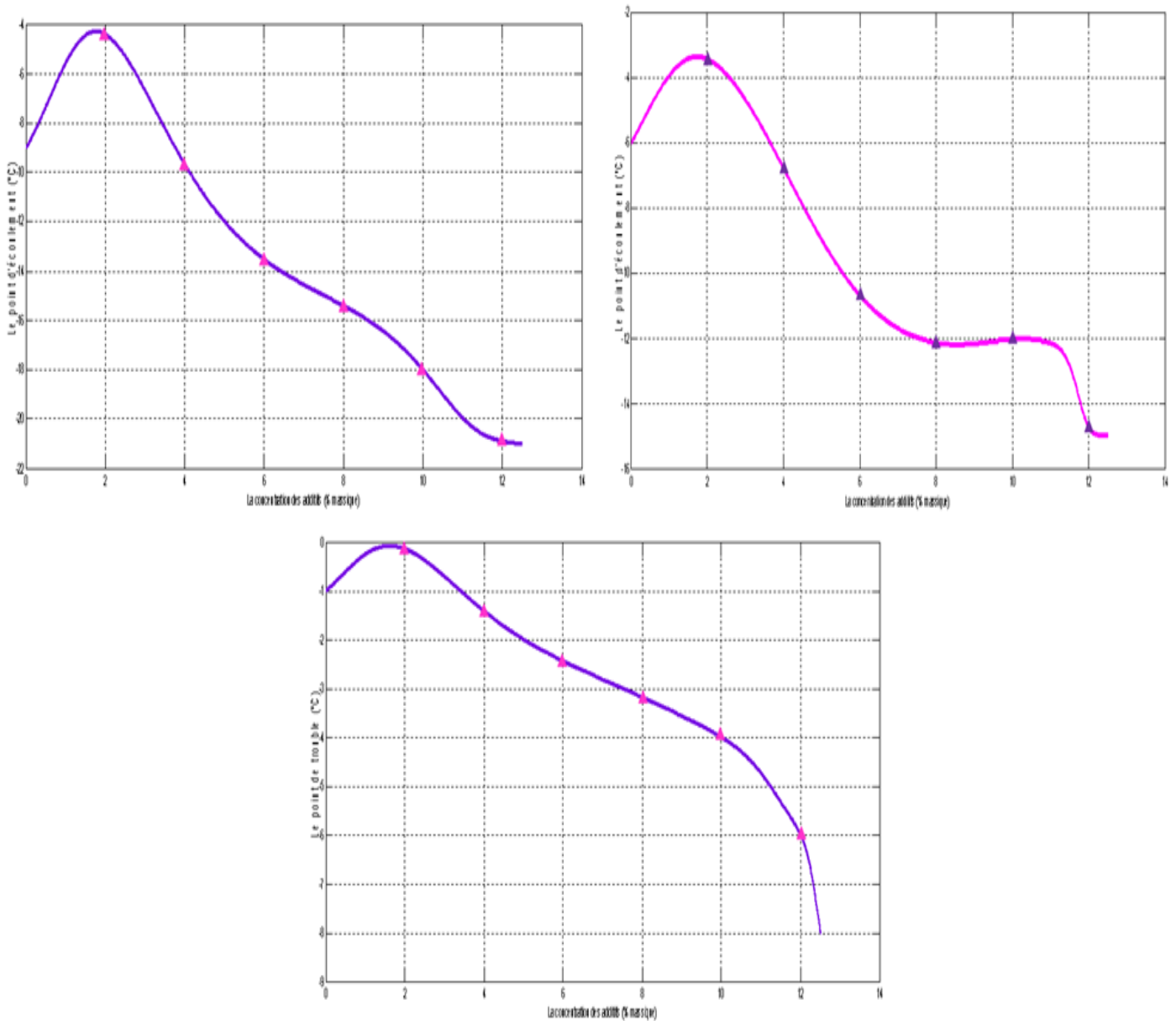


Figure 13 : Le changement des températures spécifiques en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs avant et après l'oxydation.

- Les températures spécifiques : On remarque que leur changement est inversement proportionnel à l'augmentation des concentrations des additifs. Cette diminution est due à la présence des additifs abaisseurs du point d'écoulement, ce qui facilite le démarrage à froid.

