



HAL
open science

Modélisation de la dégradation de l'huile dans un turboréacteur

Sandrine Duong

► **To cite this version:**

Sandrine Duong. Modélisation de la dégradation de l'huile dans un turboréacteur. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS617 . tel-03665786

HAL Id: tel-03665786

<https://theses.hal.science/tel-03665786v1>

Submitted on 12 May 2022

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

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

Sorbonne Université

Ecole doctorale 391

Institut Jean Le Rond d'Alembert / Combustion, Energies Propres et Turbulence

Modélisation de la dégradation de l'huile dans un turboréacteur

Par Sandrine DUONG

Thèse de doctorat en Génie des Procédés

Dirigée par Pr. Patrick DA COSTA

Présentée et soutenue à huis clos le 26/11/2018

Devant un jury composé de :

Simeon CAVADIAS, Professeur, Sorbonne Université (Examineur)

Christophe DUJARDIN, Professeur, ENSCL (Rapporteur)

François GARIN, Professeur, Université de Strasbourg (Président)

Patrick HENDRICK, Professeur, Université Libre de Bruxelles, Belgique (Rapporteur)

Mickaël SICARD, Maître de recherches, ONERA (Examineur)

Patrick DA COSTA, Professeur, Sorbonne Université (Directeur de Thèse)

Nora LAMHARESS-CHLAFT, Docteur-Ingénieur, Safran Aircraft Engines (Co-encadrante de thèse)

Maria Elena GALVEZ-PARRUCA, Maître de Conférences, Sorbonne Université (Invitée)

Gérard GAUTHIER, Expert Huiles et Carburant, Safran Aircraft Engines (Invité)



Remerciements

Me voici donc à la fin de ce travail de thèse de doctorat. Mes remerciements vont tout d'abord vers l'Association Nationale Recherche Technologie (ANRT) et leur dispositif CIFRE (Convention n° 2015/0033) pour leur soutien financier.

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre SAFRAN AIRCRAFT ENGINES (anciennement SNECMA) et SORBONNE UNIVERSITE (anciennement UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE) au sein de l'Institut Jean Le Rond d'Alembert (IJLRA). Je tiens à remercier le département YT et l'IJLRA pour m'avoir accueillie dans leur établissement.

Un grand merci au fabricant d'huile (qui se reconnaîtra) pour l'accompagnement au début de mes travaux, pour m'avoir formé sur les huiles et répondu à mes questions. A Pedro pour ta gentillesse et ta disponibilité.

Je remercie également l'ONERA et M. Frédéric Ser, le responsable de l'unité pour m'avoir de nouveau accueilli au sein de son département pour que je puisse réaliser les expériences au PetroOxy. Je remercie tout particulièrement M. Mickaël Sicard, mon ancien maître de stage pour sa confiance, sa compréhension, son amitié et pour également avoir accepté d'être mon examinateur. C'est une chance pour moi d'avoir pu travailler avec toi.

Je voudrais remercier M. Matthieu Attali, le chef du département d'avoir pris le temps de suivre mes travaux et pour son honnêteté.

Je remercie mes deux tuteurs industriels, Gérard Gauthier et Nora Lamharess-Chlaft pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte et les nombreux moments qu'ils m'ont accordés pendant ces trois années. Merci à Eric Dubois pour avoir suivi mes travaux, tes conseils, les discussions sur les huiles et le partage des connaissances.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Pr Patrick Da Costa pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ses encouragements, son immense soutien tout au long de ces 3 années, pour m'avoir poussée à toujours aller plus loin. Je remercie également Elena Galvez pour sa disponibilité, l'intérêt porté sur mes travaux et les discussions scientifiques qu'on a pu avoir. Merci pour ton soutien. Heureusement que vous étiez là, je vous en suis vraiment reconnaissante à tous les deux.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, M. Garin, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, à M. Dujardin et M. Hendrick pour avoir accepté la lourde charge de rapporteurs.

Je remercie les membres de Safran Aircraft Engines ; Lucie, Sébastien, Benissa, Gatien,

Alexis, Jean-Louis, Charlotte, Euridice, Nicolas R., Nicolas L., Pierrick, Valentin et Baptiste ainsi que ceux qui sont partis mais que je n'oublie pas Olivier, Sarah, Frédéric, Benjamin L. et Benjamin B., Jean Michel pour m'avoir fait découvrir le Koezio et les escapes games.

Je tiens à remercier les ingénieurs et techniciens du laboratoire Jérôme Bonnety, Hugo Dutilleul, Renaud Jalain, Dominique Busquet, Jean-François Egea et Jérôme Péquin qui m'ont aidé lors de ces travaux pour le montage expérimental. Et plus particulièrement à Jean-Marie Citerne pour son aide au début de la thèse. C'était un privilège de travailler avec vous tous.

A mes collègues doctorants du site de St Cyr avec qui nous partagions la même vie, Hongrui, Radek, Dominik, Katarzyna, Lauréanne, Natalia, Augustin, Mira. A Armando, pour toutes les confidences, ces fous rires et ton amitié. Je n'oublie pas tous ces bons moments passés avec Sessa, Paulo, Ophélie, Marta, António à ces soirées de découvertes des spécialités culinaires de nos pays. Merci à tous pour la bonne ambiance au laboratoire.

A l'équipe, pour toutes ces soirées jusqu'à pas d'heure qu'on a faites, ces pique-niques, Les Sciences. A George pour m'avoir toujours écouté, à Johnny, pour ton soutien, à Elza, pour tous ces bons moments qu'on a passé ensemble au et en dehors du laboratoire. Et à toi, Acácio, mon confident, pour avoir toujours été présent dans les moments les plus difficiles.

Un grand merci à mes amis, Alexandra, Sylviane, Na, Toby, Alexia, Emilie, Elise, Anne-Laure, Ninon, Julien et Enzo pour votre soutien et pour toujours avoir cru en moi. A vous, Matthieu et Mickaël, mes mentors, à qui je dois énormément.

Enfin, je remercie mes parents, Alain et Say Khiem, mes sœurs, Catherine et Christine et à toute ma famille pour votre soutien inconditionnel et vos encouragements.

Résumé

Des températures de fonctionnement plus élevées et une diminution de la consommation en huile dans les turboréacteurs de future génération risquent d'entraîner une dégradation de l'huile plus importante que sur les moteurs actuels. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution de cette dégradation.

Ce travail de thèse a pour objectif de comprendre les mécanismes réactionnels d'oxydation de l'huile dans un turboréacteur en s'intéressant plus particulièrement à l'influence et au comportement des deux additifs antioxydants (PAN, DODPA).

Dans un premier temps, des essais d'oxydation accélérée ont été réalisés sur le PetroOxy afin d'identifier les produits de réaction, de hiérarchiser le rôle des additifs antioxydants dans ces conditions d'essai et d'optimiser les techniques de caractérisation (HPLC et FTIR) utilisées au cours de cette thèse. Dans un second temps, la décomposition en plusieurs mélanges représentatifs de l'huile de lubrification a permis de démontrer que la consommation du PAN était plus élevée que celle du DODPA. En effet, les produits formés par le PAN sont des produits finaux (dont la quantité ne cesse d'augmenter avec le temps) tandis que le DODPA est capable de produire des composés ayant également un effet antioxydant. Ces derniers vont se former puis réagir avec les radicaux libres, ce qui permet de ralentir la consommation de l'antioxydant d'origine (le DODPA).

Les études menées sur le vieillissement d'un film d'huile sur une plaque plane ont permis de mieux appréhender les mécanismes dans un environnement plus proche de celui du moteur. L'efficacité du DODPA vis à vis du PAN a été mise en évidence. De plus, l'effet synergique dû à la combinaison de ces deux antioxydants dans l'huile a été démontré. Par ailleurs, l'étude sur l'influence des paramètres a permis de déterminer les constantes cinétiques nécessaires pour construire le modèle cinétique de prévision de la consommation des antioxydants sur une plaque inclinée.

Un banc d'oxydation permettant de reproduire les conditions de fonctionnement d'un système huile présent dans un turboréacteur a été conçu au cours de cette thèse. Le but de ce montage est de distinguer les 3 modes de vieillissement de l'huile qui sont : liquide (dans le réservoir et les canalisations), brouillard (à la sortie des roulements) et film (s'écoulant sur les parois des enceintes) afin d'être capable d'étudier les mécanismes d'oxydation régissant les 3 états.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus pour chaque mode de vieillissement étudié a permis de déterminer une teneur minimum en antioxydant nécessaire dans l'huile (soit 30 %) pour que l'ester de néopolyol ne soit pas affecté par l'oxydation, autrement dit, pour que l'huile garderait une qualité suffisante pour assurer son fonctionnement dans le turboréacteur.

Mots-clés : huile aéronautique, lubrifiant, ester de néopolyol, antioxydants, oxydation.

Abstract

Higher operating temperatures and lower oil consumption in future-generation of turbo engines may result in greater oil degradation than current engines. It is therefore necessary to follow the evolution of this degradation.

This thesis aims to understand the oxidation by free radical chain reactions of a neopolyol ester lubricant in a turbo engine, focusing more particularly on the influence and behaviour of the two antioxidants additives (PAN, DODPA).

Accelerated oxidation tests were carried out on the PetroOxy device in order to identify the degradation products, to prioritize the role of the antioxidant additives under these test conditions and to optimize the characterization techniques (HPLC and FTIR) used during this thesis. The decomposition into several representative mixtures of the lubricating oil made it possible to demonstrate that the consumption of the PAN was higher than that of DODPA. In fact, the products formed by the PAN are final products (the quantity of which keeps increasing over time) while the DODPA is able to produce compounds that also have an antioxidant effect. These will form and react with free radicals, which will slow down the consumption of the original antioxidant (DODPA).

Studies conducted on the ageing of a thin film oil on a flat plate have helped to better understand the mechanisms in an environment closer to that of the engine. The effectiveness of DODPA regarding PAN has been highlighted. In addition, the synergistic effect due to the combination of these two antioxidants in the oil has been demonstrated. Finally, the study on the influence of the parameters made it possible to calculate the kinetic constants useful for the formulation of the kinetic model, which provides the prediction of the consumption rate of the antioxidants on an inclined plate.

A test bench reproducing the operating conditions of an oil system present in a turbo engine was designed and built during this thesis. The purpose of this assembly is to distinguish the 3 modes of ageing of the lubricant, which are : bulk oil (in the tank and the pipes), mist (at the exit of the bearings) and thin film (flowing on the walls of the enclosures) in order to study the oxidation mechanisms governing the 3 states.

Finally, the comparison of the results obtained for each mode of ageing studied made it possible to determine a minimum antioxidant content required in the lubricant (i.e. 30 %) so

that the neopolyol ester is not affected by the oxidation, in others words, the lubricant will keep a sufficient quality to ensure its operation in the turbo engine.

Keywords: aero-engine lubricant, neopolyol ester, antioxidants, oxidation.

Sommaire

Introduction	13
Chapitre I : Etude Bibliographique.....	17
1.1 Généralités sur la lubrification	19
1.1.1 Lubrification moteur	19
1.1.1.1 <i>Rôle des huiles.....</i>	<i>19</i>
1.1.1.2 <i>Circuit de lubrification.....</i>	<i>20</i>
1.1.2 Composition des huiles aéronautiques	22
1.1.2.1 <i>Les huiles de base.....</i>	<i>22</i>
1.1.2.2 <i>Les additifs</i>	<i>26</i>
1.1.2.3 <i>Les normes aéronautiques.....</i>	<i>28</i>
1.1.3 Caractéristiques physico-chimiques des huiles	33
1.1.3.1 <i>La viscosité.....</i>	<i>33</i>
1.1.3.2 <i>L'indice d'acide ou « Total Acid Number (TAN) ».....</i>	<i>33</i>
1.1.3.3 <i>Le point éclair</i>	<i>34</i>
1.1.3.4 <i>Les sédiments.....</i>	<i>34</i>
1.1.3.5 <i>Teneur en eau.....</i>	<i>35</i>
1.1.4 Origine du vieillissement	35
1.1.4.1 <i>Consommation des additifs antioxydants.....</i>	<i>36</i>
1.1.4.2 <i>Oxydation</i>	<i>37</i>
1.1.4.3 <i>Cokéfaction.....</i>	<i>39</i>
1.2 Cinétique d'oxydation	39
1.2.1 Mécanisme réactionnel global.....	40

1.2.2	Mécanisme réactionnel des esters de néopolyol.....	42
1.2.3	Mécanisme réactionnel des antioxydants	43
1.2.3.1	<i>Mécanisme réactionnel d'oxydation du PAN.....</i>	<i>46</i>
1.2.3.2	<i>Mécanisme réactionnel d'oxydation du DODPA.....</i>	<i>48</i>
1.2.3.3	<i>Effets synergiques et antagonistes des antioxydants.....</i>	<i>50</i>
1.2.4	Autres mécanismes réactionnels	51
1.2.5	Détermination de la cinétique d'oxydation	52
1.3	Résultats antérieurs sur le vieillissement des huiles aéronautiques	53
1.4	Conclusion.....	57
Chapitre II : Caractérisations expérimentales		59
2.1	Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC).....	61
2.1.1	Principe de la méthode	62
2.1.2	Mise au point du Protocole d'analyse	63
2.1.2.1	<i>Séquence d'analyse</i>	<i>64</i>
2.1.2.2	<i>Résultats</i>	<i>64</i>
2.1.2.3	<i>Identification des additifs</i>	<i>72</i>
2.1.2.4	<i>Analyse quantitative</i>	<i>74</i>
2.2	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	74
2.3	Analyse par plans d'expériences	77
2.4	Conclusions	80
Chapitre III : Etude du vieillissement accéléré de l'huile		81
3.1	Description des expériences de dégradation de l'huile	83
3.1.1	Produits utilisés	84
3.1.2	Protocole expérimental.....	84
3.2	Résultats et discussion.....	87

3.2.1 Stabilité à l'oxydation de l'ester de néopolyol.....	88
3.2.2 Comparaison ester seul, ester + PAN et ester + DODPA (focus sur l'effet du PAN et du DODPA séparément).....	91
3.2.3 Comparaison ester seul, ester + PAN, ester + DODPA et huile commerciale (focus sur l'effet de l'action simultanée du PAN et du DODPA).....	97
3.2.4 Rôle du tricrésylphosphate (TCP).....	103
3.3 Effet de la température et de la pression sur l'oxydation.....	107
3.3.1 Etude de l'influence de la température sur l'oxydation.....	107
3.3.2 Etude de l'influence de la pression d'oxygène sur l'oxydation.....	111
3.4 Conclusion.....	116
Chapitre IV : Etude de la dégradation sous oxydation de l'huile en film mince.....	119
4.1 Description des expériences de dégradation de l'huile.....	122
4.1.1 Présentation du matériel utilisé.....	122
4.1.2 Description des expériences d'oxydation.....	123
4.2 Résultats et discussion.....	125
4.2.1 Etude de l'oxydation d'une huile commerciale.....	125
4.3 Rôle des additifs antioxydants.....	130
4.3.1 Stabilité à l'oxydation de l'ester de néopolyol.....	130
4.3.2 Rôle du phényl-alpha-naphthylamine (PAN).....	133
4.3.3 Rôle du dioctyldiphénylamine (DODPA).....	137
4.4 Comparaisons des résultats PetroOxy et plaque.....	142
4.5 Etude de l'influence des paramètres.....	144
4.5.1 Etude de l'influence de l'épaisseur sur l'oxydation.....	144
4.5.2 Etude de l'influence de la température sur l'oxydation.....	147
4.6 Analyse des résultats par plans d'expériences.....	149
4.7 Détermination des constantes cinétiques.....	153
4.8 Détermination du niveau de dégradation acceptable.....	157
4.9 Conclusion.....	160

Chapitre V : Développement d'un banc expérimental pour le vieillissement d'une huile aéronautique	161
Chapitre VI : Simulation et modélisation de la dégradation d'une huile aéronautique	163
Conclusions et perspectives	165
Bibliographie.....	169
Annexe 1: Méthodes d'évaluation de la résistance à l'oxydation	179
Annexe 2: Temps de rétention et surface du pic des produits détectés issus du PAN et du DODPA (vieillissement au PetroOxy)	183
Table des illustrations	187
Table des tableaux.....	193

Introduction

Le secteur de l'aéronautique connaît un véritable essor. Le trafic aérien mondial est en expansion depuis les années 1950 passant de quelques millions de passagers (selon l'OACI (Organisation de l'Aviation Civile Internationale)) à 3,8 milliards en 2016 d'après les données de l'IATA (Association Internationale du Transport Aérien) en raison de l'apparition des pays émergents et des compagnies à « bas coûts ». En France, entre 1986 et 2010, le nombre de voyageurs est passé de 40 millions à 125 millions [1] soit une augmentation de 312 %. Des chiffres qui ne cessent d'augmenter avec le temps. Pour répondre à cette forte demande, l'une des solutions adoptées par les compagnies aériennes est d'augmenter leur flotte. La croissance du trafic représente 5 à 7 % chaque année ce qui correspondrait à l'horizon 2050 à tripler les émissions de gaz à effet de serre.

Pourtant, le transport aérien mondial ne représente que 2 % des émissions de gaz à effet de serre (0,9 % en France soit 20,8 millions de tonnes en 2010), ce pourquoi, il en a très peu été discuté lors des accords de Paris en 2016 (COP21). Cependant, c'est le moyen de transport le plus polluant par passager au kilomètre parcouru, il émet trois fois plus de gaz à effet de serre que la voiture. Or, ce n'est qu'en 1971 qu'a été établie la première réglementation sur le sujet par l'OACI, Annexe 16 à la Convention relative à l'aviation civile internationale, Protection de l'environnement – Volume II Emissions des moteurs d'aviation [2]. En 2008, a été signée la troisième édition qui a pour objectif de stabiliser la production d'émissions polluantes d'ici 2020 et de réduire les émissions de CO₂ et de pollution sonore de 50 % ainsi qu'une réduction des émissions de NO_x de 80 % d'ici à 2050. Le comité technique de l'OACI (CAEP, Comité de la Protection de l'Environnement en Aviation) prévoit un arrêt de la production des avions qui ne respecteront pas la norme à partir de 2028 [3].

Afin de respecter ces contraintes réglementaires, la principale solution est de réduire la consommation en carburant en diminuant le poids de l'avion et des turboréacteurs. Avionneurs et motoristes ont donc eu recours à l'utilisation de matériaux composites, plus légers que les alliages métalliques et également plus résistants. Outre cet atout, pour les motoristes tel que Safran Aircraft Engines, une manière de réduire la consommation en carburant, c'est d'augmenter les rendements moteurs en augmentant la température. Les nouveaux turboréacteurs tendent donc vers des températures de fonctionnement plus élevées. Notons le moteur LEAP conçu par Safran Aircraft Engines et General Electric qui équipe

l'Airbus A320 Neo, le Boeing 737 Max et le Comac C919 dont la consommation de carburant a diminué de 15 % par rapport au moteur CFM56. Cela a ainsi entraîné une baisse des émissions de CO₂ de 15 % et de 50 % pour le NO_x [4].

De plus, les motoristes s'engagent également à réduire la consommation en huile à des fins économiques (minimiser les coûts d'exploitation et la masse du réservoir d'huile) et environnementales. Le moteur rejette de l'huile pendant un vol (pour le CFM56, celle-ci est comprise entre 0,15 et 0,45 L/heure). Cette perte d'huile doit être compensée par des apports réguliers d'huile, c'est le topping-up. Cela permet de toujours avoir une huile de qualité suffisante pour assurer ses fonctions dans le turboréacteur. Il est donc, actuellement, inutile de réaliser une vidange complète du système de lubrification.

Or, avec une diminution de la consommation en huile dans les futurs turboréacteurs, le renouvellement sera également moins fréquent. En d'autres termes, la combinaison entre des températures de fonctionnement plus élevées et une consommation faible voire nulle entraînera une dégradation de l'huile plus importante pouvant ainsi entraîner un besoin de vidange complète du réservoir et du système de lubrification ou de maintenance du turboréacteur.

Cette dégradation dans les turboréacteurs est principalement due au phénomène d'oxydation qui apparaît à de fortes températures, en présence d'oxygène contenu dans l'air. Il est inévitable et a pour conséquences de modifier les propriétés physico-chimiques de l'huile pouvant altérer le bon fonctionnement du turboréacteur. Cela impliquera alors des nettoyages réguliers du circuit de lubrification et pourra donc être à l'origine d'immobilisation des avions commerciaux. Il est donc important de suivre l'évolution de la dégradation de l'huile.

Pour cela, une compréhension des mécanismes de vieillissement de l'huile est nécessaire afin de pouvoir simuler sa dégradation dans les turboréacteurs futurs et ainsi être en mesure de prendre des précautions en cas de problème lié au vieillissement de l'huile.

Le travail de cette thèse portera donc sur l'étude et la compréhension des mécanismes de dégradation des huiles aéronautiques. Plus particulièrement, on s'intéressera aux additifs antioxydants et à leur rôle dans les mécanismes d'oxydation.

Afin de comprendre les mécanismes d'oxydation de l'huile dans le moteur, nous avons réalisé un banc permettant de reproduire les conditions de fonctionnement d'un système huile. Dans un moteur, l'huile se retrouve sous trois états différents :

- liquide dans le réservoir et les canalisations,
- brouillard à la sortie des roulements,
- et film s'écoulant sur les parois des enceintes.

Le but de ce montage est de distinguer ces 3 modes de vieillissement de l'huile pour bien séparer les mécanismes d'oxydation.

Enfin, les vieillissements réalisés permettront de déterminer les cinétiques d'oxydation des huiles. Ces données nous seront utiles pour la phase de modélisation de la dégradation.

Ce manuscrit sera divisé en six parties ; tout d'abord, le premier chapitre rappellera succinctement les généralités sur la lubrification dans un turboréacteur, le circuit d'huile, la composition et le rôle des huiles. Une synthèse bibliographique sur les mécanismes réactionnels d'oxydation des huiles sera également discutée dans ce chapitre ainsi que les méthodes d'essais d'oxydation existantes.

Le deuxième chapitre présentera les protocoles expérimentaux des techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. D'une part, la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) pour le suivi des additifs antioxydants et la détection des nouveaux produits formés et d'autre part par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour le suivi de l'ester.

Ensuite, le Chapitre 3 présentera les résultats expérimentaux obtenus dans des conditions sévères de vieillissement utilisant une méthode appelée Rapid Small Scale Oxidation Test method (RSSOT). Les échantillons ont été dégradés dans une enceinte fermée sous atmosphère oxygénée. Pour une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation des huiles, celle-ci a été décomposée en plusieurs mélanges avec les additifs antioxydants afin de comprendre le comportement de chaque molécule face à l'oxydation.

Le 4^{ème} chapitre traitera des résultats de l'étude du vieillissement de l'huile à l'état film mince. Il s'agit ici de comprendre le mécanisme d'oxydation dans des conditions plus proches d'un turboréacteur que le RSSOT. La stratégie utilisée est la même que dans le Chapitre 3. La simulation de la dégradation a eu lieu sur une plaque plane sous air pour des

mélanges contenant ou non des additifs antioxydants. De plus, l'influence des paramètres tels que l'épaisseur du film d'huile, le temps de vieillissement et la température d'essai a également été étudiée. Le but étant de déterminer les constantes cinétiques nécessaires au développement d'un modèle cinétique permettant de prédire la consommation des antioxydants.

Le chapitre 5 décrira les différentes étapes de la conception sur plan jusqu'à la mise en service du banc. Le schéma de principe, le dimensionnement des pièces, le montage, les essais de déverminages et les difficultés rencontrées seront présentés ainsi que les premiers résultats obtenus sur ce moyen d'essai.

Enfin, la dernière partie de l'étude (Chapitre 6) présentera le modèle de prévision établi grâce aux données cinétiques obtenues expérimentalement.

Pour des raisons de confidentialité, les chapitres 5 et 6 ne seront pas diffusés dans cette version du manuscrit.

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration avec Safran Aircraft Engines et l'Institut Jean Le Rond d'Alembert de la faculté des Sciences et Ingénierie de Sorbonne Université.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Chapitre I : Etude Bibliographique

1.1 Généralités sur la lubrification

L'objectif de ce chapitre est de présenter la lubrification d'un turboréacteur, en particulier ; le rôle du lubrifiant, sa formulation, sa circulation dans le moteur et ses mécanismes de dégradation. Cette étude bibliographique se focalise essentiellement sur les huiles aéronautiques. Du fait de la différence d'application entre les huiles utilisées en aéronautique et celles utilisées dans l'automobile, peu de références sur ces dernières sont données dans ce rapport et ce malgré le fait que les recherches scientifiques sont bien plus vastes pour une utilisation dans l'automobile.

1.1.1 Lubrification moteur

1.1.1.1 Rôle des huiles

L'huile de lubrification est un élément essentiel au bon fonctionnement du moteur. Elle doit remplir deux fonctions principales :

- lubrifier et refroidir les pièces en mouvement (paliers et engrenages),
- et transporter les particules étrangères (pollutions, débris, etc.) hors du moteur (dans des filtres, crépines ou détecteurs de particules).

Ceci permet de réduire l'usure des pièces et de garantir leur bonne tenue mécanique. L'huile de lubrification protège également les pièces contre l'oxydation et la corrosion [5, 6].

Elle lubrifie trois types d'organes ; les paliers et roulements, les engrenages d'entraînement d'accessoires et les réducteurs et transmissions sur turbopropulseurs. Les roulements peuvent être graissés selon deux méthodes ; soit en circuit fermé soit par un graissage à huile perdue [7]. Dans ce dernier cas, l'huile est pompée puis mélangée à de l'air pour former un brouillard d'air huilé qui va lubrifier la pièce. Ce brouillard est ensuite rejeté hors du moteur. Pour la lubrification en circuit fermé, l'huile servant à refroidir et/ou à lubrifier les paliers est refroidie par un échangeur puis renvoyée dans le réservoir pour ensuite être de nouveau envoyée dans le moteur et ainsi de suite.

1.1.1.2 Circuit de lubrification

La Figure 1 présente le schéma du circuit de lubrification d'un turboréacteur de type CFM56. Ce moteur équipe notamment les avions d'Airbus (A318, 319, 320, 321) et Boeing (737). Il comprend un réservoir pour le stockage de l'huile de lubrification, un filtre, des pompes d'alimentation, un échangeur huile/carburant pour refroidir l'huile, le capteur de température et de pression, la boîte d'entraînement des équipements (Accessory GearBox : AGB) ainsi que les enceintes avant et arrière [8].

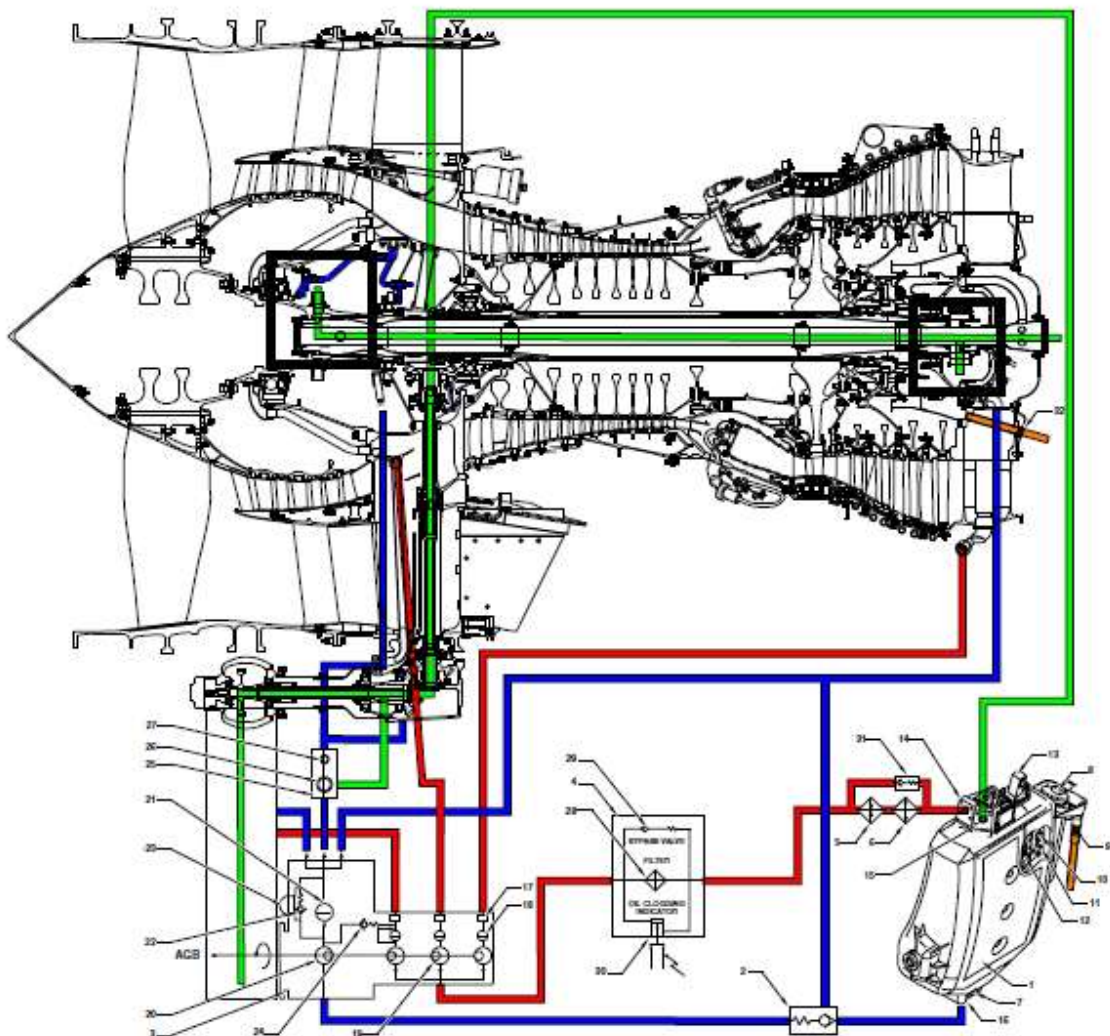


Figure 1 – Système de lubrification du moteur CFM56 [8].

A partir du réservoir d'une capacité d'une vingtaine de litres pour les avions civils, l'huile est pompée par une pompe volumétrique puis filtrée avant d'alimenter les deux enceintes avant et arrière du moteur afin de lubrifier les roulements de la ligne d'arbre principale, des pignons et les enceintes AGB et TGB (« Transfer GearBox », boîte de transfert). C'est ce que l'on

appelle le circuit d'alimentation représenté par le circuit en bleu (Figure 1). Ces enceintes sont placées dans des chambres pressurisées par de l'air dans le but d'empêcher les fuites d'huile (circuit en vert). Ensuite, l'huile passe par le circuit de récupération (en rouge) qui comprend une pompe et un échangeur huile/carburant qui va refroidir l'huile avant de la renvoyer dans le réservoir et chauffer le carburant par échange thermique. Les roulements moteurs sont isolés dans des enceintes afin d'éviter les pertes en huile. Ces dernières sont toutefois difficiles à éviter notamment au niveau du déshuileur (encadré en noir sur la Figure 1) dont le rôle est de séparer l'huile et l'air de pressurisation sortant des enceintes par effet centrifuge. Ce système de déshuilage n'étant pas efficace à 100 %, l'air rejeté hors du moteur contient des gouttelettes d'huile générant ainsi une consommation en huile. Rappelons que pour le CFM56 qui est le moteur le plus utilisé dans l'aviation civile, la consommation d'huile est comprise entre 0,15 et 0,45 L/h.

L'huile se retrouve donc sous trois états dans le circuit de lubrification qui sont ; liquide dans le réservoir, film mince sur les parois d'enceintes et brouillard à la sortie des roulements. Le Tableau 1 recense la localisation de chaque état ainsi que son temps de séjour. Les durées mentionnées sont des ordres de grandeur du temps de résidence de l'huile qui prennent en compte le volume d'huile présent dans le circuit et la consommation d'huile.

État de l'huile	Lieu	Durée (h)	Température moyenne (°C)
Brouillard	Enceintes, AGB (Accessory GearBox), TGB (Transfer GearBox ; sortie de roulements)	1	$T_{\text{air}} < 210 \text{ °C}$
Film dynamique	Enceintes, AGB, TGB (parois)	10	$T_{\text{paroi}} < 250 \text{ °C}$
Liquide	Réservoir, canalisations AGB, TGB	100	$T_{\text{Huile}} < 175 \text{ °C}$

Tableau 1 – Localisation des différents états de l'huile dans le circuit de lubrification, le temps de séjour et les températures associées [9].

1.1.2 Composition des huiles aéronautiques

Les huiles utilisées en aéronautique sont composées à 90-95 % d'esters de néopolyol (NPE) et de 5 à 10 % d'additifs.

1.1.2.1 Les huiles de base

Les huiles végétales à base de ricin de formule chimique $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO})_3(\text{OC})_3\text{H}_5$ étaient les premières huiles de lubrification utilisées en aéronautique pour leurs bonnes propriétés lubrifiantes. Cependant, elles étaient instables à l'oxydation due à la présence dans l'huile d'une partie de la molécule de glycérol qui est $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$. Le glycérol est un alcool trihydrique de formule chimique $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$. Il possède donc trois groupements hydroxyl dont deux primaires et un secondaire. Il perd facilement son $-\text{OH}$ secondaire pour former une molécule d'eau en présence d'acides et de métaux catalytiques. De plus, la déshydratation du glycérol crée une liaison oléfine qui peut s'oxyder puis se polymériser.

Ce pourquoi, dès la Seconde Guerre Mondiale, les travaux sur les huiles aéronautiques se sont portés sur les huiles synthétiques plus performantes que les huiles minérales. Elles possèdent une meilleure résistance à l'oxydation, un meilleur pouvoir lubrifiant, une meilleure tenue à la cokéfaction, un point d'écoulement plus bas et un indice de viscosité plus élevé. Ces huiles synthétiques sont constituées d'esters de néopolyol (Figure 2) obtenus par estérification d'un poly alcool qui peut être du triméthylolpropane (TMP, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$), du pentaérythritol (PE, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$) ou du dipentaérythritol (diPE, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7$) avec un mélange d'acides mono carboxyliques aliphatiques saturés dont les molécules possèdent entre cinq et dix carbones [10, 11].

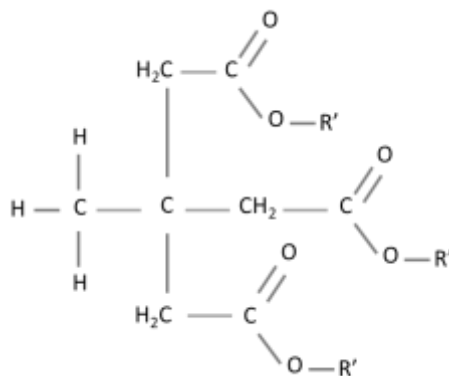


Figure 2 – Formule chimique développée de l'ester de néopolyol.

Des études menées sur les esters de néopolyol montrent que ses propriétés physico-chimiques dépendent principalement de la structure de la molécule d'alcool [12-14]. Il est possible de fabriquer trois types d'esters appelés esters totaux, esters complexes et esters mélangés. Les esters totaux sont issus de la réaction entre un ester de néopolyol et un seul acide gras mono carboxylique. Les esters complexes proviennent de deux estérifications en chaîne. La première sera partielle et réalisée dans des proportions non stœchiométriques entre un ester de néopolyol avec un diacide puis un acide gras mono carboxylique sera ajouté dans la seconde estérification. Les esters partiellement convertis sont plus stables thermiquement que ceux convertis totalement [15]. Actuellement, les esters utilisés pour lubrifier un turboréacteur sont les esters mélangés [16].

Il existe par ailleurs des esters linéaires et des esters ramifiés. D'après Barnes et Fainman [14], les esters linéaires possèdent un indice de viscosité élevé, un point éclair et d'écoulement élevés contrairement aux esters ramifiés. En 1976, Niedzielski [10, 16] signale que la stabilité thermique ainsi que la résistance à l'oxydation sont affaiblies par les chaînes ramifiées. Plus il y en aura, moins les esters seront stables thermiquement et moins ils seront résistants face à l'oxydation. Or, comme l'ester de néopolyol est issu d'un alcool ramifié, il est fort probable que l'ester obtenu soit également ramifié.

Néanmoins, les esters de néopolyol présentent une bonne stabilité thermique à haute température grâce à l'absence d'atome d'hydrogène en position bêta sur le groupe ester, de bonnes propriétés lubrifiantes et une bonne viscosité à basse température [13, 17-19]. En effet, d'après une étude menée par Exxon Mobil, le groupe méthyl du triméthyloléthane (TME) est plus stable d'un point de vue thermique et à l'oxydation que le groupe éthyl du triméthylolpropane (TMP). En enlevant deux atomes d'hydrogène au groupement éthyl du TMP, il est donc possible d'augmenter la stabilité de la molécule [15]. Cette caractéristique (l'absence d'atome d'hydrogène en position bêta) représente la différence entre un ester de polyol et un ester de néopolyol [13, 19].

D'après P. J. Sniegowski [20] et E. L. Niedzielski [10], il est possible de calculer le nombre de mélanges possibles lors de l'estérification d'un polyol avec un ou plusieurs acides à partir de la relation suivante (eq. (I.1)):

$$N = \frac{(n+r-1)!}{r!(n-1)!} \quad \text{eq. (I.1)}$$

n : nombre d'acides

r : nombre de groupement hydroxy

N : nombre d'esters possibles

Par exemple, si la réaction se fait avec du pentaérythritol donc $r = 4$ mélangé avec cinq acides différents donc $n = 5$. Cela donne :

$$N = \frac{(5+4-1)!}{(4! (5-1)!)} = 70. \quad \text{eq. (I.2)}$$

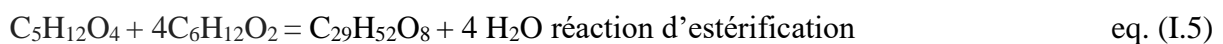
Lors de la réaction d'estérification, il est alors possible de former 70 esters de néopolyol différents (eq. (I.2)). Il est donc difficile de déterminer une formule exacte. Cependant, il a été possible de déterminer une formule moyenne. Dans le cas des huiles aéronautiques, le polyalcool le plus souvent utilisé est le pentaérythritol de formule chimique $C_5H_{12}O_4$. Quant aux acides, le Tableau 2 présente leur distribution obtenue expérimentalement. En calculant le nombre moyen n d'atomes de carbone présents dans le mélange d'acide (eq. (I.3) et (I.4)), il est possible de remonter à la formule chimique moyenne de l'ester.

$$n = \frac{1}{100} * \Sigma (\text{nombre de carbones dans l'acide} * \text{distribution expérimentale}) \quad \text{eq. (I.3)}$$

$$n = \frac{1}{100} * \Sigma (5 * 14 + 5 * 28 + 6 * 2 + 7 * 38 + 8 * 10 + 9 * 1 + 10 * 7) \quad \text{eq. (I.4)}$$

$$n \approx 6$$

L'acide moyen utilisé pour la réaction d'estérification est l'acide hexanoïque de formule $C_6H_{12}O_2$. On obtient donc :



La formule moyenne obtenue pour l'ester de néopolyol est $C_{29}H_{52}O_8$ de masse molaire 556 g.mol^{-1} .

Distribution Expérimentale des acides	
n-C ₄	0
i-C ₅	14
n-C ₅	28
n-C ₆	2
i-C ₇	0
n-C ₇	38
n-C ₈	10
n-C ₉	1
i-C ₉	0
n-C ₁₀	7

Tableau 2 – Distribution expérimentale des acides.

De plus, certaines huiles aéronautiques ont une base composée d'un mélange d'ester, c'est-à-dire qu'elles peuvent être composées d'ester de pentaérythritol et de triméthylolpropane ou de pentaérythritol et de dipentaérythritol, etc. Ce qui augmente encore la difficulté de la détermination de la formule exacte de l'huile. Au cours de notre étude, nous ne disposions pas de techniques d'analyses adéquates pour les identifier.

1.1.2.2 Les additifs

Une base lubrifiante ne se suffit pas à elle-même pour répondre aux besoins des turboréacteurs. Afin d'améliorer les propriétés naturelles ou d'en apporter des nouvelles, des additifs sont ajoutés à la base. Ils doivent être solubles dans l'huile et doivent être spécifiquement approuvés pour être utilisés (cf. 1.1.2.3). Le rôle de chacun de ces additifs est défini dans les paragraphes suivants. Ils sont classés en deux groupes, les inhibiteurs et les améliorants de performance de l'huile. Ils ont un mode d'action qui peut être soit chimique soit physique. L'action physique permet d'améliorer les propriétés de viscosité, le point d'écoulement, de nettoyer l'huile des particules solides et d'empêcher la formation de mousse. Les additifs anti-usure et anticorrosion vont intervenir à la surface par réaction chimique en formant un film protecteur et les antioxydants vont bloquer l'oxydation. Le Tableau 3 présente chaque additif avec sa formule chimique et sa fonction.

1.1.2.2.1 L'anti-usure

L'usure est due au cisaillement des microsoudures qui se forment entre deux aspérités qui sont en contact direct métal/métal [7]. Lorsqu'on est en régime hydrodynamique et élasto-hydrodynamique, la viscosité de l'huile suffit pour éviter le contact et donc l'usure. L'additif agit en formant une pellicule de protection entre les pièces en mouvement. Il s'adsorbe à la surface du métal en une ou plusieurs couches de molécules orientées perpendiculairement à la surface. Cette adsorption peut être physique par le groupement polaire de l'additif (alcool, amine, ester) ou chimique par des acides gras (stéarique, oléique) dont le groupement polaire est réactif [7]. Dans notre cas, la molécule généralement utilisée est le tricrésylphosphate (TCP, $C_{21}H_{21}O_4P$) que l'on retrouve à hauteur de 3 % dans l'huile (Tableau 3).

1.1.2.2.2 Les inhibiteurs de corrosion

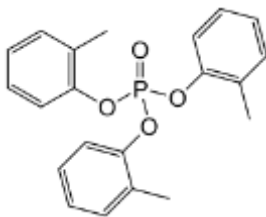
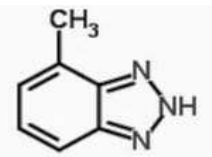
Lorsque l'eau réagit avec l'oxygène de l'air sur du fer, il y a formation d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ puis ferrique $Fe(OH)_3$, c'est le phénomène de rouille. La corrosion, quant à elle, est due à l'attaque des composés acides formés lors de l'oxydation des huiles sur les métaux. Il est donc nécessaire d'ajouter des molécules chimiques permettant de retarder cette manifestation non désirée. Les surfaces métalliques initialement hydrophiles deviennent hydrophobes par la présence d'un film formé par les inhibiteurs afin d'empêcher les agents corrosifs d'y avoir accès [7]. Pour cela, 0,1 % de totyltriazole est ajouté à l'huile (Tableau 3).

1.1.2.2.3 L'anti-mousse

La présence de films de produits tensioactifs à l'interface liquide/air entraîne la constitution de mousse. Cette mousse diminue les propriétés lubrifiantes de l'huile. Pour ralentir voire empêcher cette formation, quelques ppm d'huile de silicone (aussi appelée siloxane) est utilisée (Tableau 3).

1.1.2.2.4 Les antioxydants

Ces additifs, sont présents au nombre de deux dans l'huile : le phényl-alpha-naphtyl amine (PAN, $C_{16}H_{13}N$) et le dioctyldiphényl amine (DODPA, $C_{28}H_{43}N$) (Tableau 3). Ce sont les composés chimiques auxquels on va principalement s'intéresser au cours de cette étude. Ces amines aromatiques secondaires [21, 22] permettent de prolonger la durée de vie du lubrifiant en retardant son vieillissement. Ils sont présents avec une teneur comprise entre 1 et 3 % dans l'huile. Ce sont en effet les premiers à se consommer afin de protéger l'ester de base de l'oxydation. En absence de ces additifs, l'huile n'aurait aucune résistance face à l'oxydation.

Fonction	Nom	Formule brute	Formule développée	Masse (%)
Anti-usure	tricrésylphosphate	$C_{21}H_{21}O_4P$		3
Inhibiteur de corrosion	totyltriazole	$C_7H_7N_3$		0,1

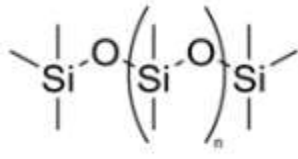
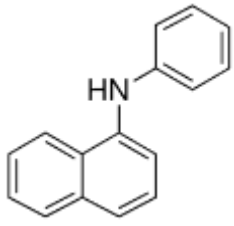
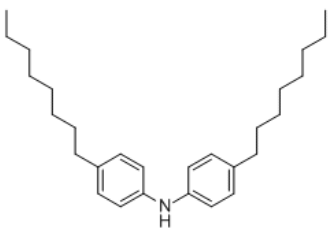
Anti-mousse	polysiloxane	(OSi) _n		Quelques ppm
Antioxydant	phényl-alpha-naphtyl amine	C ₁₆ H ₁₃ N		1 à 3
	dioctyldiphénylamine	C ₂₈ H ₄₃ N		

Tableau 3 – Formules chimiques développées des principaux additifs.

Enfin, il existe deux types d'huiles aéronautiques : les huiles SPC « Standard Performance Capability » et les huiles HPC « High Performance Capability » ou HTS « High Thermal Stability ». La différence se trouve dans leur formulation au niveau des additifs antioxydants. Les premières contiennent des amines aromatiques secondaires tandis que les secondes utilisent des oligomères de formulation chimique inconnue.

1.1.2.3 Les normes aéronautiques

Dans les années 30, de nombreuses recherches sur les huiles aéronautiques ont été menées respectivement en Allemagne et aux Etats Unis [15, 23]. Les laboratoires LEUNA (Allemagne) ont produit plus de 3500 esters répondant aux critères nécessaires à la lubrification des turbomachines entre 1938 et 1944 [15, 23]. Ce sont les premiers à avoir développé les huiles à base d'esters synthétiques afin de répondre à la forte demande en lubrifiant des moteurs d'avions.

La 1^{ère} spécification sur les huiles a été publiée en décembre 1951 par les Américains, avec la norme MIL-L-7808 après donc une vingtaine d'années de recherches [23]. La formulation se base sur des diesters à base de sébacate et d'azélate stabilisés par du phénothiazine, la viscosité est de 3 centistokes (cSt) à 100 °C (1 cSt équivaut à 1 mm²/s).