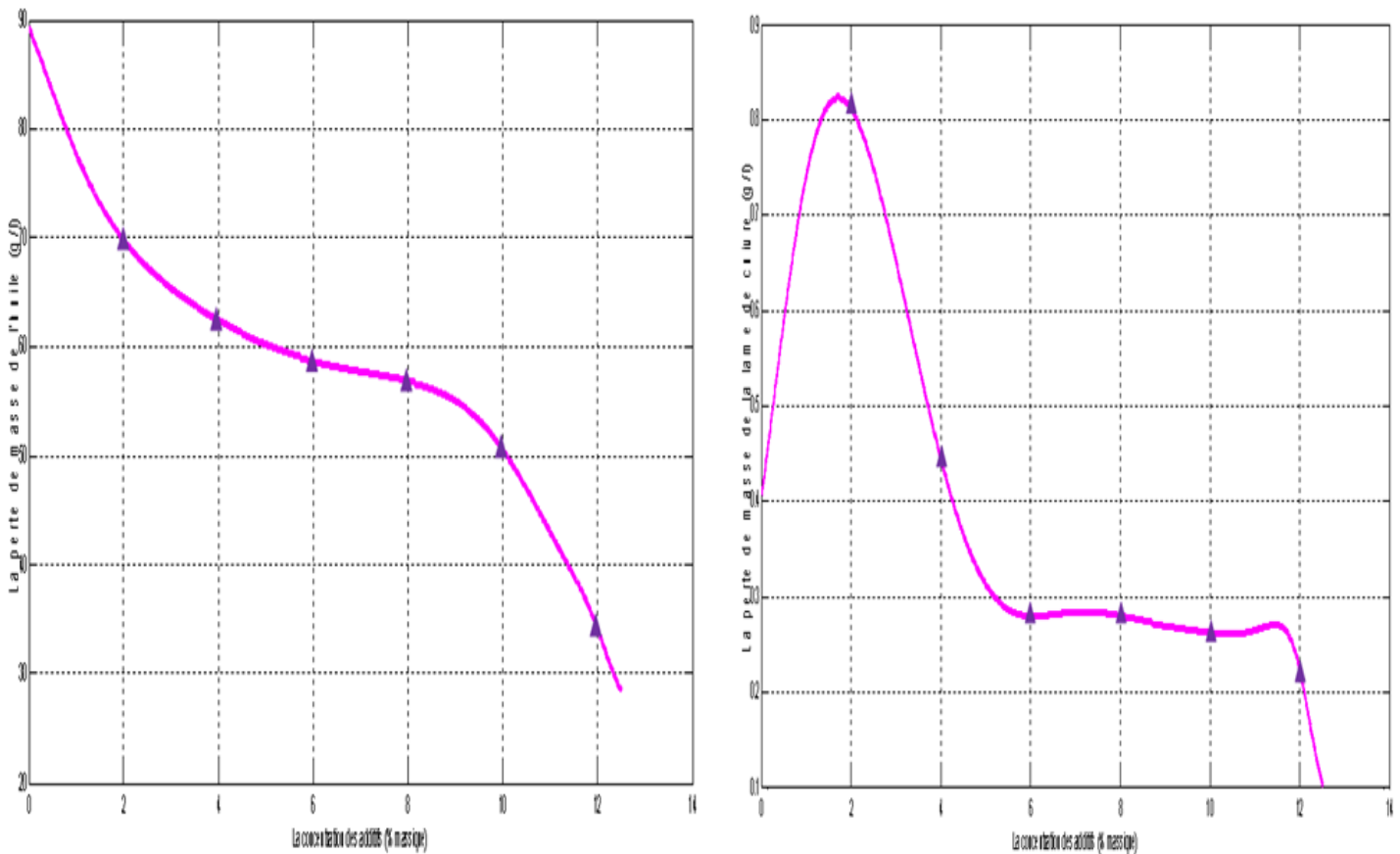


Figure 14 : Le changement des pertes de masse des huiles et de la lame de cuivre en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs après l'oxydation.

- Pertes de masse : En se basant sur les résultats trouvés expérimentalement, on remarque que les pertes de masse pour l'huile de base est maximale par rapport aux différentes huiles formulées, et même à celle de l'huile commerciale multigrade 20 W 50. Ces pertes peuvent être expliquées par le craquage des produits lourds en premier lieu, ce qui favorise la formation des produits légers qui ont des points d'ébullition relativement bas. Alors ils s'échappent avec l'évacuation des vapeurs. Par contre, les pertes de masse pour les huiles formulées diminuent avec l'augmentation de la concentration des additifs ; ce phénomène peut être expliqué qu'au cours du premier stade de l'essai, il y a eu décomposition des hydrocarbures relativement lourds, et comme le craquage se réalise suivant un mécanisme radicalaire, et puisque le processus s'effectue en présence d'oxygène (c'est le cas dans notre essai), la réaction est réduite en favorisant la réaction d'oxydation qui donne naissance à des produits oxygénés ayant des points d'ébullition relativement plus élevés.

Mais la différence des pertes de masse en fonction de la concentration des additifs explique que le paquet d'additifs contient ceux qui peuvent emprisonner les molécules d'huile. Ce phénomène est beaucoup plus favorisé dans le cas des oligomères ayant une structure spirale ou des additifs qui peuvent transformer les produits oxygénés en produits thermiquement stables ou, encore, ces produits oxygénés obtenus par la réaction d'oxydation réagissent eux-mêmes avec des additifs ayant une haute stabilité thermique. Ces remarques sont confirmées par l'élévation des viscosités avec l'augmentation des concentrations des additifs.

- Pertes de masse de la lame de cuivre : cet essai a permis aussi d'étudier l'évolution du phénomène de corrosion. La lame de cuivre qui a été utilisée, est considérée comme catalyseur d'oxydation, donc, il favorise la formation des produits oxygénés en accélérant la réaction. Ces produits oxygénés ont des degrés d'oxydation relativement élevés, ce qui favorise l'augmentation de l'acidité de l'huile, et donc favorise l'attaque de cette lame.

Les pertes de masse de la lame de cuivre utilisée dans le test de l'huile de base sont beaucoup plus importantes par rapport aux huiles formulées. Cette diminution de la perte peut être expliquée par la présence d'additif améliorant des propriétés anticorrosives ou bien encore un additif inhibiteur d'oxydation qui stoppe la réaction d'oxydation au stade d'initiation.