En août 1954, l'US Air Force (USAF) communique la norme MIL-L-9236 introduisant alors l'ester de polyol, très stable thermiquement, comme nouvelle base synthétique de l'huile. Quelques modifications sur les propriétés physiques des huiles se feront en 1956 et 1960 avec respectivement les normes MIL-L-9236A et MIL-L-9236B. Cependant, aucun fabricant d'huile n'a pu trouver une formulation répondant à tous les critères de la norme. Cette dernière a donc été abandonnée.

Ce n'est qu'en 1962 que les huiles à partir d'esters de néopolyol sont utilisées. (norme MIL-L-23699). Néanmoins, il a fallu attendre vingt ans plus tard pour que les diesters soient totalement remplacés par les esters de néopolyol grâce à la norme MIL-L-7808J (Tableau 4).

Suite à cela, une fois que la « meilleure base » a été trouvée, les études se sont ensuite portées sur les additifs ajoutés à l'huile. En 1995, de nouveaux antioxydants sont introduits dans la formulation des lubrifiants (MIL-L-7808K) et un changement d'inhibiteur de corrosion est établi dans la norme MIL-PRF-23699 grade CI (« Corrosion Inhibiting »). En 1997, les huiles de nouvelle génération apparaissent ; la norme MIL PRF 23699 grade HTS (Tableau 4) gère les huiles à haute stabilité thermique (HTS) tandis que la norme AS5780 gère les huiles à hautes performances (« High Performance Capability HPC»). Ce sont des huiles plus stables à l'oxydation que les huiles SPC. Rappelons que la différence entre ces deux types d'huiles est la nature des antioxydants. L'ester de néopolyol reste la base de l'huile. Le grade le plus récent est publié en 2014, c'est le « Enhanced Ester » (EE) (Tableau 4) [24].

Année	Norme / Auteur	Spécifications
1951	MIL-L-7808 / USAF	Base de l'huile : diesters à base de sébacate et d'azélate stabilisés par du phénothiazine, viscosité = 3 centistokes (cSt) à 100°C
1954	MIL-L-9236 / US Air Force	Introduction d'une nouvelle base synthétique de l'huile : ester de polyol.
1956	MIL-L-9236A / US Air Force	Amélioration des propriétés physico-chimiques.
1960	MIL-L-9236B / US Air Force	Amélioration des propriétés physico-chimiques.
1962	MIL-L-23699 / US Naval Air	Nouvelle base synthétique de l'huile : ester de néopolyol.
1982	MIL-L-7808J / US Air Force	Remplacement du diester par l'ester de néopolyol dans cette norme.
1995	MIL-L-7808K / US Air Force	Nouveaux antioxydants : amines aromatiques.
	MIL-PRF-23699 grade CI / US Naval Air	Nouvel inhibiteur de corrosion : totyltriazone.
1997	MIL-L-23699 grade	Nouveau type d'huile : HTS plus stable que les huiles SPC. Antioxydants utilisés :

	HTS / US Naval Air	oligomères.
2000	AS 5780 / SAE International	Norme de référence actuelle.
2014	MIL-L-23699 grade EE/ US Naval Air	Amélioration des propriétés physico-chimiques.

Tableau 4 – Tableau récapitulatif de l'évolution des normes aéronautiques.

Les huiles sont classées suivant leur viscosité à 100 °C. Celles dont la viscosité est de 3 cSt possèdent une bonne capacité au démarrage à froid (-51 °C) et sont moins visqueuses, on les appelle les huiles de types I, principalement utilisées sur les moteurs militaires ATAR et M53 qui équipent les avions de combat de Dassault Aviation (Mirage F1, 5 et 50 pour l'ATAR et Mirage 2000 pour le M53). A 4 cSt, elles conservent de bonnes propriétés à basse température et une bonne tenue à la cokéfaction. A 7,5 cSt, l'huile, plus visqueuse, apporte une meilleure protection contre l'usure cependant elle nécessite plus d'entretien car elle se cokéfie rapidement. Contrairement aux autres huiles, celle-ci est composée d'une base de diester. On la retrouve sur le moteur militaire « TYNE » qui motorise les avions de transport (Transall C-160) et de patrouille maritime (Atlantic). Les huiles les plus utilisées sont celles dont la viscosité est de 5 cSt nommées huiles de type II (moteurs CFM, LEAP, M88). L'étude de cette thèse portera notamment sur ces types d'huiles. Le Tableau 5 recense la liste des huiles aéronautiques de type SPC et HPC.

De nos jours, la norme de référence pour les huiles est la SAE AS5780 [25] qui permet de gérer à la fois les propriétés physico-chimiques des huiles ainsi que de faire un contrôle de qualité via un groupe de surveillance appelé « QPG¹ » formé de motoristes. Ces derniers doivent en effet suivre toutes les modifications dans les formulations des huiles répondant à la norme et donner leurs avis quant à l'impact que chaque modification pourrait avoir sur le fonctionnement et la durabilité de leurs moteurs.

¹ Quality Product Group

Une fois l'huile approuvée par la norme, le lubrifiant est testé sur les moteurs au banc d'essai et en vol.

HUILES SPC	Fournisseur	Antioxydants
Mobil Jet Oil II (MJOII)	Exxon Mobil	PAN / DODPA
Turbonycoil 600 (TN600)	NYCO	PAN / DODPA
BP Turbo Oil (BP 2380)	Eastman	PAN / DODPA
AeroShell Turbine Oil 500 (ASTO 500)	Shell	PAN / DODPA
AeroShell Turbine Oil 560 (ASTO 560)	Shell	PAN / DODPA
HUILES HPC	Fournisseur	Antioxydants
Mobil Jet Oil 254 (MJO 254)	Exxon Mobil	Amine oligomère
Mobil Jet Oil 387 (MJO 387)	Exxon Mobil	Amine oligomère
Turbonycoil 640 (TN640)	NYCO	Amine oligomère
BP Turbo Oil (BP 2197)	Eastman	DODPA / Amine oligomère
AeroShell Ascender (Ascender)	Shell	PAN / DODPA / Amine oligomère

Tableau 5 – Liste des huiles aéronautiques SPC et HPC.

1.1.3 Caractéristiques physico-chimiques des huiles

Suite à l'utilisation de l'huile de lubrification dans le turboréacteur, certaines de ses propriétés peuvent évoluer due à l'oxydation. Dans cette partie, nous allons abordés les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles et les conséquences liées à la dégradation. Le Tableau 6 présente les propriétés physico-chimiques que l'huile doit respecter selon la norme SAE AS5780B [25].

1.1.3.1 La viscosité

La viscosité est à la fois dépendante de la température et du taux de cisaillement c'est à dire de la vitesse de déformation du fluide. Pour une température donnée, elle mesure la résistance d'une huile à l'écoulement. La viscosité cinématique est étudiée sous l'effet de la gravité. Les résultats sont obtenus en centistokes (cSt). A noter que 1 cSt correspond à 1 mm²/s.

Pour répondre à la norme SAE AS5780B, à -40 °C une huile doit avoir une viscosité maximale de 13 000 mm²/s, à +40 °C, une viscosité minimale de 23 mm²/s et à +100 °C, elle doit être à 5.4 mm²/s au maximum. La mesure est réalisée à l'aide d'un viscosimètre à capillaire plongé dans un bain thermostaté selon la norme ASTM D445/IP71 [25].

Une des conséquences de l'oxydation est l'augmentation de la viscosité de l'huile causée par la formation de molécules plus lourdes au cours de la réaction [26].

1.1.3.2 L'indice d'acide ou « Total Acid Number (TAN) »

L'indice d'acide détermine la quantité de potasse nécessaire à la neutralisation des acides contenus dans 1 g d'huile. Il s'exprime en milligramme de KOH/g. De la même manière, l'indice de base représente la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation des composés basiques contenus dans 1 g d'huile. Il est mesuré selon la norme ARP5088 et la valeur limite est de 1 mg KOH/g d'huile [25].

Les acides formés au cours de l'oxydation des huiles font augmenter l'indice d'acide. Le suivi de cet indice pendant la dégradation permet donc de connaître le degré d'altération des huiles en service.

1.1.3.3 Le point éclair

Le point éclair représente la température à partir de laquelle les vapeurs produites vont s'enflammer au contact d'une flamme puis s'éteindre. Il est fonction de la teneur en alcool car c'est son dégagement qui initie le feu. La classification d'inflammabilité dépend de ce point éclair. Par exemple, un fluide possédant un point éclair inférieur à 0 °C et une température d'ébullition inférieur à 35 °C sera considérée comme extrêmement inflammable, si le point éclair est en dessous de 21 °C, il sera facilement inflammable et inflammable entre 21 °C et 55 °C. L'huile sera donc d'autant plus stable thermiquement que le point éclair sera élevé. Pour une huile aéronautique, le point éclair est mesuré selon la norme ASTM D97/IP146, il ne doit être inférieur à 246 °C, température définie par la norme SAE AS5780 [25].

La connaissance du point éclair renseigne sur la volatilité de l'huile et éventuellement sur la création de matières inflammables par décomposition thermique. La diminution du point éclair indique une décomposition de l'huile en alcool par hydrolyse, en d'autres termes, le point éclair diminue avec la formation de produits alcool.

Par ailleurs, la température à partir de laquelle une huile de type II va spontanément s'enflammer en l'absence de flamme c'est à dire son point d'auto-inflammation est de l'ordre de 440 °C à la pression atmosphérique. Cette caractéristique n'est pas un paramètre suivi par la norme AS5780.

1.1.3.4 Les sédiments

C'est la mesure gravimétrique des dépôts formés lors de l'oxydation des huiles après les avoir filtrés. Elle s'exprime en milligrammes de sédiments par litre d'huile et la valeur ne doit être supérieure à 10 selon la norme SAE AS5780B [25]. La caractérisation est décrite dans la FED-STD-791C-1, méthode 3010.

La présence des sédiments renseigne sur la qualité de l'huile ; les particules contenues dans l'huile pourraient boucher le filtre d'huile dans le moteur. Ainsi, en cas d'une huile vieillie, la présence des particules de coke pourrait être un indicateur d'une mauvaise oxydation des huiles (présence des imbrûlés).

1.1.3.5 Teneur en eau

La teneur en eau d'un liquide peut être déterminée par titrage potentiométrique selon la méthode Karl Fischer par la norme ASTM D-1744-64 ou ISO 6619. Le principe est d'établir une courbe de variation de potentiel en fonction du volume de réactif neutralisant ajouté. Expérimentalement, une solution contenant l'échantillon d'huile et un mélange de toluène et d'alcool isopropylique est titrée en utilisant une électrode en verre sensible aux ions H⁺ et une électrode de référence au calomel. La teneur en eau d'une huile doit être proche de 0 pour les huiles aéronautiques. Pour les huiles en service, la teneur est de l'ordre de 100 à 200 ppm max [26].

Propriétés	Valeur
Viscosité Cinématique (mm ² /s)	à -40 °C : valeur max 13 000, à +40 °C : valeur min de 23, à +100°C : valeur max 5,4.
Acidité totale (mg KOH/g)	1
Point éclair (°C)	min 246
Sédiments (mg / L d'huile)	max 10
Teneur en eau	0

Tableau 6 – Propriétés et valeurs imposées par la norme SAE AS5780.

1.1.4 Origine du vieillissement

Lors du fonctionnement d'un turboréacteur, l'huile subit une dégradation due à l'augmentation de la température. Ce vieillissement peut être dû à l'oxydation en présence d'oxygène contenu dans l'air ou à la cokéfaction.

La température que subit l'huile est dépendante des conditions de vol (type de moteur, vitesse de vol, mission, etc.), elle varie entre -54 °C et $+220\text{ °C}$. Cette augmentation accélère les réactions d'oxydation et de décomposition. En moyenne, la vitesse de la réaction double tous les 10 °C à partir de 60 °C [27]. Le temps de séjour de l'huile à ces températures est présenté dans le Tableau 1 (p.21).

Les conséquences sont liées à la durée du stress thermique. Plus l'huile reste dans les parties les plus chaudes du moteur, plus elle va se dégrader. Ce qui entrainera des modifications sur ses propriétés physiques (augmentation de la viscosité, de la pression de vapeur, de la tension de surface, etc.).

1.1.4.1 Consommation des additifs antioxydants

La Figure 3 présente la concentration résiduelle en antioxydants en fonction du temps de rotation du moteur. Pour des raisons de confidentialité, les échelles des courbes ont été volontairement omises et la référence ne peut être communiquée. Au cours du temps, la teneur des additifs antioxydants diminue suite à la consommation de l'huile, ce qui traduit un début de dégradation. Dans le but de pallier cette consommation, un renouvellement en huile et donc des additifs antioxydants est réalisé à des fréquences régulières ce qui explique la forme en « dents de scie » de la courbe de l'évolution des additifs en fonction du temps. Ce mélange d'huile neuve et d'huile vieillie permet de toujours avoir une huile de qualité suffisante permettant d'assurer un bon fonctionnement du turboréacteur.

Il est à noter qu'à partir d'un certain temps (qui a été estimé mais ne sera pas communiqué pour des raisons de confidentialité [9]), la teneur des additifs antioxydants cesse de baisser et tend vers une valeur constante (75 % courbe N°1 ou 50 % courbe N°2). Ce comportement s'explique par un équilibre entre le rajout de l'huile neuve, et donc de nouveaux additifs, et leur consommation.

Cependant, dans les turboréacteurs de future génération, pour lesquels un effort de 60 % de réduction de la consommation d'huile est en train de se faire par les motoristes [28], il se pourrait bien que la consommation en huile tende vers une valeur nulle dans le cas le plus extrême. Le renouvellement en huile ne serait à ce moment-là pas nécessaire et la consommation en antioxydants serait par conséquent continue au cours du temps comme le montre la courbe N°3 de la Figure 3, ce qui impliquerait une durée de vie de l'huile plus

courte. Ce pourquoi, il est important de connaître la valeur limite en antioxydants. Nous tenterons donc au cours de cette thèse de la déterminer.

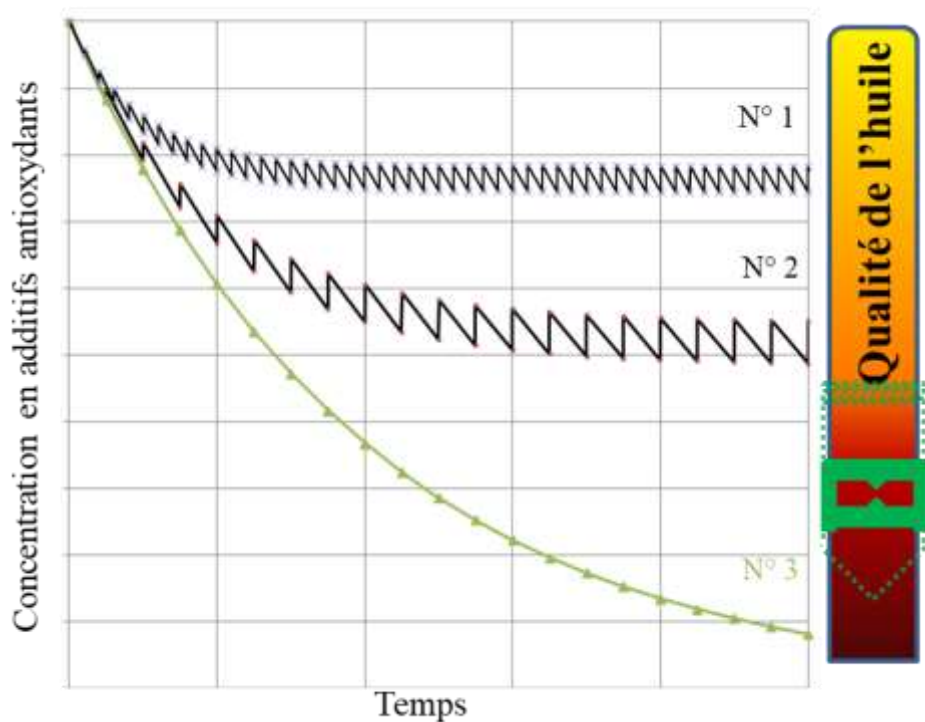


Figure 3 – Suivi de la teneur en antioxydants en fonction du temps.

1.1.4.2 Oxydation

L'oxydation est le premier facteur de vieillissement des huiles. C'est un phénomène inévitable sous l'effet de la température et en présence d'oxygène. Elle est caractérisée par un ensemble de réactions en chaînes conduisant à la formation d'hydroperoxydes qui vont entraîner la formation de composés légers (appelés Low Molecular Weight, LMW), solubles dans l'huile et volatils [29, 30]. Au fur et à mesure de la dégradation, ces produits vont se polymériser et former des dépôts tels que des boues et des vernis. Ce sont des composés lourds (High Molecular Weight, HMW) ; des oligomères et des polymères [29, 30]. Les boues se retrouvent généralement dans l'huile tandis que les dépôts se forment par l'attraction des oligomères polaires sur des surfaces métalliques polaires chaudes [31]. De nombreuses études ont été menées, et en particulier sur les hydrocarbures afin de déterminer le mécanisme de dégradation radicalaire [30, 32].

Les conséquences liées à l'oxydation sont multiples. Tout d'abord, il y aura un noircissement de l'huile dû à la formation de la double liaison C=O présente dans les produits carbonyles

qui produit la couleur en absorbant l'énergie de la lumière visible [19, 33], une augmentation de l'acidité par la formation d'acides carboxyliques, une augmentation de la viscosité due aux molécules lourdes puis une usure de la surface des matériaux qui sera due aux acides volatiles et corrosifs. De plus, une production de gaz H_2 , CO_2 et CO sera également présente [34, 35]. Cependant, en l'absence d'oxygène, il n'y aurait que des produits légers, les molécules lourdes ayant besoin d'air pour se former [36].

De nombreux facteurs influent sur la stabilité à l'oxydation des huiles. En particulier, la température et la pression partielle en oxygène sont deux paramètres importants ayant un impact sur la vitesse de la dégradation des huiles. La vitesse de dégradation sera d'autant plus grande que la température et/ou la teneur en oxygène sera élevée. Dans le cas des huiles aéronautiques, un autre élément est également à prendre en considération, c'est le renouvellement en huile. Cette action permet ainsi de renouveler la concentration en antioxydants et donc de prolonger la durée de vie du lubrifiant. C'est notamment grâce à cela, qu'il n'est pas nécessaire de maintenir l'avion au sol pour réaliser une vidange complète du système de lubrification.

D'autres paramètres interviennent également sur l'oxydation des huiles. Par exemple, les matériaux métalliques et en particulier, l'oxyde correspondant, peuvent accélérer les réactions. Ils ont donc un rôle de catalyseur qui va dépendre de la température et de la nature des antioxydants présents. Ils proviennent principalement de l'usure des organes à lubrifier et des additifs de l'huile. Ils peuvent également provenir d'une éventuelle pollution relative aux conditions de vol, par ingestion de sable par exemple.

Enfin, des études antérieures réalisées chez Safran Aircraft Engines ont permis de constater que le ratio surface/volume de l'huile influait également sur la vitesse de vieillissement [37]. En effet, les résultats obtenus étaient différents selon si l'expérience de dégradation est réalisée dans des récipients ouverts ou fermés ou bien dans des coupelles.

Il est important de bien comprendre le mécanisme d'oxydation dans les différentes conditions afin d'éviter d'éventuel dysfonctionnement dans le moteur dû à la formation de ces produits [38].

1.1.4.3 Cokéfaction

La cokéfaction est un phénomène rencontré à de très hautes températures et pour des temps très courts. Ainsi, au-dessus de 200 °C, les phénomènes d'oxydation laissent alors place à ceux de la cokéfaction suite à la destruction de l'huile par craquage des molécules qui la constituent. Ceci conduit à la formation d'un résidu solide appelé coke ou dépôt. Les réactions mises en jeu ne sont pas évidentes à déterminer car tout comme l'oxydation, elles regroupent un ensemble de réactions en chaîne (évaporation, oxydation, polymérisation, calcination).

Ce coke est principalement constitué de carbone et est formé par des réactions irréversibles. Ce dépôt risque de boucher les filtres, bloquer la circulation de l'huile, obstruer l'échangeur de chaleur, former de la corrosion et ainsi entraîner des dommages dans les engrenages.

Dans le circuit de lubrification du moteur, la température de l'huile est autour de 100 °C. Cependant, elle passe aussi par des points chauds qui peuvent monter jusqu'à 300-400 °C pendant quelques secondes (Tableau 1). Cela a lieu dans les tubes d'alimentation et de récupération (notamment pour les moteurs CFM56) où l'huile, en faible quantité et sous forme de film mince subit un flux de chaleur provenant de la turbine. Ces endroits dans le moteur sont particulièrement propices à la formation de coke. Pour le bon fonctionnement du moteur, il est important d'éviter d'en arriver à ce stade.

1.2 Cinétique d'oxydation

De nombreux travaux de recherche traitent de l'oxydation des hydrocarbures ou des huiles automobiles [39-44]. En revanche, peu portent sur les huiles aéronautiques [31]. Cette partie du rapport présente une synthèse de l'état de l'art sur le mécanisme d'oxydation connu pour les huiles aéronautiques et notamment celle des esters de néopolyol et le rôle des antioxydants présents dans l'huile. Nous présentons ici les réactions qui ont lieu pendant la dégradation.

1.2.1 Mécanisme réactionnel global

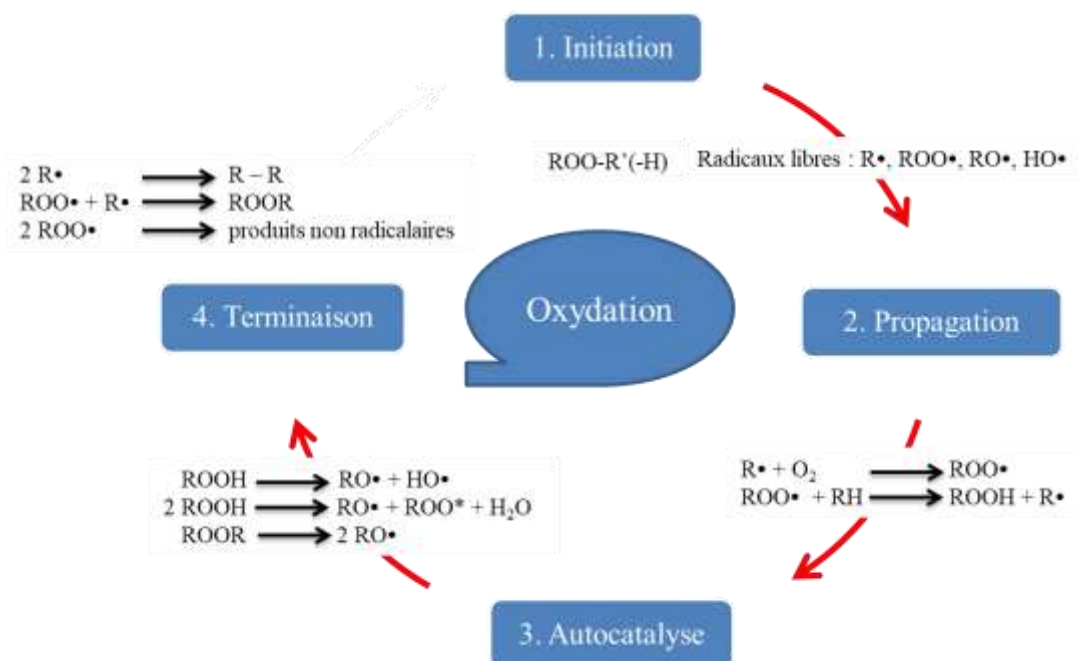


Figure 4 – Mécanisme d'oxydation général d'après [32, 39, 45].

Ce mécanisme général (Figure 4), principalement établi pour les hydrocarbures est également valable pour les esters ROOR'. Pour simplifier l'écriture, l'ester sera représenté par un R (=ROOR') dans la suite de l'étude. Il est constitué d'un ensemble de réactions complexes qui peut être décomposé en quatre grandes étapes, 1) l'initiation, 2) la propagation, 3) l'autocatalyse et 4) la terminaison (Tableau 7).

Lors de l'étape d'initiation, l'ester R-(H) va céder un atome d'hydrogène, sous l'effet de la température, pour créer un radical libre R• en phase gazeuse (eq. I.6). Ce radical se retrouve ainsi dans un état électronique excité, il est donc très instable et va très vite réagir avec le dioxygène contenu dans l'air (eq. I.7) [22] : c'est la deuxième étape de l'oxydation.

Les étapes de propagation se déroulent en deux réactions. La première réaction conduit à la formation de radicaux peroxydes ROO• (eq. I.7) qui vont extraire un atome d'hydrogène labile de l'ester (réaction intermoléculaire) et produire des hydroperoxydes (espèces instables) ainsi que de nouveaux radicaux libres (eq. I.8) régénérant ainsi le cycle.

Ce qui nous amène à l'étape d'autocatalyse où le radical alkoxy RO• est formé selon plusieurs réactions, soit par cassure de molécules (eq. I.9 et I.11) soit par réaction avec un autre hydroperoxyde (eq. I.10).

Le radical alkoxy RO• va arracher un hydrogène à une molécule d'ester pour former un alcool. Les alcools produits peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires. Or nous savons qu'en présence d'un excès de dioxygène, les alcools primaires et secondaires vont respectivement formés des aldéhydes (RCHO) qui vont eux-mêmes se décomposer en acides carboxyliques (RCOOH), et des cétones (RCR'O). Ces produits solubles dans l'huile peuvent polymériser pour former les produits insolubles (formation de dépôts) qui peuvent boucher les canalisations [46].

Enfin, les différents radicaux vont réagir pour former des produits stables (étape de terminaison).

De plus, étant donné que la structure chimique de l'ester possède déjà des liaisons C=O et C-O, il est également favorable de former des produits carbonylés et alcools directement de l'ester par décomposition thermique (cassure de la molécule de l'ester en plusieurs molécules plus petites) [47]. Néanmoins, le temps nécessaire pour cela nous est inconnu.

1) Etapes d'initiation	$R(-H) \rightarrow R\bullet + H\bullet$	eq. (I.6) formation de radicaux libres R•
2) Etapes de propagation	$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$	eq. (I.7) formation de radicaux peroxydes ROO•
	$ROO\bullet + R-H \rightarrow ROOH + R\bullet$	eq. (I.8) formation d'hydroperoxydes ROOH
3) Etapes d'autocatalyse	$ROOH \rightarrow RO\bullet + OH\bullet$	eq. (I.9) décomposition de l'hydroperoxyde
	$2 ROOH \rightarrow RO\bullet + ROO\bullet +$	eq. (I.10) formation de radicaux.

	H ₂ O	
	ROOR → 2 RO•	eq. (I.11) formation de radicaux.
4) Etapes de terminaison	2 R• → R-R	eq. (I.12) formation de produits non radicaux
	ROO• + R• → ROOR	eq. (I.13) formation de produits non radicaux
	2 ROO• → produits non radicaux	eq. (I.14) formation de produits non radicaux

Tableau 7 – Principales réactions d'oxydation.

1.2.2 Mécanisme réactionnel des esters de néopolyol

Nous avons vu précédemment que l'ester est attaqué pendant les étapes d'initiation et de propagation. Dans cette partie, nous allons étudier les sites d'extraction possible de l'atome d'hydrogène.

Il existe trois types d'atomes d'hydrogène appelés primaires, secondaires et tertiaires. Les dernières sont ceux dont l'énergie de dissociation est la plus faible donc les premiers qui devraient céder leur atome d'hydrogène puis les secondaires et enfin les primaires [47-49]. La molécule d'ester de néopolyol possède des H primaires en bout de chaîne (-CH₃) et des H secondaires correspondant à tous les H des CH₂ à partir de la position β du groupement acyle (Figure 5). Quelques études ont montré que l'attaque oxydante sur l'ester avait principalement lieu sur les H secondaires [34, 47-49]. Selon la longueur de la chaîne carbonée que l'on ne connaît pas, il est donc possible d'attaquer sur chacun des H des CH₂.

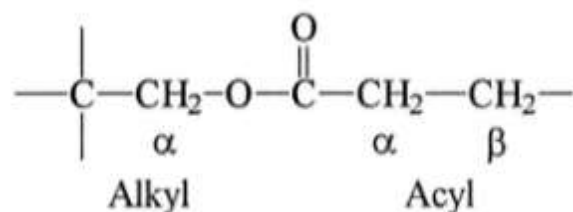


Figure 5 – Identification des liaisons C-H sur une molécule d’ester de polyol [50].

Quant aux H primaires et ceux en position α de l’alkyle et de l’acyle, les observations sont plus controversées. Dû au fait que les liaisons C-H en position α de l’alkyl et de l’acyl sont stabilisées par la présence d’un atome d’oxygène ou de la double liaison C=O, il sera plus difficile pour le radical d’attaquer sur ces positions mais pas impossible. Enfin, les H primaires en bout de chaîne qui étaient considérés comme inactifs dans les années 80 par R. K. Jensen *et al.* [29] ont toutefois été réétudiés par Lindsay Smith *et al.* [31] en 2003 qui ont démontré que malgré qu’ils soient moins réactifs, ces sites peuvent également être attaqués. En d’autres termes, tous les hydrogènes présents sur la molécule de l’ester sont susceptibles de céder. Il est donc possible de former des radicaux issus de l’ester de nature différente, ce qui rend difficile l’identification des produits formés à la suite du mécanisme radicalaire.

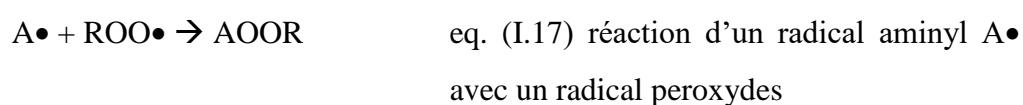
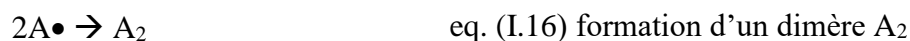
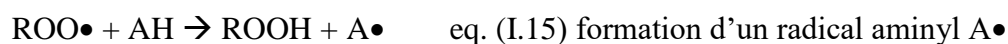
Dans le cas de la décomposition thermique, elle a principalement lieu au niveau des atomes d’hydrogène du carbone en position β de la liaison C-O (Figure 5). Cependant, pour les esters de néopolyol, ils sont remplacés par des groupements alkyles pour former un carbone quaternaire (un atome de carbone avec quatre atomes de carbones voisins). Cela permet d’empêcher la décomposition thermique de l’ester par ces atomes d’hydrogène et oblige la dégradation thermo-oxydante de se faire par mécanisme radicalaire. Ce mécanisme est thermodynamiquement non favorable, il a donc lieu très lentement ce qui explique la forte stabilité des esters de néopolyol [47].

Malgré cela, le meilleur moyen d’augmenter durablement la stabilité à l’oxydation des esters de néopolyol, c’est d’ajouter des antioxydants.

1.2.3 Mécanisme réactionnel des antioxydants

Nous avons vu que pour retarder le vieillissement de l’huile de lubrification, des antioxydants AH sont ajoutés dans la formulation. Ils vont réagir avec les radicaux peroxy (ROO•) pour former des inhibiteurs radicalaires afin de bloquer l’étape de propagation [45] et ainsi ralentir

le mécanisme réactionnel vu précédemment. Les équations (eq. (I.8) et (I.15)) sont donc en compétition. Ces inhibiteurs radicalaires ne vont pas réagir avec l'ester de l'huile grâce à leur stabilité par résonance. Des recherches sur le mécanisme d'oxydation des antioxydants ont permis de proposer les réactions suivantes [46, 51, 52] :



Dans le cas des huiles aéronautiques de type SPC, les antioxydants utilisés sont des amines secondaires. Ces derniers cèdent leur atome d'hydrogène de la liaison N-H aux radicaux libres (eq. (I.15)). L'énergie de dissociation de cette liaison est de 84,7 kcal.mol⁻¹ [52] qui est plus faible que celle de la liaison C-H (≈ 98 kcal.mol⁻¹).

Le radical aminyl formé A• ne se propage pas contrairement à R•. Il peut réagir de deux manières différentes, soit par recombinaison pour former des molécules stables telles que des dimères A₂ (eq. (I.16)) [22, 52] ou réagir avec un radical peroxyde ROO• (eq. (I.17)). Dans ce dernier cas, l'attaque peut se faire selon deux sites d'attaques : soit sur l'atome d'azote (Figure 6) soit sur un carbone du cycle benzénique (Figure 7) dont les équations de réactions sont les suivantes [51, 53] :

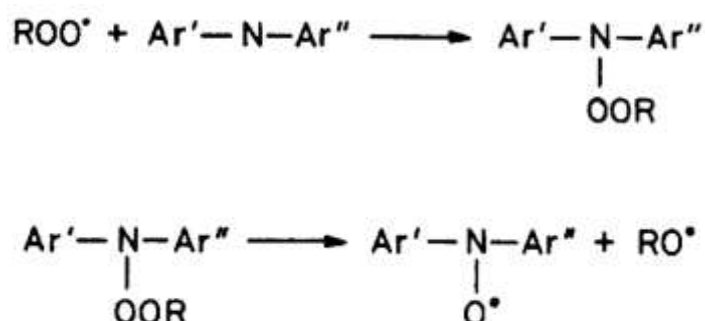


Figure 6 – Attaque du radical sur un atome d'azote de l'antioxydant [51].

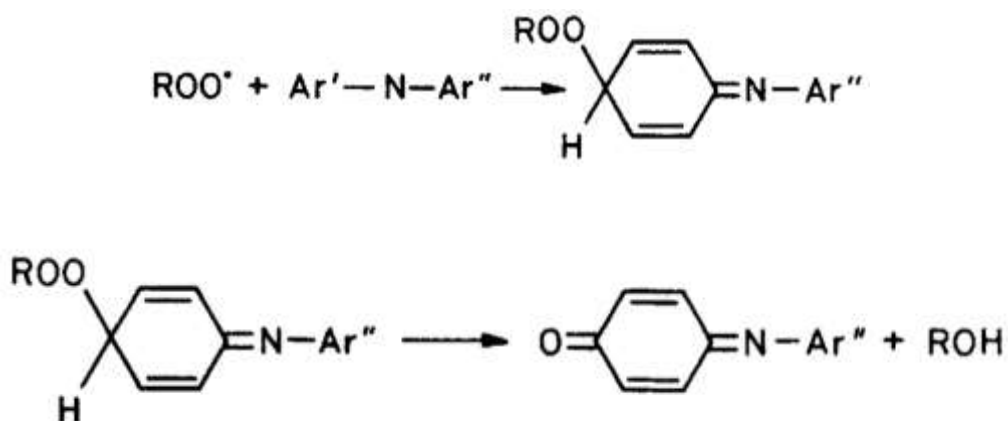


Figure 7 – Attaque du radical sur un aromatique de l'antioxydant [51].

Dans le cas de l'attaque sur l'atome d'azote, le produit formé est un nitroxyde alors que sur l'aromatique, on obtiendrait un quinonoïde. Ces deux produits sont stables mais réactifs vis-à-vis d'un radical peroxyde.

En résumé, le radical aminyl peut réagir de trois manières différentes. Cependant, aucune préférence d'attaque n'a encore été détectée [32]. Il est donc difficile d'identifier les produits formés qui peuvent varier selon la température, la pression d'oxygène, la cinétique des réactions... Au cours de notre étude, les paramètres influents que nous allons étudier sont la température, la pression d'oxygène, le renouvellement en huile et la présence de métaux.

Les radicaux peroxy sont donc consommés, ce qui permet de stopper le mécanisme d'oxydation et donc de prolonger la durée de vie des huiles. Notons que la faible teneur en antioxydant (1 à 3%) suffit pour protéger l'ester de la dégradation. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une molécule antioxydante va réagir avec plusieurs radicaux libres et que certains des produits formés possèdent également des propriétés antioxydantes.

En effet, il a été démontré qu'en comparant le vieillissement entre une huile contenant une certaine quantité d'antioxydant restant et un mélange de la base ester avec cette même quantité d'antioxydant, que l'huile initiale possédait une meilleure résistance à l'oxydation que le mélange, ceci étant dû aux premiers intermédiaires réactionnels [22, 54].

De plus, la combinaison des deux molécules antioxydantes doit impliquer une meilleure protection de l'ester. Dans la partie suivante, nous allons voir plus précisément le mécanisme réactionnel de chacun des antioxydants puis leurs effets synergiques et antagonistes.

1.2.3.1 Mécanisme réactionnel d'oxydation du PAN

La molécule du PAN (phényl-alpha-naphtyl amine) de formule chimique $C_{16}H_{13}N$ possède comme son nom l'indique, un groupement phényl, un groupement naphtyl et une fonction amine. Quelques études ont été menées pour comprendre son mécanisme réactionnel. A. R. Forrester *et al.* ainsi que A. Zeman *et al.* ont tenté d'établir un schéma réactionnel (Figure 8) ainsi que d'identifier les différents produits formés [53, 55]. La molécule (1) est celle obtenue après avoir cédé son atome d'hydrogène aux radicaux libres. Si on part vers la droite (molécule (2)), l'attaque se fait sur l'aromatique. Si on part vers le haut (molécule (12)), c'est l'atome d'azote qui se fait attaqué. Les radicaux nitroxydes sont ainsi formés [56]. Cependant, il a été démontré que peu de produits issus de cette voie sont détectés après oxydation [53]. On consomme ainsi les radicaux générés. Les produits 4, 5, 6 et 7 sont obtenus par combinaison de radical aminyl. Ce sont donc les dimères, trimères et tétramères formés qui permettent de reformer la liaison N-H. Ainsi, ces produits formés réagissent à leur tour avec les radicaux libres (Figure 9). Ce sont donc ceux qui ont une influence sur la stabilité à l'oxydation des huiles [55]. Leur solubilité étant très faible, ces produits sont des précurseurs de formation de dépôts [57].

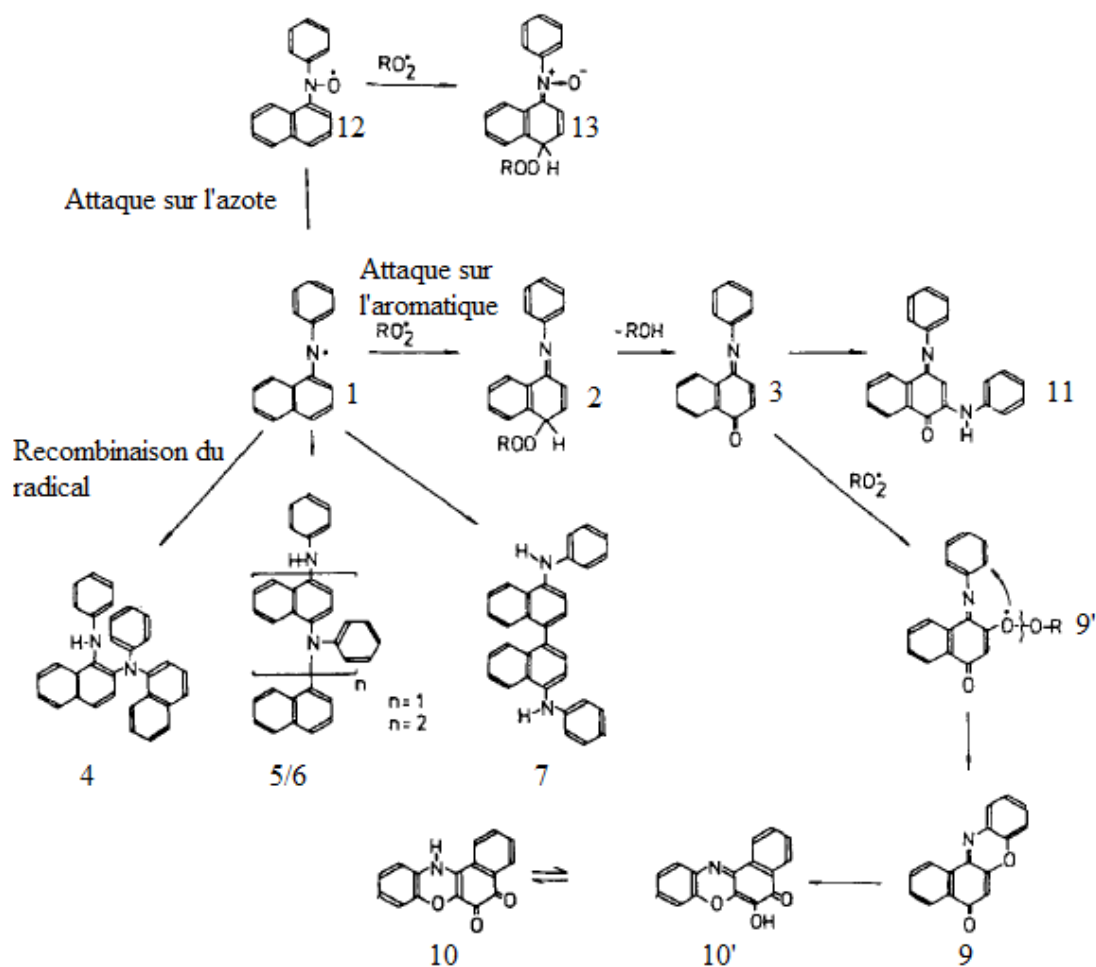


Figure 8 – Mécanisme réactionnel d'oxydation du PAN [48].

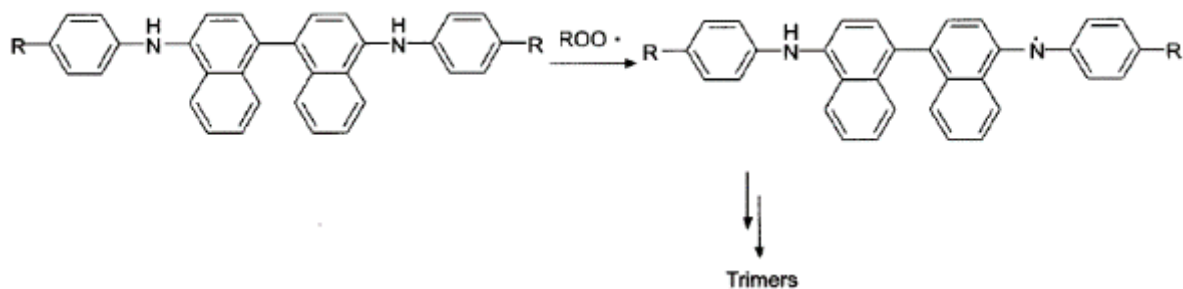


Figure 9 – Equation de réaction d'un dimère issu du PAN avec un radical peroxyde [54].

Dans l'étude de A. Zeman *et al.*, l'identification des produits a été réalisée par EI-MS (Spectroscopie de Masse à Impact Electronique), CI-MS (Spectroscopie de Masse à Impact Chimique), RMN du proton (Résonance Magnétique Nucléaire) IR et UV par comparaison aux vraies espèces. Les proportions de ces produits dépendent des conditions opératoires et de la durée du vieillissement. Voici ce qui a pu être identifié :

3 : 1,4-naphthoquinone-4-phenylimine

4 : N,N'-diphenyl-N'-(1-naphthyl)-1,2-naphthylenediamine (dimère)

5 : N,N'-diphenyl-N-(1-naphthyl)-1,4-naphthylenediamine (dimère)

6 : 4,N': 4',N''-ter (N-phenyl-1-naphthylamine) (trimère)

7 : 4,4'-bis (N-phenyl-1-naphthylamine) (dimère)

9 : 5H-benzo[a]phenoxazone-5

11 : 2-anilino-1,4-naphthoquinone-4-phenylimine

1.2.3.2 Mécanisme réactionnel d'oxydation du DODPA

De la même manière, A. Zeman *et al.* [58] se sont également consacrés au mécanisme réactionnel du DODPA. Cette molécule, le dioctyldiphénylamine de formule chimique $C_{28}H_{43}N$, est symétrique, ce qui lui permet d'être stable voire plus stable que le PAN.

En adéquation avec le mécanisme réactionnel des antioxydants et les produits identifiés par les chercheurs, la Figure 10 montre les réactions proposées [58]. Comme pour le PAN, la molécule (1) est celle obtenue après avoir cédé son atome d'hydrogène aux radicaux libres. Les produits 2, 3, 4 et 5 sont issus de la combinaison du radical aminyl. Ce sont les dimères et trimères formés, produits majoritaires de la dégradation qui influent sur la résistance à l'oxydation de lubrifiant grâce à la régénération de la liaison N-H. Si on part vers la droite (molécule (6)), l'attaque se fait sur l'aromatique. Si on part vers le haut (molécule (10)), c'est l'atome d'azote qui se fait attaquer pour former une quinone. Dans les deux cas, il y aura formation de produits de types alcools qui mèneront aux produits carbonylés.

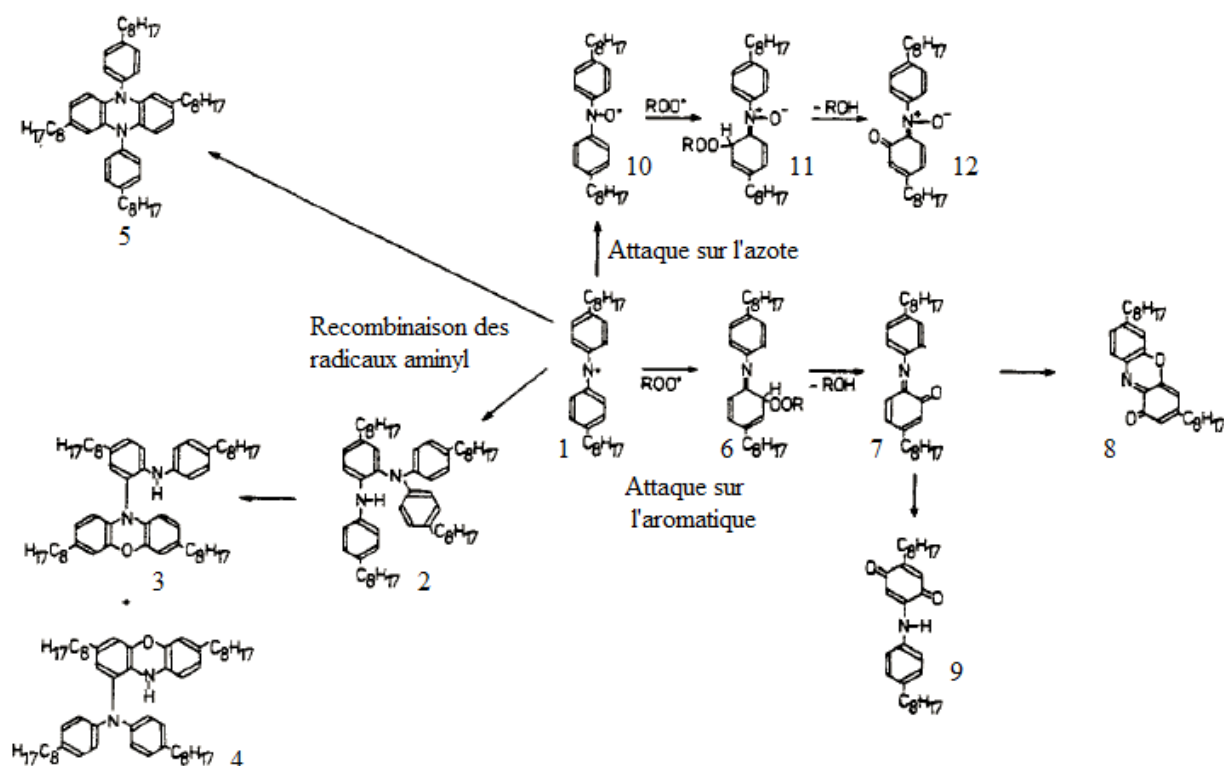


Figure 10 – Mécanisme réactionnel d'oxydation du DODPA [58].