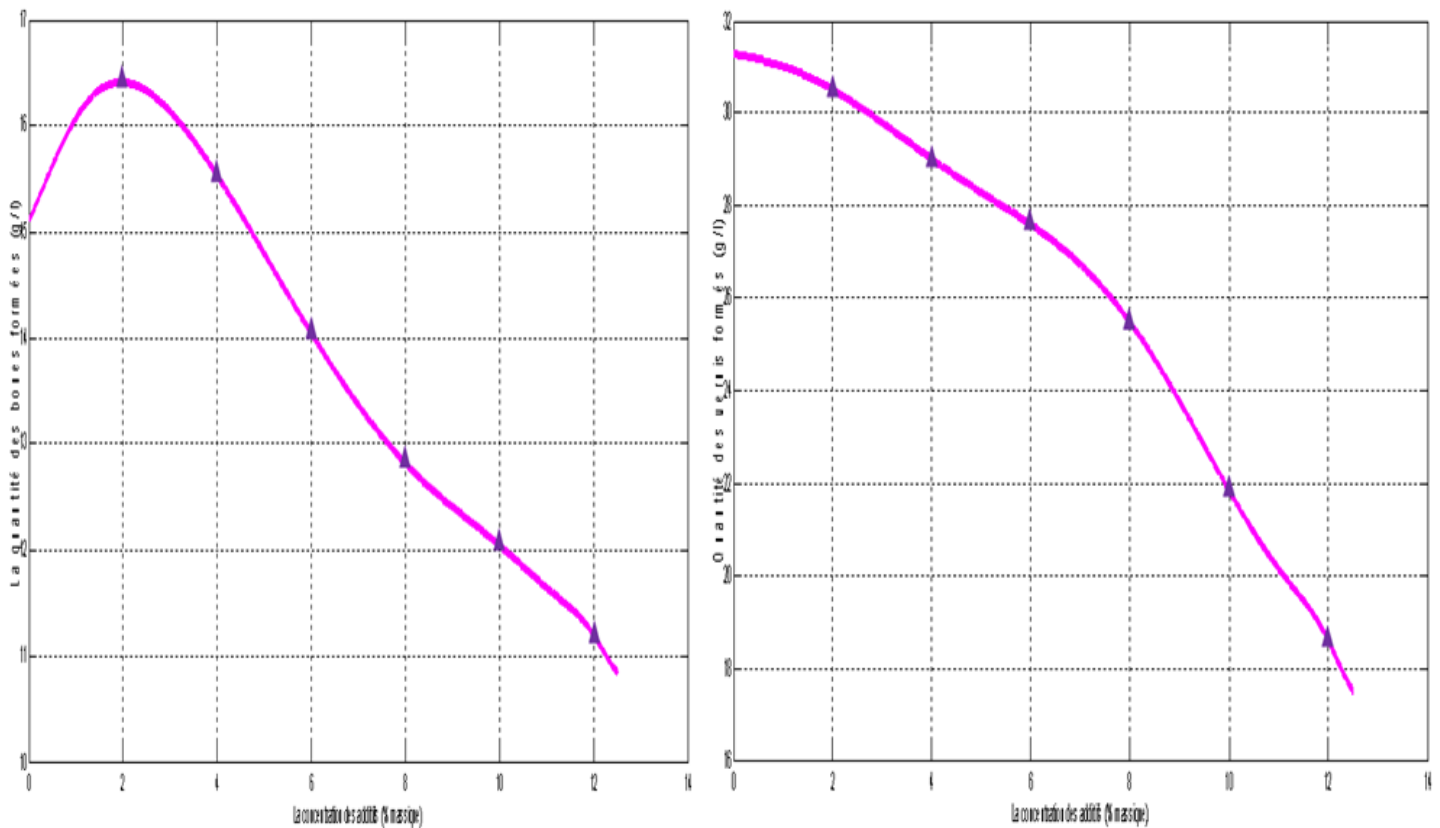


Figure 15 : Le changement des quantités des boues et des vernis formées lors de l'oxydation en fonction de l'augmentation de la concentration des additifs.

- Formation des boues et des vernis : elle peut être expliquée par des réactions de condensation des produits oxygénés et des produits aromatiques, et à haute température, on favorise les réactions de polymérisation et donc la formation des macromolécules à un grand poids moléculaire.

- Optimisation des concentrations des additifs : D'après les résultats obtenus expérimentalement et qui ont été traités et transformés à une fonction mathématique à l'aide du logiciel MATLAB, et d'après les graphes qui ont été tracés d'après cette fonction, on peut déduire que :

- A des concentrations relativement inférieures (huile à 5 % et à 7,5 % d'additifs), les caractéristiques rhéologiques sont inférieures à celles d'huile commerciale et ne sont pas suffisamment élevées pour répondre aux exigences d'utilisation de l'huile moteur à essence malgré que les autres caractéristiques sont à peu près les mêmes que celles de l'huile commerciale,

- Alors qu'à une concentration à 10 %, on voit que les propriétés rhéologiques, les viscosités et l'indice de viscosité sont proches à celles de l'huile commerciale et les caractéristiques de masse, d'acidité et le résidu « CONRADSON ». On remarque qu'ils sont moins que celles de l'huile commerciale ce qui correspond à des propriétés performantes et compatibles avec l'usage de l'huile dans le moteur (elles donnent avec ces caractéristiques, un résidu faible qui donne moins de dépôts, une acidité inférieure qui réduit l'attaque des pièces du moteur, une couleur claire et des propriétés d'écoulement compatibles avec le démarrage à froid).

- Et à une concentration à 12 %, on remarque que les viscosités et l'indice de viscosité sont supérieurs à ceux de l'huile commerciale alors que les propriétés de masse, d'acidité et le résidu « CONRADSON » sont moins que celles de l'huile commerciale.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été portée sur les influences du changement des concentrations des additifs dans l'huile moteurs algérienne (moteurs à essence), en faisant varier les concentrations du paquet d'additifs (utilisé pour la fabrication des huiles multigrades 20W50) dans l'huile de base destinées pour la fabrication de huile multigrade 20W50 de la raffinerie d'Arzew.

Tenant compte des résultats de cette étude et en comparant les résultats de l'huile de base et ceux des huile additivées et commerciale, il est remarquable que l'huile de base, malgré qu'elle soit obtenue avec les meilleures techniques de raffinage, ne peut se comporter à elle seule d'une manière satisfaisante dans un moteur et garantir une lubrification adéquate.

D'après les résultats expérimentaux, Il a été conclu que le paquet d'additifs contient les différents types d'additifs (améliorants d'indice de viscosité, antioxydants, dispersants détergents etc), vu que toutes les caractéristiques sont améliorées après l'ajout du paquet.

La présence des additifs dans l'huile de base améliore ces caractéristiques et surtout celles rhéologiques qui sont les plus importantes, en particulier l'indice de viscosité. On voit que celui de l'huile de base était de 98,61 et il augmente avec l'évolution de la concentration d'additifs (paquet).

De la même façon, il été constaté que les propriétés d'écoulement sont améliorés vu qu'elles ont été de - 9 (point d'écoulement) et de - 1 (point de trouble) pour l'huile de base alors qu'elles étaient améliorées avec l'ajout du paquet d'additifs et la même chose pour celles de l'huile commerciale, ce qui facilite le démarrage à froid du moteur.

Néanmoins, leur présence dans l'huile reste néfaste et provoque plusieurs inconvénients tels que : leur décomposition donne naissance à des produits (soufrés, phosphoriques, nitriques etc) qui empoisonnent les pots catalytiques et qui peuvent se déposer sur les pièces du moteur (résidu « CONRADSON »). De même, pour la couleur, plus la concentration d'additifs augmente, plus, elles deviennent plus sombres.