L'identification des molécules a été réalisée comme pour le PAN, on a donc :

2 : 2-[di-4''-tert-octylphenylamino]-4,4'-di-tert-octyl-diphenylamine (dimère)

3 : 2-(3'',7''-di-tert-octylphenoxazin-10'-yl)-4,4'-di-tert-octyl-phenylamine

4 : 1-(4',4''-di-tert-octyldiphenylamino)-3,7-di-tert-octyl-phenoxazine

5 : 2,7-di-tert-octyl-5,10-di-(4'-tert-octyl)-5,10-dihydrophenazine

7 : (o-quinone imine)

8 : 3,7-di-tert-octyl-1H-phenoxazine-1

10 : radical nitroxyl

12 : quinone imine N-oxide

1.2.3.3 Effets synergiques et antagonistes des antioxydants

Le mécanisme réactionnel de chacun des antioxydants a été présenté. Cependant, une huile aéronautique contient les deux molécules PAN et DODPA. Il est certain qu'ils forment une très bonne équipe pour protéger l'ester contre l'oxydation, autrement, la présence de l'un ou de l'autre serait inutile [59]. Chacun de ces antioxydants possède une activité optimale sur une plage de température propre que nous verrons dans les chapitres 3 et 4, leur utilisation combinée permet d'élargir cette gamme de température.

De plus, des interactions et donc de nouvelles réactions qui n'ont pas lieu lorsqu'on étudie leur mécanisme séparément doivent apparaître. Ces interactions peuvent avoir un effet synergique ou antagoniste sur la stabilité à l'oxydation de l'huile et donc sur les propriétés physico-chimiques liées telles que l'indice d'acide, la viscosité et la formation de dépôts. T. G. Davis *et al.*, définissent la synergie comme « l'action simultanée des composés séparés, qui, ensemble, ont un effet plus grand que la somme de leur effet individuel » [60, 61].

Dans le cas du PAN et du DODPA, V. J. Gatto *et al.* [57] ont proposé le mécanisme réactionnel (Figure 11) dans lequel, la réaction d'un radical aminyl issu du DODPA va réagir avec une molécule de PAN pour reformer la liaison N-H du DODPA et donc reformer l'antioxydant. Celui-ci va réagir avec le radical aminyl issu du PAN pour former des dimères et des trimères. Leur étude montre que la combinaison de ces deux antioxydants apporte une meilleure stabilité à l'huile que si seul l'un des deux est présent.

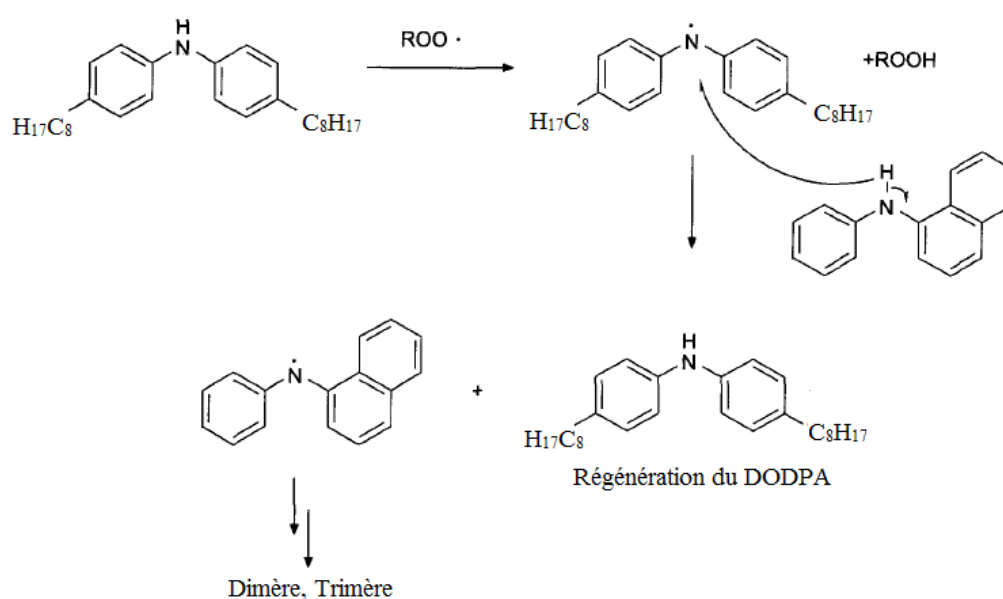


Figure 11 – Mécanisme réactionnel du mélange PAN et du DODPA [57].

Il n'est pas évident de trouver la meilleure combinaison possible pour prolonger la durée de vie de l'huile. En effet, même si la nature des antioxydants est un paramètre primordial, la teneur présente dans l'huile et le choix du nombre de composés chimiques ont également leur importance. De plus, une bonne combinaison pour des températures basses d'oxydation n'est peut-être plus aussi efficace pour des températures élevées [59]. Rappelons que, dans le cas des huiles aéronautiques, les amines aromatiques secondaires sont les antioxydants des huiles standard mais qu'il existe aussi les huiles HPC dont les antioxydants sont toujours des amines mais des oligomères de formulation inconnue.

1.2.4 Autres mécanismes réactionnels

En parallèle de ces principales réactions lors de l'oxydation, d'autres réactions sont possibles. Le radical peroxyde ($\text{RO}_2\bullet$) peut réagir avec lui-même pour former un tétrouxyde RO_4R eq. (I.18) [50, 62]. Par exemple, la formation d'alcool et des composés carbonylés peuvent également provenir de la décomposition d'un tétrouxyde eq. (I.19) et (I.20)) [50]. La teneur de ces produits (RO_4R , ROH et $\text{R}'\text{R}''\text{CO}$) est dépendante de la température [50, 63].



De plus, des études ont montré l'influence de la concentration en oxygène sur ces réactions en phase gazeuse [63] alors qu'en phase liquide, aucun effet n'a été constaté [64]. Enfin, le Tableau 8 recense les principales réactions qui ont lieu pendant l'oxydation.

Réaction d'oxydation	Ce qu'il se passe
$\text{R-H} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{H}\bullet$	Formation des radicaux libres $\text{R}\bullet$ (étape d'initiation).
$\text{R}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\bullet$	Formation des radicaux peroxydes $\text{ROO}\bullet$ (étape de propagation).
$\text{ROO}\bullet + \text{ROO}\bullet = \text{RO}_4\text{R}$	Recombinaison des radicaux peroxydes menant à la formation

	d'un tétroxyde RO ₄ R.
$AH + R\bullet \rightarrow RH + A\bullet$	Réaction de protection de l'ester 1 : l'antioxydant réagit avec les radicaux libres. Formation du radical aminyl qui ne se propage pas.
$ROO\bullet + AH \rightarrow ROOH + A\bullet$	Réaction de protection de l'ester 2 : l'antioxydant réagit avec les radicaux peroxydes.
$A\bullet + ROO\bullet \rightarrow AOOR$	Le radical aminyl A• réagit aussi avec un radical peroxyde.
$2A\bullet \rightarrow A_2$	Recombinaison des radicaux aminyl menant à la formation d'un dimère A ₂ .
$A'\bullet + AH \rightarrow A'H + A\bullet$	Régénération d'un antioxydant et formation de radicaux aminyl.

Tableau 8 – Tableau récapitulatif des principales réactions d'oxydation.

1.2.5 Détermination de la cinétique d'oxydation

Nous avons vu que la vitesse de dégradation de l'huile dépend beaucoup de la capacité des antioxydants à la protéger, autrement dit, la durée de vie du lubrifiant est fortement liée au niveau de consommation des antioxydants [33]. Ce pourquoi, dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons principalement à ce type d'additifs.

Peu d'études se sont portées sur la cinétique de consommation des additifs antioxydants présents dans une huile aéronautique jusque dans les années 1980, les recherches étant principalement concentrées sur les additifs des huiles automobiles. Néanmoins, P. J. Sniegowski et J. E. Bennett *et al.* ont mené des recherches dans le but de déterminer cette cinétique en suivant la teneur en additifs antioxydants au cours du temps. Ils ont ainsi pu démontré que la cinétique d'oxydation des additifs antioxydants suit une cinétique d'ordre 1 [19, 54] qui se traduit par une loi de type :

$$C_{(t)} = C_0 * e^{-kt} \quad \text{eq. (I.21)}$$

avec C_(t) : concentration des antioxydants en fonction du temps

C₀ : concentration initiale en antioxydants

t : temps de résidence de l'huile à la température considérée (s)

k = k_{globale} : constante globale d'oxydation qui est fonction de la température (s^{-1}).

La détermination de la constante d'oxydation k_{globale} permettra ensuite, grâce à la loi d'Arrhénius (eq. (I.22)), de remonter à l'énergie d'activation E_a nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu, valeur spécifique à chaque marque d'huile dans notre cas de figure.

$$k = A * e^{-E_a/RT} \quad \text{eq. (I.22)}$$

avec k : constante d'oxydation indépendante de la température (s)

A (T) : facteur préexponentiel (U.A.)

E_a : énergie d'activation (J.mol^{-1})

R : constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K).

Enfin, K. N. Urness et al. ont montré que la vitesse de consommation de l'ester de néopolyol suivait une loi cinétique du pseudo-premier ordre [19]. Cet aspect n'est pas traité au cours de cette thèse mais pourrait être une information importante pour les recherches futures.

1.3 Résultats antérieurs sur le vieillissement des huiles aéronautiques

D'une part, entre 2012 et 2014, des travaux portant sur la thermo-oxydation des huiles aéronautiques ont été menés chez Safran Aircraft Engines [37, 65, 66]. Des expériences de vieillissement d'huile ont été réalisées à des températures comprises entre 150 °C (température d'utilisation proche du moteur) et 200 °C (oxydation plus rapide mais plus sévère que dans le moteur). L'influence de la température, l'apport en oxygène, le ratio surface sur volume, la présence de métaux et le renouvellement en huile due à la consommation ont été étudiés.

Les premiers résultats obtenus ont montré que le PAN est le premier additif à « se sacrifier » pour protéger l'ester de l'oxydation et ce, dès les plus faibles températures. De plus, la vitesse de disparition du PAN est plus grande que celle du DODPA.

L'apport continu en oxygène a des conséquences sur le PAN mais pas sur le DODPA. En effet, les résultats d'un vieillissement d'huile dans des flacons ouverts (sans bouchon, avec renouvellement continu en air) et fermés (avec bouchon, sans apport d'air) placés dans une étuve ventilée ont montré d'une part, qu'il n'y avait aucune influence sur la consommation du DODPA que ce soit dans le cas d'un flacon ouvert ou fermé, celui-ci n'étant pratiquement pas encore consommé au bout de 15 jours de vieillissement (soit 346 h) à une température de 180 °C. Ceci peut être dû au fait que lors des expériences de vieillissement d'huile dans l'étuve, le DODPA n'a été activé qu'à partir d'une température de 190 °C. D'autre part, la consommation du PAN est plus élevée dans le cas d'un flacon ouvert. L'hypothèse avancée est, que la réaction d'oxydation est plus rapide lorsque l'oxygène est en excès. Cela implique donc une plus grande quantité de PAN nécessaire pour réagir avec cet excès d'oxygène afin de protéger l'ester contre l'oxydation.

Par ailleurs, la comparaison d'un vieillissement d'huile dans un flacon ouvert et dans une coupelle qui contient un volume d'huile plus faible étalé sur une surface plus grande montre que l'huile se dégrade plus rapidement dans une coupelle que dans un flacon. Ce qui s'explique par une diffusion facilitée de l'oxygène dans la structure de l'ester en cas d'un film d'huile simulé par la coupelle. La teneur en PAN analysé dans le cas du vieillissement en coupelle est effectivement plus faible (15 % restant en PAN contre 90 % dans le cas des flacons). Le rapport surface sur volume a donc un effet capital sur l'oxydation.

D'autres expériences s'intéressant plus à l'effet de la présence des métaux dans l'huile tels que l'acier M50 (acier trempé d'une grande dureté, matériau des billes de roulement) et Z12 (matériau des canalisations) ont été réalisés. L'objectif de ce type d'expériences étant de simuler un cas de pollution de l'huile qui se produirait suite à une usure de matériaux d'une pièce dans le moteur, à l'ingestion de substances externes tel que le sable, l'eau, etc. Les résultats ont montré que la teneur en DODPA reste inchangée, tout comme les expériences précédentes. Cependant, dans le cas du PAN, la vitesse de sa disparition est augmentée avec la quantité de copeaux présents ce qui a été expliqué par un effet catalytique de ce type de métaux sur la réactivité du PAN.

L'effet de la consommation générant un renouvellement d'huile a également été étudié. Les résultats ont montré que sur 15 jours d'essai pour un renouvellement de 30 % du volume initial, la concentration en additifs antioxydants se stabilisait au bout de 8 jours alors qu'un renouvellement de 5 % seulement n'est pas suffisant pour stabiliser la concentration en

additifs antioxydants. Ceci a permis de mettre en évidence le rôle important que joue la consommation sur le maintien d'une bonne qualité d'huile tout au long de la durée de vie du moteur.

Enfin, un élément important pouvant également jouer sur l'oxydation mais qui n'avait pas été approfondi lors des précédentes études est l'additif anti-usure ; le tricrésylphosphate (TCP). Il semblerait que cet additif seul n'influe pas sur la stabilité à l'oxydation. Par contre sa combinaison avec des antioxydants permettrait d'améliorer la résistance de l'huile [58]. Les expériences chez Safran Aircraft Engines ont montré que l'apport en oxygène n'a pas d'influence sur la disparition de l'anti-usure. Cependant, sa teneur diminue dans le cas d'un vieillissement à faible volume d'huile dans une coupelle. Cet additif a pu intervenir dans la réaction pour former probablement d'autres produits qui n'avaient pas été détectés par les méthodes de caractérisation utilisées (HPLC). Si les produits formés issus du TCP ne possèdent pas de composés benzéniques, il est possible que l'analyse par chromatographie en phase liquide ne permette pas de les détecter.

Le Tableau 9 présente un récapitulatif des résultats obtenus lors des études antérieures au sein de l'entreprise.

Paramètres	Méthodes d'oxydation réalisées à Safran Aircraft Engines	Influence sur l'oxydation
Température	Flacons d'huile ouverts placés dans une étuve (T= 180 et 190 °C).	PAN : 1 ^{er} antioxydant à se consommer aux faibles températures. Le DODPA n'est actif qu'à partir de 190 °C.
Apport en oxygène	Flacons d'huile ouvert et fermé placés dans une étuve.	L'excès d'oxygène augmente la vitesse de la réaction. Aucun effet sur la vitesse de consommation du DODPA (non consommé en fin d'expérience).

Ratio surface sur volume	Flacons d'huile ouverts placés dans une étuve (V=30 mL et 250 mL) + comparaison avec un vieillissement dans une coupelle (5 mL).	La surface de l'huile au contact de l'air influe sur la vitesse de consommation des antioxydants qui augmente avec l'augmentation de la surface d'échange avec l'oxygène.
Présence de métaux	Flacons d'huile ouverts placés dans une étuve (acier M50 et Z12, $m_{\text{métaux}} = 3$ ou 15 g)	Effet catalytique sur le PAN, aucun effet sur la vitesse de consommation du DODPA car non consommé en fin d'expérience.
Renouvellement en huile	Flacons d'huile ouverts placés dans une étuve (renouvellement de 0, 5 et 30 %).	La consommation en antioxydant est stabilisée par la quantité de nouveaux antioxydants apportés.

Tableau 9 – Tableau récapitulatif des résultats antérieurs réalisées chez Safran Aircraft Engines [37, 65, 66].

D'autre part, des chercheurs de l'université de Sheffield se sont également intéressés à la dégradation de l'huile d'un point de vue thermodynamique. Ils ont mis au point un code informatique permettant d'estimer les propriétés thermodynamiques des molécules formées lors du vieillissement de l'huile [67]. Ils ont, de plus, développé un moyen d'essai appelé Lubricant System Interaction Simulator (LSIS) permettant de tester les lubrifiants dans un environnement proche des conditions de fonctionnement du circuit de lubrification d'un moteur d'avion [68].

Il est à noter que dans le cadre du projet européen FP7-Transport appelé ELUBSYS [28], des recherches ont été menées sur l'impact des joints à brosse sur l'efficacité thermique et la qualité de l'huile dans le but de concevoir un ensemble de règles visant à améliorer les systèmes de lubrification dans les moteurs d'avion.

1.4 Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les esters synthétiques et notamment les esters de néopolyol ont été établis depuis plus de cinquante ans comme base du lubrifiant aéronautique. L'oxydation par voie radicalaire leur confère une très bonne stabilité thermique. L'ajout d'additifs à cette base permet d'améliorer ses propriétés physico-chimiques. A chaque nouvelle norme, les modifications se portent principalement sur les additifs dans le but de répondre à un critère précis (lutter contre la corrosion, améliorer les propriétés antioxydantes, etc.).

Il en ressort que les principaux facteurs responsables du vieillissement de l'huile sont la température et l'oxygène, paramètres sans lesquels il n'y aurait pas d'oxydation. Or il a été vu précédemment que, les turboréacteurs de future génération fonctionneront à des températures plus élevées que celles des moteurs actuels ce qui impliquerait une accélération de la vitesse de dégradation par thermo-oxydation. De plus, la diminution de la consommation en huile impliquerait un faible renouvellement des additifs antioxydants dans le mélange et donc une moins bonne qualité d'huile. En d'autres termes, toutes les conditions sont réunies pour tendre vers un vieillissement accru. Il est à préciser, toutefois, que cela n'est pas un objectif en soi des motoristes mais plutôt une conséquence des avancées technologiques favorisant l'amélioration du rendement de la turbomachine ainsi que la réduction de la consommation d'huile à des fins aussi bien économiques qu'écologiques.

Malgré quelques études sur le mécanisme d'oxydation des esters de néopolyol et des antioxydants, ce domaine est encore très peu connu. En effet, il apparaît que l'ester peut libérer un hydrogène primaire ou secondaire et que les radicaux issus des antioxydants peuvent réagir de deux manières différentes. Comme ce sont des molécules très instables et que toutes ces possibilités peuvent avoir lieu en même temps, il est très difficile d'arriver à les identifier. Cependant, nous savons que les produits dérivés des antioxydants peuvent également avoir un effet antioxydant.

Les études antérieures ont démontré qu'en dessous d'une température de 100 °C, l'oxydation n'avait pas lieu ou était extrêmement lente. Le PAN est le premier antioxydant à « se sacrifier » pour protéger l'ester de l'oxydation et ce, dès les plus faibles températures. De plus, sa vitesse de consommation est toujours plus rapide que le DODPA. Ce dernier n'étant pas actif avant une température de 190 °C. D'autres paramètres influent également sur

l'oxydation : ce sont la surface d'huile exposée à l'air et l'apport en oxygène. En effet, la consommation en additifs antioxydants augmente avec la diminution de l'épaisseur et l'augmentation de la quantité d'oxygène. Après les études de vieillissement d'huile en volume, ces paramètres seront également étudiés au cours de cette thèse pour l'état film mince afin de mieux appréhender le phénomène de diffusion de l'oxygène mis en jeu.

De plus, pour une meilleure compréhension du vieillissement de l'huile, l'étude de la dégradation de l'huile sera décomposée en plusieurs étapes qui sont l'étude du vieillissement des esters de néopolyol (huile sans additifs) puis d'un mélange ester et d'un additif antioxydant. L'étude de l'état liquide et film mince seront traités au cours de cette thèse, cependant, un dernier cas n'a pas encore été abordé ; c'est l'état brouillard. Enfin, les expériences réalisées sur le banc d'oxydation conçu au cours de ces travaux seront plus représentatives d'un vieillissement réalisé dans un turboréacteur grâce à la représentation des trois états de l'huile.

Pour une première approche, l'analyse de l'huile et notamment le suivi des antioxydants semble être un bon critère pour déterminer le niveau de dégradation d'une huile.

Chapitre II : Caractérisations expérimentales

Chapitre II : Caractérisations expérimentales

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que l'oxydation de l'huile conduit à divers produits de réactions selon les mécanismes mis en jeu (intervention du PAN seul, du DODPA seul ou des deux simultanément) et les conditions opératoires (température, consommation/renouvellement en huile, etc.). Afin d'arriver à mieux identifier les produits de dégradation, il est important de connaître les techniques d'analyses pertinentes et adaptées à la chimie de ces produits ; à savoir des produits contenant des cycles benzéniques pour les additifs et leurs dérivés et des produits de types alcool, aldéhyde, acide... qui peuvent être issus de l'oxydation de l'huile de base (ester).

Parmi les techniques les plus décrites dans la littérature pour des études similaires, on peut citer ; la chromatographie à perméation de gel (GPC) [16, 22, 30, 45, 69], la chromatographie en phase gazeuse (CPG) [22, 38] couplée à un spectromètre de masse (MS) [70, 71], la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) [19], la chromatographie en phase liquide (HPLC) [22, 38, 57] et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [6]. Ces deux dernières techniques sont celles que nous avons utilisées lors de cette thèse au sein de Safran Aircraft Engines.

Dans ce chapitre, nous présenterons le principe de chacune de ces deux techniques, les appareils utilisés ainsi que les méthodes d'analyses qui ont dû être suivies. Nous présentons également en fin de ce chapitre, une technique de plans d'expériences qui nous a permis de déterminer les effets entre différents paramètres.

2.1 Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC)

La chromatographie en phase liquide à haute performance est une technique analytique qui permet de séparer les molécules contenues dans un même mélange par l'interaction des composés avec les deux phases non miscibles qui sont : la phase stationnaire et la phase mobile. Dans notre étude, elle a été réalisée en utilisant un chromatographe modèle e2695 de la marque WATERS équipé d'une colonne en inox de longueur 250 mm et de diamètre intérieur de 4,6 mm (XSelect type CSH C18, 250×4,6 mm ID) et d'un détecteur UV à barrettes de diodes e2998. Le logiciel d'exploitation utilisé s'intitule EMPOWER.

La colonne contient la phase stationnaire apolaire, dans notre cas, des particules de silice de diamètre 5 µm sur lesquelles des chaînes alkylées à 18 atomes de carbones ont été greffées.

La finesse des grains combinés à la phase apolaire permet d'apporter une bonne séparation des composants.

Le détecteur utilisé est un détecteur UV à barrettes de diodes permettant de détecter les composés aromatiques grâce à leur composé benzénique (cycle à 6 atomes de carbone) qui possède des liaisons chimiques covalentes π absorbant fortement les rayons UV. La barrette de diodes présente des avantages lors de l'analyse des chromatogrammes. Elle permet d'effectuer une intégration sans la nécessité de relancer une analyse à une nouvelle longueur d'onde voulue, de caractériser les espèces par leur temps d'élution et leur spectre d'absorption.

Parmi les différents composants de l'huile de lubrification, ceux dont la molécule présente des noyaux benzéniques sont les deux antioxydants PAN et DODPA (phényl-alpha-naphthylamine et dioctyldiphénylamine) et l'anti-usure TCP (tricrésylphosphate).

L'analyse permet de quantifier les produits analysés par étude comparative de l'aire limitée par les pics avec ceux du spectre de l'huile non oxydée de référence et d'identifier les produits de dégradation dans la mesure du possible. Ce pourquoi, cette technique de caractérisation a été choisie pour déterminer le niveau de dégradation d'une huile en suivant le niveau d'additifs antioxydants restant dans l'huile.

Enfin, un échantillon de l'huile neuve, qui sert de référence, est injecté à chaque début de séquence. Le suivi de la pression d'analyse et des temps de rétention des composés est effectué pour s'assurer de la fiabilité de cette méthode.

2.1.1 Principe de la méthode

L'échantillon à analyser appelé soluté est poussé par la phase mobile dans la colonne contenant la phase stationnaire apolaire. Les composés sont séparés à l'intérieur de celle-ci selon leur affinité polaire. Les premiers à être élués sont les molécules polaires, c'est à dire ceux dont l'affinité sera plus grande pour la phase mobile. Ils sont détectés par le détecteur UV placé en sortie de la colonne ce qui va générer un pic proportionnel à la quantité analysée. Le « temps de rétention » est caractéristique de chaque molécule séparée. Il représente la durée que met un composé pour traverser la colonne et être détecté. Plus le temps sera court, plus la molécule aura un temps de rétention court et donc elle sortira en premier ; elle sera plus polaire que les autres. Il est également possible d'identifier les composés formés si leur

temps de rétention est connu. La comparaison de l'aire du pic obtenu avec l'aire du pic de référence permet de calculer la concentration de chacun des composés contenus dans l'échantillon analysé.

La Figure 12 présente le chromatogramme d'une huile de lubrification de type SPC à l'état neuf (avant dégradation). Nous pouvons remarquer que les antioxydants PAN et DODPA sont détectés respectivement à 15,97 min et 23,82 min et l'anti-usure TCP à 17,14 min. Les conditions d'analyse sont bonnes car la séparation de chaque pic est bien distincte. Il est à noter que nous n'avons pas pu travailler durant cette thèse sur l'analyse des huiles HTS/HPC (Chapitre 1, §1.1.2.2.4) par HPLC. En effet, trouver une méthode d'analyse adaptée nécessite une certaine connaissance de la formulation des additifs, une information qui n'est pas partagée par les fabricants d'huile notamment pour ces huiles de nouvelle génération.

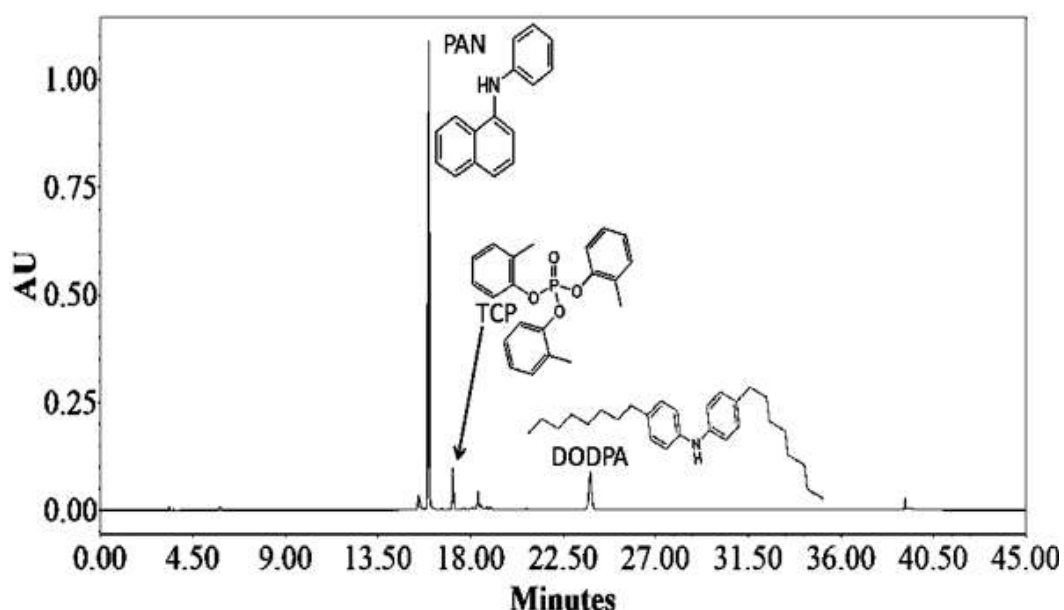


Figure 12 – Chromatogramme HPLC d'une huile de type SPC non dégradée. Temps de rétention des additifs : phényl-1-naphtylamine (PAN) **15,97 min**; tricrésylphosphate (TCP) **17,14 min** et dioctyldiphénylamine (DODPA) **23,82 min**.

2.1.2 Mise au point du Protocole d'analyse

Etant donné que dans des études antérieures réalisées chez Safran Aircraft Engines le solvant de dilution utilisé était le tétrahydrofurane (THF) [37, 65], ce même solvant a donc été réutilisé dans notre cas pour une première série d'analyse afin de vérifier la répétabilité des résultats. La même marque d'huile a été utilisée dans les deux études (de type SPC).

2.1.2.1 Séquence d'analyse

5 μL de la solution contenue dans le vial à température ambiante (21 °C) sont prélevés puis injectés dans la colonne maintenue à une température de 40 °C. De l'eau et de l'acétonitrile (ACN) ont été utilisés comme solvant pour la phase mobile dans un mode gradient (Tableau 10). Le débit de la pompe a été réglé à 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La longueur d'onde de détection est de 254 nm [72]. Le solvant de rinçage entre deux injections est un mélange d'eau et d'isopropanol dans les proportions respectives 98/2. L'analyse chromatographique d'un échantillon dure 45 minutes et la pression à l'intérieur de la colonne doit être comprise entre 42 (pression minimale) et 100 bar (pression maximale).

Temps (min)	Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	% eau	% acétonitrile
0	1	95	5
15	1	0	100
35	1	0	100
40	1	95	5
45	1	95	5

Tableau 10 – Gradient de la phase mobile.

2.1.2.2 Résultats

L'étude de la stabilité de l'huile dans le solvant de dilution THF a été menée. Une 1^{ère} série d'analyse a été réalisée avec l'huile de référence et s'est portée sur une préparation unique qui a été injectée 10 fois de suite. En d'autres termes, la première analyse a été faite 1 h après la préparation de la solution et que la dernière a été réalisée 8 à 9 h plus tard. Les résultats obtenus pour les trois additifs étudiés sont présentés dans la Figure 13. Le pourcentage d'erreur estimé est de 5 %.

Une variation dans les résultats est observée et en particulier pour les additifs antioxydants. De plus, cet écart n'a pas de tendance particulière que ce soit lorsqu'on compare les 3 additifs ou par rapport à l'additif seul. Par exemple, l'aire des pics ne diminue pas au cours du temps. Ce qui aurait pu être expliqué par le fait que le THF soit un composé très volatil et donc qu'il aurait pu s'évaporer à travers le vial pré-percé entraînant avec lui, des petites quantités d'huile. Au contraire, les résultats fluctuent. Le problème pourrait venir du rinçage de l'injecteur. Les différents prélèvements répétés à l'intérieur du même vial pourraient contaminer la solution.

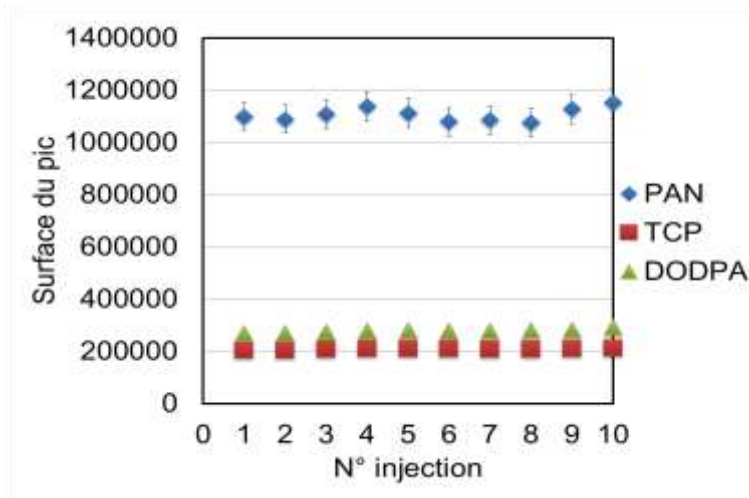


Figure 13 – Evolution de l'aire des pics des additifs de l'huile SPC non dégradée diluée dans du THF vs temps d'injection (une solution).

Pour vérifier cette hypothèse, il a été décidé de réaliser 8 préparations différentes et doubler l'analyse. Les courbes présentées dans la Figure 14 sont obtenues en prenant la moyenne des résultats par préparation. On aurait pu s'attendre à ce que les résultats soient plus homogènes en prenant la moyenne, or ce n'est pas le cas. L'écart entre les résultats est toujours présent. On peut donc en déduire qu'il ne s'agit pas d'un problème de rinçage de l'injecteur.

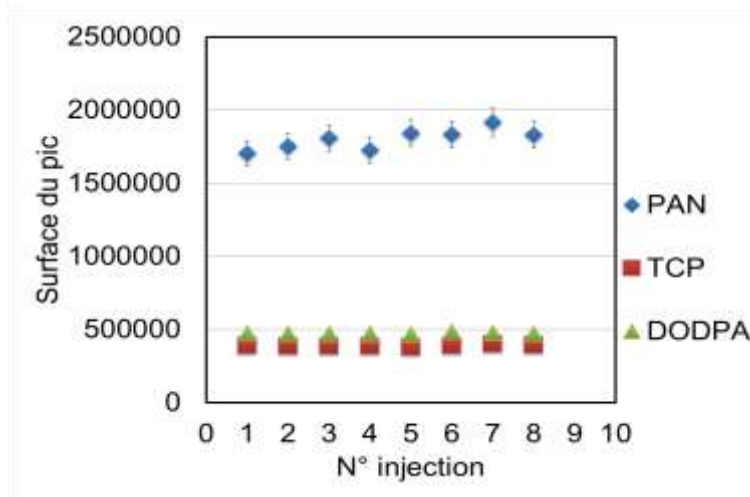


Figure 14 – Evolution de l’aire des pics des additifs de l’huile SPC non dégradée diluée dans du THF vs temps d’injection (8 solutions différentes).

Ensuite, pour vérifier l’homogénéité des résultats précédents, il faut calculer l’écart type qui permet de mesurer la dispersion des valeurs autour de la moyenne et le coefficient de variation (en pourcentage) pour les deux analyses effectuées. Les calculs ont été réalisés selon les équations suivantes et les résultats sont présentés dans le Tableau 11 :

$$\text{écart type : } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N}} \quad \text{eq. (II.1)}$$

$$\text{coefficient de variation : } c = \frac{\sigma}{\bar{X}} \quad \text{eq. (II.2)}$$

avec N : le nombre d’analyses

et \bar{X} : la moyenne des résultats.

On remarque qu’en prenant la moyenne des résultats (Tableau 11 droite), la dispersion est plus grande pour le PAN et le TCP. Ce qui est étonnant, c’est que la tendance diffère pour le DODPA comparé au PAN et au TCP.

Notons néanmoins que le coefficient de variation des résultats est de l’ordre de 2 % seulement. Les résultats sont donc plutôt homogènes.

	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation (%)	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation (%)
PAN	1106917	25875	2,34	1801420	69956	3,88
TCP	208749	2730	1,31	390836	5748	1,47
DODPA	278882	6636	2,38	472907	5473	1,16

Tableau 11 – Ecart type et coefficient de variation des résultats pour 1 solution à gauche et 8 solutions à droite de l’huile SPC non dégradée diluée dans du THF.

Dans le but de mettre au point la technique d’analyse dans le cas d’une huile usagée, une seconde série d’analyse a été effectuée dans du THF sur une huile ayant préalablement subi un vieillissement sur plaque plane (les conditions du vieillissement sont détaillées dans le Chapitre 4). La Figure 15 présente les résultats pour 5 analyses espacées de 3 h d’un même échantillon d’huile dégradée. Le PAN et le TCP sont stables comparés au même résultat dans le cas d’une huile neuve (Figure 15). Cependant, dans le cas du DODPA, on remarque que l’aire du pic diminue au cours du temps. La longueur d’onde 254 nm n’est peut-être pas optimisée pour le DODPA.

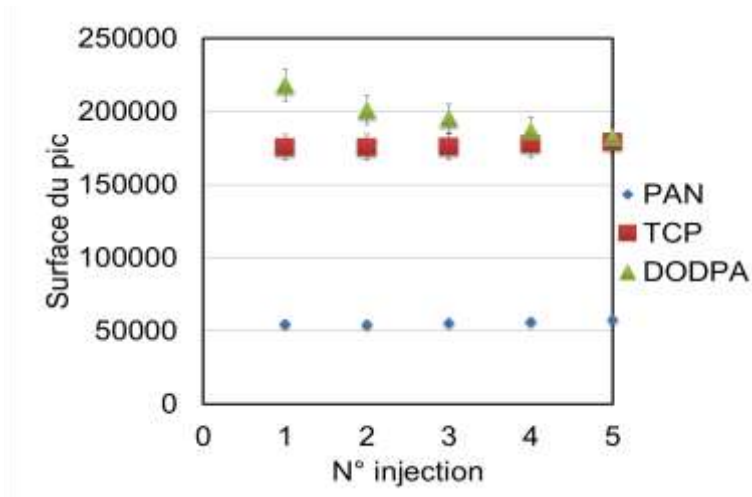


Figure 15 – Evolution de l’aire des pics des additifs de l’huile SPC usagée diluée dans du THF vs temps d’injection (une solution).

Afin de vérifier s’il s’agit d’une incompatibilité de la longueur d’onde utilisée au DODPA, une autre longueur d’onde de 286 nm a été choisie. Celle-ci correspond à la longueur d’onde du sommet du pic du DODPA. En modifiant ce critère, les grandeurs des aires diffèrent. Afin d’obtenir une meilleure visualisation du phénomène de dispersion, nous allons le présenter à partir des résultats quantitatifs de la teneur restante du DODPA (les méthodes de calculs sont présentées dans la partie 0 de ce chapitre). La Figure 16 présente ainsi les résultats obtenus et la même tendance est observée. La teneur en DODPA diminue toujours au cours du temps ce qui permet d’écarter l’hypothèse de l’incompatibilité de la longueur d’onde.

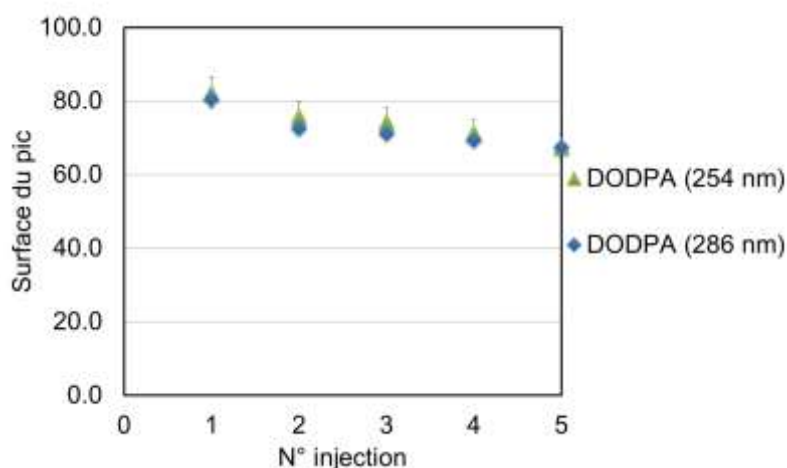


Figure 16 – Evolution de la teneur en DODPA de l’huile SPC usagée diluée dans du THF vs temps d’injection à deux longueurs d’onde différentes.

Il a été démontré suite à ces séries d'analyse, que la dispersion des résultats n'est due ni à un problème de rinçage de l'injecteur ni à un problème de longueur d'onde. De plus, lorsqu'on compare les temps de rétention des premières analyses aux dernières, la variation de ces valeurs ne dépasse pas 1 %. On peut donc également en conclure qu'il ne s'agit pas non plus d'un problème lié à la colonne qui serait usée et nécessiterait d'être changée. Si ces résultats plutôt incohérents ne proviennent pas de l'appareil, peut être proviennent-ils du solvant. Dans la littérature, le solvant utilisé pour la chromatographie en phase liquide à haute performance est de l'acétonitrile (ACN) [22]. Les analyses de stabilité de l'huile ont été à nouveau menées en utilisant ce type de solvant.

Des échantillons d'une huile SPC neuve et vieillie ont donc été préparés dans une solution de THF et d'ACN. Les analyses pour chaque solution ont été réalisées dans les mêmes conditions, c'est à dire toutes les 3 h ce qui permet également de vérifier la stabilité de l'huile dans le temps. Le Tableau 12 et le Tableau 13 présentent les écarts-type et le coefficient de variation des résultats respectivement pour une solution de l'huile neuve et vieillie diluée dans du THF et dans de l'ACN. Les valeurs obtenues pour le coefficient de variation montrent que d'une manière générale, une huile non dégradée semble être plus stable dans l'ACN tandis qu'une huile vieillie semble être plus stable dans le THF. Ce pourquoi, dans la suite de l'étude, le solvant utilisé pour les analyses sera le THF.

	THF			ACN		
	Moyenne	Ecart-Type	Coefficient de variation (%)	Moyenne	Ecart-Type	Coefficient de variation (%)
PAN	1066676	65123	6,11	845470	40142	4,75
TCP	203169	3566	1,76	203206	1250	0,62
DODPA	266354	13265	4,98	298901	10801	3,61

Tableau 12 – Ecart type et coefficient de variation des résultats pour une solution d'une huile SPC non dégradée diluée dans du THF à gauche et dans de l'ACN à droite.

	Moyenne	Ecart-Type	Coefficient de variation (%)	Moyenne	Ecart-Type	Coefficient de variation (%)
PAN	32848	1811	5,51	23926	1482	6,19
TCP	169744	2069	1,22	167643	2986	1,78
DODPA	218020	12235	5,61	248226	16385	6,60

Tableau 13 – Ecart type et dispersion des résultats pour une solution d'une huile SPC vieillie diluée dans du THF à gauche et dans de l'ACN à droite.

Une autre hypothèse possible pour expliquer la fluctuation des résultats serait que l'huile ne soit pas stable. Il se pourrait que, pour une huile dégradée, les intermédiaires radicalaires formés au cours du vieillissement continuent à réagir pendant le stockage de l'huile. Ainsi, même si les résultats ne sont pas stables, on devrait voir une diminution des additifs au cours du temps, or ce n'est pas ce qui est observé (Figure 15) sauf pour le DODPA. Serait-il donc possible que le DODPA continue à réagir pendant le stockage de l'huile vieillie ? Cela expliquerait donc le résultat obtenu Figure 16.

Il est possible de vérifier la stabilité de l'huile en refroidissant le porteur de vial à l'intérieur de l'appareil. Le principe étant de refroidir l'huile afin de « figer » les réactions qui pourraient se passer à l'intérieur de l'huile. De plus, le volume d'injection de l'échantillon est de 5 μL . La dernière hypothèse serait que les conditions d'analyses de l'échantillon soient trop diluées. Pour voir son impact, des analyses de l'huile diluée dans du THF ont été réalisées à 5, 10 et 20 μL et ce, pour un vial à 4 °C.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 14. On remarque que plus on augmente le volume d'injection, moins le coefficient de variation est grand. Il serait donc mieux de travailler avec un volume d'injection de 20 μL . Cependant, les chromatogrammes de l'huile non oxydée montre que le pic du PAN atteignait une hauteur de 2 en unité arbitraire ce qui signifie qu'il y

a une saturation de la quantité maximale injectable dans la colonne. Ce pourquoi, un volume d'injection optimal de 10 μL a été choisi pour le restant de l'étude.

	PAN	TCP	DODPA	Volume d'injection (μL)
Coefficient de variation (%)	1,59	0,48	2,64	5
Coefficient de variation (%)	1,51	0,27	1,78	10
Coefficient de variation (%)	1,24	0,19	0,59	20

Tableau 14 – Coefficient de variation des résultats d'une huile SPC non dégradée conservée à 4 °C dans l'HPLC et diluée dans le THF.

Il a été remarqué que pour avoir des essais répétables, il est nécessaire de mettre la colonne en condition pendant au moins 2 à 3 h afin qu'elle atteigne la pression normale d'analyse (soit d'environ 42 bar pour la pression minimale et 100 bar pour la pression maximale). Ceci permet au vial contenant la solution à analyser de se stabiliser à une température de 4 °C. Le volume d'injection passe désormais de 5 à 10 μL et le solvant de rinçage a également été remplacé par de l'acétonitrile pour éviter des résidus d'isopropanol. Les autres paramètres ne sont pas modifiés, la colonne reste à 40 °C, la pompe est toujours en mode gradient avec un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour résumer, le nouveau protocole expérimental est le suivant (Tableau 15) :

Information	1ères conditions d'analyse	Conditions d'analyse utilisées
Condition colonne (min)	45	45
Volume d'injection (μL)	5	10
Température du porteur de vial ($^{\circ}\text{C}$)	21	4
Température de la colonne ($^{\circ}\text{C}$)	40	40
Mode de la pompe	Gradient	Gradient
Détection UV (nm)	254	254
Solvant de rinçage	Eau/isopropanol (98/2)	ACN

Tableau 15 – Nouveau protocole d'analyse des échantillons d'huile usagée.

De plus, les préparations de dilution sont placées dans deux vials différents pour une double analyse indépendante. Cela signifie que pour une séquence à trois échantillons, les trois vials correspondants seront analysés les uns après les autres une fois puis une seconde fois dans les autres vials correspondants afin d'éviter des pertes par évaporation ou de la contamination.

2.1.2.3 Identification des additifs

Pour identifier les pics présents sur le chromatogramme de l'huile de référence, dans notre cas, une huile SPC, celui-ci a été comparé au chromatogramme des trois additifs détectés.

Sur le chromatogramme du DODPA et du TCP, le pic de référence a été détecté pour chacune des molécules (Figure 17) dont le temps de rétention est respectivement de 23,71 min et 17,10

min. En ce qui concerne le PAN, 6 pics ont été détectés (Figure 17) dont les temps de rétention sont : 14,62 ; 15,42 ; 15,92, 18,36 ; 18,48 et 18,78 min.

Dans le cadre de notre étude, le pic à 15,92 min sera uniquement considéré. Les autres pics de faible intensité représentent des résidus ou des intermédiaires de synthèse du PAN. Ces pics ne seront pas pris en compte dans le cas d'une huile dégradée étant donné qu'ils ne correspondent pas à des produits issus de l'oxydation.

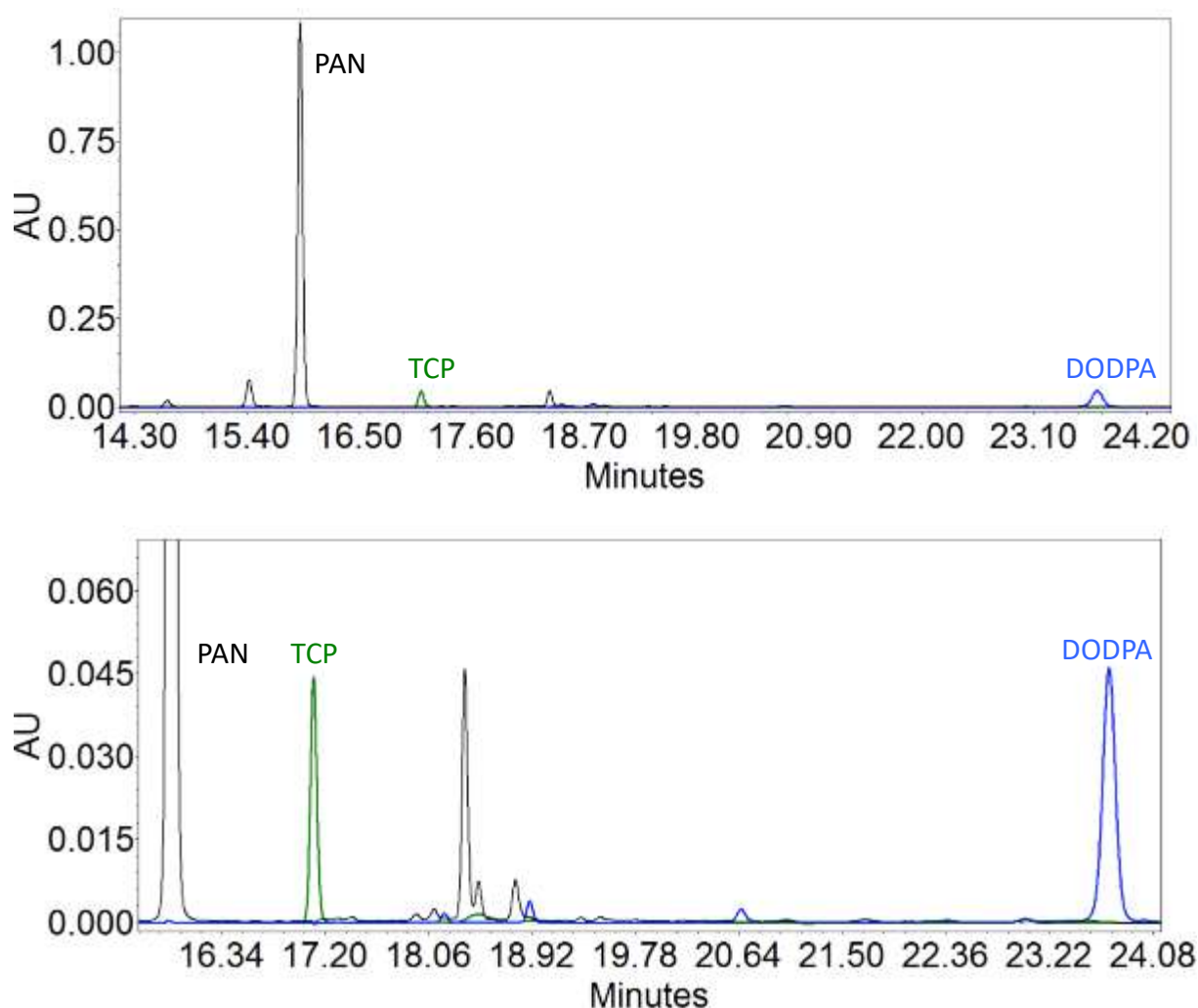


Figure 17 – Superposition des chromatogrammes HPLC des additifs antioxydants et anti-usure d'une huile SPC. En noir, le pic majoritaire du phényl-1-naphtylamine (PAN); en vert, le tricrésylphosphate (TCP) et en bleu, le dioctyldiphénylamine (DODPA).

2.1.2.4 Analyse quantitative

L'analyse quantitative est réalisée en comparant le chromatogramme d'une huile usagée à celui de l'huile non oxydée appelée référence. Les masses m_{essai} et m_{ref} et les aires des pics détectés sur le chromatogramme correspondantes A_{essai} et A_{ref} sont connues.

La masse pesée en milligrammes pour les huiles doit tout d'abord être corrigée par la relation : $\text{ratio} = \frac{\text{masse théorique}}{\text{masse pesée}}$ avec une masse théorique de 100 mg. eq. (II.3)

La valeur du rapport obtenue permet alors de calculer l'aire réelle obtenue pour un pic donné A par la relation : $A = \text{ratio} \times \text{aire obtenue}$. eq. (II.4)

Enfin, la proportion d'additifs restant dans une huile usagée exprimée en pourcentage (%) est déterminée selon la relation suivante :

$$\% \text{ additif} = \frac{A_{\text{essai}}}{A_{\text{ref}}} \times \frac{m_{\text{ref}}}{m_{\text{essai}}}. \quad \text{eq. (II.5)}$$

2.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée en utilisant un spectromètre Bruker TENSOR 27. Une goutte de lubrifiant, appliquée sur une cellule ATR (Attenuated Total Reflectance) équipée d'un monocristal de ZnSe, va absorber un rayonnement infrarouge. La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans l'huile. Les spectres obtenus ont été enregistrés en mode absorbance sur la gamme de longueur d'onde du moyen infrarouge allant de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et par addition de 16 scans.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour surveiller les éventuels changements de la structure de l'huile de base (ester).

L'étude du spectre obtenu peut être réalisée en deux temps. La première consiste à identifier les liaisons chimiques présentes dans l'huile puis la seconde consiste à rechercher les bandes

caractéristiques créées par les produits issus de la dégradation par thermo-oxydation de l'huile.

Dans un premier temps, la connaissance de la composition de l'huile décrite dans le chapitre précédent et les tables de fréquence des vibrations disponibles dans la littérature [73] ont permis d'identifier les bandes caractéristiques importantes des huiles aéronautiques. Les principales liaisons de l'ester, soit la liaison carbonyle C=O et la liaison C-O apparaissent respectivement aux bandes de vibrations d'élongation à $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ et $1300 - 1050 \text{ cm}^{-1}$, tandis que les liaisons C-H des C-H₂, C-H₃ peuvent être observées aux environs de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. Les antioxydants sont des amines aromatiques secondaires, leurs liaisons caractéristiques sont N-H et C-N qui peuvent être respectivement détectés aux fréquences de déformation $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ et d'élongation $1350 - 1280 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, l'anti-usure peut être observé grâce à sa liaison P-O-C aux bandes à $1260 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ et l'anti-mousse par sa liaison Si-O à $1110 - 830 \text{ cm}^{-1}$.

Puis dans un second temps, l'analyse des spectres FTIR permet également de détecter la dégradation de la base ester du lubrifiant, par la simple comparaison des spectres de l'huile vieillie et de l'huile neuve.

Selon le mécanisme d'oxydation présenté (Chapitre 1, 1.2.1.), les produits à rechercher sont les alcools et les produits carbonylés. Donc, la production :

- d'alcools devrait être détectée vers $1200 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C-O) et $3650 - 3590 \text{ cm}^{-1}$ (liaison O-H) [73],
- les cétones entre $1725 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C=O) [73],
- les aldéhydes à $2880 - 2650 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C-H) et $1740-1720 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C=O) [73]

- et les acides carboxyliques aux alentours des bandes à 3500 – 3550 cm^{-1} (liaison O-H) (Tableau 16) [73]. L'annexe 1 présente toutes les liaisons susceptibles d'être présentes ou formées dans une huile aéronautique.

La Figure 18 présente le spectre IR type d'une huile standard (SPC) qui sera notre spectre de référence. Au cours de cette étude, le suivi de l'évolution de ces bandes caractéristiques nous permet de déterminer le niveau de dégradation des huiles lubrifiantes.

Fonction	Liaison	Bandes caractéristiques (cm^{-1})
Ester	C=O	1750 – 1735
	C-O	1300 – 1050
	C-H (C-H ₂ , C-H ₃)	3000 – 2800
Alcool	C-O (primaire)	1085 – 1050
	O-H	3650 – 3590
Acide	O-H	3550 – 3500
	C=O	1725 – 1705
Aldéhyde	C=O	1740 – 1720

Cétone

C=O

1725 – 1705

Tableau 16 – Tableau récapitulatif des principales bandes caractéristiques des liaisons détectés dans l'huile [73].

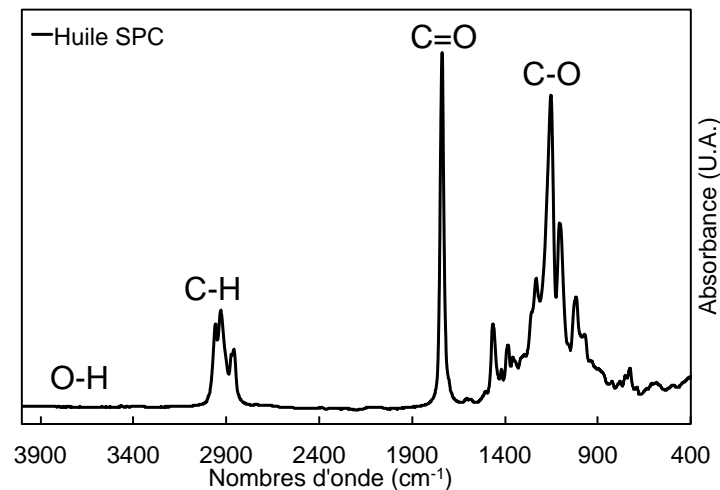


Figure 18 – Spectre IR d'une huile de type SPC non dégradée.

2.3 Analyse par plans d'expériences

L'analyse par plans d'expériences est une analyse bidimensionnelle qui consiste à étudier les paramètres deux à deux afin de déduire de manière qualitative, l'importance des différents facteurs sur la dégradation de l'huile.

Cette méthode a été utilisée dans le but de classer les différents paramètres influençant la dégradation des huiles par ordre de priorité et d'étudier les éventuelles relations entre eux. Dans notre cas, ce plan d'expériences a été réalisé pour la simulation du vieillissement de l'huile en film mince sur plaque plane (Chapitre 4).

Pour cela, deux calculs ont été réalisés, le calcul des effets et le calcul des interactions. Pour une expérience à 3 facteurs X1, X2 et X3 à 2 niveaux (-1 et +1, conditions minimales et maximales de nos paramètres), on peut construire la matrice d'expériences ci-dessous avec Y correspondant à la réponse [74].

Expérience n°	X1	X2	X3	Y
1	-1	-1	-1	y ₁
2	-1	-1	+1	y ₂
3	-1	+1	-1	y ₃
4	-1	+1	+1	y ₄
5	+1	-1	-1	y ₅
6	+1	-1	+1	y ₆
7	+1	+1	-1	y ₇
8	+1	+1	+1	y ₈

Tableau 17 – Matrice d’expériences.

La moyenne se calcule par la relation suivante : $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$. eq. (II.6)

Dans notre cas, n = 8.

Le calcul de l’effet moyen du facteur X1 au niveau -1 est égal à :

$$E_{-1} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 y_i - \bar{Y}, \text{ } y_i \text{ correspondant aux expériences de niveau -1.} \quad \text{eq. (II.7)}$$

De la même manière, l’effet moyen du facteur X1 au niveau +1 est donné par la relation :

$$E_{+1} = \frac{1}{4} \sum_{i=5}^8 y_i - \bar{Y}, \text{ } y_i \text{ correspondant aux expériences de niveau +1.} \quad \text{eq. (II.8)}$$

Le terme $\frac{1}{4} \sum_{i=j}^n y_i$ représente la demi-variation de la réponse quand Xi passe du niveau -1 au niveau +1 ou inversement. Le calcul des effets moyens de X2 et X3 est similaire.

L’effet sera le plus significatif pour le facteur dont la valeur absolue de la valeur numérique sera la plus grande.

En comparant les effets moyens entre 2 paramètres, il est possible de déterminer s'il y a ou non une interaction entre eux. Il faudra alors comparer les valeurs obtenues pour chacun des facteurs sur un même niveau (-1 ou +1). Si elles sont différentes alors il y a interaction entre les deux.

Dans notre cas d'une expérience à 3 facteurs, les interactions possibles sont $X1.X2$; $X1.X3$; $X2.X3$ et $X1.X2.X3$. Comme il est difficile de représenter les informations en 3 dimensions, on va principalement s'intéresser aux paramètres 2 à 2 et tracer le graphe des interactions (Figure 19). Le Tableau 18 présente les interactions entre les paramètres $X1$ et $X2$. $Y_{X1+1X2+1}$ représente la moyenne des réponses lorsque $X1$ et $X2$ sont au niveau +1.

		Facteur X1	
		1	-1
Facteur X2	1	$Y_{X1+1X2+1}$	$Y_{X1+1X2-1}$
	-1	$Y_{X1-1X2+1}$	$Y_{X1-1X2-1}$

Tableau 18 – Tableau des réponses moyennes des interactions entre les facteurs $X1$ et $X2$.

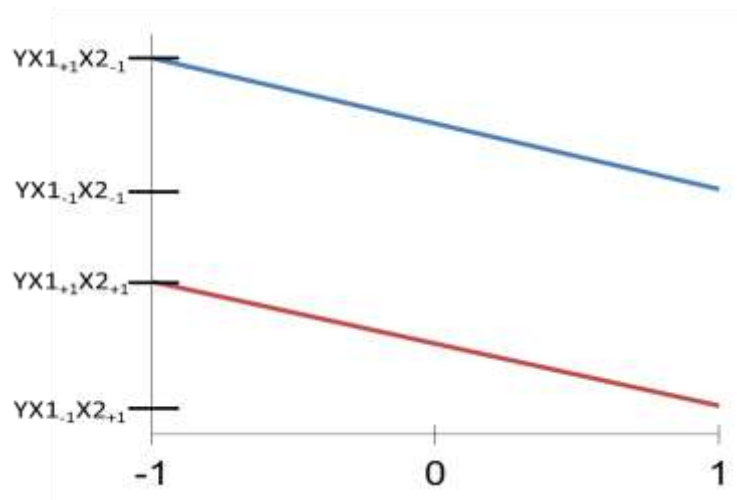


Figure 19 – Courbe des interactions entre les facteurs $X1$ et $X2$.

Il existe une interaction entre les deux paramètres lorsque les deux droites se croisent. Si elles sont parallèles, les variables ne sont pas liées.

2.4 Conclusions

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) permet de suivre la teneur restante en additifs antioxydants et anti-usure de l'échantillon d'huile prélevé et de détecter les produits dérivés de ces additifs par comparaison des chromatogrammes avec celui de l'huile de référence.

Quant à la spectroscopie infrarouge, cette technique d'analyse permet de visualiser la dégradation de la molécule principale de l'huile, c'est à dire l'ester et notamment ces deux liaisons caractéristiques qui sont la double liaison C=O et la simple liaison C-O. Cela permet d'identifier les capacités des antioxydants à protéger l'ester de l'oxydation.

Chapitre III : Etude du vieillissement accéléré de l'huile

Chapitre III : Etude du vieillissement accéléré de l'huile

De nombreuses techniques sont recommandées par la SAE AS5780, dans le cadre de la certification d'une nouvelle huile, afin d'évaluer sa stabilité thermique. Parmi ces techniques, on retrouve : l'essai Turbomeca (dont le nom est désormais Safran Helicopter Engines), la méthode 5308 du FED-STD-791 (Corrosiveness and oxidation stability of light oils) ou l'ASTM D4636 (Standard Test Method for Corrosiveness and Oxidation Stability of Aircraft Turbine Engine Lubricants) qui est une combinaison des techniques 5307.2 et 5308.7 du FED-STD-791 [33, 46, 75, 76], et la méthode 9 de la Def Stan 05-50 (Annexe 1). Cependant, toutes ces méthodes réalisées sous air nécessitent un temps d'essai bien trop long pour des études de compréhension tel que prévu dans cette thèse (500 heures pour celle de Turbomeca, 192 heures pour la Def Stan 05-50 et 72 heures pour la Fed-STD-791). Il a donc fallu commencer, lors de ces travaux de thèse, par investiguer de nouvelles techniques permettant de réaliser les vieillissements souhaités pendant des temps suffisamment courts permettant de multiplier les séries d'essais. L'une des techniques connues pour des oxydations accélérées est la méthode « Rapid Small Scale Oxidation Test » (RSSOT) réalisée dans un appareil appelé PetroOxy. Cette technique est jusqu'à présent utilisée principalement pour les études de la stabilité à l'oxydation des carburants aéronautiques et automobiles (ASTM D3241/D7545) [77], [78-81]. Elle a donc été appliquée pour la première fois, dans notre étude, sur les huiles de lubrifications aéronautiques. L'oxydation par RSSOT permet de déterminer la quantité d'oxygène consommé pendant l'essai grâce à la mesure de la pression totale effectuée à l'intérieur de l'autoclave du PetroOxy. Il se pourrait, en revanche, que les mécanismes réactionnels ne soient pas similaires à un cas de vieillissement long (quelques centaines d'heures) tel qu'il se passe dans le moteur. Néanmoins, ce vieillissement accéléré permettra tout de même d'identifier les produits de réaction et de hiérarchiser le rôle des additifs dans ces conditions d'essai. Les études sur plaque plane et plaque inclinée (banc d'oxydation) qui seront présentées dans les chapitres 4 et 5 apporteront des éléments de compréhension complémentaire qui permettront de mieux appréhender les mécanismes dans un environnement plus proche de celui du moteur.

3.1 Description des expériences de dégradation de l'huile

L'huile de lubrification est composée de plusieurs molécules dont la principale (l'ester de néopolyol) nous est inconnue (secret des fabricants). Ceci rend en effet la compréhension du mécanisme de dégradation difficile. Cependant, afin d'appréhender au mieux ce phénomène

de dégradation, les différents constituants de l'huile vont être décomposés. L'étude va d'abord porter sur la stabilité à l'oxydation de l'ester de néopolyol seul puis de mélanges de cette base avec un additif antioxydant. Cela va permettre d'identifier les rôles respectifs de chacun lors de la dégradation de l'huile et d'en déduire leur influence sur le mécanisme d'oxydation.

3.1.1 Produits utilisés

Le choix de l'huile de lubrification utilisée s'est porté sur une huile de type SPC (Standard Performance Capability), qu'on notera « Huile A »². La base ester de l'huile ainsi que les additifs antioxydants (phényl-1-naphtylamine (PAN, C₁₆H₁₃N) et dioctyldiphénylamine (DODPA, C₂₈H₄₃N) et anti-usure (tricrésylphosphate (TCP, C₂₁H₂₁O₄P)) nous ont été fournis par le fabricant.

Les mélanges de l'ester de néopolyol avec les différents additifs ont été préparés dans des béchers chauffés à 80 °C jusqu'à homogénéisation de la solution. Les proportions d'additifs ajoutées à la base sont les mêmes que dans la formulation de l'huile ; 1 % pour chaque antioxydant et 3 % d'anti-usure [82].

3.1.2 Protocole expérimental

L'oxydation des huiles de lubrification a été réalisée à l'aide d'un dispositif PetroOxy (Figure 20). Cet appareil est conçu pour étudier la sensibilité à l'oxydation en fonction de trois paramètres : la pression en dioxygène, la température et la durée de l'essai. Pour plus d'informations, les différents composants de l'appareil sont bien présentés dans la littérature [83].

²Par un souci de traitement paritaire de Safran Aircraft Engines envers les fabricants ainsi que la confidentialité de formulation des huiles, les noms des marques d'huile ne seront pas donnés dans ce document.

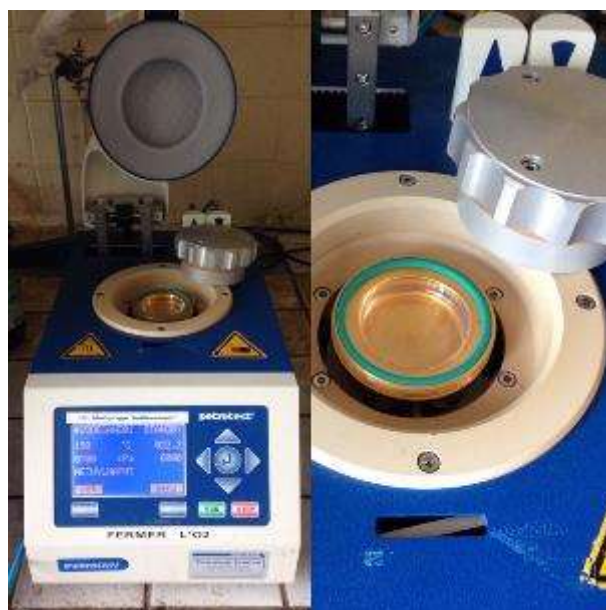


Figure 20 – Photographies de l'appareil PetroOxy.

L'échantillon est placé dans une enceinte pressurisée sous dioxygène pure et chauffé à température de consigne (T_{\max} d'utilisation = 160 °C). Durant le test, un système d'acquisition des données permet de suivre l'évolution de la pression en fonction du temps. Celle-ci étant liée à la consommation du gaz présent dans l'enceinte (dans notre cas, le dioxygène), il est possible de caractériser la sensibilité à l'oxydation des échantillons.

Pour chaque expérience, un échantillon contenant un volume d'huile de 5 ml, mesuré à la pipette automatique, est introduit dans le dispositif. Afin de permettre une meilleure répétitivité des mesures d'oxydation, l'échantillon est pesé, au préalable, afin de connaître précisément la masse du produit. Une fois l'échantillon placé dans l'enceinte, un joint d'étanchéité est disposé dans le haut du creuset avant la fermeture (Figure 20). Les paramètres de l'expérience tels que la température de consigne, la pression initiale, la valeur de la différence de pression $\Delta P/P_{\max}$ sont ensuite renseignés. L'essai peut alors être lancé.

Afin de chasser tous les autres gaz présents, l'enceinte est purgée deux fois avec du dioxygène pure (Air Liquide, Alphagaz 1 Oxygène). Celui-ci est introduit jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur définie initialement ($P_{\text{initiale}} = 700$ kPa), puis les gaz sont évacués de l'enceinte par dépressurisation en coupant l'arrivée d'oxygène. Ensuite, l'enceinte est une nouvelle fois remplie de dioxygène à la même pression et l'essai débute. La température augmente jusqu'à atteindre la valeur fixée ($T = 150$ °C dans le cas de l'ester et des mélanges). La pression augmente alors jusqu'à une valeur maximale P_{\max} , le dioxygène est consommé au

cours de la réaction et sa pression diminue progressivement. L'expérience s'arrête lorsque la valeur de la différence de pression $\Delta P = P_{\max} - P_f$ définie est atteinte ($\Delta P / P_{\max} = 40\%$ de la valeur P_{\max} dans le cas de l'ester et des mélanges). L'échantillon est récupéré après refroidissement du dispositif à $T = 25\text{ °C}$.

Les expériences au PetroOxy ont été réalisées sur une huile de base sans additifs et puis sur des solutions d'huile de base mélangée avec chacun des antioxydants ainsi que l'anti-usure à une température de 150 °C et une pression de 700 kPa (valeur de pression des essais normés (ASTM D3241/D7545) pour la caractérisation de la stabilité à l'oxydation des carburants aéronautiques et automobiles). Enfin, l'oxydation a été réalisée sur une huile commerciale contenant des additifs à trois températures différentes : 100 , 150 et 200 °C à 700 kPa , puis à deux pressions initiales différentes : 200 et 700 kPa à température fixe de 150 °C . Le Tableau 19 rappelle toutes les expériences réalisées. Les échantillons d'huiles oxydées et non oxydées ont été caractérisés avec les deux techniques physico-chimiques présentées dans le chapitre 2 (HPLC et FTIR). Comme expliqué dans le chapitre 1, la détermination de la concentration restante d'antioxydants dans l'huile après oxydation est un indicateur de sa qualité [22, 38].

Huile/ mélange	Manip n° 1 :	Manip n° 2 :	Manip n°3 :
	$T = 150\text{ °C}$, $P = 700\text{ kPa}$ et $\Delta P = 40\%$.	$T = 100$ ($\Delta P = 27\%$), 150 et 200 °C , $P = 700\text{ kPa}$, $\Delta P = 40\%$.	$T = 150\text{ °C}$, $P = 200$ et 700 kPa et $\Delta P = 20\%$.
Ester E = Ester de néopolyol	X		
Huile A' = Ester de néopolyol + additif PAN	X		
Huile A'' = ester de néopolyol + additif DODPA	X		

Huile A = huile commerciale (Ester de néopolyol + PAN + DODPA + autres additifs)	X	X	X
Huile A1 = ester de néopolyol + additif TCP	X		

Tableau 19 – Tableau récapitulatif des conditions opératoires pour chaque solution.

3.2 Résultats et discussion

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des essais de vieillissement de l'ester seul (Ester E), l'ester + PAN (Huile A'), l'ester + DODPA (Huile A''), une huile commerciale (Huile A) et l'ester + TCP (Huile A1). L'objectif est de comprendre le rôle de chacun des additifs antioxydants, séparément puis simultanément et d'en déduire les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Les 1ers constats faits à la fin de chaque expérience ont montré que pour les échantillons de l'huile A' et A'', la couleur passait de l'orange/jaune claire au brun/noir et jaune pour le cas de l'huile A1 (Figure 21). Cet aspect est cohérent avec ce qui est décrit dans une étude de P. Mousavi et al. [45] qui expliquait cela par la présence des composés insaturés (tels que les antioxydants et l'anti-usure) qui vont produire ce changement de couleur en absorbant l'énergie de la lumière visible. De plus, la formation de la double liaison C=O présente dans les produits carbonylés tels que les aldéhydes, les cétones ainsi que les autres types d'insaturations peuvent également être responsables de ce changement de couleur. Dans le cas de l'ester de néopolyol (Ester E), sa couleur est restée inchangée (incolore, Figure 21). Nous verrons dans le chapitre 4, que ce résultat est probablement dû à la formation de composés acides. Cela signifie donc qu'il n'y a pas eu, dans le cas du vieillissement de l'Ester E au PetroOxy, de formations d'acides carboxyliques, ce qui sera également visible sur le spectre FTIR obtenu (§3.2.1 - Figure 23).

Malgré ce changement de couleur pour les huiles A', A'' et A1, indicateur d'une oxydation sévère, aucune formation de dépôts n'a été observée.

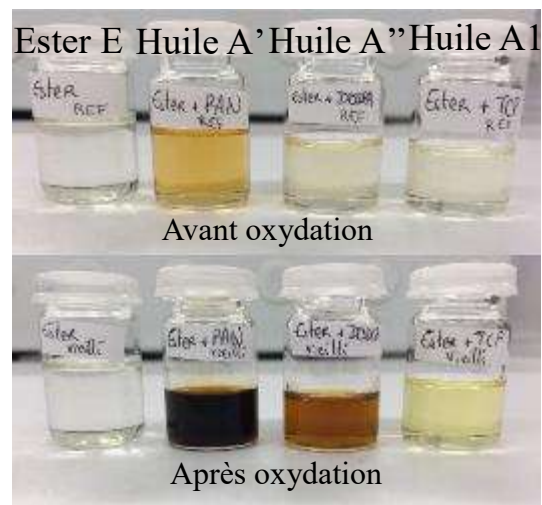


Figure 21 – Echantillons des solutions avant et après oxydation sous PetroOxy.

De plus, étant donné la faible quantité d'huile récupérée en fin d'essai (soit ≈ 5 mL seulement), il n'a pas été possible d'effectuer des mesures complémentaires telles que l'indice d'acide ou la viscosité. Ces mesures nécessitent en effet une quantité d'échantillon assez importante dont on ne peut disposer pour un vieillissement dans ces conditions opératoires.

3.2.1 Stabilité à l'oxydation de l'ester de néopolyol

La Figure 22 présente l'évolution de la pression et donc de la consommation en oxygène en fonction du temps d'oxydation de l'ester de néopolyol sans additif (Ester E) au PetroOxy pour une pression de 700 kPa et une température de 150 °C. Il convient de mentionner que bien que la pression initiale à la température ambiante ait été fixée à 700 kPa, le chauffage de l'autoclave à 150 °C entraîne une augmentation de la pression qui peut être clairement observée dans la courbe. Le seuil de la chute de pression de 40 % a été calculé en utilisant cette pression maximale d'oxygène atteinte comme référence.

L'oxydation extrêmement rapide de cet Ester E est évidente avec la chute de pression après 15 heures d'essai seulement. La courbe peut être divisée en deux phases : une première partie correspondant à l'étape d'initiation des réactions d'oxydation suivie d'une seconde étape pouvant être affectée à la propagation, dite phase d'accélération. Ces deux étapes sont typiques du mécanisme d'oxydation impliquant des radicaux libres [67, 77].

L'étape d'initiation de la courbe a lieu pendant les 12 premières heures de la réaction (Figure 22). La vitesse de consommation de l'oxygène, représentée par la pente de la courbe, est relativement lente par rapport à celle de l'étape suivante dite de propagation. Pendant cette période d'initiation, les premiers radicaux libres $R\bullet$ sont formés à partir de la molécule d'ester de néopolyol [45, 67] pendant que l'oxygène se diffuse à la phase liquide où il réagira [84]. Après environ 12 heures de réaction, cette concentration est suffisante pour déclencher la phase de propagation. Ce temps écoulé entre le début et le point de rupture représente la période d'induction à la température d'essai de 150 ° C. En l'absence d'additif, l'oxydation se propage rapidement, les radicaux libres $R\bullet$ réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes $ROO\bullet$ qui vont à leur tour, réagir avec les molécules d'ester de néopolyol (cf. mécanisme réactionnel dans le Chapitre 1).

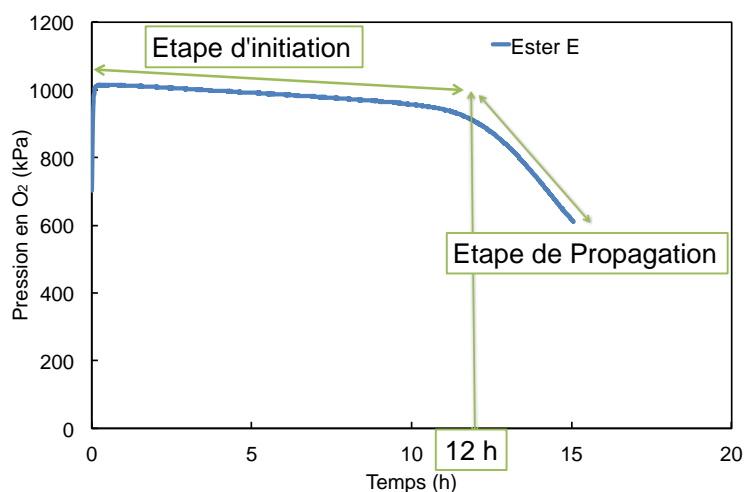


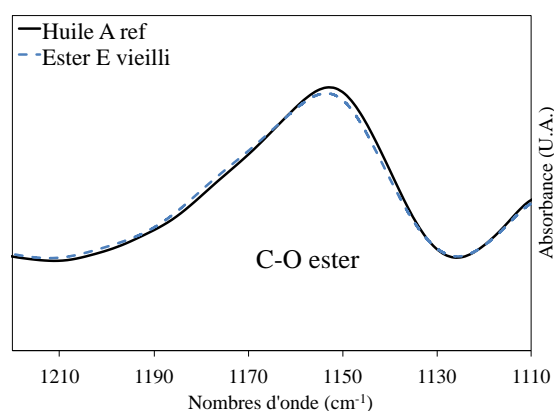
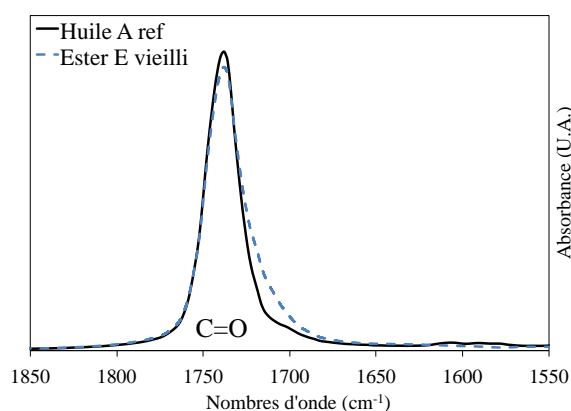
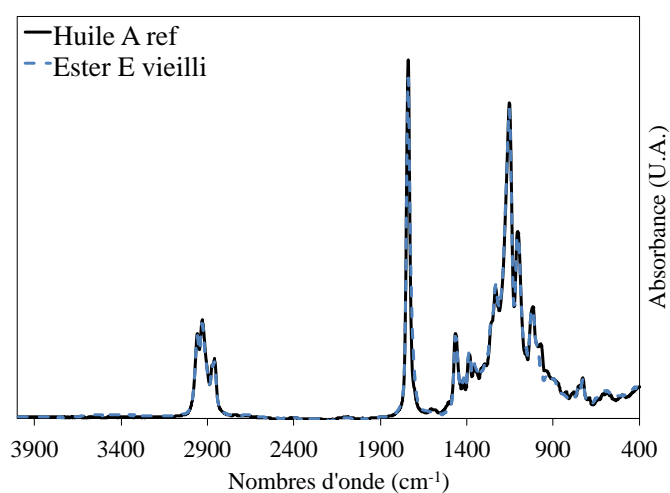
Figure 22 – Evolution de la pression en fonction du temps pour l'ester de néopolyol (Ester E) vieilli au PetroOxy à $T = 150\text{ °C}$ et $P = 700\text{ kPa}$ - Détermination du temps d'induction.

La Figure 23 montre le spectre obtenu par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) enregistré pour l'ester E soumis à l'expérience PetroOxy par rapport au spectre de l'huile commerciale non oxydée (Huile A). Les régions comprises entre 1110 et 1220 cm^{-1} et 1600 et 1850 cm^{-1} contiennent respectivement les bandes d'absorbance typiques de l'ester ; les liaisons C-O et C=O [85]. L'altération de la double liaison pourrait montrer que la liaison ester est attaquée par les radicaux libres (consommation de l'ester menant à une diminution du pic) mais reste une liaison C=O appartenant à un produit carbonylé. Quant à la simple liaison, il semblerait qu'elle soit peu attaquée. La réaction de l'oxygène sur l'ester de néopolyol semble être sélective sur la double liaison C=O plutôt que sur la simple. Ceci est dû aux formes

mésomères de l'ester. La forme la plus stable est celle où la charge positive sera placée sur l'atome de carbone, moins électronégative que l'atome d'oxygène de la simple liaison C-O.

Néanmoins, des alcools primaires sont détectés sur la bande 1030 – 1070 cm^{-1} , correspondant à sa liaison C-O. Dans ce cas, où l'huile est en présence d'un excès en oxygène, l'alcool primaire détecté pourrait suggérer sa transformation en aldéhyde (produit carbonyle recherché) puis en acides carboxyliques. En revanche, aucun acide n'a été détecté.

En raison de l'absence de molécules aromatiques due à l'absence des additifs dans cet Ester E, il était inutile d'analyser ces échantillons sous HPLC. Aucun produit n'aurait pu être détecté.



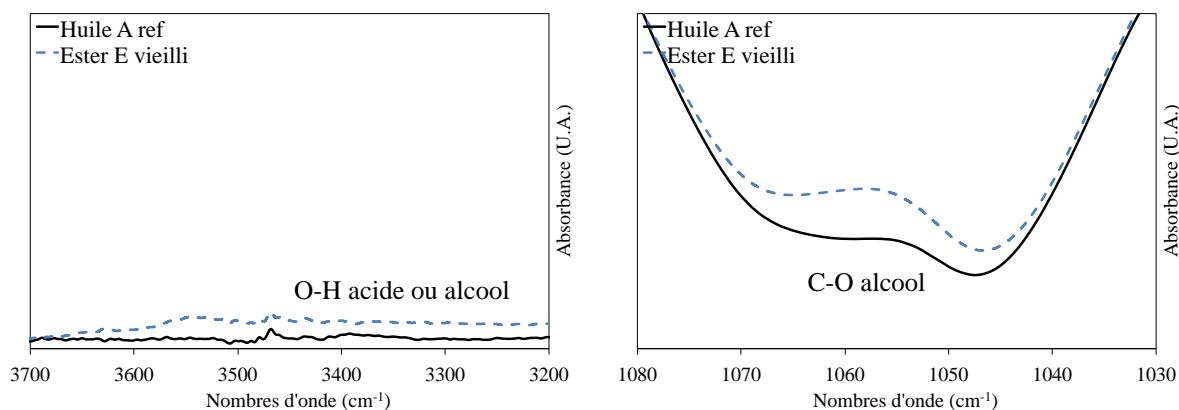


Figure 23 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR de l’ester de néopolyol (Ester E) vieilli au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa.

Ces résultats ont pu montrer que l’oxydation de la base ester d’une huile commerciale de type SPC sous atmosphère oxygénée avait plutôt tendance à s’attaquer à la double liaison de l’ester qu’à la simple. Ceci est dû à l’encombrement stérique qui est plus important au niveau de la simple liaison C-O de l’ester. En effet, la longueur de la chaîne carbonée R influe sur la stabilité de l’oxygène et empêche les radicaux d’attaquer la liaison. De plus, la formation d’aldéhyde mènerait à la formation d’acides grâce à l’excès d’oxygène.

3.2.2 Comparaison ester seul, ester + PAN et ester + DODPA (focus sur l’effet du PAN et du DODPA séparément)

Pour les expériences suivantes, les solutions Huile A’ et Huile A’’ ont été oxydées dans le dispositif PetroOxy à 150 °C et 700 kPa jusqu’à obtention d’une consommation en oxygène de 40 %.

La Figure 24 permet de mettre en évidence l’effet antioxydant du PAN et du DODPA en arrêtant l’étape de propagation (aucune chute de pression rapide n’est observée dans le cas des mélanges) [72]. Ceci s’explique par le fait que les amines aromatiques secondaires sont très réactives vis-à-vis des radicaux peroxydes ROO• conduisant ainsi à la formation du radical aminyl A• [51]. En d’autres termes, les radicaux libres se font attaquer par les molécules antioxydantes avant qu’ils ne puissent approcher l’ester [51]. Ils ne sont donc plus impliqués dans le mécanisme d’oxydation. En conséquence, la vitesse de consommation de l’oxygène

lors de l'étape de propagation est considérablement ralentie. Il en résulte donc une consommation des additifs pour la protection de l'ester contre l'oxydation.

D'autre part, contrairement aux radicaux libres générés par l'ester, qui propageraient l'oxydation, les radicaux aminyl augmenteraient la stabilité à l'oxydation en déprotonant l'hydroperoxyde (on évite donc la régénération d'un autre radical libre) pour générer des dimères et des trimères qui peuvent également réagir avec les radicaux libres [31, 57]. En conclusion, on va consommer les radicaux libres, limiter leur formation et créer de nouveaux antioxydants.

De plus, la rapide dissociation de la liaison amine peut également expliquer cette réactivité des additifs face à l'oxydation [57], à savoir que l'énergie de dissociation de la liaison N-H dans un diphenylamine est de $84,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [52] comparée à $110 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour un groupement hydroxyle. Il semblerait également que cette énergie de dissociation soit beaucoup plus faible pour le PAN que pour le DODPA car d'après les études antérieures menées à Safran Aircraft Engines [37, 65], l'énergie thermique nécessaire pour activer le PAN est plus faible que celle nécessaire pour activer le DODPA. Nous avons vu dans le Chapitre 1 (§1.3) que le PAN se consommait déjà aux faibles températures. Le PAN semble être plus volatil et réactif que le DODPA [72]. Par ailleurs, la symétrie de la molécule du DODPA peut également renforcer sa stabilité [58].

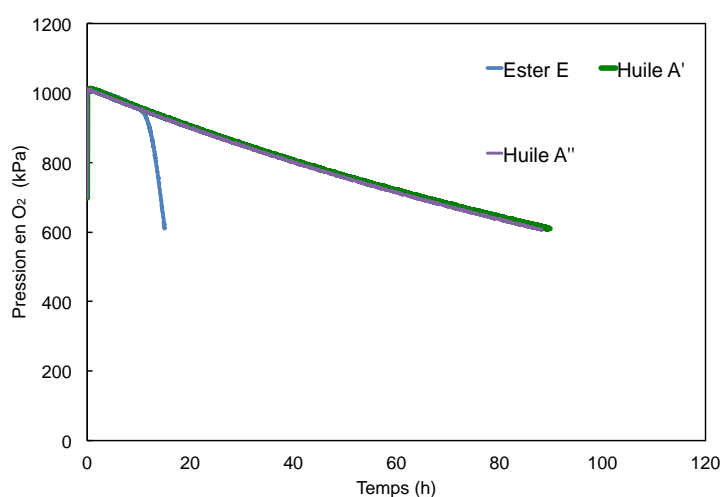


Figure 24 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile vieillie au PetroOxy à $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 700 \text{ kPa}$ – Ester E (bleu), Huile A' (vert), Huile A'' (violet).

La constante de réaction cinétique k_{app} correspondant à la pente de la pression en O_2 vs temps et la vitesse d'appauvrissement en oxygène notée v_{O_2moy} ont été déterminées pour chaque expérience (Tableau 20). La courbe d'évolution de la pression en fonction du temps représente en effet le taux de réaction entre l'huile et l'oxygène (eq. (III.1)).

$$v = k * [ROOR'] * [O_2] \quad \text{eq. (III.1)}$$

Dans le dispositif PetroOxy, O_2 est largement en excès, donc l'équation (III.1) devient l'équation (III.2)

$$v \approx k_{app} * [ROOR'] \quad \text{eq. (III.2)}$$

$$\text{avec } k_{app} = k * [O_2] \quad \text{eq. (III.3)}$$

en considérant les conditions initiales où la concentration des réactifs est encore stable.

Le taux de consommation de l'oxygène par le PAN et par le DODPA est égal. La constante de réaction cinétique k_{app} vaut $5,22 \text{ kPa.h}^{-1}$, ce qui est légèrement supérieur au taux mesuré pendant l'expérience réalisée pour l'ester de néopolyol seul (Ester E), c'est-à-dire $4,75 \text{ kPa.h}^{-1}$. Cependant, il convient de mentionner que les taux de consommation du PAN et du DODPA sont différents. En effet, à la fin de l'oxydation des mélanges, le PAN était presque entièrement consommé (2 % restant) tandis que seulement 57 % de DODPA étaient consommés pour une même diminution de la quantité d'oxygène (404 kPa) (Tableau 20). Ce résultat pourrait indiquer que la molécule du DODPA forme des produits actifs et/ou plus actifs que ceux issus du PAN face à l'oxydation, ce qui le rend plus efficace que le PAN. Il n'est donc pas nécessaire d'en consommer autant.

						Concentration des additifs (% restant), analyse HPLC		
T	P _i	Diminution O ₂	v _{O₂moy}	t	k _{app}	PAN	DODPA	TCP
(°C)	(kPa)	(kPa)	(kPa/h)	(h)	(kPa/h)	(%)	(%)	(%)
150	700	406	5,44	15	4,75	N/A	N/A	N/A
		405	5,18	90	5,22	2	N/A	N/A

Tableau 20 – Résultats de la quantité d'O₂, du temps et de la concentration des additifs obtenus pour l'Ester E et les huiles A' et A''.

En accord avec les résultats précédents, les spectres FTIR (Figure 25) ne montrent aucun signe de modification sur les liaisons de l'ester car l'oxydation ne s'est pas encore propagée. Il se pourrait que l'épaule observé sur l'ester (Figure 23) soit un indice de la propagation de l'oxydation. Il est tout de même possible d'observer une petite formation d'alcools primaires pour chaque mélange. Les deux additifs antioxydants montrent en effet un comportement similaire face à l'oxydation.

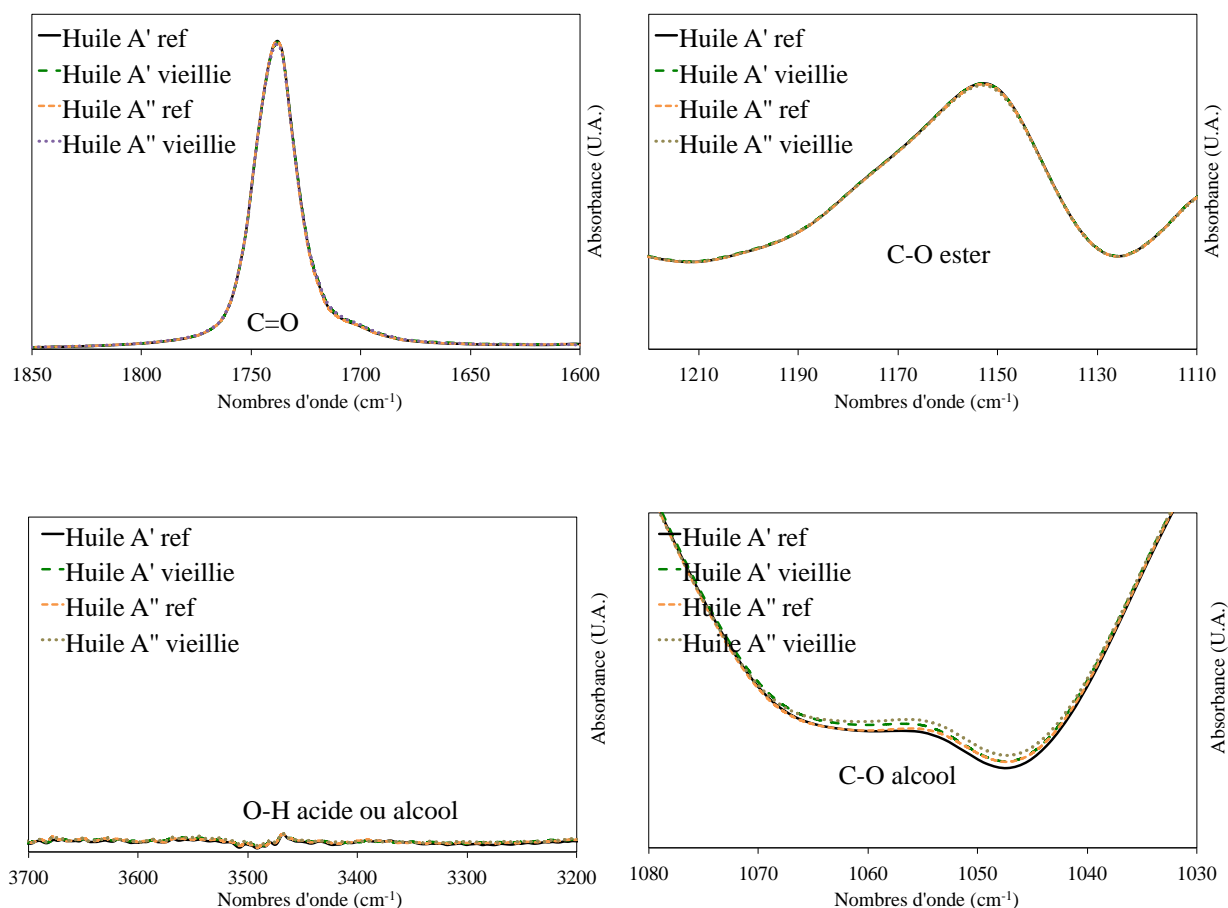


Figure 25 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR des huiles A' (vert) et A'' (violet) vieilles au PetroOxy.