D'après l'optimisation qui a été faite à l'aide du modèle mathématique conçu, il a été déduit que l'huile à une concentration de 10% a donné des propriétés plus performantes.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

- [1] : J. EDWARD POPE. “Rules Of Thumb For Mechanical Engineers”. Gulf Publishing Company Houston, Texas.1997.
- [2] : RICKY SMITH, R. KEITH MOBLEY. “Industrial Machinery Repair : Best Maintenance Practices Pocket Guide”, Elsevier Science (USA). Edition 2003.
- [3] : HEINZ, P. BLOCH. “Practical Lubrication for Industrial Facilities”. USA. Edition 2000.
- [4] : BERGANS, J. NANGNIOT S. “Chimie végétale et biologie industrielle”. Rapport final. Faculté Universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux. Ministère de la Région wallonne, Direction Générale de l’Agriculture. 2000
- [5] : AYEL J., BORN M., “Lubrifiants et fluides pour l’automobile”. France IFP Editions technip 1998.
- [6] : VFSELY, V. “Chemistry and Technology of Petroleum I”. Bratislava, SVTL 1963.
- [7] : COURVOISIER A, DU PARQUET J. “ Bases et additifs pour lubrifiants, Frottement usure et lubrification dans l’industrie ”, C 23 – C 42 Journées, 28 et 29 septembre 1978.
- [8] : X.NORMAND, A.TREIL “l’industrie du raffinage du pétrole Tome 2 ”, Editions technip 1978.
- [9] : BERNARD J.HAMROCK, STEVEN R. SCHMID, BOO. JACOBSON. “Fundamental of Fluid Film Lubrication”. Second Edition .New York (USA). Edition 2004.
- [10] : PUCCIA, et AL. : “Les Fluides Supercritiques ”. M. Pernut (Ed.), Pont-A-Mousson. Edition 1987.
- [11] : D. M.PIRRO, A. A. “ Lubrication Fundamentals ”. USA. Edition 2001.
- [12] : MCGRAW-HILL. “ Handbook of Petroleum Refining Processes ”. USA. Edition 2004.
- [13] : LESLIE R. RUDNICK. “ Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology”. Pennsylvania. Edition 2006.
- [14] : GUNDERSORN.C, HARTA.W. “Synthetic Lubricants”. New York. Edition 1962.
- [15] : DRISCOLL, G. L, S. J. G. LINKLETTER. “ Synthesis of synthetic hydrocarbons via alpha olefins”, Air Force Wright Aeronautical Laboratories Report Resignation AFWALTR- 85-4066, May. 1985
- [16] : L.B. SARGENT JR. “Pressure-Viscosity Coefficients of Liquid Lubricants”, ASLE Transactions, Vol. 26, 1983.
- [17] : KIVOSKY, T. E. et AL., SAE Technical Paper 922348, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1992.

- [18] : KENNEDY, J.P, MARECHAL, E., “Carbocationic Polymerisation”, Wiley, New York, 1982, Chap. 10.
- [19] : WU, M.M., “Alkylated aromatics, in Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids”, 2nd ed. (R.L. Shubkin and L.R. Rudnick, Eds.), Dekker, New York, 1999, pp. 195–213.
- [20] : R.L. GREEN, “Grease Compositions Having High Tractive Coefficients”. U.S. Patent Monsanto Company.3,835,050. 9/10/1974
- [21] : SPAGHT, M.E. “The Manufacture and Application of Lubricants in Germany”. Combined Intelligence Objectives Sub-Committee. Nav Tec Miseu, CIO TARGET NO. 30.303, Fuels and Lubricants”, http://www.fischertropsch.org/primary_documents/gvt_reports/CIOSC/cios_30_32_68.htm). Report PB-110034. Tables of physical characteristics of a wide range of esters. I.G.Farenindustrie, Library of Congress. July 1945.
- [22] : BARNES, R.S. AND FAINMAN, M.Z. “Synthetic ester lubricants. Lubrication Engineering”. 13, . August 1957.
- [23] : COTTINGTON, R.I. and RAVNER, H. “Neopentyl polyol esters for jet engine lubricants – effects of tricresyl phosphate on thermal stability and corrosivity”. Naval Research Laboratory Report No. 6667. February 1968
- [24] : BECK, H. and FRASSEK, K.-H., “Copolymers of β -unsaturated dicarboxylic acid esters, processes for their preparation and their use”, Canadian Patent 411,264. 1982.
- [25] : COTTINGTON, R.I., RAVNER, H. “Neopentyl polyol esters”. Naval Research Laboratory Report. 1969.
- [26] : HARDMAN, B. and TORKELOSON, A. “Silicones, Reprinted from Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, Vol. 15, John Wiley & Sons, New York, pp. 204–303. 1989.
- [27] : M.E. JOAQUIM, “Contact resistance and separation force at low temperature of polyphenyl ethers on lubricated connectors”. 31st Annual Connector and Interconnection Symposium,, October 19–21, 1998.
- [28] : HALOCARBON PRODUCTS CORPORATION, “Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) Oils, Greases & Waxes brochure”. 2000
- [29] : DAIKIN Industries Ltd., DAIFLON® and DAIFLON Grease technical information bulletin.
- [30] : JEAN-CLAUDE GUIBET. “Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement”, Volume 1 . Editions technip Paris 1997.