Néanmoins, les produits de dégradation détectés par HPLC (Figure 26) sont différents par leur nombre et leur temps de rétention. Rappelons que tous ces produits ne peuvent provenir que des antioxydants car l'appareil ne détecte que les molécules comportant des composés benzéniques. Il a été possible de quantifier le nombre de produits provenant du PAN (Figure 26 b) et du DODPA (Figure 26 c), respectivement 33 et 5. Par souci de clarté, tous les produits dérivés du PAN n'ont pas été numérotés. Néanmoins, la liste de l'ensemble de ces produits avec leurs temps de rétention caractéristiques et leurs surfaces de pic est présentée en Annexe 2. Malgré le nombre important de produits détectés dans le cas du PAN comparé à celui du DODPA, aucun de ces produits ne semblent avoir un effet antioxydant.

De plus, la valeur de la somme des aires des pics formés pour un antioxydant ne correspond pas à la diminution de l'aire du pic de l'antioxydant (193623 u.a contre 353048 u.a dans le cas du DODPA) ce qui signifie que d'autres produits formés ne sont pas détectés par l'HPLC (soit ~ 55 % dans le cas du DODPA).

On peut distinguer deux types de produits sur les chromatogrammes :

- ceux dont le temps de rétention est plus petit que celui de l'antioxydant dont ils sont issus,
- ceux dont le temps de rétention est plus grand que celui de l'antioxydant dont ils sont issus.

Par exemple, les produits 1, 2 et 3 issus du DODPA font partie du premier cas. Il en est de même pour les produits 1 à 25 issus du PAN. Cela signifie qu'ils sont plus polaires que leur antioxydant d'origine contrairement aux produits 4 et 5 issus du DODPA et 26 à 33 issus du PAN qui font partie du second cas. Ces produits sont moins polaires que leur antioxydant d'origine. Nous n'avons malheureusement pas pu aller plus loin dans cette étude pour l'identification de ces produits formés que l'on peut désigner comme « intermédiaires réactionnels ». Un couplage de l'HPLC avec de la spectrométrie de masse permettrait sans doute d'avoir accès à ces informations. Toutefois, les conditions d'analyse en MS doivent être mises au point.

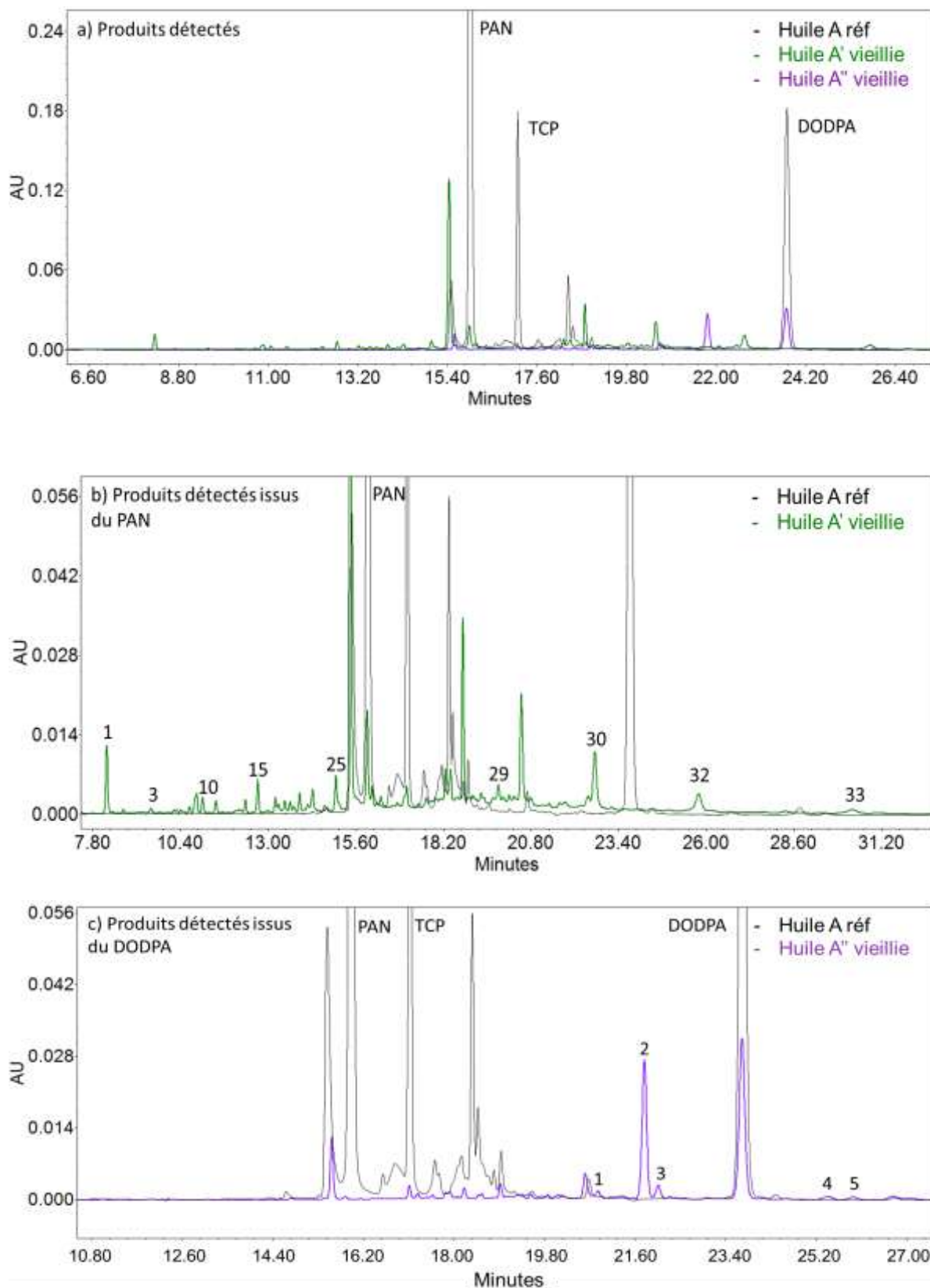


Figure 26 – Chromatogrammes HPLC des mélanges ester de néopolyol + PAN (Huile A') (vert), ester de néopolyol + DODPA (Huile A'') (violet) après oxydation au PetroOxy à 150

°C et 700 kPa et l'huile A avant oxydation (noir) ; (a) temps de rétention allant de 6 à 26 min, (b) identification des produits issus du PAN, (c) identification des produits issus du DODPA.

Il est à noter par ailleurs que pour le mélange ester de néopolyol avec le DODPA (Huile A''), on détecte sur le chromatogramme un pic dont le temps de rétention (17,118 min) est très proche de celui du TCP (Figure 27). Ce pic doit correspondre à un produit formé lors de la préparation du mélange car il ne se trouve pas sur le chromatogramme de l'antioxydant seul.

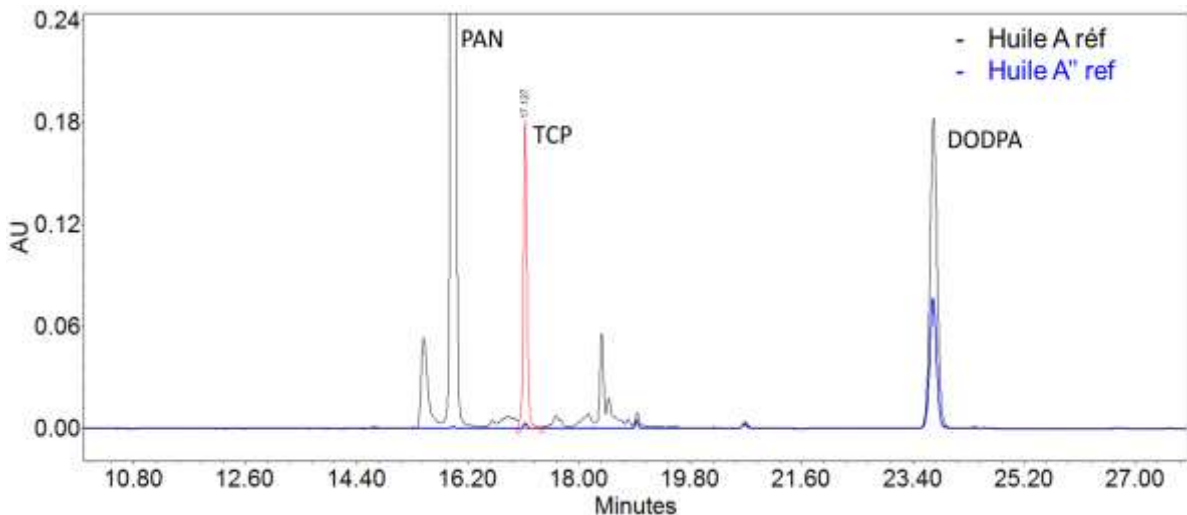


Figure 27 – Chromatogrammes HPLC de l'huile A'' (bleu) et de l'huile A avant oxydation (noir).

La présence des additifs améliore donc considérablement la résistance de l'ester face à l'oxydation. L'étape de propagation est clairement inhibée dans notre cas.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le comportement du PAN et du DODPA semble similaire (consommation de la même quantité d'oxygène, même niveau de dégradation constatée pour l'ester) mais à la fois différent (taux de consommation du PAN et du DODPA différent lié à l'action antioxydante ou non des produits de dégradation détectés par HPLC).

3.2.3 Comparaison ester seul, ester + PAN, ester + DODPA et huile commerciale (focus sur l'effet de l'action simultanée du PAN et du DODPA)

Cette section se focalise sur l'oxydation de l'huile commerciale contenant l'ensemble des additifs (Huile A) dans les mêmes conditions que précédemment ($T = 150\text{ °C}$, $P = 700\text{ kPa}$, $\Delta P = 40\%$). Dans le but de comprendre l'action simultanée des additifs antioxydants.

Par ailleurs, afin d'avoir un suivi de la concentration restante des différents additifs, deux expériences supplémentaires ont été réalisées pendant 8 et 50 heures (correspondant respectivement à l'étape d'initiation et de propagation de la réaction).

Les résultats de l'analyse HPLC pour ces tests sont présentés dans le Tableau 21. La Figure 29 contient les spectres FTIR enregistrés pour les différents mélanges soumis au PetroOxy et la Figure 31, les chromatogrammes de l'essai.

Tout d'abord, la Figure 28 représentant l'évolution de la pression en fonction du temps montre que la partie de la courbe correspondant à l'étape d'initiation se superpose à la fois pour le lubrifiant commercial (Huile A) et l'ester de néopolyol (Ester E). L'effet antioxydant des additifs reste latent pendant les premières heures. La concentration des espèces radicalaires ne cesse d'augmenter pendant cette période.

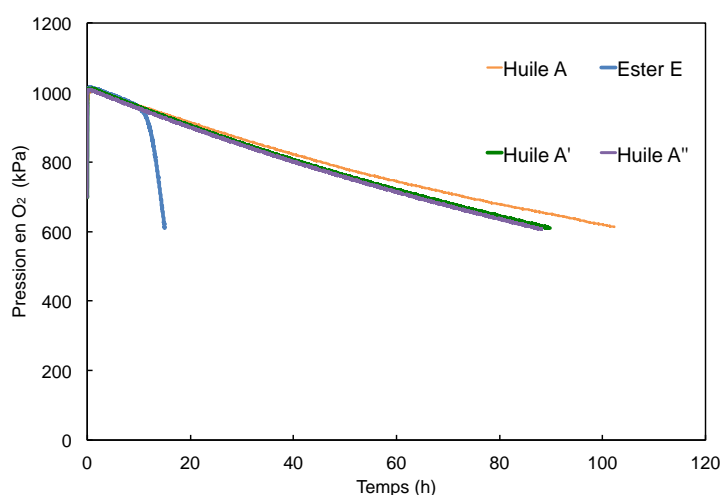


Figure 28 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile vieillie au PetroOxy à $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 700\text{ kPa}$ – Ester E (bleu), Huile A' (vert), Huile A'' (violet) et Huile A (orange).

						Concentration des additifs (% restant), analyse HPLC		
T	P _i	Diminution O ₂	vO ₂ moy	t	k _{app}	PAN	DODPA	TCP
(°C)	(kPa)	(kPa)	(kPa/h)	(h)	(kPa/h)	(%)	(%)	(%)
		56	7,00	8	6,11	38	87	100
150	700	284	5,68	50	5,80	0	52	100
		396	4,60	102	4,69	0	21	99

Tableau 21 – Résultats de la quantité d'O₂, du temps et de la concentration des additifs obtenus pour l'huile A à 8, 50 et 102 h.

Après 8 heures de réaction, c'est-à-dire à la fin de la phase d'initiation, la consommation du PAN a atteint 62 %, alors que le DODPA a été consommé dans une très faible mesure (seulement 13 %) (Tableau 21). Cela signifie qu'une certaine quantité des radicaux formés au cours de l'étape d'initiation a déjà réagi avec les molécules du PAN. Les molécules d'ester sont bien préservées de l'oxydation pendant ces 8 premières heures de réaction, comme le confirment les spectres FTIR identiques obtenus dans le cas d'une huile A non oxydée (huile de référence) et une huile ayant subi 8 heures d'oxydation (Figure 29).

Au bout de 50 heures d'oxydation, le PAN est complètement consommé, ainsi que la moitié de la quantité initiale de DODPA (soit 50 %). À ce stade de la réaction, nous sommes dans l'étape de la propagation, le PAN laisse la place au DODPA, qui, à son tour, neutralise les radicaux [85]. Tout comme dans les études antérieures menées chez Safran Aircraft Engines [37, 65], le PAN est le premier additif protecteur qui réagit contre l'oxydation de l'ester. En effet, Hunter *et al.* ont montré que le PAN réagissait afin de limiter la formation de radicaux et d'hydroperoxydes et ainsi limiter l'étape d'initiation [85]. Le profil FTIR montre également cette étape à travers le léger épaulement près de la liaison C=O ester apparu après 50 heures.

Après 102 heures de réaction, correspondant à une chute de pression d'O₂ de 40 %, plus de 80 % du DODPA initial a été consommé et l'oxydation de l'ester devient encore plus évidente dans les spectres FTIR. À ce stade, le pic caractéristique de la formation d'alcool (liaison C-

O) présente une forme et une intensité similaires à celles observées pour l'ester de néopolyol (Ester E).

De plus, l'épaulement proche de la liaison carbonyle de l'ester apparaît plus nettement pour l'huile après 102 h d'oxydation en se rapprochant à son tour du cas de l'huile A. Bien qu'une analyse quantitative des profils FTIR ne soit pas simple, on peut tout de même en conclure qu'une huile ayant subi 102 h d'oxydation/vieillessement en PetroOxy est équivalente à une huile sans additifs.

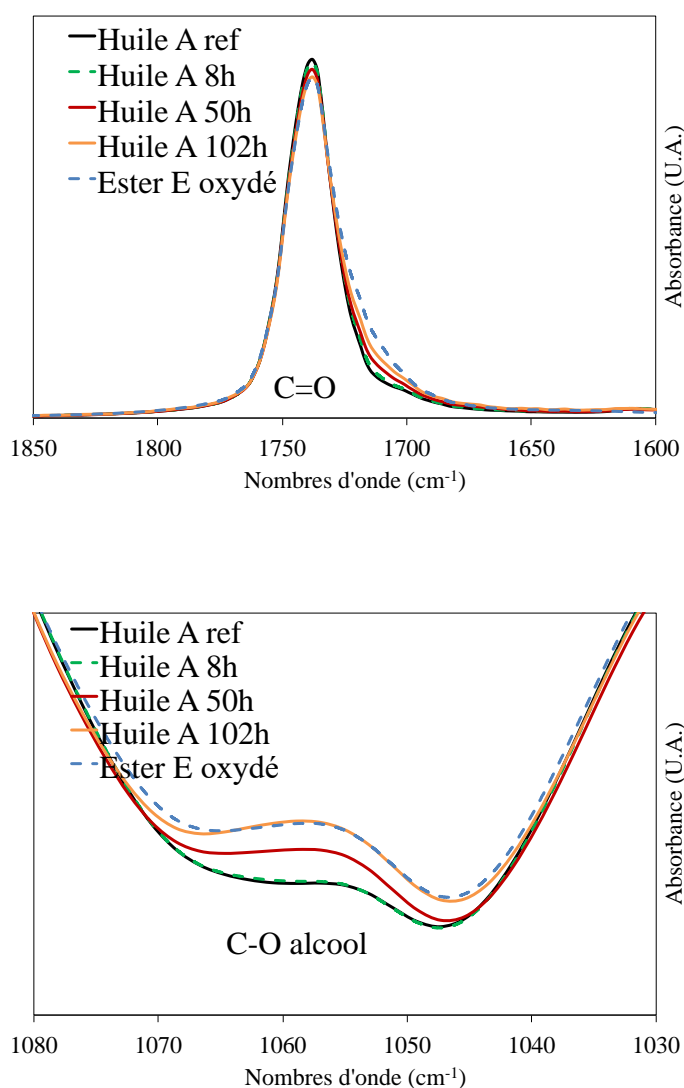


Figure 29 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR pour l'huile A (orange) et l'Ester E (bleu) vieillis au PetroOxy.

Le Tableau 21 montre que le taux de consommation d'oxygène k_{app} de l'huile A est plus faible que celui du mélange de l'ester de néopolyol et du PAN (Huile A') ou du DODPA (Huile A''). Cette diminution pourrait s'expliquer par les effets synergiques des antioxydants [52]. Pour l'huile A, 79 % du DODPA ont été consommés et seulement 57 % pour le mélange entre l'ester de néopolyol et le DODPA (Huile A'') alors que pour le PAN, le taux de consommation de l'additif était égal pour le lubrifiant commercial (Huile A) et le mélange (Huile A'). Ceci montre que le mécanisme d'oxydation du PAN en présence ou en l'absence d'autres additifs est le même alors que celui avec le DODPA est différent. Il est possible que le DODPA réagisse également avec d'autres produits formés lors de l'oxydation, ce qui expliquerait les résultats obtenus. De plus, la comparaison des temps de rétention des produits formés issus de l'huile A avec les produits issus des mélanges (Huile A' et Huile A'') indique également ce constat. La plupart des produits formés à partir du PAN sont également présents dans l'huile A oxydée (produits dont les temps de rétention sont de : 10,42 ; 11,07 ; 11,46 ; 12,70 ; 13,50 ; 13,94 ; 14,17 ; 15,01 ; 22,69 min). En revanche pour le DODPA, ce n'est pas le cas (Figure 30).

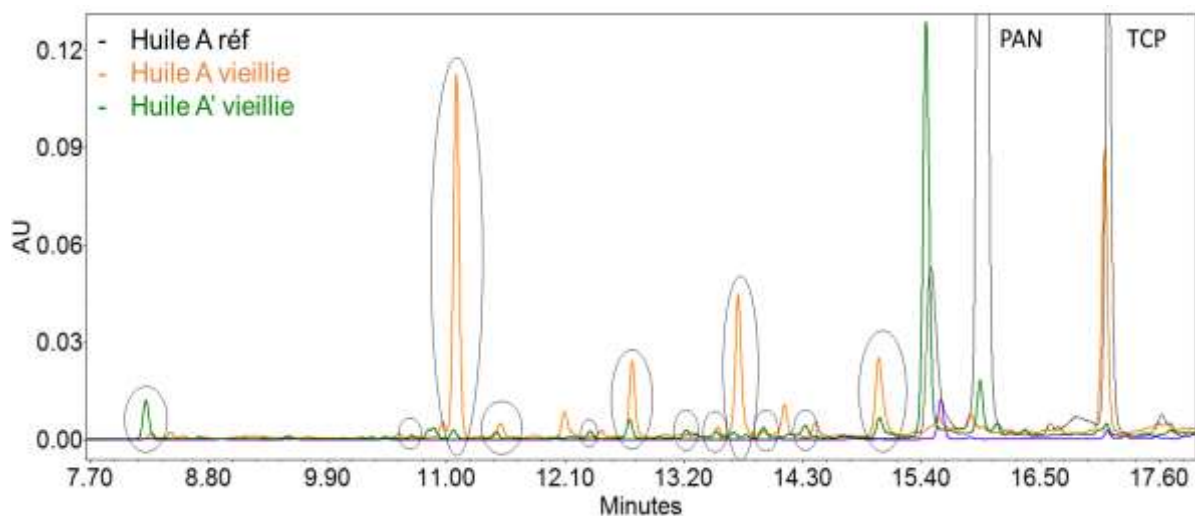
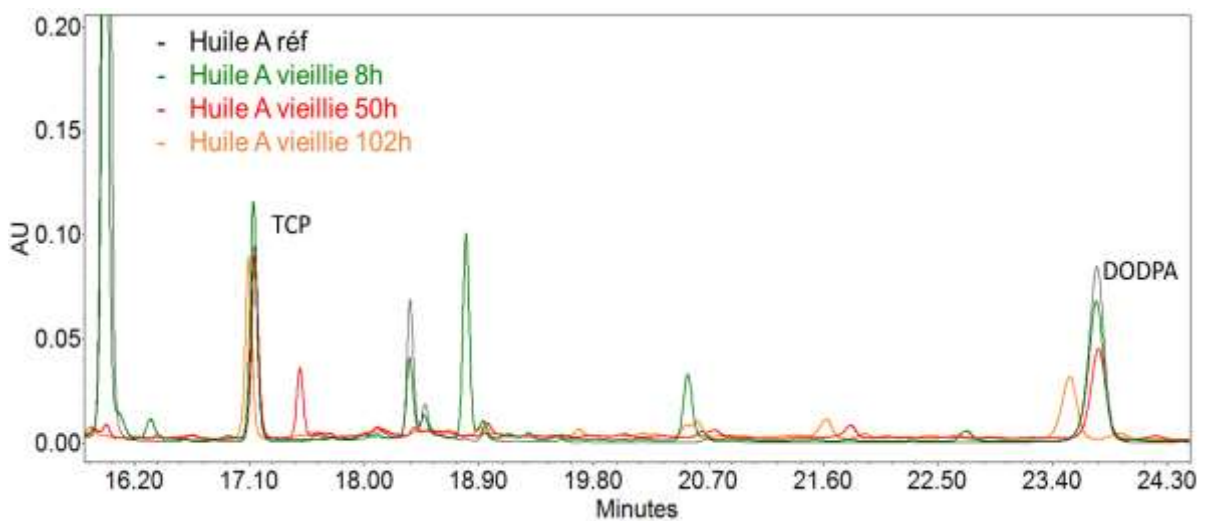
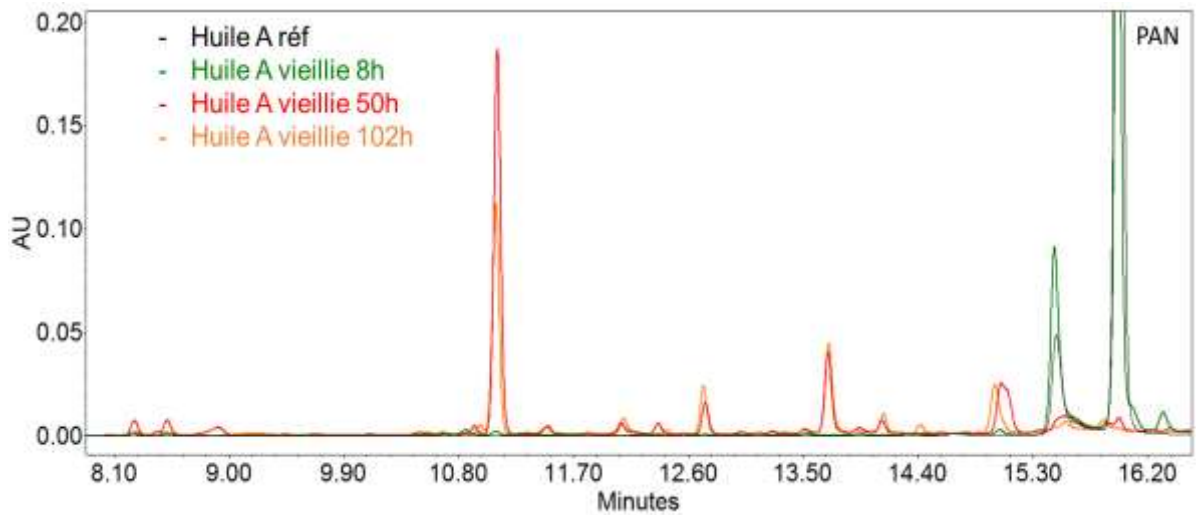


Figure 30 – Chromatogrammes HPLC de l'huile A avant oxydation (noir), l'huile A (orange), l'huile A' (vert) et l'huile A'' (violet) après oxydation au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa.

Les chromatogrammes HPLC de l'huile A aux différents temps de vieillissement sont présentés dans la Figure 31. La formation de nouveaux produits antioxydants est clairement visible. Le chromatogramme rouge montre une continuité dans la formation des produits initialement détectables au bout de 8 h (l'aire des pics augmente).

Cependant, ces produits formés ont disparu au bout de 102 h de réaction. Cela signifie sûrement qu'ils ont été consommés en contribuant à la protection de l'ester. Grâce à l'HPLC, il est donc possible de les détecter. Cependant sans spectrométrie de masse, ces produits n'ont pas pu être clairement identifiés.



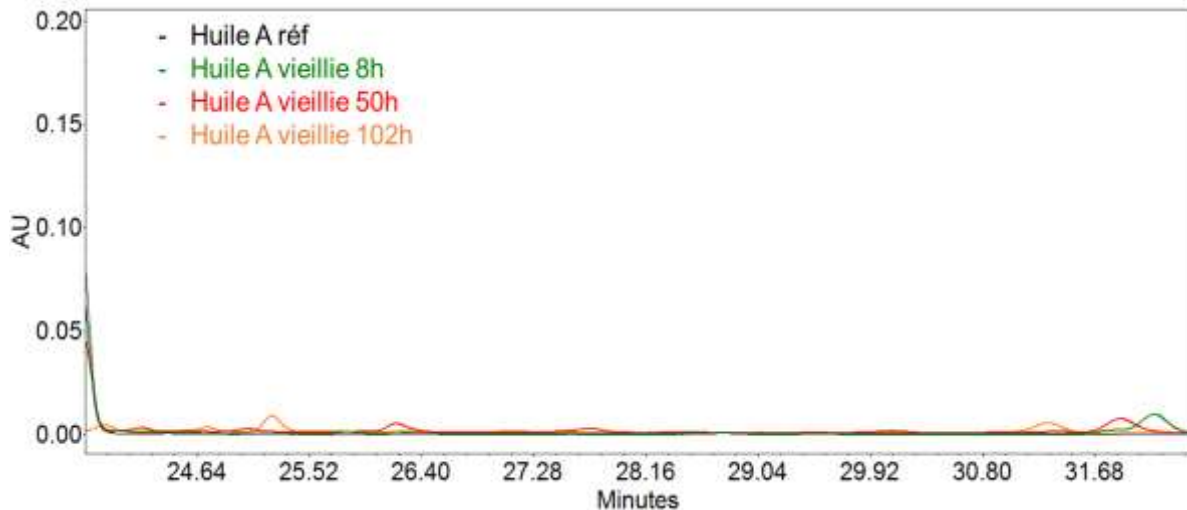


Figure 31 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A avant oxydation (noir), après oxydation à 8 h (vert), 50 h (rouge) et 102 h (orange) au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa.

La comparaison de la hauteur des pics des produits formés des huiles A et A’ montre que la plupart des produits issus de la dégradation de l’huile A sont formés dans de plus grandes proportions que dans les mélanges. Ce qui permet également d’expliquer le ralentissement de la consommation en oxygène observée lors de notre étude. Néanmoins, il semblerait que certains produits issus du PAN sont en quantité plus élevée que dans l’huile A (cas du produit au temps caractéristique 22,69 min). De plus, certains des produits détectés avec l’huile A après oxydation n’ont pas été formés pour les mélanges, ce qui devrait confirmer les effets synergiques des antioxydants.

3.2.4 Rôle du tricrésylphosphate (TCP)

L’additif testé dans cette section est l’anti-usure : le TCP. Comme sa fonction l’indique, ce n’est pas un antioxydant. Cependant, les études antérieures menées chez Safran Aircraft Engines [37, 65], indiquent que ce composé pourrait avoir un rôle face à l’oxydation. Nous allons donc investiguer dessus dans cette section. L’ester de néopolyol a été mélangé avec 3 % en masse de TCP [38] de la même manière que pour les antioxydants. On appellera cette huile A1. La solution a ensuite été oxydée dans les mêmes conditions que précédemment.

La Figure 32 présente l’évolution de la pression en fonction du temps pour le mélange ester + TCP (huile A1) ainsi que pour l’ester de néopolyol seul (Ester E). On peut remarquer dans cette figure que, l’anti-usure n’est clairement pas efficace pour prévenir l’oxydation de l’huile dans les conditions de cet essai. Ceci est logique étant donné que le rôle du TCP est avant tout

de limiter l'usure des pièces en formant un film protecteur [86]. Ce résultat souligne l'importance de la liaison N-H couplé aux composés benzéniques pour lutter contre l'oxydation. En effet, les aromatiques permettent à l'électron célibataire créé lors de la formation du radical A• de se délocaliser sur le noyau benzénique d'où sa forte stabilité. La seule présence des composés benzéniques ne suffit pas pour que le TCP ait un rôle d'antioxydant. Néanmoins, T. S. Chao *et al.* ont montré qu'un composé phosphoré combiné à une amine aromatique secondaire permettait d'améliorer la capacité antioxydante de ce dernier [61]. Cela signifie que la combinaison de l'anti-usure avec les antioxydants aurait une influence positive sur la stabilité à l'oxydation de l'huile.

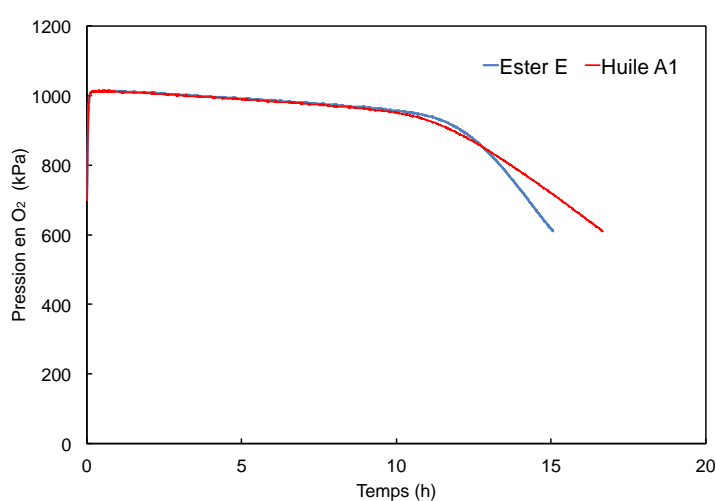


Figure 32 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile vieillie au PetroOxy à T = 150 °C et P = 700 kPa – Ester E (bleu) et Huile A1 (rouge).

Les spectres FTIR (Figure 33) montrent une dégradation de l'huile plus sévère que dans le cas de l'ester de néopolyol seul (Ester E). En effet, la diminution et l'altération de la liaison C=O semblent être légèrement plus accrues pour le mélange avec le TCP (Huile A1). On en déduit de ces spectres, la formation de composés carbonylés et de quelques produits alcooliques, qui devraient provenir de la réaction entre l'ester et l'oxygène. Le suivi de la teneur restante en TCP par HPLC montre une consommation de 11 % (Tableau 23) entraînant la formation de 9 produits détectés (Figure 34, Tableau 22) sans pour autant intervenir pour prévenir l'oxydation de l'huile.

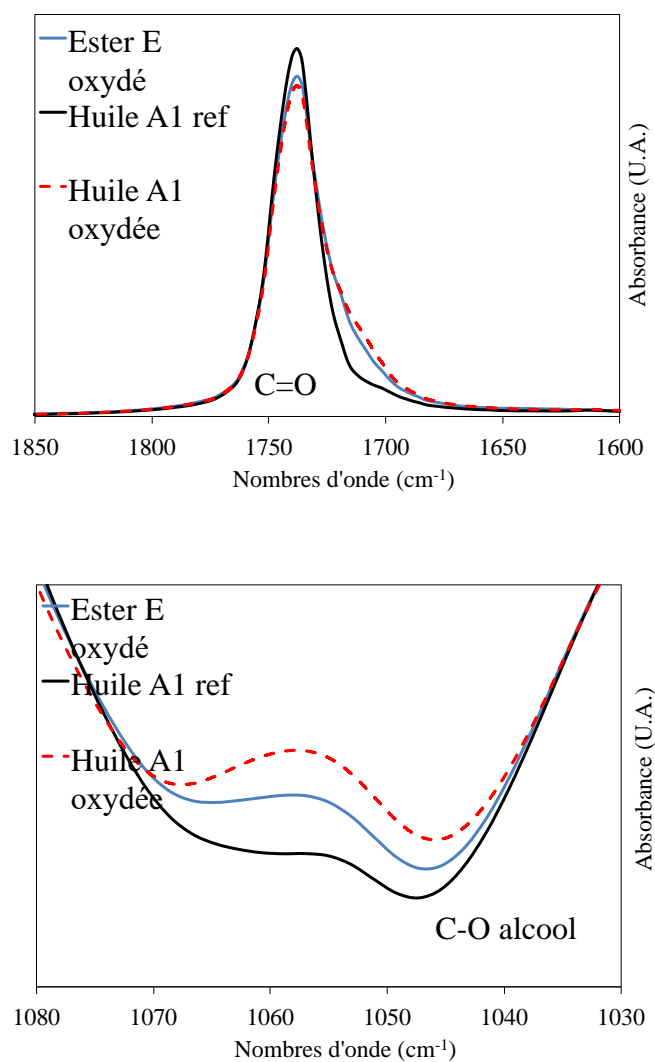


Figure 33 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR de l’huile A1 (rouge) vieillie au PetroOxy.

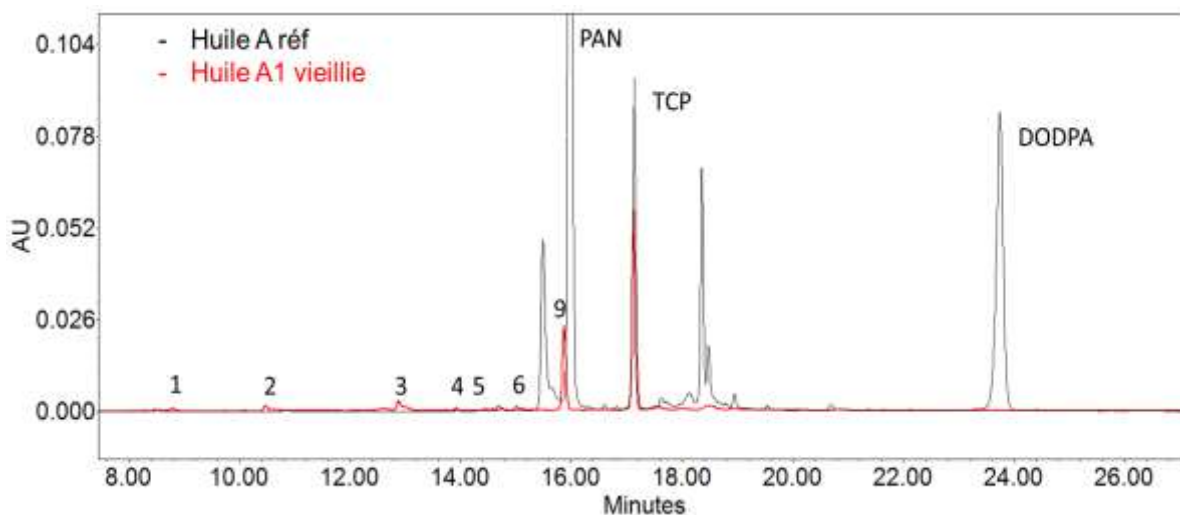


Figure 34 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A1 (rouge) après oxydation au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa et de l’huile A avant oxydation (noir).

Produits issus du TCP

Temps de rétention (min)	Surface du pic	Temps de rétention (min)	Surface du pic
8,80	2677	14,74	1995
10,47	6942	15,00	3471
12,88	20606	15,11	1278
13,91	3075	15,87	111138
14,57	1353		

Tableau 22 – Temps de rétention et surface du pic des produits détectés issus du TCP.

3.3 Effet de la température et de la pression sur l'oxydation

Enfin, après l'étude de l'oxydation des différents constituants de l'huile lubrifiante, cette partie traitera des paramètres importants pouvant influencer la dégradation thermo-oxydative en conditions PetroOxy et qui sont ; la température et la pression en oxygène.

3.3.1 Etude de l'influence de la température sur l'oxydation

L'Huile A (commerciale) a été oxydée à trois températures différentes (100, 150 et 200 °C) et à une pression initiale d'oxygène de 700 kPa, jusqu'à ce qu'une consommation en oxygène de 40 % soit atteinte.

La Figure 35 montre l'évolution de la pression de l'huile pour les trois températures de réaction. Elle met clairement en évidence l'effet de la température sur la vitesse d'oxydation. En effet, le temps nécessaire pour atteindre une consommation de 40 % en O₂ passe de 150 heures à 100 °C à environ 10 heures à 200 °C. Ce résultat est lié à la viscosité de l'huile qui diminue avec l'augmentation de la température. Cela permet alors d'augmenter la surface d'échange entre le gaz (O₂) et le liquide (huile) ce qui se traduit par une augmentation du taux de diffusion de l'O₂ au niveau de la surface du liquide et par conséquent à une oxydation plus rapide.

De plus, déjà à 150 °C (Figure 35 b) et encore plus remarquablement à 200 °C (Figure 35 c), un changement dans la vitesse de consommation en oxygène peut être observé. Cela se produit à environ 45 heures de temps de réaction pour l'expérience à 150 °C et beaucoup plus tôt, à environ 10 heures de temps de réaction, pour l'essai à 200 °C.

A 100 °C, la consommation en oxygène diminue lentement avec le temps correspondant à une longue phase d'induction de 147 h (Figure 35 a). Ce résultat est cohérent avec celui de l'analyse FTIR qui montre peu de changement sur le spectre comparé à l'huile de référence (Figure 36). En effet, le pic de la liaison C=O n'est pas altéré, l'étape de propagation n'a donc toujours pas été atteinte dans ces conditions.

Les analyses HPLC montrent que 70 % de l'additif PAN a été consommé (Tableau 23). Le PAN commence déjà à jouer son rôle d'antioxydant à des températures aussi basses que 100 °C. Ce qui n'est pas le cas du DODPA car aucune consommation n'a été détectée (Tableau

23). A cette température relativement basse, la consommation du PAN semble suffisante pour protéger le lubrifiant contre l'oxydation.

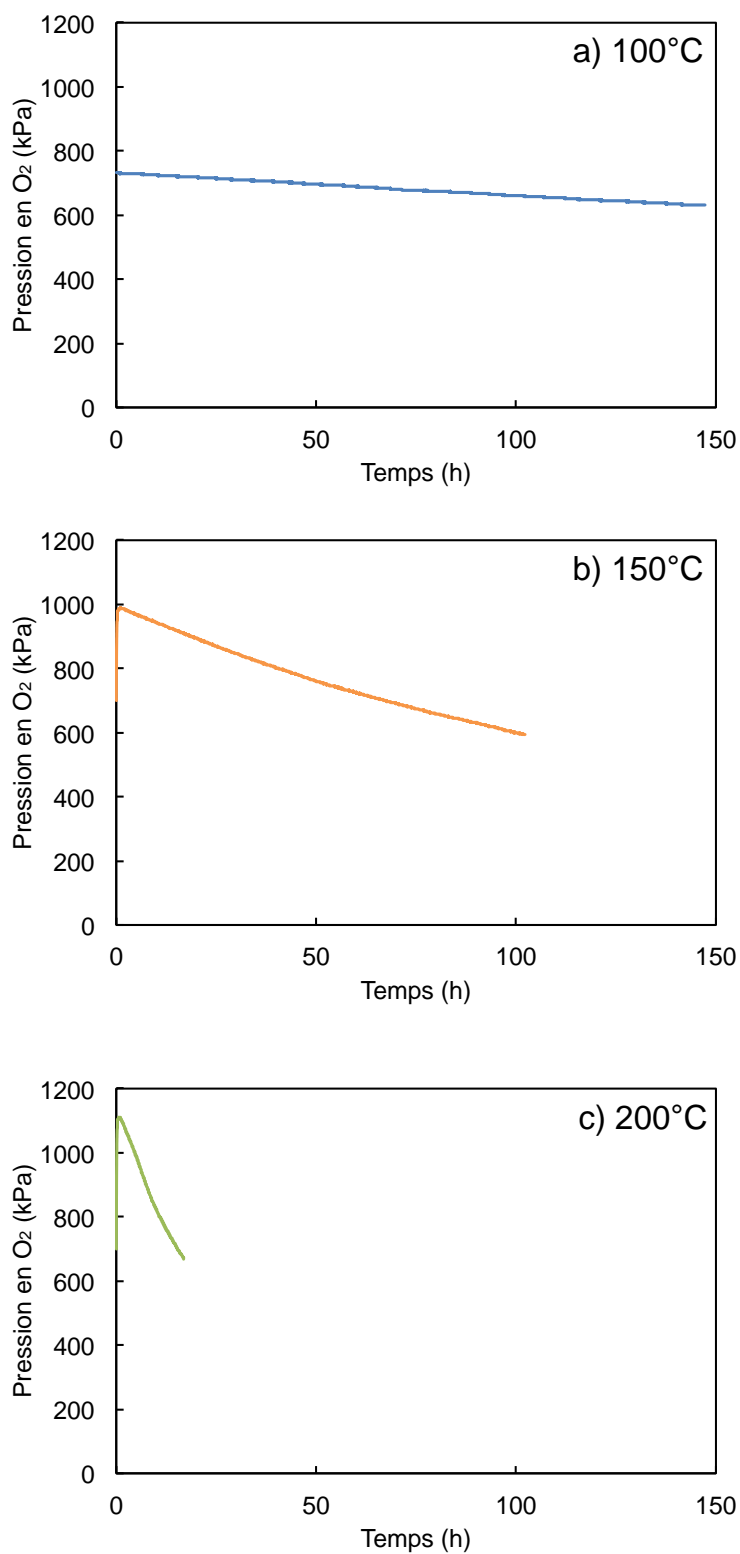


Figure 35 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile A vieillie au PetroOxy à T = 100°C (a), 150°C (b) and 200°C (c).

La constante de réaction cinétique k_{app} a été déterminée pour chaque expérience. Le Tableau 23 montre qu'en augmentant la température de 50 °C, on augmente la vitesse de réaction de 6 à 7 fois car la fréquence des collisions entre molécules augmente également ce qui implique une consommation plus rapide des réactifs dans le temps. La constante de réaction cinétique k_{app} est presque égale à $v_{O_2 moy}$ à 150 °C. La différence entre v_{O_2} et k_{app} observée pour 100 et 200 °C implique des paramètres importants qui ne sont pas pris en compte dans l'équation (III.3).

Basée sur l'équation d'Arrhenius (eq. III.4) décrivant la dépendance en température de la constante de vitesse de réaction, l'énergie d'activation de ces expériences a été déterminée en traçant le graphique de $\ln k$ en fonction de $1 / T$. L'énergie d'activation obtenue est égale à 56,34 kJ.mol⁻¹ ($\approx 13,5$ kcal.mol⁻¹).

$$k = A * \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{eq. (III.4)}$$

Les spectres infrarouges de l'huile de référence et oxydée sont présentés dans la Figure 36. Lors de l'oxydation, l'intensité du pic carbonyle (C=O) diminue à mesure qu'il devient plus large, ceci étant accompagné de l'apparition de l'épaulement. Cela devient particulièrement évident pour le lubrifiant oxydé à 200 °C, même s'il était déjà remarquable dans le spectre correspondant au lubrifiant oxydé à 150 °C. Il convient de mentionner que la liaison O-H des acides carboxyliques n'a toujours pas été détectée dans ces modèles FTIR. Des chaînes plus courtes c'est à dire des produits de plus bas poids moléculaire peuvent être formés à la suite de la rupture de la liaison C-O puisque les spectres ne pointent pas vers une compensation de la phase de polymérisation [45]. En effet, à des températures supérieures ou égales à 150 °C, des alcools primaires commencent à être produits, comme le montre la présence d'une bande d'intensité accrue apparaissant à environ 1064 cm⁻¹ lorsque l'intensité du pic C-O de l'ester diminue.

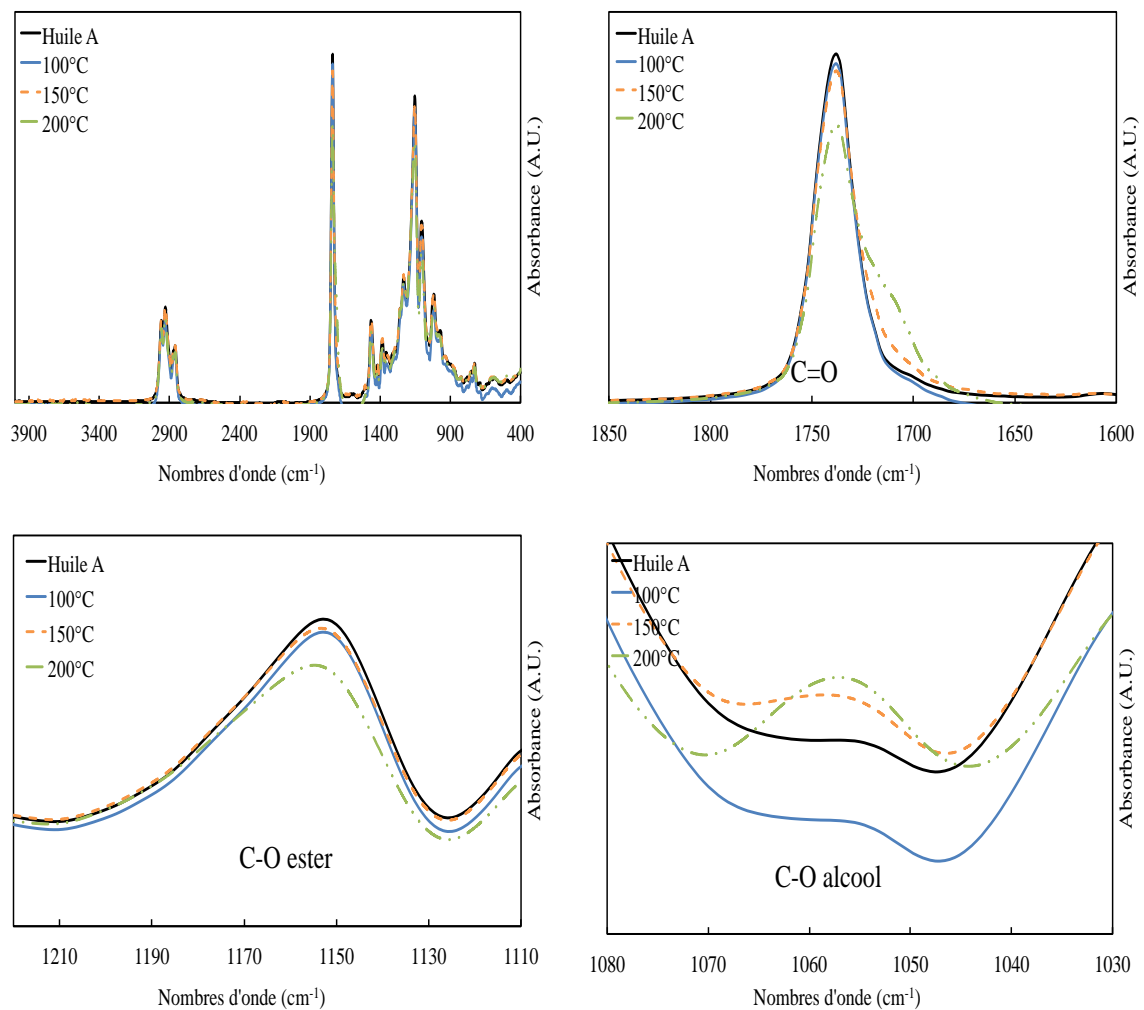


Figure 36 – Résultats de la Spectroscopie IRTF – ATR pour l’huile A vieillie au PetroOxy à différentes températures.

Les résultats de l'analyse HPLC (Tableau 23) indiquent une consommation complète du PAN à 150 °C et une importante consommation du DODPA (79 % consommés à 150 °C, 93 % à 200 °C). Il est donc possible que l'implication du DODPA dans le mécanisme d'oxydation provoque une modification du mécanisme de réaction qui devient visible à travers le changement de pente observé sur les courbes à 150 et 200 °C. Des températures de réaction plus élevées, et donc une accélération supplémentaire du processus d'oxydation, sont nécessaires pour activer l'antioxydant DODPA.

Les résultats présentés dans le Tableau 23 mettent également en évidence une consommation non négligeable du TCP, indiquant un éventuel rôle antioxydant de cet additif anti-usure. Cependant, les premiers résultats ont montré que le TCP seul ne jouait pas ce rôle.

Néanmoins, la combinaison de cet additif avec l'un des deux ou les deux antioxydants pourrait avoir un effet bénéfique contre l'oxydation.

La Figure 37 présente les chromatogrammes obtenus pour l'huile oxydée aux différentes températures. La quantité de produits détectés ainsi que les proportions augmentent avec la température (17 pics détectés pour l'huile oxydée à 100 °C et 25 pics à 150 °C) puis à 200 °C, on ne détecte plus que 22 pics. Il en est de même dans ce cas-là, on détecte des produits formés qui vont se consommer pour lutter contre la dégradation (hauteur du pic qui augmente puis diminue avec la température (bon catalyseur de la réaction)).

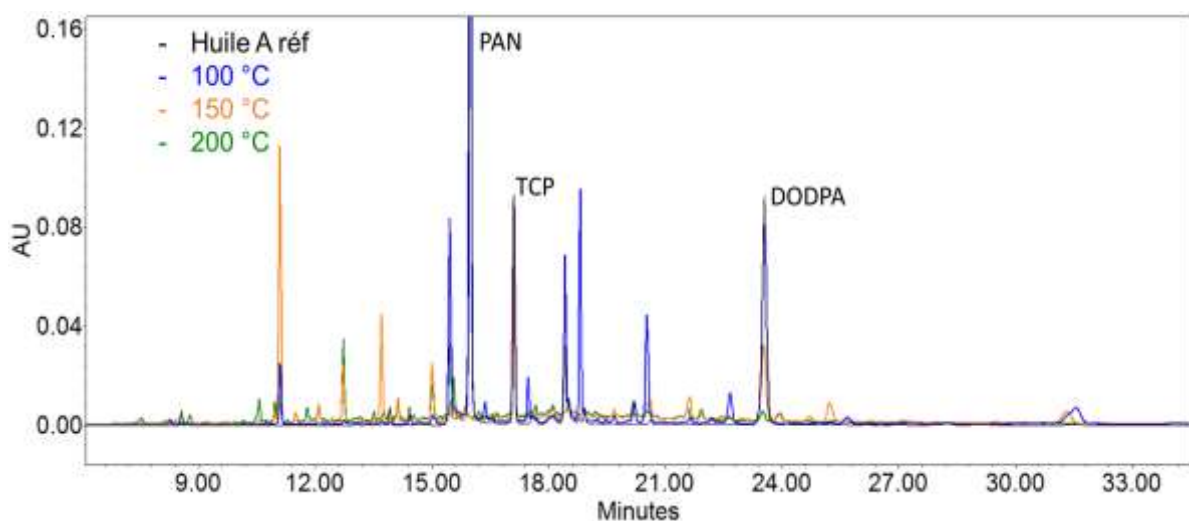


Figure 37 – Chromatogrammes HPLC de l'huile A avant oxydation (noir), après oxydation à 100 °C (bleu), 150 °C (orange) et 200 °C (vert) au PetroOxy à 700 kPa.

Tous ces résultats montrent qu'en dessous de 150 °C, la température est trop faible pour initier la dissociation de la liaison N-H du DODPA. Le PAN joue donc le rôle principal d'antioxydant, protecteur efficace des molécules d'ester de néopolyol face à l'oxydation. A partir de 150 °C, un important degré d'oxydation est observé, conduisant à la formation de produits d'oxydation à chaîne courte et à poids moléculaire inférieur.

3.3.2 Etude de l'influence de la pression d'oxygène sur l'oxydation

Afin d'analyser l'influence de la pression initiale d'oxygène lors de l'oxydation du lubrifiant commercial au PetroOxy, deux expériences ont été réalisées à 200 et 700 kPa, à une température de 150 °C et un $\Delta P = 20\%$ (au lieu de 40 %). L'évolution des courbes de pression en fonction du temps sont représentées sur la Figure 38.

En raison d'une plus forte pression maximale enregistrée pour l'expérience à 700 kPa (1010 kPa à 150 °C), la consommation de 20 % en oxygène a été atteinte après 43 heures de réaction, alors que l'expérience à 200 kPa (289 kPa à 150 °C) s'est terminée après 26 heures de réaction. Le taux de consommation en oxygène est également différent. Avec 198 kPa appauvri en 43 heures, le taux de consommation en oxygène pour l'expérience réalisée à 700 kPa était de 4,66 kPa/h, presque deux fois plus élevé que le taux mesuré pendant l'expérience à 200 kPa, soit 2,51 kPa/h. Ce fait indique une oxydation plus rapide lorsque la pression d'oxygène initiale augmente. Une pression d'oxygène plus élevée augmente la concentration du gaz à l'intérieur de l'autoclave et augmente ainsi la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de l'échantillon d'huile liquide, ce qui entraîne une augmentation du taux d'oxydation. Koh et al. [84] ont montré qu'il y a trois principales étapes à considérer dans l'oxydation d'un liquide parce qu'elle implique deux réactifs dans un état physique différent (liquide pour l'huile et gaz pour l'O₂).

L'oxygène est d'abord transporté vers l'interface gaz/liquide puis dissous à cette interface pour se diffuser et être consommé par oxydation se produisant à l'intérieur de la phase liquide. La pression partielle en oxygène dans la phase gazeuse pourrait donc avoir un effet sur deux paramètres concernant le processus global d'oxydation: le taux intrinsèque de la réaction chimique et le transport de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Ainsi, le degré d'avancement de chaque réaction dans cette section n'est pas le même mais on peut remarquer que le PAN est le premier antioxydant à être consommé soit une consommation complète à 700 kPa, et de 71 % de la quantité initiale à 200 kPa (Tableau 23). La consommation du DODPA est plus élevée pour une oxydation à 700 kPa que 200 kPa, bien que la réaction à 200 kPa était déjà assez rigoureuse pour commencer à impliquer l'effet antioxydant (et la consommation) du DODPA.

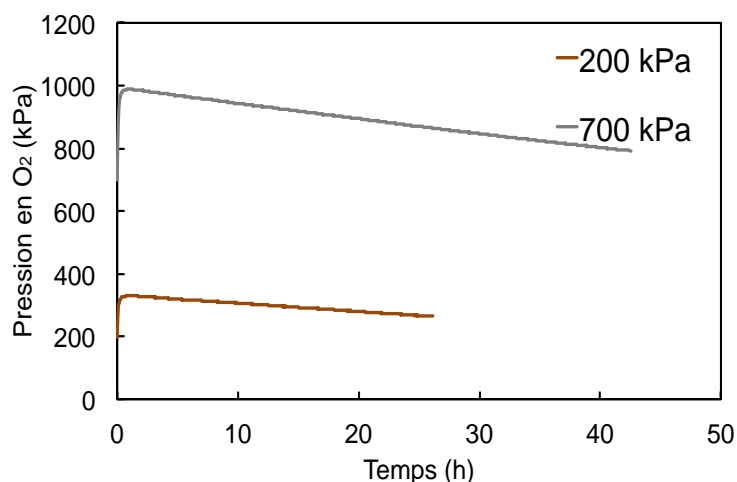
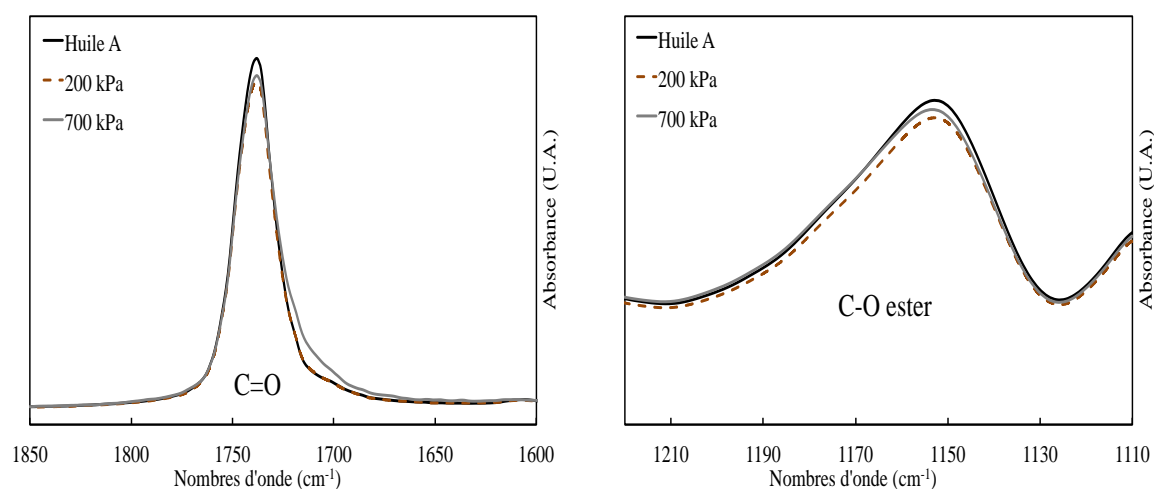


Figure 38 – Evolution de la pression en fonction du temps pour l’huile A vieillie au PetroOxy à $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 200\text{ kPa}$ ou $P = 700\text{ kPa}$.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge acquis pour ces échantillons d’huile oxydée sont présentés Figure 39. L’oxydation à 200 kPa n’entraîne pas de changements chimiques visibles dans le noyau de l’ester de néopolyol puisque le spectre FTIR obtenu pour la liaison carbonyle est pratiquement le même que l’huile de référence. On est toujours dans l’étape d’initiation. Cependant, la diminution de l’intensité de la liaison C-O de l’ester conduit à la formation d’alcools primaires en tant que produits d’oxydation. De plus, à 700 kPa, le spectre met en évidence l’étape de propagation par la modification de la liaison carbonyle.



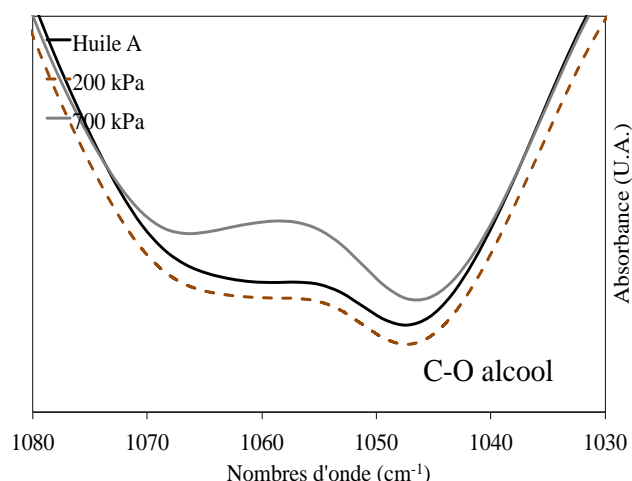


Figure 39 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR pour l’huile A vieillie au PetroOxy à $T = 150\text{ °C}$ et $P = 200\text{ kPa}$ (marron) ou $P = 700\text{ kPa}$ (gris).

De même, la pression en oxygène influe sur la formation des produits d’oxydation (Figure 40). Cependant, la plupart des produits formés sont détectés dans les deux expériences. Entre 18 et 23 min, 3 pics issus de la dégradation sous 200 kPa d’oxygène (courbe marron) semblent représenter des antioxydants actifs face à l’oxydation. En effet, ils ne sont pas ou plus visibles lorsque l’on opère à 700 kPa.

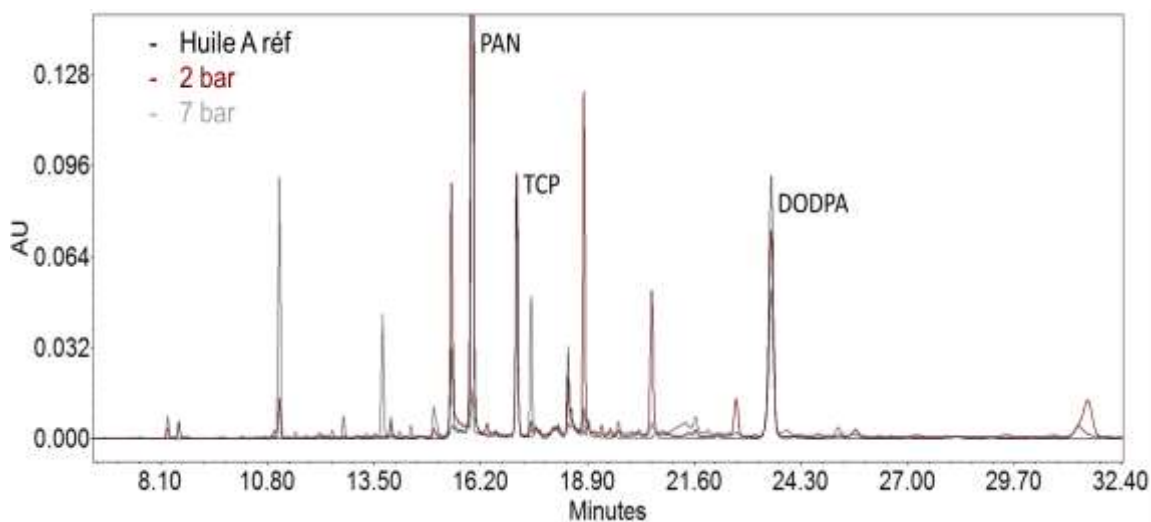


Figure 40 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A avant oxydation (noir), après oxydation à $T = 150\text{ °C}$ et 200 kPa (marron) ou 700 kPa (gris) au PetroOxy.

							Concentration des additifs		
							(% restant), analyse HPLC		
T	P _i	DiminutionO ₂	vO ₂ moy	t	k _{app}	E _a	PAN	DODPA	TCP
(°C)	(kPa)	(kPa)	(kPa/h)	(h)	(kPa/h)	(kJ/mol)	(%)	(%)	(%)
150	700	406	5,44	15	4,75	N/A	N/A	N/A	N/A
		405	5,18	90	5,22		2	N/A	N/A
		404	5,23	88	5,22		N/A	43	N/A
		405	6,30	17	4,59		N/A	N/A	89
		56	7,00	8	6,11		38	87	100
		284	5,68	50	5,80		0	52	100
100		233	1,59	147	0,70		33	100	100
150	700	396	4,60	102	4,69	56,34	0	21	99
200		444	28,96	17	33,22		0	7	83
150	200	66	2,54	26	2,51	N/A	29	84	100
	700	198	4,60	43	4,66		0	58	100

Tableau 23 – Récapitulatif des résultats de la quantité d'O₂, du temps et de la concentration des additifs obtenus pour tous les essais.

3.4 Conclusion

Nous avons clairement montré dans ce chapitre que le dispositif PetroOxy peut être utilisé pour étudier la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes aéronautiques. L'analyse HPLC montre que le PAN est le premier additif à jouer son rôle d'antioxydant dès 100 °C. L'énergie de dissociation de sa liaison N-H est plus faible que pour le DODPA.

Ensuite, lorsque le DODPA prend « le relais », cela provoque un changement dans le mécanisme d'oxydation qui pourrait être observé dans les courbes d'appauvrissement en oxygène à des températures plus élevées. L'étude séparée de leur comportement montre que, en combinant les deux antioxydants, il est possible d'augmenter encore la stabilité à l'oxydation du lubrifiant grâce à leur effet synergique.

Les analyses FTIR montrent la dégradation des deux liaisons principales de l'ester, c'est-à-dire la liaison C=O correspondant à la formation de produits carbonylés et la liaison C-O, qui conduit à la génération de produits alcools. Néanmoins, même dans ces conditions d'oxydations sévères, aucune liaison correspondant à des acides carboxyliques n'a été détectée. Aucun dépôt n'a été retrouvé non plus. L'étape de propagation semble être indiquée par l'altération de la liaison C=O.

Enfin, l'HPLC a permis de montrer que la consommation des additifs antioxydants entraîne la formation de produits dérivés. Certains de ces produits sont également actifs face à l'oxydation donc la liaison N-H est régénérée. De plus, les produits issus du DODPA semblent être plus actifs face à l'oxydation que ceux issus du PAN. Malheureusement, dans cette étude, il est difficile d'en dire davantage sur ces produits de dégradation. Ils pourraient être identifiés par spectroscopie de masse. Cela n'a pas été étudié dans ce travail mais pourrait faire l'objet d'études futures. Les conditions d'analyse en MS doivent néanmoins être mises au point.

Le RSSOT est une bonne méthode alternative pour comprendre et mesurer la stabilité à l'oxydation de l'huile aéronautique. C'est une technique rapide, simple et qui nécessite peu de suivi en temps réel. La surveillance de la consommation en oxygène via le système d'acquisition permet de déterminer l'effet de l'antioxydant et les deux étapes principales du mécanisme d'oxydation.

Il serait également intéressant d'oxyder l'huile avec un isotope de l'oxygène tel que $^{18}\text{O}_2$ afin d'être en mesure de déterminer les produits d'oxydation issus de l'oxygène dissous déjà présent dans l'huile. La quantité d'oxygène dissous est aussi une donnée inconnue.

Les résultats obtenus peuvent être un pas en avant vers l'évaluation de la stabilité à l'oxydation de l'huile à base d'ester de néopolyol par la méthode RSSOT. Cependant, cette dégradation est beaucoup plus sévère que la dégradation attendue dans un turboréacteur. C'est pourquoi, dans la suite de l'étude, nous allons maintenant simuler le vieillissement de l'huile à l'état de film mince.

Enfin, ce travail n'aurait pu être possible sans la participation de l'ONERA qui m'a gracieusement mis à disposition l'appareil PetroOxy. De plus, ANTON PAAR a gentiment réalisé les trois expériences à 100, 150 et 200 °C (7 bar et $\Delta P = 40\%$).

**Chapitre IV : Etude de la dégradation sous oxydation de
l'huile en film mince**

Chapitre IV : Etude de la dégradation sous oxydation de l'huile en film mince

L'étude du vieillissement accélérée (Chapitre 3) nous a permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels liés à l'oxydation sur l'ester de néopolyol et le rôle des additifs antioxydants. Néanmoins, cette dégradation, réalisée sous oxygène pur, n'est pas représentative d'un environnement moteur. Ce pourquoi, en parallèle de la conception du banc d'oxydation, où les conditions seront les plus proches du moteur, il a été décidé de comprendre les mécanismes réactionnels du vieillissement de l'huile en film mince dans un environnement sous air. Dans le circuit de lubrification, l'état film mince est situé sur les parois des enceintes AGB et TGB et les tubes d'alimentation et de récupération (Chapitre 1 – Tableau 1 p.21).

L'objectif de ce chapitre est :

- de comprendre le mécanisme d'oxydation d'une huile standard de type SPC (Standard Performance Capability) sous forme de film mince dans des conditions plus proches du vieillissement dans un moteur que celles du PetroOxy,
- de déterminer les constantes cinétiques propre à l'huile afin d'être en mesure de réaliser un modèle cinétique de la consommation des antioxydants en fonction du temps.

La première partie de ce chapitre présentera l'effet des additifs antioxydants sur l'oxydation. Nous verrons tout d'abord le rôle des additifs antioxydants lors de la dégradation d'une huile commerciale afin d'avoir une approche globale de la dégradation et les conséquences de l'oxydation sur l'ester de néopolyol seul (ne contenant pas d'additifs). Nous nous intéresserons ensuite au cas du mélange de l'ester ne contenant que le PAN et enfin, du mélange ne contenant que le DODPA dans le but de comprendre l'action de chacun sur l'oxydation. Nous comparerons ensuite les résultats obtenus du vieillissement sur plaque plane à ceux du PetroOxy présentés dans le Chapitre 3.

La seconde partie traitera l'influence des paramètres tels que l'épaisseur du film et la température sur l'oxydation. Ensuite, à l'aide d'un plan d'expériences, nous allons déterminer l'ordre de priorité de ces paramètres et la durée des essais sur l'oxydation puis nous déterminerons les constantes cinétiques utiles pour l'établissement du modèle cinétique de la dégradation d'une huile aéronautique.

Enfin, nous terminerons ce chapitre en présentant le résultat d'une évaluation de l'état de dégradation de l'ester en fonction de la teneur en antioxydants restante dans l'huile. Cette information étant en effet importante dans le cadre du suivi de la qualité de l'ester sur les moteurs déjà en flotte ou bien pour ceux en phase de développement.

4.1 Description des expériences de dégradation de l'huile

Pour cette étude, deux huiles de type SPC de deux fabricants² différents ont été utilisées. Même de fabricants différents, elles possèdent toutes les deux les mêmes additifs antioxydants qui sont le phényl-1-naphtylamine (PAN, C₁₆H₁₃N) et le dioctyldiphénylamine (DODPA, C₂₈H₄₃N).

Les mélanges de l'ester de néopolyol avec les différents additifs ont été préparés de la même manière que dans le chapitre précédent, c'est à dire, sous agitation dans des béchers chauffés à 80 °C jusqu'à homogénéisation de la solution. Les proportions d'additifs ajoutées à la base sont les mêmes que dans l'huile commerciale, soit 1 à 2 %. L'huile commerciale de type SPC (Standard Performance Capability) sera notée « Huile B » et « Huile A » selon sa provenance, le mélange de l'ester de néopolyol avec le PAN (Huile A') et avec le DODPA (Huile A'').

4.1.1 Présentation du matériel utilisé

La plaque utilisée pour la simulation du vieillissement a été fabriquée en interne au laboratoire à l'IJLRA. La fabrication a consisté à couper un cylindre de diamètre 120 mm en inox 304 L, d'une hauteur de 34 mm. L'intérieur, d'une profondeur de 13 mm, a été creusé au tour et un trou de 2 mm de diamètre y a été percé pour pouvoir y insérer un thermocouple. Le diamètre intérieur de la plaque est de 114 mm.

Un régulateur de température couplé au thermocouple est relié à la plaque afin d'avoir un contrôle plus précis de la température que celle que l'on pourrait avoir sur une plaque chauffante. Cela permet aussi d'effectuer des expériences jusqu'à 400 °C si nécessaire. Enfin, l'air permettant d'oxyder l'huile n'est autre que l'air ambiant présent dans la pièce.

² Par un souci de traitement paritaire de Safran Aircraft Engines envers les fabricants ainsi que la confidentialité de formulation des huiles, les noms des marques d'huile ne seront pas donnés dans ce document.

Ce dispositif permet d'étudier différents paramètres influents sur l'oxydation de l'huile que sont ; la température, l'épaisseur du film d'huile et le temps (Figure 41).

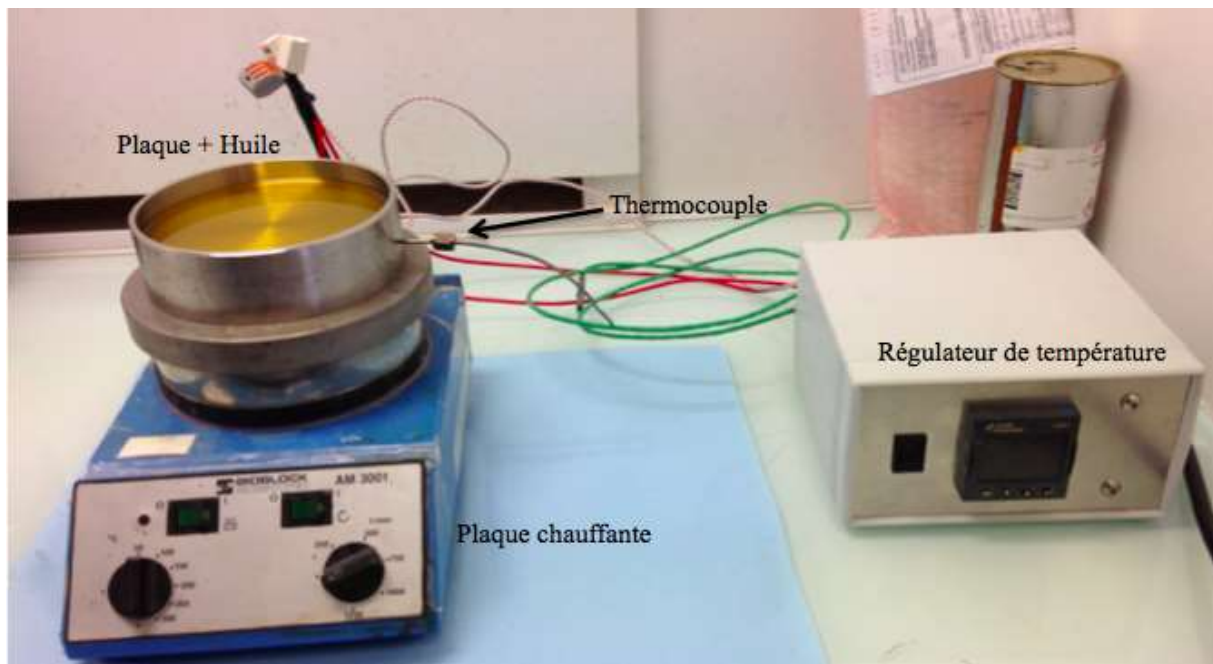


Figure 41 – Photographie du montage des expériences d'oxydation de l'huile sur plaque plane.

4.1.2 Description des expériences d'oxydation

Une série d'expériences a été réalisée sur la plaque chauffée avec de l'huile à température ambiante. Dans la première partie de l'étude, les mélanges dégradés sont :

- l'huile commerciale notée Huile B,
- l'ester de néopolyol (Ester E),
- le mélange ester avec du PAN (Huile A'),
- le mélange ester avec du DODPA (Huile A'').

Un volume de 65 mL, représentant une épaisseur d'huile sur la plaque de 6 mm, de chaque solution a été vieilli à 180 °C pendant 440 h. Des échantillons ont été prélevés à 0, 70, 180, 240, 350 et 440 h (Tableau 24).

Pour la seconde partie de l'étude, les essais ont été réalisés à :

- quatre températures de plaque différentes (100, 150, 165 et 180 °C)
- trois temps différents (10 h, 20 h et 30 h),

- et quatre épaisseurs de films différentes (1, 2, 4 et 6 mm).

On rappelle que lors du fonctionnement du turboréacteur, l'huile voit des températures comprises entre 80 et 160 °C en entrée et sortie moteur respectivement. Cette température peut toutefois monter à 300 °C dans les zones les plus chaudes des enceintes d'huile (Chapitre 1, 1.1.1.2).

Après refroidissement du dispositif à la température ambiante, l'huile est récupérée dans un flacon en verre de couleur brune, dans le but d'éviter de nouvelles formations de radicaux sous l'action de la lumière ce qui pourrait fausser les analyses chimiques.

Chaque échantillon prélevé a ensuite été caractérisé sous FTIR et HPLC comme précisé dans le Chapitre 2.

Nom	Composition	Expérience
Ester E	Ester de néopolyol	T = 180 °C, V _{huile} = 65 mL, épaisseur (e) = 6 mm, t = 440 h
Huile B (Fabricant 2)	Ester de néopolyol + PAN + DODPA	
Huile A'	Ester de néopolyol + PAN	
Huile A''	Ester de néopolyol + DODPA	
Huile A (Fabricant 1)	Ester de néopolyol + PAN + DODPA	T = 100, 150, 165 et 180°C e = 1, 2, 4 et 6 mm t = 10, 20 et 30 h

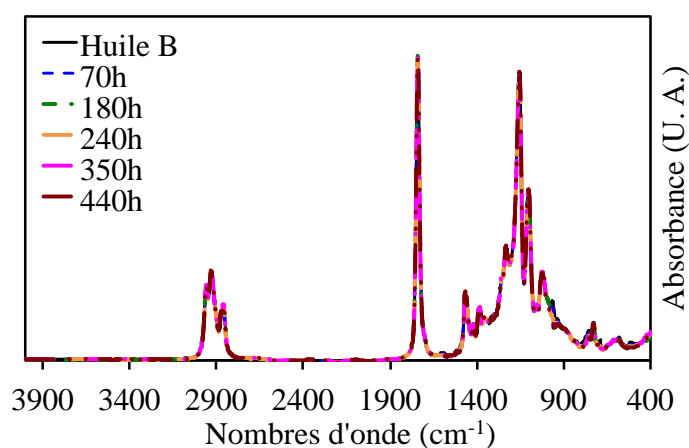
Tableau 24 – Tableau récapitulatif de la composition des différents mélanges et expériences.

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Etude de l'oxydation d'une huile commerciale

Le profil FTIR d'un film d'huile commerciale de 6 mm vieillie pendant 440 h à 180 °C sur plaque plane par rapport au spectre de l'huile commerciale non oxydée (Huile B) est présenté dans la Figure 42.

Les spectres de chaque échantillon se superposent à celui de l'huile de référence, les bandes d'absorbance semblent avoir la même intensité. Le spectre complet indique qu'aucune dégradation n'a eu lieu sur l'ester. La double liaison C=O caractéristique de l'ester ne présente pas d'altération, à ce stade du vieillissement. Il en est de même pour la simple liaison. Les alcools ainsi que les produits carbonylés n'ont pas été détectés (bande à 1030 – 1080 cm^{-1} , correspondant à la liaison C-O d'un alcool primaire et la liaison O-H à 3300 – 3200 cm^{-1}). Lors de l'oxydation d'une huile commerciale dans ces conditions de vieillissement, la présence des produits primaires d'oxydation dans la phase liquide ne sont donc pas encore visibles. Ces résultats montrent que les deux additifs antioxydants PAN et DODPA sont efficaces face à l'oxydation. Nous verrons par la suite, que pris individuellement, leur action antioxydante n'est pas similaire contrairement aux résultats du vieillissement réalisé sur le PetroOxy.



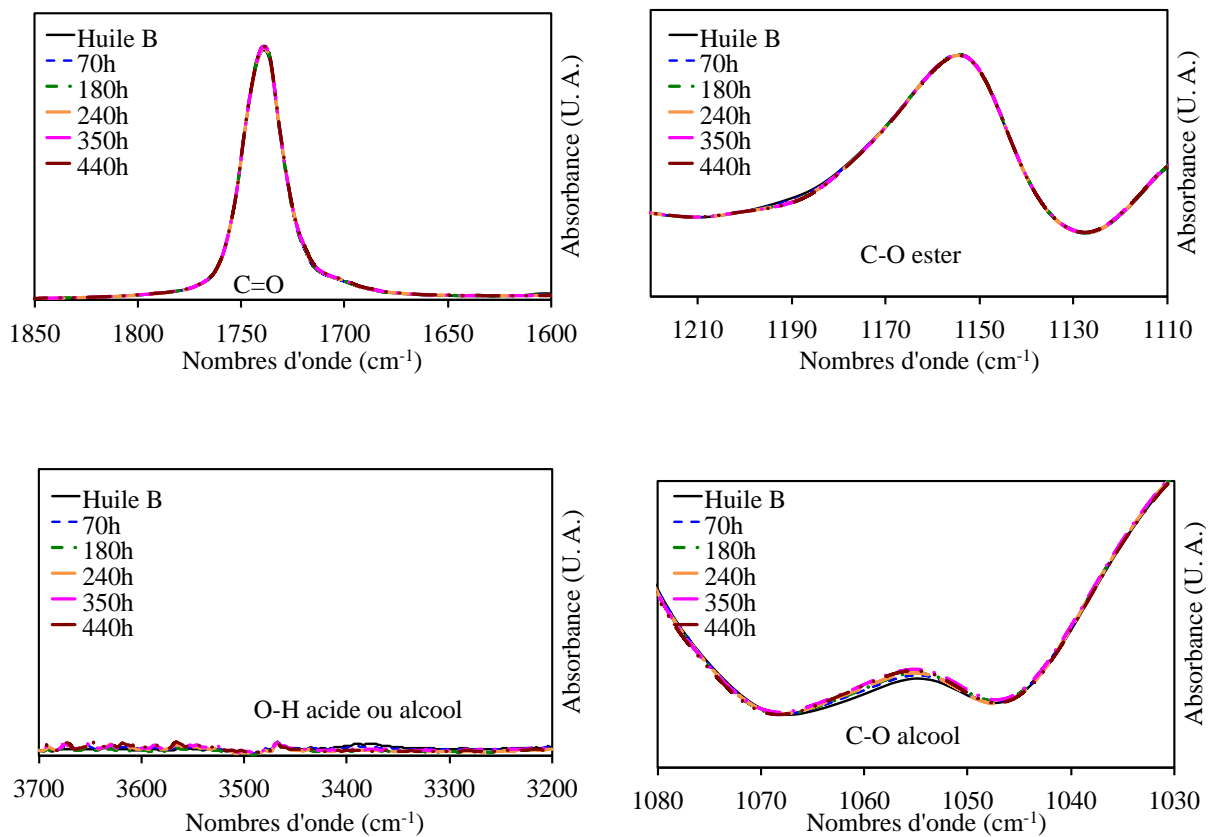


Figure 42 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’huile B sur plaque plane.

Les échantillons vieillis ont été ensuite analysés par chromatographie en phase liquide afin d’avoir un suivi de la consommation des additifs antioxydants au fur et à mesure de l’oxydation. Le Tableau 25 ci-dessous présente les résultats HPLC de la teneur restante en antioxydant en fonction du temps et la Figure 43, les chromatogrammes obtenus après oxydation. Comme nous pouvons le remarquer à partir de ces résultats, les pics caractéristiques du PAN et du DODPA diminuent avec la durée des essais et ce afin de pouvoir bloquer le mécanisme d’oxydation et protéger l’ester comme vu précédemment dans le Chapitre 3. La vitesse de consommation du PAN est clairement plus élevée que celle du DODPA ; presque la totalité du PAN a en effet été consommée après 70 h de vieillissement alors qu’après 440 h, le DODPA est encore présent dans le mélange avec un taux de 27 %. L’absence de produits d’oxydation primaires issus de l’ester en FTIR indique que cette teneur de 27 % de DODPA serait suffisante pour continuer à protéger l’ester.

Concentration des additifs (% restant), analyse HPLC			
T (°C)	t (h)	PAN (%)	DODPA (%)
180	0	100	100
	70	4	77
	180	0	55
	240	0	45
	350	0	33
	440	0	27

Tableau 25 – Résultats de la concentration restante en additifs antioxydants obtenus pour l'huile B.

La consommation des additifs antioxydants PAN et DODPA s'accompagne de la formation de produits d'oxydation. En comparant les différents chromatogrammes, 19 pics dérivés des antioxydants ont été détectés et numérotés (Figure 43). Les temps de rétention de chaque pic sont présentés dans le Tableau 26. Les résultats de ces analyses ont permis de démontrer l'existence de deux types de produits : ceux dont le pic augmente en fonction du temps d'oxydation (12 pics : n° 3 à 11, 13, 15 à 17) qu'on va appeler les produits finaux (annotés d'un cercle plein (noir)) et ceux dont le pic va se former puis se consommer en fonction du temps (7 pics : n° 1, 2, 12 à 14 et 18, 19) qu'on va appeler sous-produits ou produits intermédiaires (annotés d'un cercle vide (blanc), Figure 43). Ces produits intermédiaires semblent être des composés possédant également une liaison N-H ; ils vont donc réagir avec les radicaux libres pour protéger l'ester de l'oxydation [22, 45, 53, 55, 57, 58, 87] d'où la diminution du pic reflétant leur consommation. Ils ont donc un effet antioxydant. Nous retrouvons donc deux types de réaction qui sont soit $A \rightarrow B$ (produits finaux) ou $A \rightarrow B \rightarrow C$ (produits intermédiaires).

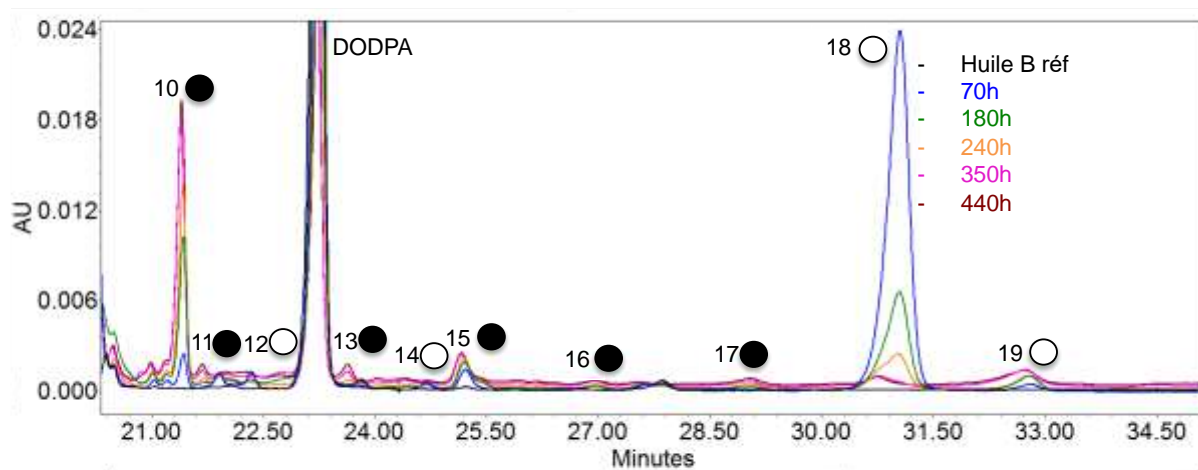
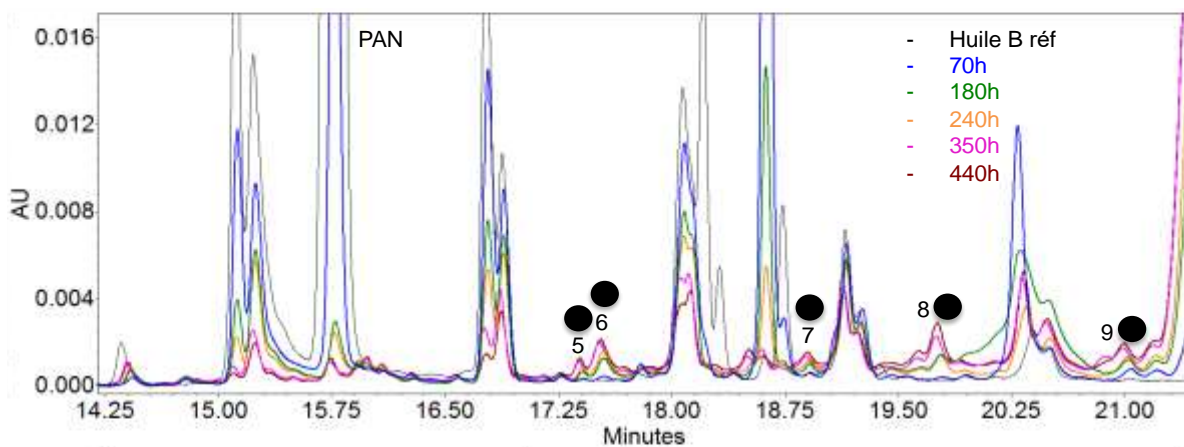
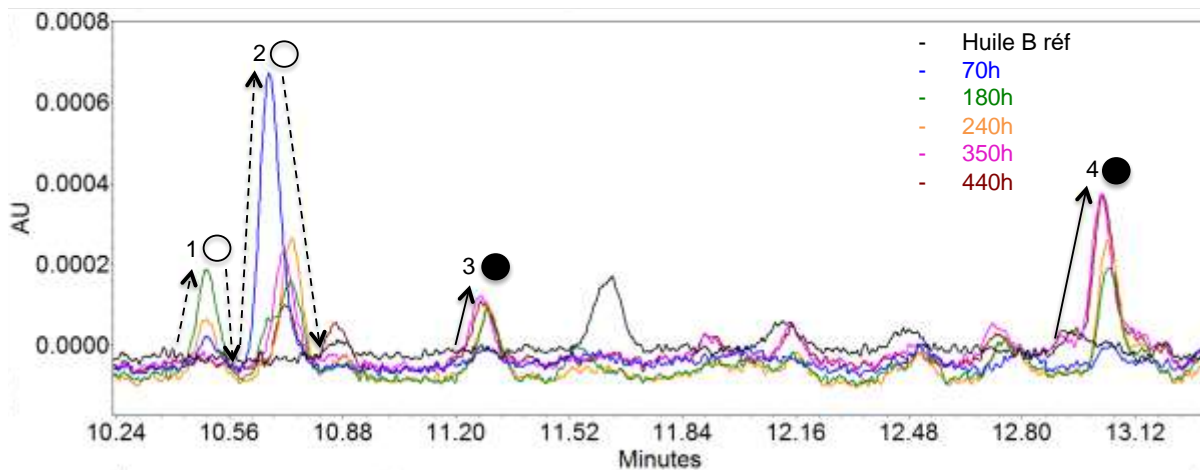


Figure 43 – Chromatogrammes HPLC de l’huile B avant oxydation (noir), après 70 h (bleu), 180 h (vert), 240 h (orange), 350 h (rose) et 440 h d’oxydation (marron) sur plaque plane à 180 °C.

Pic n°	Temps de rétention (min)	70 h	180 h	240 h	350 h	440 h	Type de produit
1	10,49	+	+	+	-	-	Sous-produit
2	10,68	+	-	+	-	-	Sous-produit
3	11,28	0	+	=	=	=	Produit final
4	13,03	0	+	+	+	=	Produit final
5	17,39	+	+	+	+	+	Produit final
6	17,53	+	+	+	+	+	Produit final
7	18,90	+	+	+	+	+	Produit final
8	19,76	+	+	+	+	+	Produit final
9	20,99	+	+	+	+	+	Produit final
10	21,39	+	+	+	+	+	Produit final
11	21,91	0	+	+	+	+	Produit final
12	22,35	+	-	-	-	-	Sous-produit
13	23,64	0	+	+	+	+	Produit final

14	24,69	+	-	-	-	-	Sous-produit
15	25,17	+	+	+	+	=	Produit final
16	26,96	0	+	+	+	=	Produit final
17	29,03	0	+	+	+	+	Produit final
18	31,03	+	-	-	-	=	Sous-produit
19	32,74	+	+	+	+	=	Produit final

Tableau 26 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile B (huile commerciale avec les deux additifs PAN et DODPA) ; 0 signifie que le produit n’a pas encore été formé après x heures de vieillissement, + : augmentation de l’aire du pic formé, - : diminution de l’aire du pic formé et = : l’aire du pic formé reste le même.

Le vieillissement sur plaque plane d’une huile commerciale permet de détecter les produits dérivés des antioxydants qui ont également un impact sur l’oxydation de l’ester mais aussi des produits finaux. L’huile peut endurer ces conditions de vieillissement (pas de dégradation de l’ester) grâce à la présence du PAN et du DODPA.

4.3 Rôle des additifs antioxydants

A présent que nous connaissons les conséquences liées à l’oxydation sur l’état de l’ester et la cinétique des antioxydants, nous allons, dans cette partie, exposer les résultats des essais de vieillissement de l’ester seul et l’effet de l’ajout d’un additif antioxydant.