CHAPITRE II

- [31]: VACLAV STGPINA VACLAV VESELY, "Lubricants and specials fluids", Research Institute of Fuels and Lubricants", Prague, Czecho-Slovakia (retired) Slovak Technical University, Bra tislava, Czecho -Slo vakia (retired) ELSEVIER Amsterdam - London - New York - Tokyo 1992.
- [32] : WATERMAHN. ,I .BOELHOUWCE.R, CORNELISSEJ:N "Correlation Between Physical Constants" WATSONK,. M. - GAMSONB,. W. : Ind. Eng. Chem., 35, ,388. 1943
- [33] : DAN B. MARGHITU "Mechanical Engineer's Handbook". USA. Edition 2001.
- [34] : WISLICKBI,. : Eurotrieb '81,111 A, 245, Warsaw 1981
- [35] : HUTTONJ., F. In: "The Rheology of Lubricants". Ed. T. C. Davenport, Barking, Appl. Science Publ. 1973.
- [36] : J.Ayel, M.Born "Lubrifiants et fluides pour l'automobile". France IFP Editions technip 1998.
- [37] : BERNARD J. HAMROCK, STEVEN R. SCHMID et Bo O. JACOBSON, "Fundamentals of fluid film lubrication", chapitre 4, pages: 2, 8-13, Second Edition, U.S.A. 2004.
- [38] : WIKIPEDIA, l'encyclopédie libre
- [39] : JEAN-PIERRE WAUQUIER et JEAN-PIERRE FAVENNEC, "Le raffinage du pétrole : Pétrole brut, produits pétroliers", schémas de fabrication, pages: 283, 285, 291, Edition Technip, vol.1, Paris 1994.
- [40] : HALTNERA,. J. : "Adsorption and Surface Energetics. In: Interdisciplinary Approach to the Lubrication of Concentrated Contacts". Ed. Ku P. M., Washington, NASA 1970.
- [41] : FX SIELOFF, JL MUSSER. "What does the engine designer need to know about engine oils?" Presented to Detroit Section of the Society of Automotive Engineers, March 16, 1982.
- [42] HEINZ P. BLOCH "Practical Lubrication for Industrial Facilities", gorgia USA edition 2000.
- [43] M. R. RIAZI "Characterization and Properties of Petroleum Fractions" USA 2005
- [44] M RASBERGER. "Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants", London 1997.
- [45] : RM MOTIER and ST ORSZULIK, EDS. "Chemistry and Technology of Lubricants". London:Blackie Academic & Professional, 1997.
- [46] : R. LEFEVRE "Graissage et tribo-technique", IFP 1977.
- [47] : DAVID S. J. STAN JONES, PETER R. PUJADO, "Handbook of Petroleum Processing" retired chemical engineer (Fluor). U.S.A. 2006.
- [48] : ADHVARYU A., PEREZ J.M., SINGH I.D., TYAGI O.S., SHARMAN Y.K., "Spectroscopic Studies of Oxidative Degradation of Base Oils", Energy Fuels, 1998.

- [49] : JEAN PAUL CANSELIER, “Energie et formulation”, Les cahiers de formulation, pages: 61-62, vol. 13, Edition EDP Sciences, France.
- [50] : JEAN-PIERRE WAUQUIER et JEAN-PIERRE FAVENNEC, “Le raffinage du pétrole : Pétrole brut, produits pétroliers”, Edition Technip, vol.1, Paris 1994.
- [51] JEAN-LOUIS LIGIER “Avaries en lubrification”. IFP. France édition 2004
- [52] : GAMI ASSOCIATION, “Les Lubrifiants industriels: colloque”, Paris, 30-31 janvier 1974.
- [53] : M. J. NEALE, “The tribology handbook”. Second edition. USA. Edition 1995.

CHAPITRE III

- [54] : SCHILLING A. “Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs”, Editions Technip 1975.
- [55] : RAYMOND BRUN. “Science et technique du moteur diesel industriel et de transport”, Volume 1. Editions technip Paris 1981.
- [56] : G.W. STACHOWIAK, A.W. BATCHELOR: “Engineering Tribology, 2nd edition”, Boston USA. Edition 2001
- [57] : LESLIE R. RUDNICK. “Lubricant additives : chemistry and application” The Energy Institute The Pennsylvania State University University Park, Pennsylvania, U.S.A. 1999
- [58] : WLVAN HORNE. “Polymethacrylates as viscosity index improvers and pour point depressants”. Ind Eng Chem. Edition 1949.
- [59] : MAMATKO, DW FLORKOWSKI. “Low temperature rheological properties of aged crankcase oils”. Soc. Automotive Engr. Tech. Paper Ser. no. 200-01-2943, 2000.
- [60] : MICHAEL J. COVITCH. “Olefin Copolymer Viscosity Modifiers”. USA. Edition Copyright 2003.
- [61] : CYRIL A. MIGDAL. “Antioxidants”. USA. Edition Copyright 2003.
- [62] : PR PAOLINO. “Antioxidants in JT Lutz, Jr., ed. Thermoplastic Polymer Additives. New York:Marcel Dekker, 1989.
- [63] : JL REYES-GAVILAN, P ODORISIO. NLGI SPOKESMAN 64(11):22-33, 2001.
- [64] : AYEL J., “Lubrification des groupes motopropulseurs d’automobiles, Société des Ingénieurs de l’Automobile” (SIA). 2002.
- [65] SASAKI A., TOBISU T., KAWASAKI M., GPC “Analysis of oil insoluble oxidation products of mineral oil, Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers”, 1990.
- [66]: J POSPISIL. “Advances in Polymer Science ». Edition 1995.

- [67] : RM MOTIER AND ST ORSZULIK, "Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants" in: "Chemistry and Technology of Lubricants". London:Blackie Academic & Professional, M Rasberger. Edition 1997.
- [68] : JEAN AYEL. "Techniques de l'ingénieur" – "Lubrifiants : Additifs à action chimique" - BM 5 343.1.. Edition 2001.
- [69] : CHEN C.I., HSU S.M., " A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a Diesel engine, Part I : Simulation methodology, Tribology Letters", 2003.
- [70] : WILKINSON J.J., Understanding piston assembly lubricant degradation in gasoline engine, University of York, PhD Thesis, 2004.
- [71] : SINGH S.K., AGARWAL A.K., SHARMA M., "Experimental investigation of the effect of EGR on lubricating oil degradation and wear of a compression ignition engine", Journal of Engineering for Gas Turbines and Powers, 2006.
- [72] : LAKATOS L.K., JONES R.N., ROBY S.H., SUKYS D.J., "Modeling ASTM sequence IIIE piston ring land deposit formation, The Lubrizol Corporation", SAE paper, 1992.
- [73] : OWRANG F., "Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil, Thermochemical" Acta, 2004.
- [74] : PR PAOLINO. "Antioxidants" in JT LUTZ, JR., ed. "Thermoplastic Polymer Additives". New York:Marcel Dekker, 1989.
- [75] : PC HAMBLIN, D CHASAN, U KRISTEN. AREVIEW: "ashless antioxidants, copper deactivators and corrosion inhibitors. Their use in lubricating oils" in J BARTZ, ed. 5th "International Colloquium on Additives for Operational Fluids". Technische Akademie Esslingen, 1986.
- [76] M RASBERGER. "Oxidative degradation and stabilization of mineral based lubricants", in RM MORITIER and ST RSZULIK, eds. ""Chemistry and Technology of Lubricants, 2nd ed. London: Blackie Academic and Professional, 1997.
- [77] : A.M. KOULIEV. "Chimie et technologie des additifs pour huiles moteurs" .M chimie . Edition 1982
- [78] : M.BORN, M.MOYEN, J.AYEL. "Lubrifiant et produits connexes pour automobile". Paris Edition 2000.
- [79] : G.E.COATES, M.L.H GREEN, P.POWELL, K.WADE "Les bases des composés organométalliques". Gauthier-villars edition 1972.
- [80] : P. ZINI, "Polymeric Additives for High Performing Detergents", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA 1995.

- [81] : ZAHID AMJAD. BRECKSVILLE “Performance of polymeric and non-polymeric additives as dispersants for calcium hydroxyapatite in aqueous systems”. , USA. 2006
- [82] : G.E.COATES, M.L.H GREEN, P.POWELL, K.WADE “Les bases des composés organométalliques” . Gauthier-villars edition 1972.
- [83] : TF STECKEL, “Process for overbasing via metal borate formation”. U.S. Patent 5,064,545 (11/12/91.)
- [84] : WP NICHOLS, JL KARN, “Magnesium overbasing process”. U.S. Patent 5,173,203 (12/22/92,), (December 22, 1992).
- [85] : RL MCMILLEN, “Calcium containing micellar complexes”. U.S. Patent 3,766,067 (10/16/73),
- [86] : JJ BLEEKER, M BOOTH, MGFM VAN GRIEKEN, WJ KRIJNEN, GD VAN WIJNGAARDEN “Borated basic metal salt and lubricating oil composition”. U.S. Patent 4,539,126 (9/3/85),
- [87] : GIRMA BIRESAW, K.L. MITTAL, “Surfactants in tribology”.. Edition 2008
- [88] : CC COLYER, WC GERGEL. “Detergents/dispersants”. Dans RM MORTIER, ST ORSZULIK, EDS. “Chemistry and Technology of Lubricants”. New York: CH Publishers, Inc., 1992.
- [89] : FASTUART, RG ANDERSON, AY DRUMMOND, “Lubricating-oil compositions containing alkenyl succinimides of tetraethylene pentamine”.U.S. Patent 3,361,673 (1/2/68),
- [90] J WEILL, B SILLION. “Reaction of chlorinated polyisobutene with maleic anhydride: Mechanism of catalysis by dichloromaleic anhydride”. Revue de IFP, 1985. Also see J. Weill’s Ph. D. dissertation 1982.
- [91] : J HARMON, FM MEIGS, “Artificial resins and method of making”. U.S. Patent 2,098,869 (11/9/37).
- [92] : J MARCH. “Aminoalkylation and amidoalkylation. In Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure”, 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1992.
- [93] : T. A. STOLARSKI, “Tribology in Machine Design”.. La grande Bretagne. Edition 1990.
- [94] : NICHOLLS, M.A., DO, T., NORTON, P.R., KASRAI, M., BANCROFT, G.M.: “Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyldithiophosphates”. Tribol. Int. 38, 15–39, 2005
- [95] : AJ BRIDGEWATER, JR DEVER, MD SEXTON. “Mechanisms of antioxidant action, part 2. Reactions of zinc bis {O,O'-dialkyl (aryl) phosphorodithioates} and related compounds with hydroperoxides”. J Chem Soc Perkin II, 1006–1016, 1980.
- [96] : CH BOVINGTON, B DARCRE. “The adsorption and reaction of decomposition products of zinc dialkyldithiophosphate on steel”. ASLE Trans 27:252–258, 1984.

- [97] : D MOULIN, JA CLEVERLEY, AND CH BOVINGTON, “Magnesium low rate number sulphonates”. U.S. Patent 5,922,655 (7/13/99),
- [98] : M FULLER ET AL. “Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using x-ray absorption spectroscopy”. Trib Intl, 1997.
- [99] : J. BRIANT. “Phénomènes d’interface, agents de surface : principes et modes d’action”. IFP. Edition technip 1989.
- [100] : B. HERZHAFT “Additifs réducteurs de perte de charge en écoulement”, IFP, Edition technip France 2000.

CHAPITRE VI

- [101] : GILLES BALMISSE, “ Les réseaux de neurones” , Septembre 2002.
- [102] : C. BISHOP, “Neural Networks for Pattern Recognition”, Oxford University Press, 1995.
- [103] : CLAUDE TOUZET, “Les reseaux de neurones artificiels introduction au connexionnisme” , juillet 1992
- [104] : D. URBANI, P. ROUSSEL-RAGOT, L. PERSONNAZ, G. DREYFUS, “The selection of neural models of nonlinear dynamical systems by statistical tests”, Neural Networks for Signal Processing I, IEEE Press, 1994.
- [105] : YVES KAMP, MARTIN HASLER “Réseaux de neurones récurrents pour mémoires associatives”, Paris 2007.
- [106] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, B.P. FLANNERY, “Numerical Recipes in C : the Art of Computing”, Cambridge University Press, 1992.
- [107] O. NERRAND, P. ROUSSEL-RAGOT, L. PERSONNAZ, G. DREYFUS, “Neural networks and nonlinear adaptive filtering : unifying concepts and new algorithms”, Neural Computation Vol.5, pp. 165-199, 1993.
- [108] : Y. LE CUN. “Une procédure d’apprentissage pour réseau à seuil asymétrique”. Paris, juin 1985.