4.3.1 Stabilité à l’oxydation de l’ester de néopolyol

Avant de s’intéresser aux additifs antioxydants, nous allons présenter les résultats sur l’ester de base qui, comme nous le rappelons, compose l’huile à 95 %.

L'analyse HPLC de l'ester de néopolyol n'a pas été possible car le détecteur UV utilisé ne détecte que les composés aromatiques.

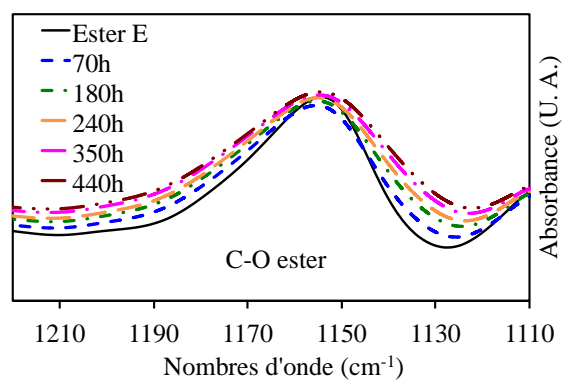
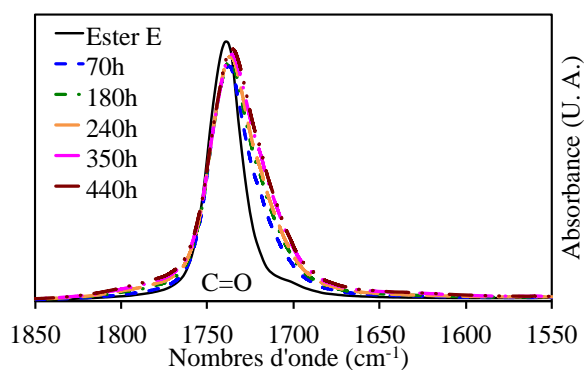
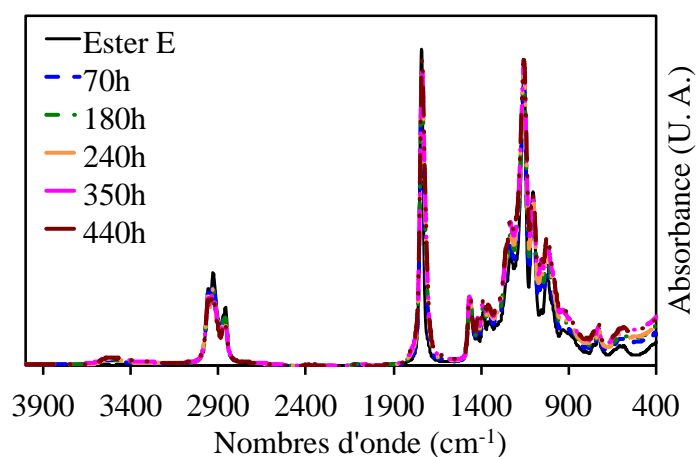
La Figure 44 présente le spectre FTIR de l'ester E soumis au vieillissement sur plaque plane et celui de la base ester de néopolyol non oxydée.

Contrairement à l'huile B contenant des additifs, on voit ici que le spectre FTIR de l'ester E évolue, ce qui signifie que l'ester est dégradé. Les changements observés sur les bandes d'absorbance typiques de l'ester ; les liaisons C-O et C=O [85] ainsi que la détection des alcools primaires et des acides carboxyliques deviennent de plus en plus évidente avec le temps. Pendant les premières heures de vieillissement et jusqu'à 70 h, la diminution des pics caractéristiques de l'ester indique une consommation liée à l'oxydation. Cela explique également la formation des produits alcools et carbonylés. Après ce temps, un ralentissement est observé par la surface des zones dégradés qui est plus faible qu'après 70 h de vieillissement et l'augmentation des pics de l'ester pourrait montrer que les produits d'oxydation formés (alcool et acide) sont susceptibles de réagir ensemble pour former de nouveaux esters [27] en plus grande quantité que les esters consommés. On a donc une réaction d'estérification or cette réaction est réversible (c'est l'hydrolyse de l'ester) [13]. Toutefois, la molécule d'eau formée aura tendance à s'évaporer sous l'action de la température entraînant ainsi l'équilibre vers la formation d'un ester. Les pics observés en FTIR présentent un équilibre entre les réactions de dégradation de l'ester de néopolyol (consommation entraînant la diminution de la quantité d'ester) et la formation de nouveaux esters (augmentation de la quantité d'ester).

De plus, un changement dans l'aspect de l'ester seul a été observé. L'échantillon est passé d'incolore (avant oxydation) à une couleur jaune (après oxydation) et la viscosité semble avoir augmenté. Cela pourrait indiquer une formation de produits à haut poids moléculaires (HMW) résultant de la polymérisation des premiers produits d'oxydation.

Quant au changement de couleur de l'ester, nous supposons qu'il est dû à la formation d'acides carboxyliques. Comme décrit dans le Chapitre 3, le changement de couleur pour un ester de néopolyol est dû à la formation de produits carbonylés et/ou de la double liaison dans la phase liquide [45]. Dans le cas du vieillissement sous PetroOxy, où les conditions d'essai sont plus sévères, l'ester n'a pas changé de couleur. Les résultats obtenus par spectroscopie FTIR n'ont pas montré d'acides carboxyliques (Chapitre 3). Or dans le cas du vieillissement

sur plaque plane de l'ester, il y en a. On suppose donc que le changement de couleur est associé à la formation d'acides carboxyliques. Cette hypothèse peut être vérifiée à l'aide d'un dosage acido-basique de la solution qui n'a pas été fait faute de disponibilité de quantité suffisante pour faire cette analyse.



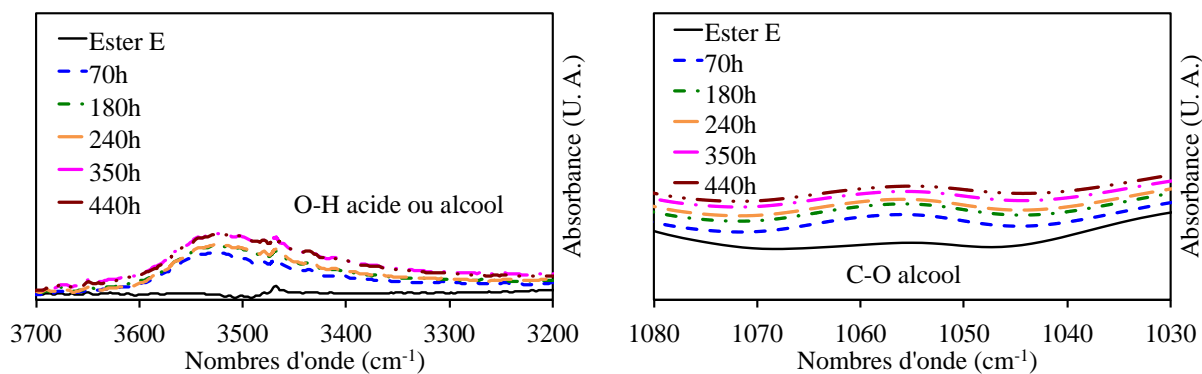
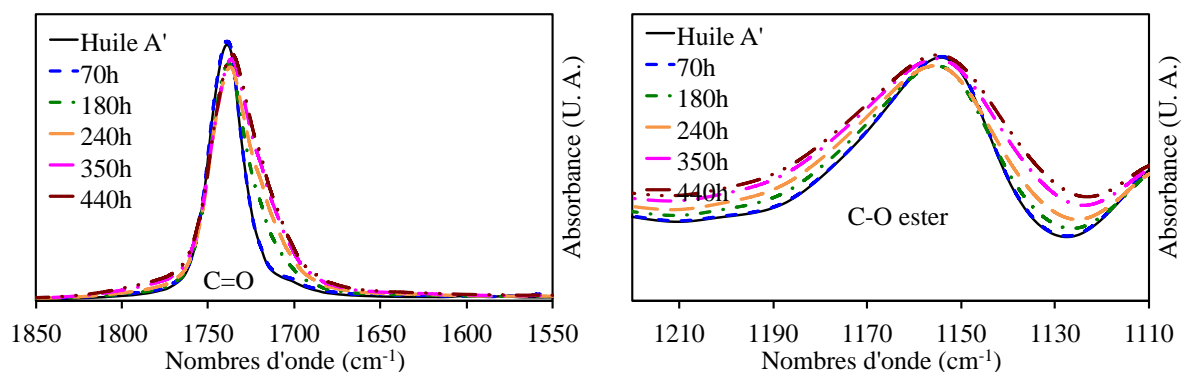


Figure 44 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’ester E sur plaque plane.

4.3.2 Rôle du phényl-alpha-naphthylamine (PAN)

Les expériences de vieillissement sur plaque plane réalisées avec l’huile commerciale et l’ester de néopolyol ont été étendues au mélange de l’ester avec un additif antioxydant. Cette partie a pour objectif d’étudier l’effet de l’amine aromatique secondaire PAN dans l’ester de néopolyol noté Huile A’ sur l’oxydation.

Les résultats FTIR montrent que le PAN est capable de protéger l’ester jusqu’à 70 heures dans ces conditions de vieillissement (Figure 45). Autrement dit, l’étape de propagation semble ne pas avoir lieu pendant les 70 premières heures. Il joue donc son rôle d’antioxydant. Néanmoins, passé ce délai, l’huile A’ se comporte comme l’ester E (base sans additifs) vu précédemment.



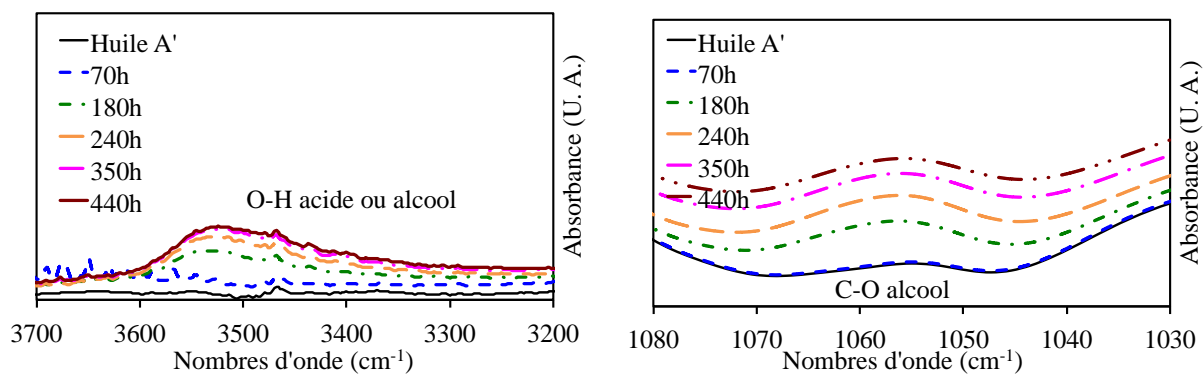


Figure 45 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’huile A’ sur plaque plane.

Les résultats HPLC du suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN sont présentés Figure 46. Sur ce graphe, nous comparons la vitesse de consommation de l’additif présent dans une huile commerciale (Huile B contenant les deux additifs PAN et DODPA) et dans l’huile A’ où le PAN est le seul antioxydant présent. Nous remarquons que dans les deux cas, la vitesse de consommation du PAN est rapide et quasi identique. Au bout de 70 heures de vieillissement, l’additif est quasiment totalement consommé, ceci explique pourquoi les résultats FTIR montrent qu’après ce temps, l’huile A’ se comporte comme l’ester E. Dans le cas de l’huile B, il semblerait que la cinétique du PAN reste inchangée par rapport à l’huile A’ et ce, malgré la présence du DODPA et des autres additifs.

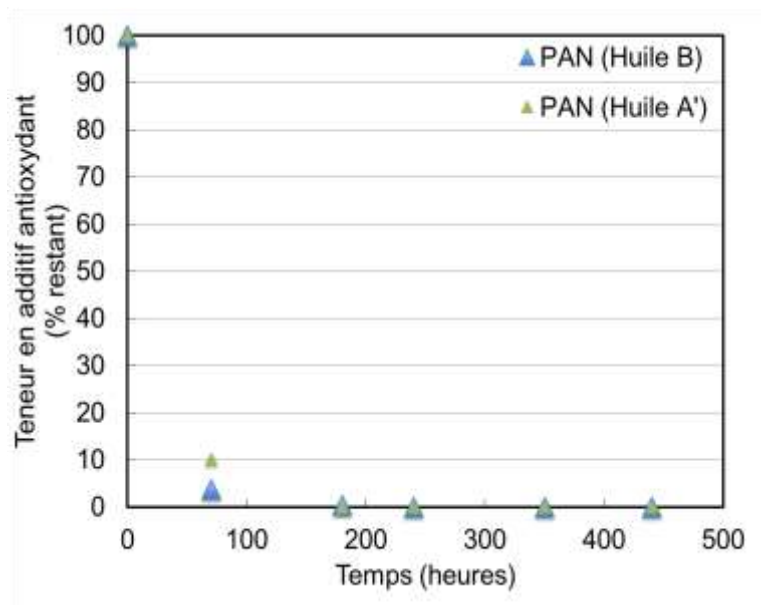


Figure 46 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN présent dans une huile commerciale (Huile B, bleu) et dans le mélange ester de néopolyol et PAN (Huile A', vert) en fonction du temps.

La Figure 47 montre les chromatogrammes HPLC du vieillissement du mélange de l'ester avec le PAN comparés au chromatogramme du mélange (huile A') non oxydée (noir). Le pic du PAN disparaît après 70 heures de vieillissement ce qui signifie que les échantillons prélevés à 180, 240, 350 et 440 h ne contiennent plus de PAN et donc plus d'additif antioxydant. C'est la raison pour laquelle les chromatogrammes obtenus ne détectent aucun pic. Nous allons donc nous focaliser sur le chromatogramme de l'huile A' vieilli pendant 70 h.

Contrairement à l'huile commerciale où l'on avait détecté une vingtaine de pics, lorsque le PAN est le seul additif antioxydant présent dans le mélange, 4 pics correspondant à des produits intermédiaires ont été détectés avec un temps de rétention de 10,76 min ; 13,27 min ; 14,90 min et 16,96 min représentant un produit dérivé du PAN (Tableau 27). Les conditions d'analyses effectuées n'ont pas permis de détecter plus de produits et ce, malgré une consommation à 96 % de sa quantité initiale. Il est possible que certains produits dérivés ne se retrouvent pas dans la phase liquide.

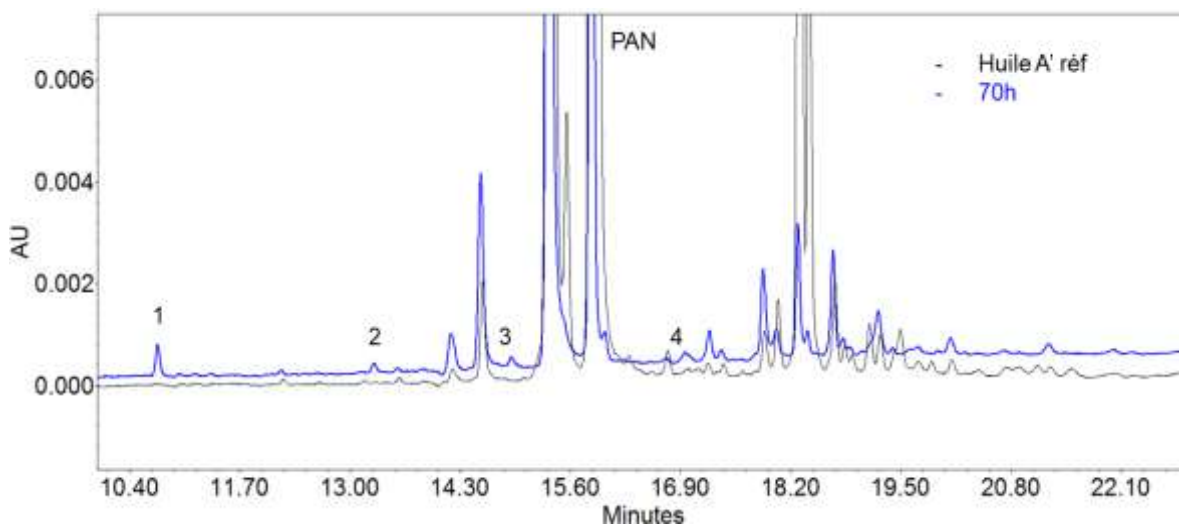
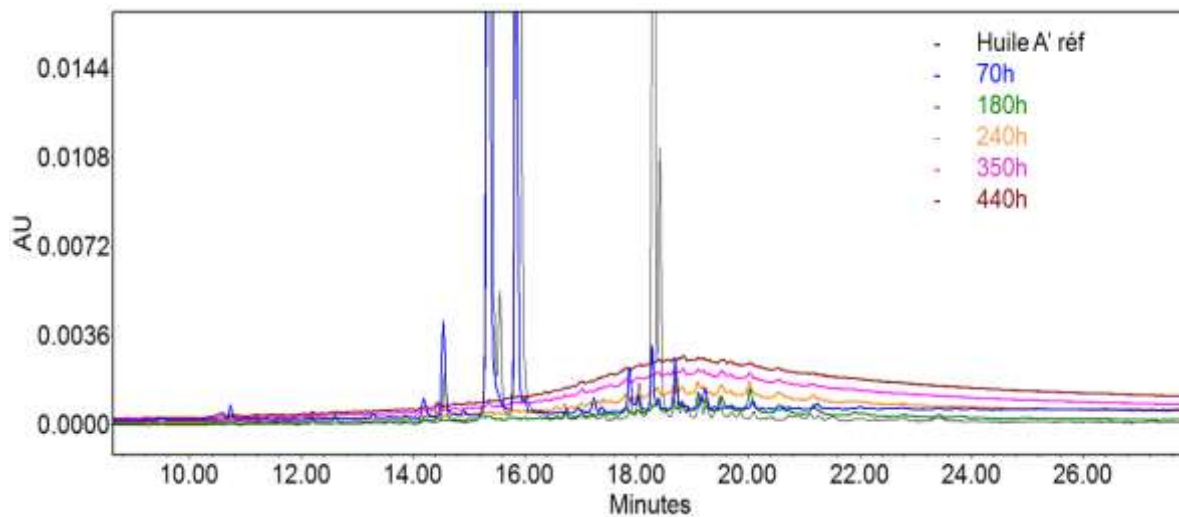


Figure 47 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A’ avant oxydation (noir), après 70 h (bleu), 180 h (vert), 240 h (orange), 350 h (rose) et 440 h d’oxydation (marron) sur plaque plane à 180 °C.

Pic n°	Temps de rétention (min)
1	10,76
2	13,27
3	14,90
4	16,96

Tableau 27 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile A’ (mélange ester et PAN).

Le vieillissement du mélange de l’ester avec l’antioxydant PAN (huile A’) montre que dans ces conditions d’oxydation, le PAN est rapidement consommé dans sa totalité. Malgré cela, seuls quatre pics sont détectés sur le chromatogramme HPLC contrairement au cas de l’huile commerciale. L’huile A’ ne contenant plus d’antioxydant, se comporte comme une base d’ester de néopolyol sans additifs (cf. spectre FTIR Figure 44 et Figure 45). Seul, le PAN n’est pas un antioxydant suffisant pour protéger l’ester de l’oxydation.

4.3.3 Rôle du dioctyldiphénylamine (DODPA)

Nous allons maintenant étudier l’effet de l’amine aromatique secondaire DODPA sur l’oxydation, peut-être apportera-t-il une meilleure protection de l’ester. Un film de 6 mm d’épaisseur du mélange ester ne contenant que le DODPA (Huile A’’) a été vieilli pendant 440 h à 180 °C sur la plaque plane.

La Figure 48 montre que la dégradation de l’ester constatée par FTIR n’est observée qu’après 350 h de vieillissement. L’huile A’’ possède donc une meilleure tenue face à l’oxydation que l’huile A’ (Figure 45). Le DODPA semble donc plus efficace que le PAN.

Les spectres FTIR montrent en effet que l’ester se dégrade moins ou moins rapidement avec le DODPA qu’avec le PAN (cf. Figure 45 et Figure 48). L’ester est protégé pendant 70 h en

présence du PAN seul contre 350 h avec le DODPA seul. De plus, dans l'huile commerciale (Huile B), en présence des deux additifs PAN et DODPA, nous avons vu que l'ester tenait encore après 440 h de vieillissement (Figure 42). La combinaison des deux antioxydants PAN et DODPA permet donc de prolonger la durée de vie de l'ester, ceci grâce aux effets synergiques [57].

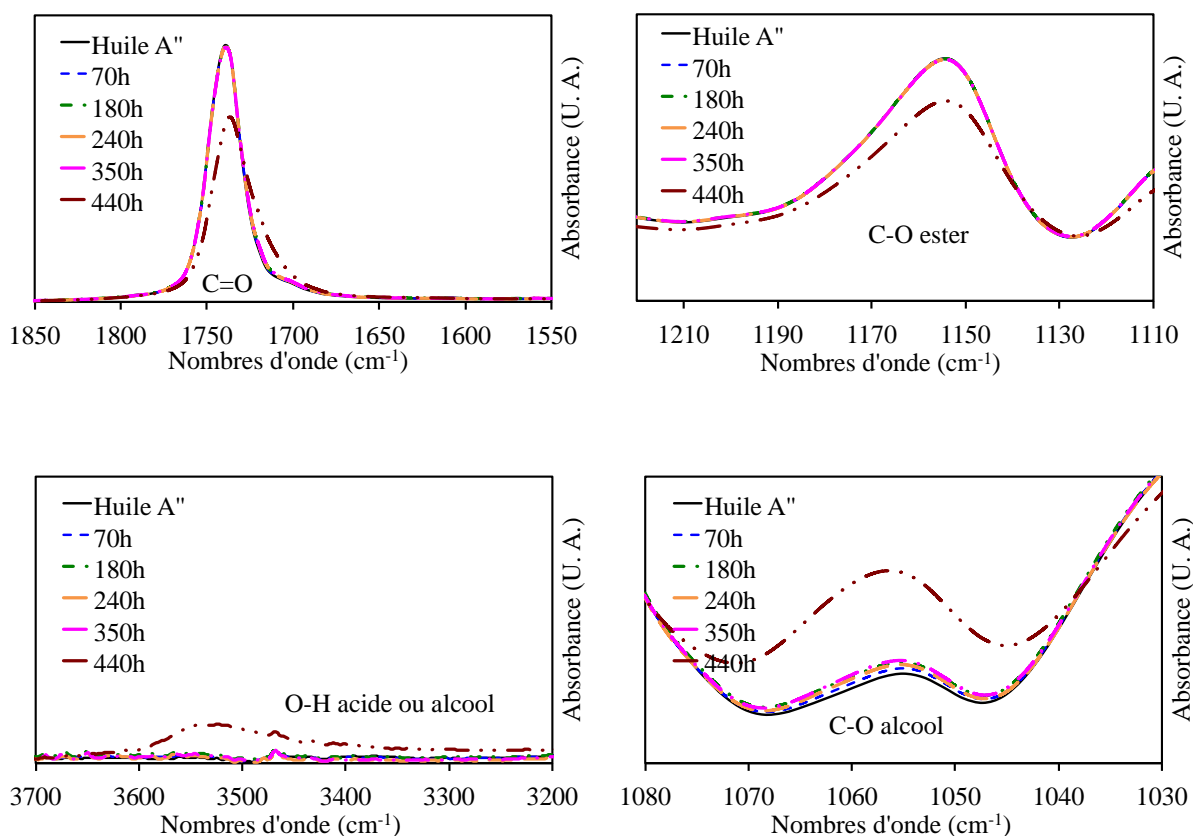


Figure 48 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l'huile A'' sur plaque plane à 180 °C.

Le suivi de la cinétique du DODPA au cours de l'oxydation dans l'huile B (en présence des deux antioxydants PAN et DODPA) et l'huile A'' (DODPA seul) est présenté Figure 49.

Le DODPA qui se retrouve seul après 70 heures de vieillissement (le PAN a disparu, Figure 46) dans l'huile commerciale (Huile B) disparaît moins vite que le DODPA contenu dans le mélange ester + DODPA (Huile A'') où l'additif est seul depuis le début du vieillissement (Figure 49). Cela signifie que malgré la disparition du PAN, celui-ci a tout de même un effet bénéfique sur le DODPA (probablement grâce aux produits intermédiaires créés par le PAN jusqu'à 70 heures). Ces sous-produits détectés pour le PAN (pic 1 à 4, Figure 47) peuvent

réagir avec les radicaux issus du DODPA pour former des produits finaux et intermédiaires (Tableau 28). Ces sous-produits (pic 1, 3, 4 et 6, Figure 50) peuvent également jouer un rôle antioxydant, c'est l'effet synergique des antioxydants [57]. Ils vont réagir avec les radicaux libres issus de l'ester à la place du DODPA ce qui va entraîner un ralentissement de la consommation du DODPA dans l'huile commerciale. Les radicaux issus du DODPA peuvent aussi se recombinaer entre eux pour former de nouveaux antioxydants en régénérant la liaison N-H [58].

Enfin, après 350 h de vieillissement dans l'huile A'', il ne reste plus que 12 % de DODPA, une quantité non suffisante pour protéger l'ester de l'oxydation, ce qui est confirmé par les spectres FTIR.

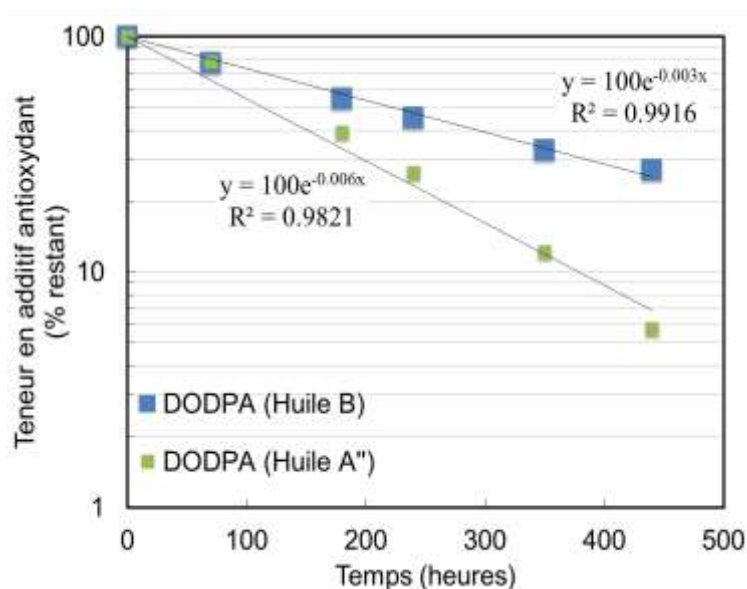


Figure 49 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant DODPA présent dans une huile commerciale (Huile B, bleu) et dans le mélange ester de néopolyol et DODPA (Huile A'', vert) en fonction du temps.

Dans ce mélange où le DODPA est le seul antioxydant, 7 produits sont détectés dont 3 produits finaux (pic 2, 5 et 7) et 4 sous-produits (pic 1, 3, 4 et 6). Les temps de rétention sont présentés dans le Tableau 28.

Or, dans le cas de l'huile commerciale (Huile B), 19 produits ont été détectés. Néanmoins, parmi ces produits, 3 pics (n° 8, 10 et 11, Figure 43) possèdent le même temps de rétention que des produits détectés pour l'huile A'' (correspondant respectivement au pic n° 2, 4 et 5,

Figure 50). Il est intéressant de noter que la quantité de produit détecté issu de l'intégration du pic 4 augmente puis diminue au cours de la dégradation dans le cas où le DODPA est seul (Figure 50) ce qui en fait un sous-produit ayant un effet antioxydant or dans le cas de l'huile B où le PAN et le DODPA sont tous les deux présents (Figure 43), ce pic (n° 10) ne cesse d'augmenter avec le temps, ce qui en fait un produit final. Ceci semble montrer qu'en présence du PAN, le mécanisme d'oxydation du DODPA n'est pas le même que s'il se retrouve seul avec l'ester de néopolyol. Enfin, comme les 16 autres produits (pic 1 à 7, 9, 12 à 19) ne sont retrouvés ni dans le cas du mélange de l'huile A' (PAN seul) ou de l'huile A'' (DODPA seul), ils doivent probablement provenir des réactions entre les radicaux issus du PAN et du DODPA [57].

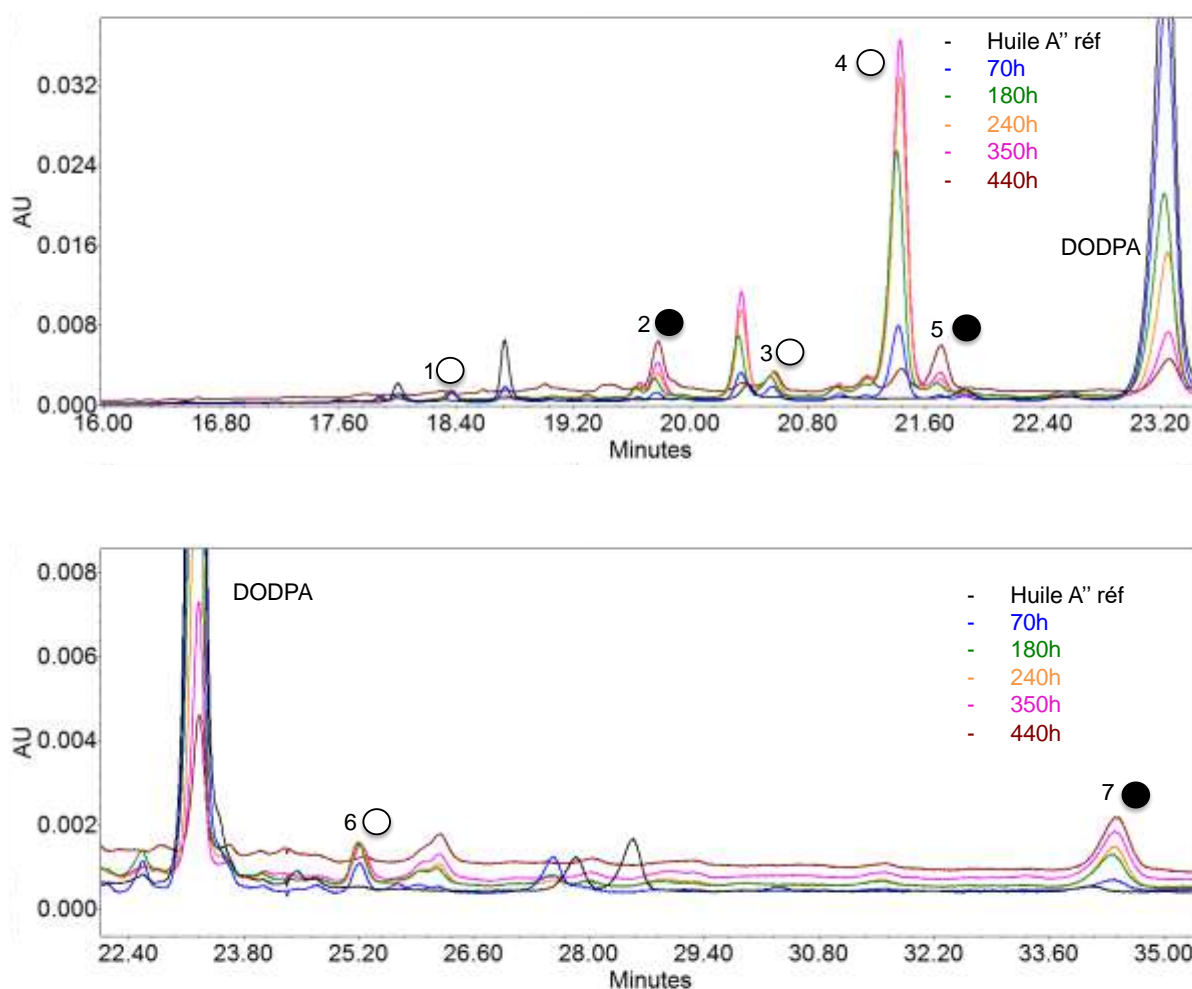


Figure 50 – Chromatogrammes HPLC de l'huile A'' avant oxydation (noir), après 70 h (bleu), 180 h (vert), 240 h (orange), 350 h (rose) et 440 h d'oxydation (marron) sur plaque plane à 180 °C.

Pic n°	Temps de rétention (min)	70 h	180 h	240 h	350 h	440 h	Type de produit
1	18,37	+	+	-	-	-	Sous-produit
2	19,79	+	+	+	+	+	Produit final
3	20,56	+	+	+	-	-	Sous-produit
4	21,44	+	+	+	+	-	Sous-produit
5	21,69	+	+	+	+	+	Produit final
6	25,23	+	+	+	-	-	Sous-produit
7	34,44	+	+	+	+	+	Produit final

Tableau 28 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile A’’ (mélange ester et DODPA ; 0 signifie que le produit n’a pas encore été formé après x heures de vieillissement, + : augmentation de l’aire du pic formé, - : diminution de l’aire du pic formé et = : l’aire du pic formé reste le même.

Dans ces conditions de vieillissement, l’action antioxydante du DODPA est plus efficace que celle du PAN. Néanmoins, la combinaison des deux permet de prolonger la durée de vie de l’ester en formant de nouveaux antioxydants. De plus, le mécanisme réactionnel du DODPA n’est pas tout à fait le même selon qu’il est seul ou avec le PAN, ce qui n’est pas le cas de ce dernier. Les radicaux issus du DODPA peuvent soit se recombiner entre eux soit réagir avec ceux issus du PAN [57].

4.4 Comparaisons des résultats PetroOxy et plaque

Cette partie met en évidence les similitudes et les différences liées aux modes de simulation du vieillissement d'un film d'huile statique que sont le PetroOxy et la plaque.

Pour commencer, il est important de noter que les deux huiles commerciales utilisées proviennent de deux fabricants. Cependant, ce sont toutes les deux des huiles standards (SPC) possédant les mêmes additifs antioxydants PAN et DODPA.

La comparaison des résultats obtenus montre tout d'abord que les vieillissements sur plaque plane prennent beaucoup plus de temps (≈ 400 heures) que ceux au PetroOxy (≈ 100 heures) en raison du gaz oxydant utilisé (air pour la plaque vs oxygène au PetroOxy). De plus, dans les deux modes de vieillissement, le PAN semble être le 1^{er} additif antioxydant à se sacrifier pour la protection de l'ester. Sa cinétique de consommation n'est pas influée par la présence d'autres additifs dans l'huile. Il disparaît à la même vitesse qu'il soit seul dans l'ester ou dans l'huile commerciale contrairement au DODPA qui voit sa cinétique modifiée selon qu'il soit seul ou en présence du PAN (et des autres additifs).

D'une manière générale, le vieillissement au PetroOxy étant un vieillissement accéléré, nous détectons pour chaque mélange plus de produits dérivés des antioxydants que pour un vieillissement sur plaque plane (Tableau 29) et aucun d'entre eux ne possèdent le même temps de rétention. Au PetroOxy et sur plaque plane, les produits formés issus des antioxydants ne sont donc pas les mêmes. Le mécanisme réactionnel des antioxydants PAN et DODPA diffèrent au PetroOxy et sur plaque plane.

Enfin, pour l'ester, il est intéressant de noter qu'après un vieillissement au PetroOxy et donc après un vieillissement accéléré, la couleur de la solution est restée incolore tandis que sur plaque plane, la solution est passée d'incolore à la couleur jaune. Ceci étant probablement lié à la formation d'acides dans un cas (plaque plane) mais pas de l'autre (PetroOxy) comme nous l'avons constaté par spectroscopie FTIR (Figure 44 de ce chapitre et Figure 4 du chapitre 3 §3.2.1).

Néanmoins, le vieillissement sur plaque plane représente le mode de simulation le plus proche de la dégradation de l'huile dans un turboréacteur que le vieillissement au PetroOxy.

Mélange	PetroOxy	Plaque
Huile A et Huile B (huile commerciale avec les deux antioxydants PAN et DODPA)	22-25 produits dérivés du PAN et du DODPA. Dégradation de l'ester.	19 produits dérivés du PAN et du DODPA. Pas de dégradation de l'ester
Ester E (ester de néopolyol sans additif)	Couleur après oxydation : incolore. Pas de formations de composés acides.	Couleur après oxydation : jaune. Formation de composés acides.
Huile A' (mélange ester de néopolyol + PAN)	33 produits dérivés du PAN différents des produits obtenus sur plaque Cinétique de consommation du PAN identique dans le mélange et l'huile commerciale.	4 produits dérivés du PAN différents des produits obtenus par PetroOxy Cinétique de consommation du PAN identique dans le mélange et l'huile commerciale.
Huile A'' (mélange ester de néopolyol + DODPA)	5 produits dérivés du DODPA différents des produits obtenus sur plaque Cinétique de consommation du DODPA différent dans le mélange et l'huile commerciale.	7 produits dérivés du DODPA différents des produits obtenus par PetroOxy Cinétique de consommation du DODPA différent dans le mélange et l'huile commerciale.

Tableau 29 – Tableau comparatif des résultats obtenus au PetroOxy et sur plaque plane

4.5 Etude de l'influence des paramètres

Dans cette seconde partie, nous avons choisi d'étudier trois paramètres pouvant influencer sur les phénomènes d'oxydation qui sont la durée des essais, l'épaisseur du film mince et la température. L'huile commerciale choisie pour cette étude est l'huile B utilisée pour les essais au PetroOxy. Rappelons que l'huile B est une huile standard (SPC).

4.5.1 Etude de l'influence de l'épaisseur sur l'oxydation

Dans cette partie, l'huile d'épaisseur 1, 2 et 4 mm a été vieillie à 180 °C sur la plaque plane.

L'évolution de la teneur restante en additif antioxydant PAN est calculée par rapport au même référentiel pour chaque épaisseur d'huile. Le suivi montre que la vitesse de consommation du PAN est plus rapide pour 1 mm que pour 4 mm pour une même surface de contact avec l'oxygène (Figure 51).

De plus, nous avons vu dans le Chapitre 1 que le modèle cinétique de la concentration en antioxydant est du 1^{er} ordre [51, 72] avec l'équation :

$$C_{(t)} = C_0 * e^{-kt} \quad \text{eq. (IV.1)}$$

avec $C_0 = 100$ dans le cas des antioxydants. En traçant la courbe $\ln [C] = f(t)$, il est possible de remonter à la constante d'oxydation apparente k_{globale} correspondant à la valeur de la pente. La valeur de k_{globale} obtenue pour 1 mm est de $0,28 \text{ h}^{-1}$ qui est plus grand que $0,06 \text{ h}^{-1}$ obtenue pour une épaisseur de 4 mm. C'est donc le phénomène de diffusion de l'oxygène dans l'huile [84] qui est responsable de la cinétique du PAN qui augmente inversement avec l'épaisseur. En effet, l'oxygène nécessite plus de temps pour diffuser dans un plus grand volume, ce qui signifie que les réactions d'oxydation seront plus lentes.

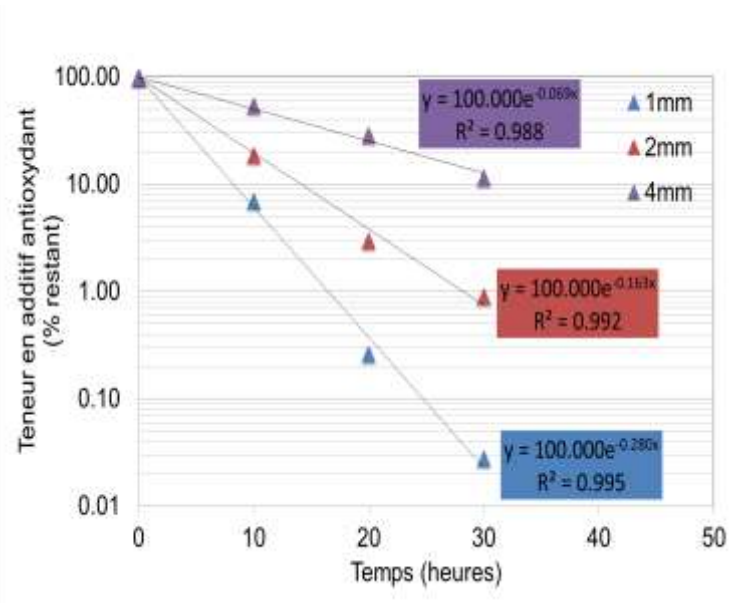
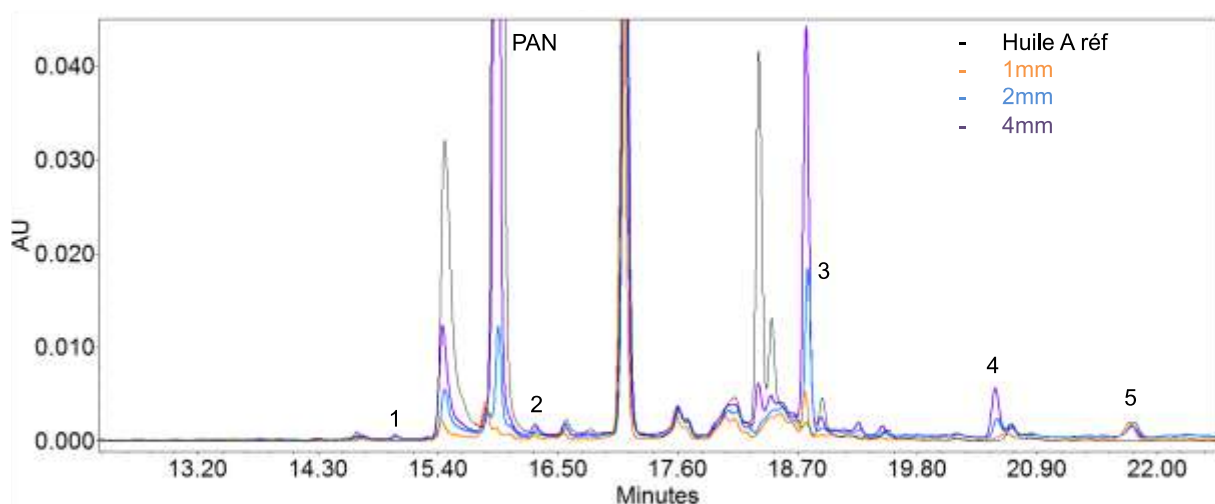


Figure 51 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN présent dans une huile commerciale (Huile B) en fonction du temps pour différentes épaisseurs de film mince.

Les chromatogrammes obtenus pour chaque épaisseur sont présentés Figure 52. Contrairement à ce qu'on s'attendait, on remarque qu'en augmentant le volume d'huile et donc la quantité d'antioxydants initiale, on augmente également la quantité de produits dérivés obtenus. Dans notre cas, à 2 et 4 mm, on détecte 2 produits de plus que pour 1 mm d'épaisseur. Les temps de rétention des 5 produits dérivés des antioxydants sont 15,02 min ; 16,29 min ; 20,51 min ; 21,75 min et 32,04 min donc la quantité de produits formés diminue avec le volume. Des expériences de vieillissement du film d'huile à de plus grandes épaisseurs permettraient d'en connaître davantage sur ces résultats.



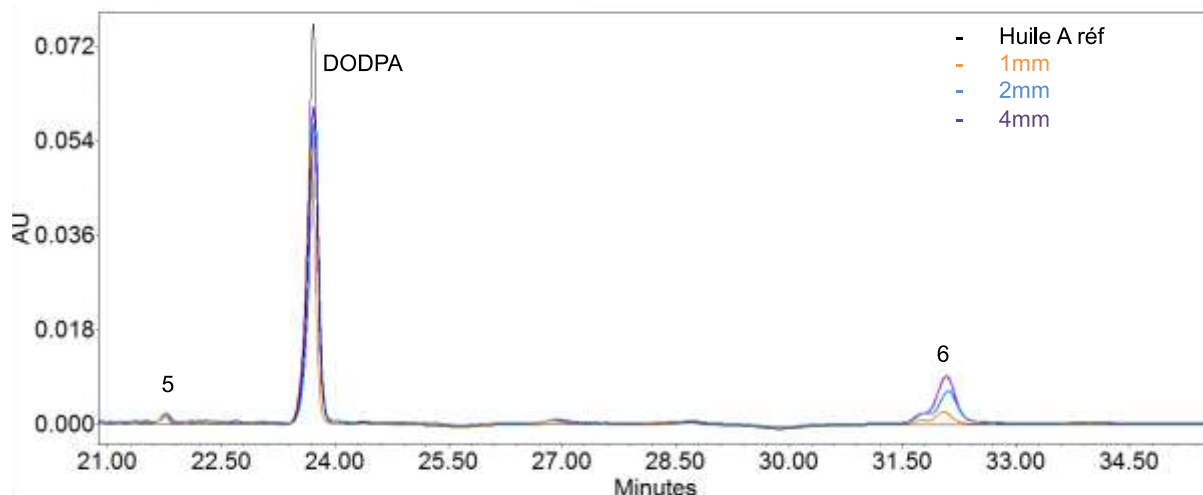


Figure 52 – Chromatogrammes HPLC de l’huile B avant oxydation (noir), après 30 h d’oxydation sur plaque plane à 180 °C pour une épaisseur de 1 mm (orange), 2 mm (bleu) et 4 mm (violet).

Pic n°	Temps de rétention (min)
1	15,02
2	16,29
3	20,51
4	21,75
5	32,04

Tableau 30 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile A.

4.5.2 Etude de l'influence de la température sur l'oxydation

Cette partie expose les résultats obtenus pour un vieillissement d'huile de 1 mm à différentes températures qui sont 100, 150 et 180 °C. Comme précédemment, ici, nous ne considérons que la cinétique de consommation du PAN.

En effet, comme le montre la Figure 53, les phénomènes d'oxydation sont plus significatifs à 180 °C qu'à 100 °C. A cette faible température, les analyses HPLC indiquent que seulement 10 % de l'additif PAN a été consommé au bout de 30 h à 100 °C. Ce pourquoi, nous allons comparer les résultats obtenus à 150 et 180 °C. La constante cinétique k_{globale} est 5 fois plus grande à 180 °C qu'à 150 °C. L'augmentation de la température augmente également la vitesse de réactions et donc la consommation de l'additif comme nous l'avons observé dans le Chapitre 3.