ETUDE EXPÉRIMENTALE

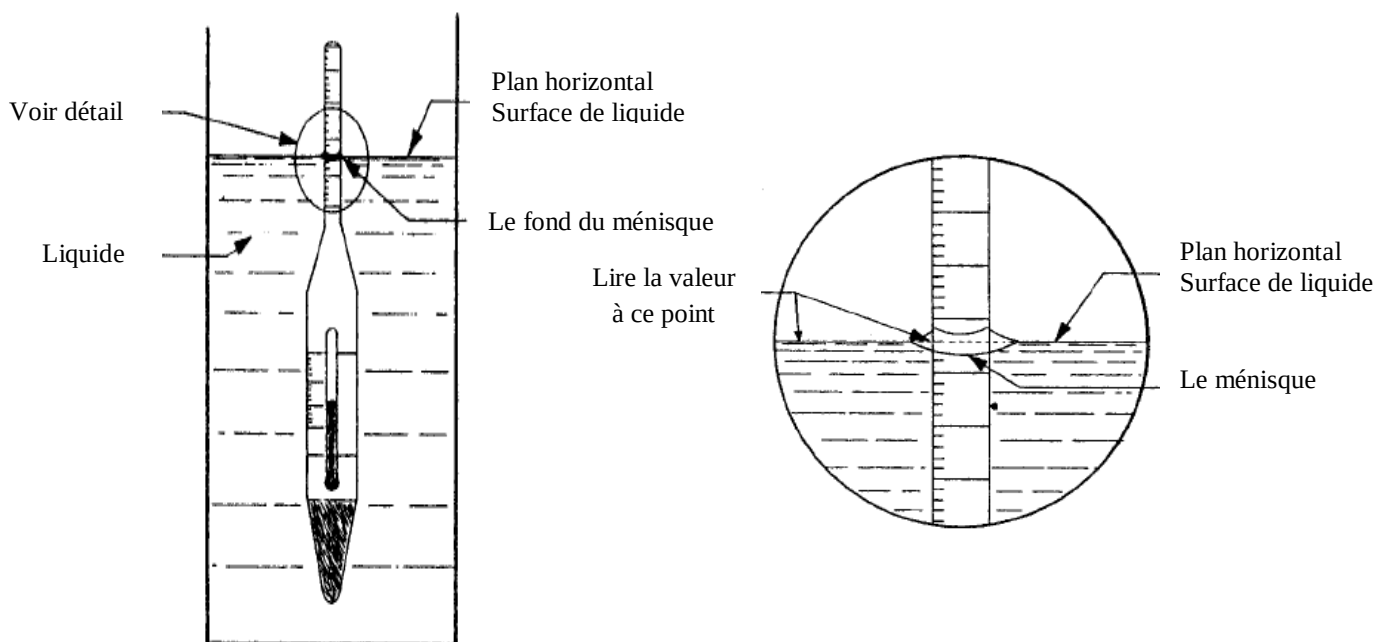
- [109] : J.B. MAXWELL, “Data book on hydrocarbons application to process engineering”. London. Édition 1968.
- [110] : M. R. RIAZI, “Characterization and Properties of Petroleum Fractions”. First Edition. USA. Edition 2005.
- [111] : WALT BOYES, “Instrumentation Reference Book”, Third Edition. USA. Edition 2003.

- [112] : BRUCE E. POLING, JOHN, M. PRAUSNITZ, JOHN P. O'CONNELL "The Properties of Gases and Liquids", Fifth Edition. Edition 2004.
- [113] : GWIDON W. STACHOWIAK, ANDREW W. BATCHELOR, "Engineering Tribology". second edition. Australie. Edition 1998.
- [114] : JACQUES DENIS, JEAN BRIANT,JEAN-CLAUDE HIPEAUX, "Physico-chimie des lubrifiants: analyses et essais". Editions technip,Paris 1997.
- [115] : JACQUES BURGER, PIERRE SOURIEAU,MICHEL COMBARNOUS "Récupération assistée du pétrole: les méthodes thermiques". Editions technip, 1984.
- [116] : JEAN-CLAUDE GUIBET,EMMANUELLE FAURE, "Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement", Volume 1 Editions technip, 1997.

ANNEXES

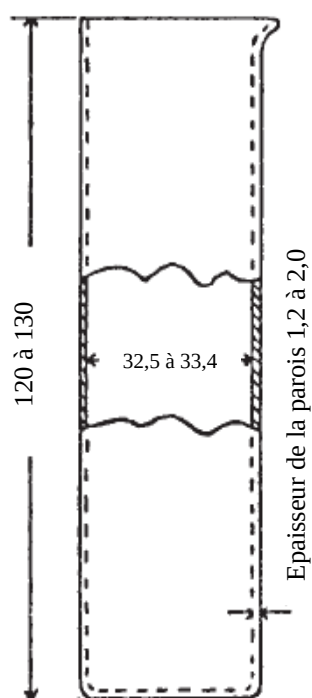
ANNEXES

A-1 Appareillage de l'essai :



*Mesure de la masse volumique à l'aide d'**aréomètre**.*

A-2 Appareillage de l'essai :

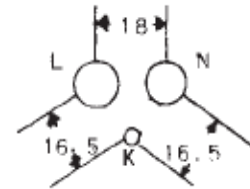
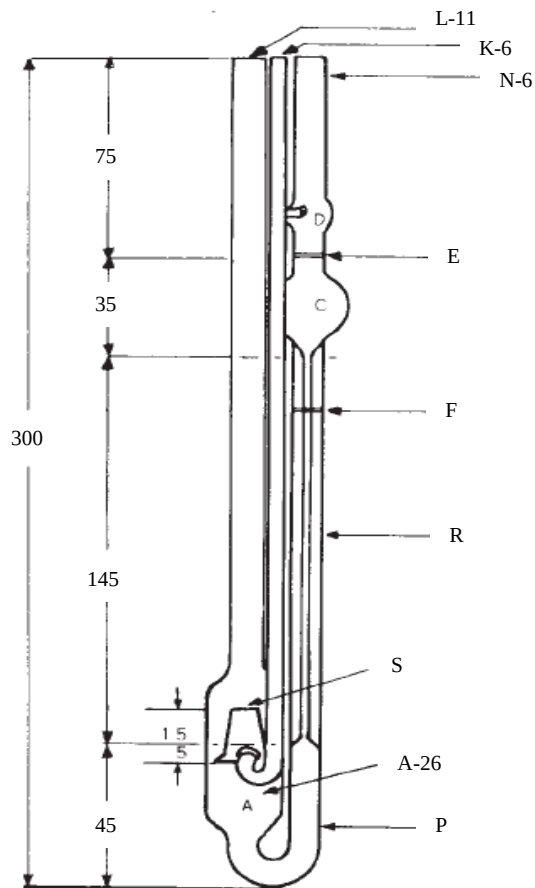


Eprouvette (dimensions en millimètre)

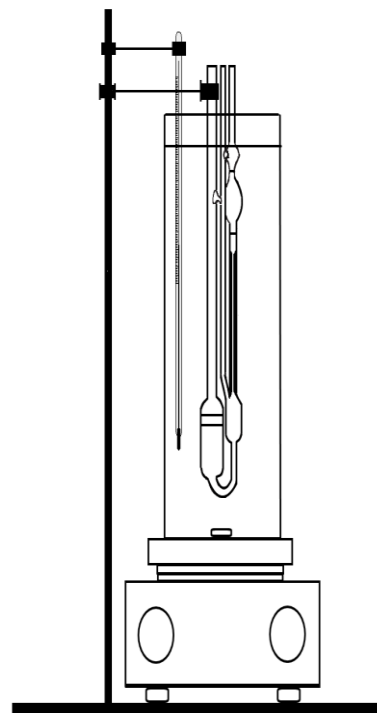
Colorimètre

Appareil de la détermination de la couleur selon la norme ASTM.

A-3 Appareillage de l'essai :

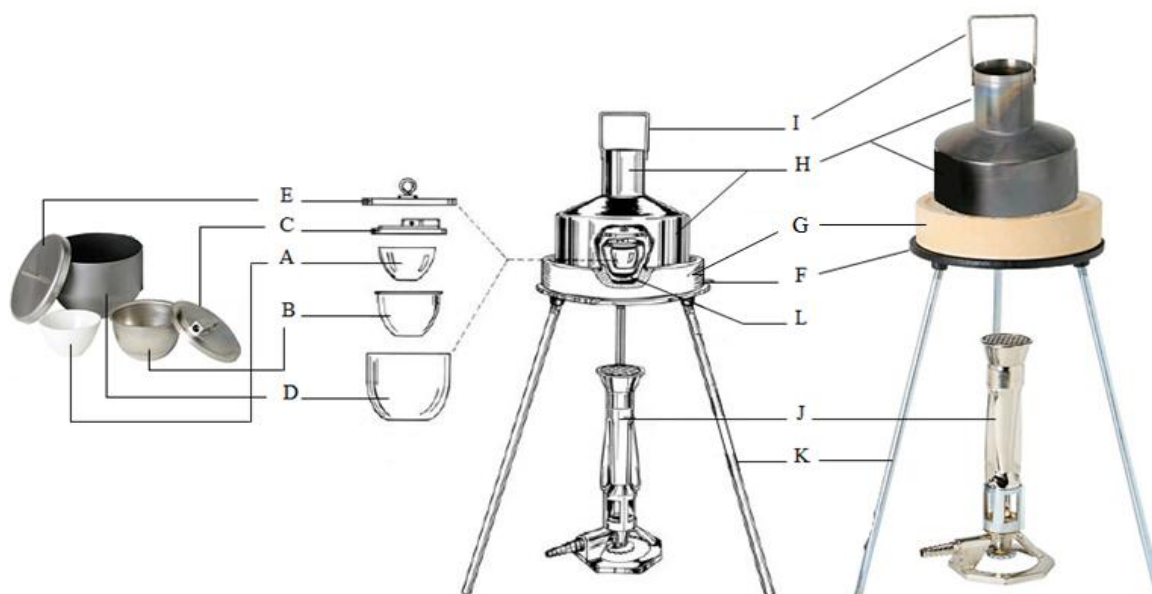


(dimensions en millimètre)



Appareil de la détermination de la viscosité cinématique des huiles lubrifiantes.

A-4 Appareillage de l'essai :



A = un creuset intérieur ;

B = un creuset intermédiaire en fer ;

C = un couvercle du creuset B ;

D = un creuset extérieur en fer ;

E = un couvercle du creuset D ;

F = le triangle métallique ;

G = le bloc isolant ;

H = une hotte ;

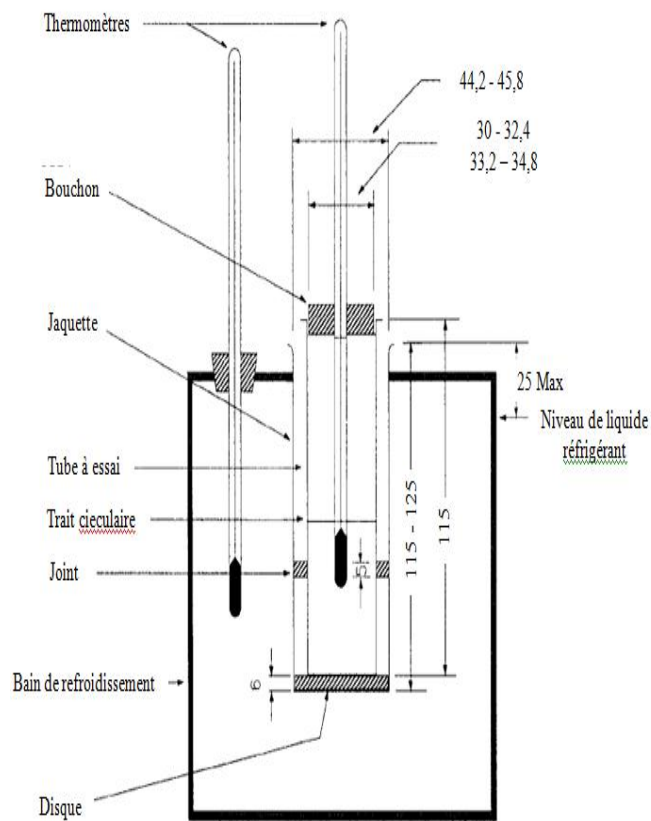
I = la cheminée ;

J = le brûleur ;

K = le support métallique,

Appareil de la détermination du résidu « CONRADSON » des huiles lubrifiantes.

A-5 Appareillage de l'essai :



Appareil de la détermination du point d'écoulement et point de trouble des huiles lubrifiantes.