Sur la Figure 54, deux nouveaux produits sont détectés à basse température. Leur temps de rétention respectif est de 10,77 min et 11,09 min (respectivement pic 1 et 2). La cinétique plus lente à 100 °C qu'à 180 °C permet de produire ces composés qu'on ne retrouve plus dès 150 °C. De plus, les pics 3 et 5 sont des produits détectés à 180 °C mais pas à 100 °C. Ce sont probablement des produits qui se forment à un stade plus avancé dans la réaction, atteint à 180 °C mais pas à 100 °C. Enfin, les pics 4 et 6 sont des produits formés aux trois différentes températures.

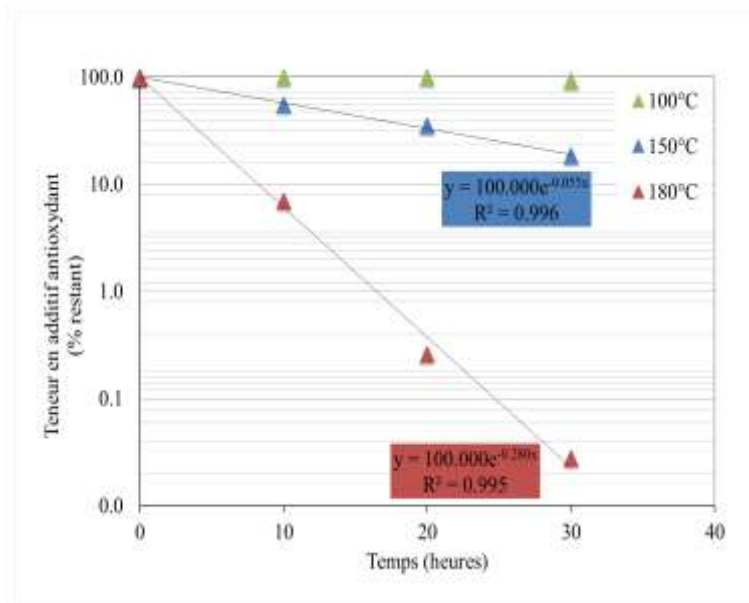


Figure 53 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN présent dans une huile commerciale (Huile B) en fonction du temps pour une épaisseur d’huile de 1 mm à différentes températures : 100 °C (rouge), 150 °C (violet) et 180 °C (bleu).

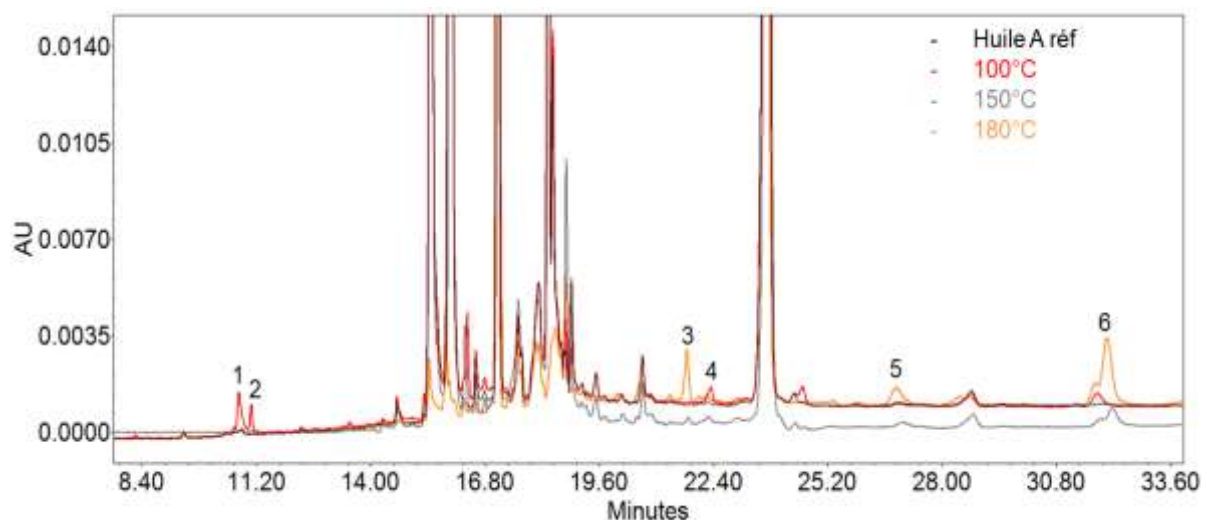


Figure 54 – Chromatogrammes HPLC de l’huile B avant oxydation (noir), pour une épaisseur de 1 mm après 30 h d’oxydation sur plaque plane à 100 °C (rouge), 150 °C (gris) et 180 °C (orange).

La température est un facteur cinétique de l’oxydation. D’après les résultats précédents, le mécanisme réactionnel n’est pas tout à fait le même entre 100 et 180 °C. Certains produits présents à 100 °C ne le sont pas à 180 °C et inversement. Néanmoins, on détecte également des produits qui se forment quelle que soit la température.

4.6 Analyse des résultats par plans d'expériences

On a vu précédemment que le temps d'oxydation (10 et 30h), l'épaisseur du film d'huile (1 et 4mm) et la température (100 et 180°C) sont des paramètres influençant le vieillissement des huiles. Nous allons maintenant déterminer le paramètre permettant d'optimiser au maximum le temps d'une expérience sur le banc d'essai.

L'objectif de cette partie est d'établir l'importance des facteurs étudiés sur l'oxydation des huiles aéronautiques et de déterminer les éventuelles interactions entre eux. La méthodologie appliquée pour ce plan d'expériences est décrite dans le Chapitre 2.

Pour cela, un plan d'expériences des résultats obtenus ci-dessus a été établi. Les 3 facteurs considérés sont donc la température (A), la durée des expériences (B) et l'épaisseur du film (C) pour deux niveaux par facteur (+1 et -1) (Tableau 31). Le facteur de réponse Y est la teneur restante en PAN obtenue par HPLC. A partir de cela, la matrice d'expériences et le vecteur de réponse sont présentés dans le Tableau 32.

	A	B	C
Niveau -1	150°C	10h	1mm
Niveau +1	180°C	30h	4mm

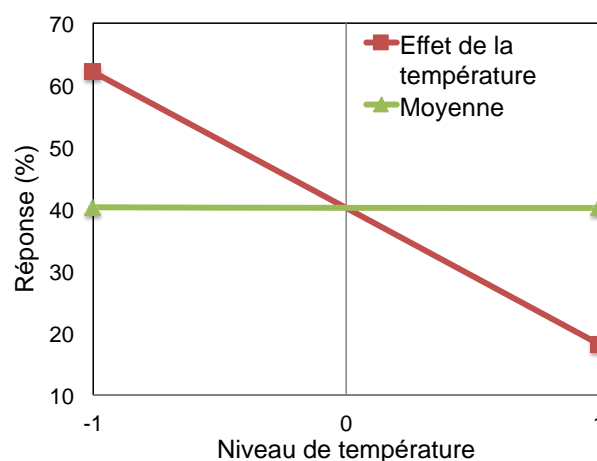
Tableau 31 – Paramètres considérés pour le plan d'expériences.

N° essai	A	B	C	Y
1	-1	-1	-1	55,55
2	-1	-1	+1	95,01
3	-1	+1	-1	18,39

4	-1	+1	+1		79,73
5	+1	-1	-1		7,00
6	+1	-1	+1		54,16
7	+1	+1	-1		0,03
8	+1	+1	+1		11,48

Tableau 32 – Matrice d'expériences.

La moyenne de tous les essais est égale à 40,17 % en PAN restant calculée à partir de la relation suivante : $\bar{Y} = \sum \frac{Y_i}{8}$. Ensuite, en calculant la réponse moyenne, il est possible de tracer le graphe des effets de chaque facteur Figure 55. Le facteur le plus significatif est celui dont la valeur absolue de la valeur numérique de l'effet sera la plus grande. Dans notre cas, nous obtenons une valeur de 22 pour la température, 13 pour le temps d'essai et 20 pour l'épaisseur. La température est donc le paramètre le plus influent sur l'oxydation, devant l'épaisseur du film d'huile et le temps de vieillissement.



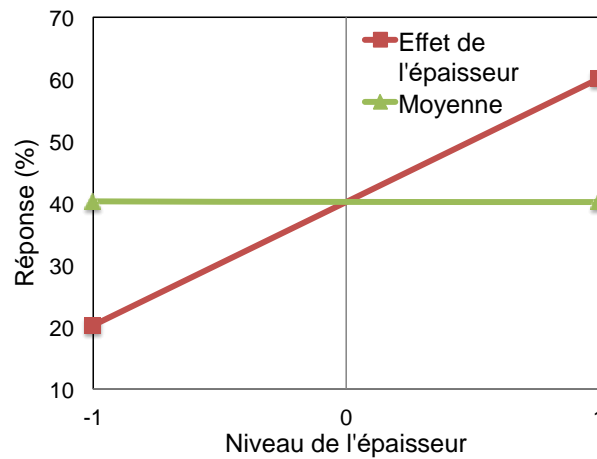
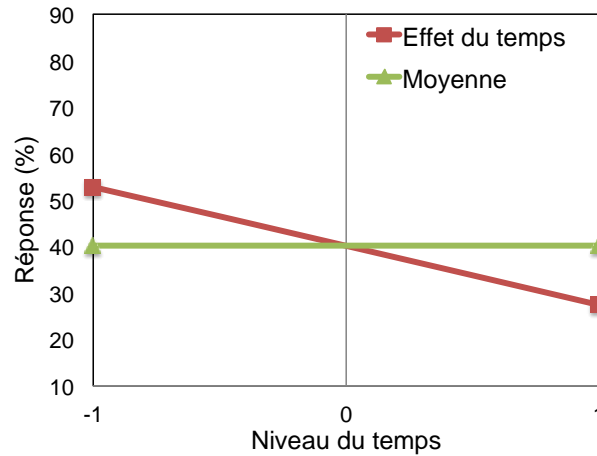


Figure 55 – Graphe des effets des différents paramètres.

Le graphe ci-dessous (Figure 56) présentent les interactions entre les différents facteurs pris deux à deux ; interactions de la température avec le temps et l'épaisseur, puis de l'épaisseur avec le temps et la température et enfin du temps avec l'épaisseur et la température. Rappelons qu'il y a interaction lorsque les courbes se croisent. Or, dans notre cas, pour des essais de vieillissement de film mince compris entre 1 et 4 mm, à des températures entre 150 °C et 180 °C jusqu'à 30 h de vieillissement, nos paramètres paraissent indépendants les uns des autres. Il n'existe en effet, selon cette analyse, pas d'interaction entre ces trois facteurs. Autrement dit, la combinaison de ces paramètres ne permet pas d'« accélérer » le vieillissement d'une huile en film mince. Cela aurait permis d'optimiser le temps d'un essai.

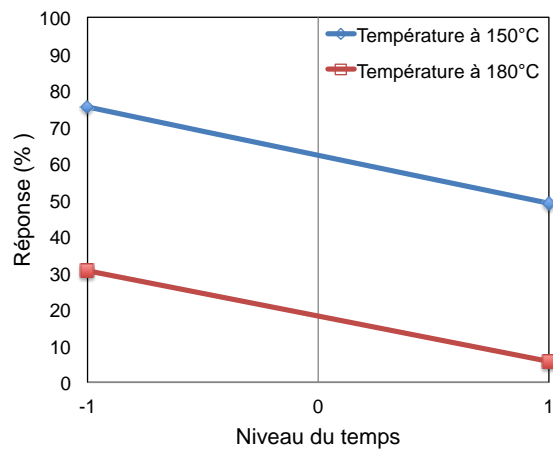
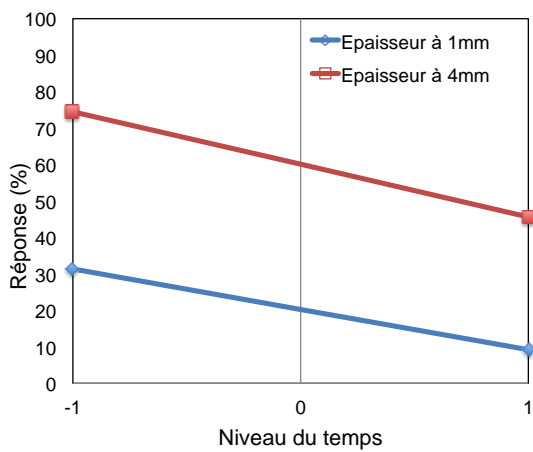
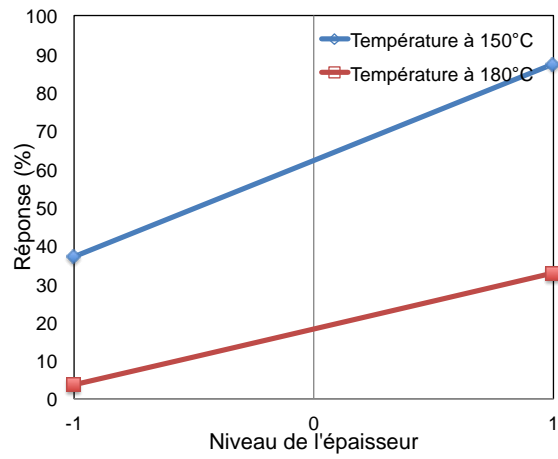
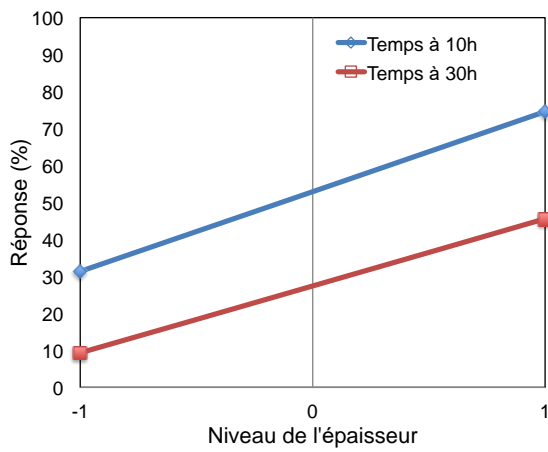
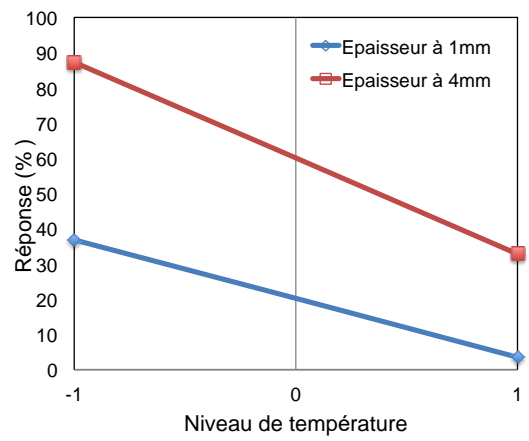
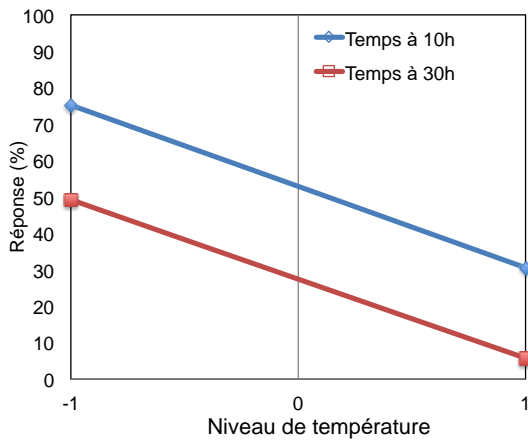


Figure 56 – Interactions entre les différents facteurs (température, temps et épaisseur).

4.7 Détermination des constantes cinétiques

La dégradation des huiles aéronautiques se déroule en trois phases, la première consiste en la réaction de l'oxygène sur l'ester afin de produire des radicaux libres. Ensuite, dans une seconde phase, ces radicaux libres vont réagir avec les antioxydants jusqu'à une teneur telle qu'ils ne seront plus en capacité de protéger l'ester de base contre l'oxydation, ce qui amène alors à la troisième phase qui est de dégrader l'ester de l'huile. Et c'est cette dernière étape que nous voulons éviter. Pour cela, deux points sont à connaître, le premier c'est la teneur minimum en antioxydant nécessaire dans l'huile avant que l'ester ne soit affecté (cf. §4.8) et la seconde, concerne le temps nécessaire pour arriver jusqu'à cette concentration en antioxydant. Pour répondre à ce deuxième point, nous avons établi au cours de cette thèse un modèle permettant de prévoir la consommation des antioxydants en fonction du temps. L'objectif de cette partie est de déterminer les constantes cinétiques liées aux caractéristiques de l'huile qui sont A et b avec $b = E_a/R$ de la loi d'Arrhénius (eq. (IV.2)).

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad \text{eq. (IV.2)}$$

avec A le facteur pré-exponentiel (en s^{-1}),

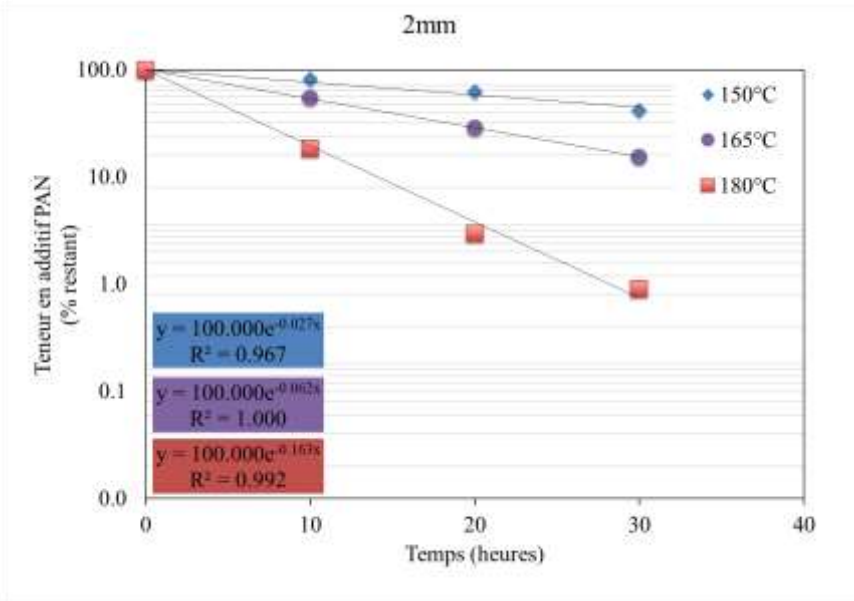
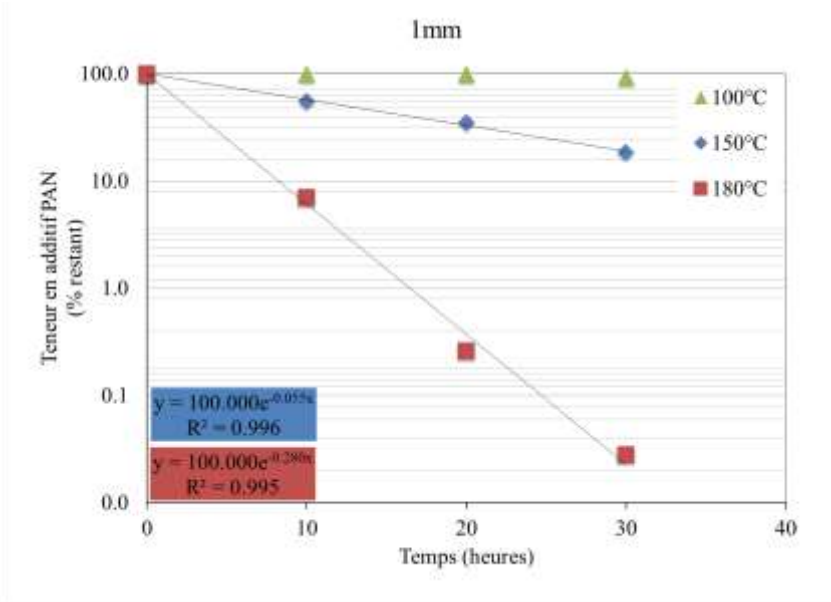
E_a l'énergie d'activation apparente ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),

et R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La concentration en antioxydant suit la loi cinétique eq. (IV.1). Nous avons vu également, qu'en traçant la courbe $\ln [C] = f(t)$, qu'il était possible de remonter à la constante d'oxydation apparente k_{globale} correspondant à la valeur de la pente. Cela nous permet ensuite de tracer la courbe $\ln k = f(1/T)$. La pente de cette droite représentera alors l'énergie d'activation de la réaction. Grâce à cela, nous obtiendrons les constantes cinétiques $a = A$ et $b = E_a/R$ utilisées pour la modélisation.

Chaque valeur de k_{globale} a été déterminée pour 4 épaisseurs étudiées (1, 2, 4 et 6 mm) et 3 températures (150, 165 et 180 °C). Comme vu précédemment, le PAN n'a quasiment pas été consommé à 100 °C, ce pourquoi, il n'a pas été possible de déterminer la constante cinétique à cette température pour des épaisseurs de 2 et 6 mm. Il a donc été décidé de réaliser d'autres essais à une température de 165 °C. Les figures suivantes présentent les résultats obtenus. A 1 mm d'épaisseur de film, la constante d'oxydation entre 150 °C et 180 °C augmente

considérablement, c'est à dire que la vitesse de consommation en PAN s'accélère entre ces deux températures. Il en est de même pour une épaisseur de 2mm. Cependant à 4mm, l'écart de vitesse de disparition de l'additif diminue.



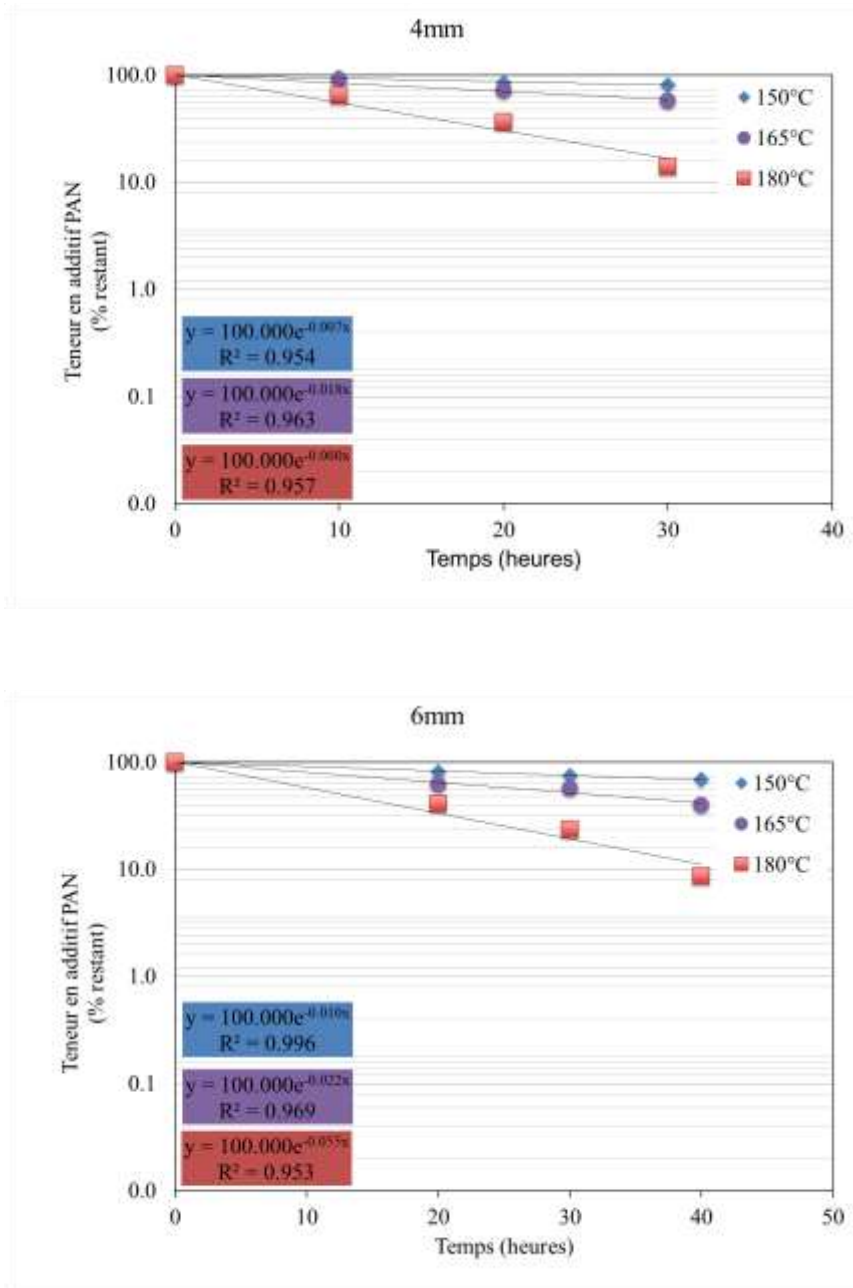


Figure 57 – Détermination de la constante d’oxydation en fonction de la température pour une épaisseur de 1, 2, 4 et 6 mm.

Les constantes cinétiques k_{globale} calculées Figure 57 sont présentées dans le Tableau 33. Ces valeurs nous permettent de tracer la loi d’Arrhénius pour chaque épaisseur (Figure 58). On peut remarquer que quelle que soit l’épaisseur du film mince, la valeur de la pente est du même ordre. L’énergie d’activation semble être indépendante du volume d’huile dégradé. Sa valeur est de 90 kJ.mol^{-1} soit $21,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figure 59).

T (°C)	100	150	165	180
T (K)	373,15	423,15	438,15	453,15
1/T (K ⁻¹)	0,00267989	0,00236323	0,00228232	0,0022067è
k _{1mm} (s ⁻¹)	4,5E-07	1,5E-05		7,8E-05
k _{2mm} (s ⁻¹)		7,8E-06	1,7E-05	4,5E-05
k _{4mm} (s ⁻¹)		2,0E-06	4,9E-06	1,7E-05
k _{6mm} (s ⁻¹)		2,6E-06	6,1E-05	1,5E-05

Tableau 33 – Valeurs de la constante d'oxydation k_{globale} à 100, 150, 165 et 180 °C pour chaque épaisseur de film mince.

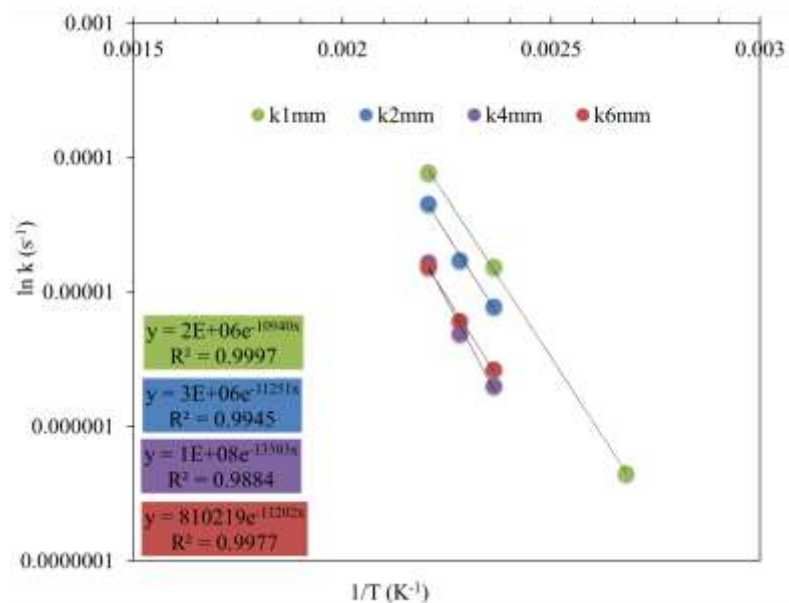


Figure 58 – Evolution de la constante d'oxydation par rapport à l'épaisseur du film.

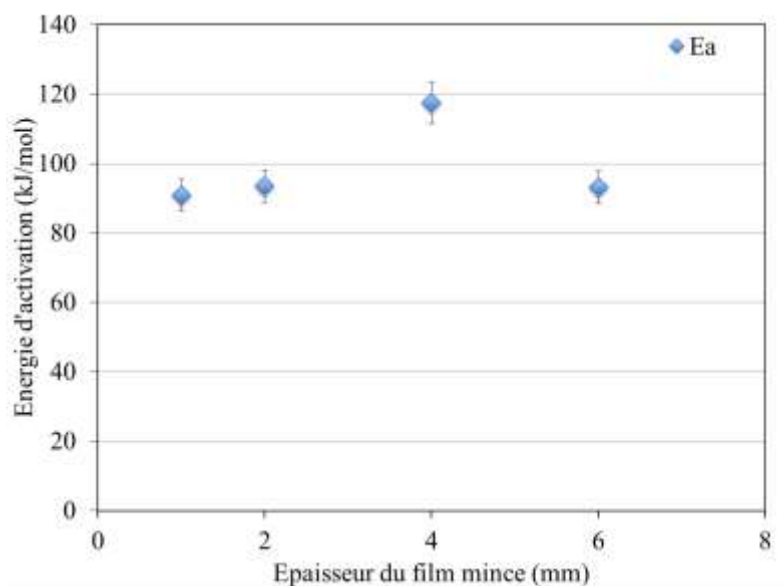


Figure 59 – Evolution de l'énergie d'activation en fonction de l'épaisseur du film mince.

Enfin, pour notre modélisation établie pour un vieillissement sur plaque sur le banc d'oxydation, nous avons utilisé les constantes cinétiques pour une épaisseur de film mince de 1 mm donc $a = 2\,459\,358$ et $b = 10940$.

4.8 Détermination du niveau de dégradation acceptable

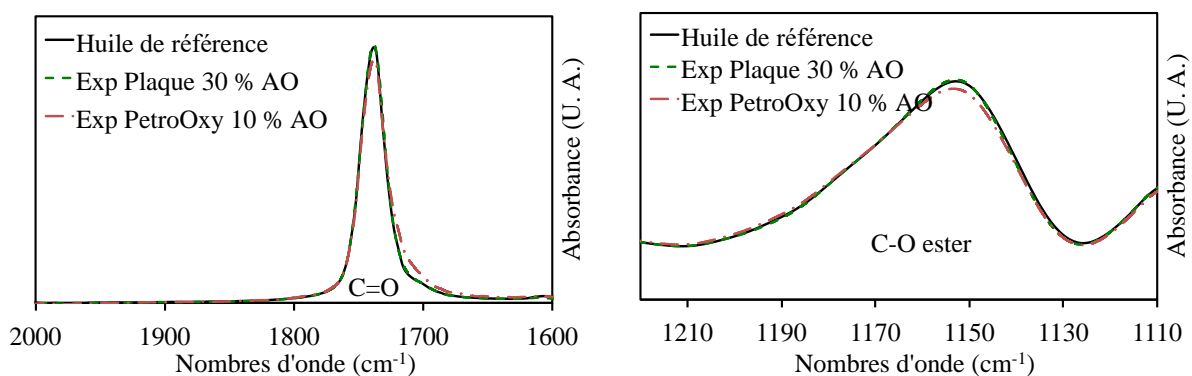
Enfin, l'un des objectifs de cette thèse est de déterminer la concentration minimum en antioxydant présent dans l'huile avant que l'ester ne soit affecté par la dégradation c'est à dire avant que le spectre FTIR de l'huile ne soit modifié. Pour répondre à cette question, nous avons commencé par comparer les résultats obtenus pour les essais les plus sévères pour chaque moyen de vieillissement étudié qui sont le PetroOxy et la plaque plane. Cela concerne donc l'expérience à 180 °C pour un film de 1 mm pendant 30 h de vieillissement pour la plaque et l'expérience à 150 °C qui a duré une centaine d'heures sous une pression d'oxygène de 7 bar.

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux analyses HPLC, qui nous indiquent que dans le cas du vieillissement sur plaque, il ne reste plus qu'environ 30 % en additif antioxydant contre 10 % dans l'échantillon vieilli au PetroOxy. Puis, dans un second temps, ce qui nous intéresse c'est l'état de l'ester qui nous est montré par spectroscopie FTIR (Figure 61). Nous avons vu qu'à 30 % d'antioxydant restant dans l'huile, l'oxydation de l'ester n'a toujours pas commencé. Le spectre de l'huile oxydé se superpose à celui de l'huile de

référence (non oxydé). Aucun changement sur les bandes caractéristiques de l'ester ni d'apparition des bandes correspondant à des produits d'oxydation n'a été détecté (Figure 60). En revanche, nous avons vu précédemment qu'on détectait des produits dérivés des antioxydants. Quant au cas du PetroOxy, avec une teneur en antioxydant de 10 %, on observe que le pic de la C=O de l'ester est altéré et qu'il diminue. Cette diminution est également observée pour la simple liaison C-O correspondant à une consommation de l'ester qui se transforme en d'autres produits de dégradation. Ces produits formés sont des alcools et/ou des acides carboxyliques formés confirmés par la détection par FTIR des liaisons correspondantes (C-O et O-H). On en déduit donc qu'au-dessus de 30 %, les antioxydants sont toujours efficaces face à l'oxydation pour la protection de l'ester. En revanche, et afin de confirmer cette valeur, il serait intéressant de suivre l'évolution des caractéristiques thermiques de l'huile (viscosité, point éclair, TAN, etc.) et vérifier si l'huile possède toujours ses propriétés tribologiques lui permettant de continuer d'assurer l'ensemble de ses fonctions dans le circuit de lubrification.



Figure 60 – Quel est l'état de l'ester selon la concentration en additif antioxydant restant dans l'huile ?



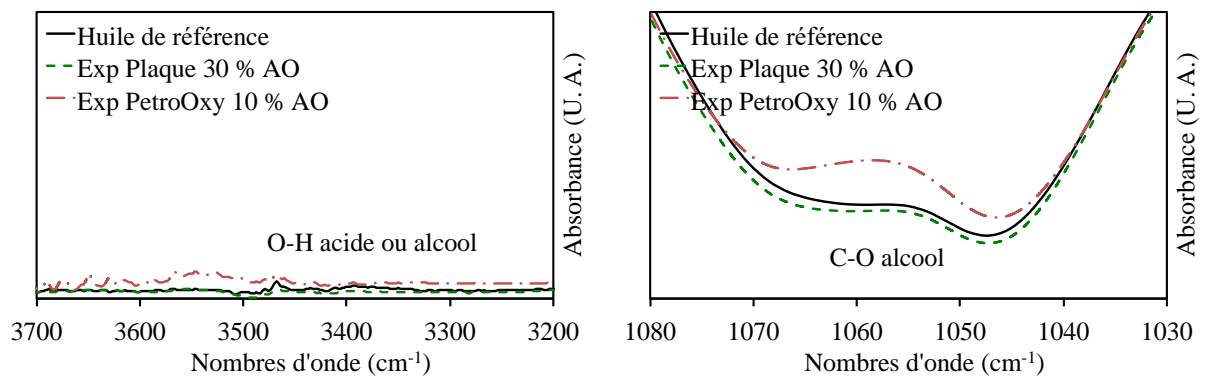


Figure 61 – Etat de l'ester après oxydation sur plaque et PetroOxy.

4.9 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer qu'en l'absence d'additifs antioxydants, l'ester de néopolyol se dégrade rapidement en formant des composés de type alcools et acides. Ceux-ci réagissent ensemble pour former de nouveaux esters détectés par spectroscopie FTIR où l'augmentation des pics de l'ester est observée. De plus, la formation de ces produits de dégradation issus de l'ester entraîne un changement de couleur de la solution passant d'incolore (avant oxydation) à une couleur jaune (après oxydation) et une augmentation de la viscosité. La présence d'un ou des deux additifs antioxydants permet d'éviter cette augmentation de la viscosité grâce à leur rôle inhibiteur.

Dans notre cas, nous avons vu que l'additif PAN ne protège l'ester que pendant les premières 70 heures de l'oxydation tandis qu'en présence du DODPA seul, l'ester est protégé pendant plus de 300 heures. La formation de produits dérivés du PAN sans effet antioxydant (produits finaux) sur la dégradation implique donc que la consommation de l'additif PAN diminue au cours du temps jusqu'à épuisement. Contrairement au DODPA qui, grâce à la formation des produits dérivés avec effet antioxydant (produits intermédiaires) voit sa consommation ralentir. Cela permet donc de toujours avoir une certaine quantité de l'additif nécessaire à la protection de l'ester. Néanmoins, avec le temps (≈ 400 heures), cette limite peut être atteinte et la dégradation de l'ester est observée.

Par ailleurs, nous avons vu que la combinaison des deux additifs antioxydants PAN et DODPA permettait de prolonger la durée de vie de l'ester. En effet, nous avons constaté qu'après 440 heures de dégradation, l'ester n'était toujours pas dégradé grâce à la présence dans l'huile d'environ 30 % d'antioxydant restant.

De plus, nous avons également constaté que le PAN avait un effet bénéfique sur le DODPA. En effet, la cinétique de consommation du DODPA étant ralentie pour une huile commerciale par rapport au mélange ester + DODPA. Inversement, cela n'est pas le cas pour le PAN. Celui-ci est consommé à la même vitesse selon qu'il soit seul ou en présence des autres additifs.

Enfin, l'étude de l'influence des paramètres (température, temps et épaisseur) sur l'oxydation a permis de montrer que l'énergie d'activation était la même quelle que soit l'épaisseur et donc le volume d'huile considéré.

**Chapitre V : Développement d'un banc expérimental pour
le vieillissement d'une huile aéronautique**

CONFIDENTIEL

**Chapitre VI : Simulation et modélisation de la dégradation
d'une huile aéronautique**

CONFIDENTIEL

Conclusions et perspectives

La réglementation relative aux émissions de gaz à effet de serre des moteurs d'avion a contraint les motoristes à réduire la consommation en carburant. Les deux solutions appliquées sont de :

- diminuer le poids des turboréacteurs en utilisant des matériaux composites,
- et d'augmenter les rendements moteurs en augmentant la température.

Une des conséquences de ces avancées technologiques est la réduction de la consommation d'huile. Or, avec une diminution de la consommation en huile, le renouvellement sera également moins fréquent. Ceci, combiné aux températures élevées entraînera une dégradation de l'huile plus importante dans les futurs turboréacteurs pouvant aller jusqu'à la cokéfaction. C'est dans ce contexte que s'est inscrit le travail de cette thèse, consacré à l'étude du vieillissement de l'huile dans un turboréacteur afin d'être capable de prendre les précautions nécessaires en cas de problème lié à la dégradation de l'huile.

L'étude bibliographique a montré qu'une huile aéronautique est principalement composée d'ester de néopolyol. L'oxydation par voie radicalaire de cette molécule lui confère une très bonne stabilité thermique et l'ajout d'additifs antioxydant de type amines aromatiques secondaires permet de prolonger la durée de vie du lubrifiant. Malgré le peu d'études menées sur le mécanisme d'oxydation des esters de néopolyol et des antioxydants, l'analyse de l'huile et notamment le suivi des antioxydants semble être un bon critère pour déterminer le niveau de dégradation d'une huile pour une première approche.

L'étude du vieillissement accéléré des huiles lubrifiantes au PetroOxy a permis de mettre en évidence les deux premières étapes du mécanisme réactionnel de l'ester de néopolyol (huile sans additifs) qui sont l'étape d'initiation et l'étape de propagation. L'appareil peut donc être utilisé pour déterminer le temps d'induction à l'oxydation (OIT) à chaque température et pression.

La dégradation de l'ester de néopolyol est détectée par analyse spectroscopique FTIR. Ces deux liaisons caractéristiques, c'est-à-dire la liaison C=O et C-O sont les premières affectées par l'oxydation. Leur dégradation va respectivement correspondre à la formation de produits

carbonylés et de produits alcools. Néanmoins, même dans les conditions d'oxydations sévères liées au PetroOxy, aucune liaison correspondant à des acides carboxyliques n'a été détectée. L'étape de propagation semble être identifiée par l'altération de la liaison C=O.

Dans le cas du vieillissement de l'huile en film mince, en l'absence d'additifs antioxydants, l'ester de néopolyol produit des alcools et des acides carboxyliques qui vont réagir ensemble pour former de nouveaux esters. La formation de ces produits de dégradation issus de l'ester entraîne un changement de couleur de la solution passant d'incolore (avant oxydation) à une couleur jaune (après oxydation) ce qui n'a pas été le cas au PetroOxy. Dans les deux modes de vieillissement, aucun dépôt n'a été constaté.

Nous avons montré que lors de la dégradation des huiles (avec additifs), les antioxydants sont consommés pour protéger l'ester de l'oxydation. Le PAN est le premier additif à jouer son rôle d'antioxydant dès 100 °C en raison de l'énergie de dissociation de sa liaison N-H qui est plus faible que celle du DODPA. De plus, l'étude séparée des antioxydants dans des mélanges modèles (ester avec un additif) a mis en évidence que la cinétique de consommation du PAN n'est pas influée par la présence d'autres additifs dans l'huile. Il disparaît à la même vitesse qu'il soit seul dans l'ester ou dans l'huile commerciale contrairement au DODPA qui voit sa cinétique modifiée selon qu'il soit seul ou en présence du PAN (et des autres additifs). En effet, nous avons constaté que le PAN avait un effet bénéfique sur le DODPA. Par ailleurs, la combinaison des deux antioxydants permet d'augmenter la stabilité à l'oxydation du lubrifiant grâce à leur effet synergique.

L'analyse HPLC a permis de montrer que certains des produits issus des antioxydants sont également actifs face à l'oxydation ce qui signifie que la liaison N-H a été régénérée. C'est le cas pour le DODPA qui forme des produits actifs face à l'oxydation contrairement au PAN. La formation de produits dérivés du PAN sans effet antioxydant (produits finaux) sur la dégradation implique donc que la consommation de l'additif PAN diminue au cours du temps jusqu'à épuisement ce que nous avons observé. Contrairement au DODPA qui, grâce à la formation de ces produits dérivés avec effet antioxydant (produits intermédiaires) voit sa consommation ralentir ce qui lui permet de protéger l'ester plus longtemps. D'une manière générale, la cinétique des antioxydants semble être la même dans les deux modes de vieillissements (PetroOxy et plaque plane) mais les mécanismes réactionnels sont différents. Les produits d'oxydation dérivés des antioxydants ne sont pas les mêmes.

Enfin, l'étude de l'influence des paramètres (température, temps et épaisseur) sur l'oxydation a permis de montrer que l'énergie d'activation était la même quelle que soit l'épaisseur et donc le volume d'huile considéré. De plus, cela nous a également permis de déterminer les constantes cinétiques nécessaires au modèle de prévision de la consommation des antioxydants en fonction du temps.

De plus, les résultats ont montré qu'avec une teneur restante d'environ 30 % d'antioxydants dans l'huile, l'ester n'était toujours pas dégradé. Cependant, il faudrait étudier l'impact du vieillissement de l'huile sur ses capacités tribologiques (viscosité, point éclair, c_p , indice d'acide) et sa fonction de refroidisseur pour s'assurer que l'huile est toujours capable de remplir son rôle dans le circuit de lubrification. Si cela est le cas pour l'échantillon à 30 %, il serait intéressant de compléter les essais avec des échantillons dont la teneur en antioxydant restant dans l'huile est inférieure à 30 %.

Si les techniques de caractérisation, telles que la spectroscopie de masse, sont mises à disposition, les produits de dégradation dérivés des antioxydants pourraient être identifiés. Cela permettrait d'établir de vérifier le mécanisme réactionnel proposé par A. Zeman auquel cas, d'en établir un. Cela n'a pas été étudié dans ce travail mais pourrait faire l'objet d'études futures.

Il serait également intéressant d'oxyder l'huile avec un isotope de l'oxygène tel que $^{18}\text{O}_2$ afin d'être en mesure de déterminer les produits d'oxydation issus de l'oxygène dissous déjà présent dans l'huile. La quantité d'oxygène dissous est aussi une donnée inconnue.

De plus, l'influence des métaux et de la consommation d'huile n'a pas été étudiée au cours de cette thèse. Des essais complémentaires sur le banc d'oxydation seront donc nécessaires. Ce travail s'est principalement consacré aux huiles standard (SPC). Néanmoins, il existe également les huiles HPC. Une étude sur le vieillissement de ce type d'huile serait également intéressante car elles sont plus stables que les huiles SPC. Il faudra pour cela, commencer par mettre au point la technique d'analyse en HPLC car elle n'est pas disponible à ce jour.

Le modèle cinétique établi ne tient compte que du vieillissement sur la plaque inclinée. Il faudrait, pour se rapprocher du cas d'un turboréacteur, considérer le vieillissement sous forme de gouttelettes.

Bibliographie

[1]OACI, Plan d'action de la France pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre de l'aviation civile internationale, Plan d'action, Organisation de l'Aviation Civile Internationale, 2015.

[2]OACI, Annexe 16 à la Convention relative à l'aviation civile internationale, Protection de l'environnement – Volume II Emissions des moteurs d'aviation, Normes et pratiques recommandées internationales, Organisation de l'Aviation Civile Internationale, 2008.

[3]Sciences et Avenir - Nature & Environnement, site internet, Le transport aérien au diapason pour limiter son impact sur le climat, https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/le-transport-aerien-au-diapason-pour-limiter-son-impact-sur-le-climat_106659, accédé le 15/11/17.

[4]Safran Aircraft Engines, site internet, <http://www.safran-group.com>, accédé le 15/11/2017.

[5]H. Omrani, A.E. Dudelzak, B.P. Hollebone, H.P. Loock, Assessment of the oxidative stability of lubricant oil using fiber-coupled fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy, *Analytica chimica acta*, 811 (2014) 1-12.

[6]M.J. Adams, M.J. Romeo, P. Rawson, FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils, *Talanta*, 73 (2007) 629-634.

[7]H. Bellanger, Les huiles, Rapport de stage, Safran Aircraft Engines, 1996.

[8]C.F.M. International, Training Manual CFM56-5B Basic Engine, Document confidentiel, CFM International, 2008.

[9]S.A. Engines, Manuel des pratiques de conception PC452 B, Document confidentiel, Safran Aircraft Engines, 2004.

[10]E.L. Niedzielski, Neopentyl polyol ester lubricants - Bulk property optimization, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15 (1976) 54-58.

[11]Machinery Lubrication, site internet, <http://machinerylubrication.com/Read/29703/synthetic-esters-perform>, accédé le 15/11/2017.

[12]V. Eychenne, Synthèse des esters de néopentylpolyols. Corrélations structure/propriétés tribologiques/performances en lubrification. , Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1997.

[13]D. Takouk, Valorisation et conversion de l'huile de tall en lubrifiant biodégradable, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, 1996.

[14]R.S. Barnes, M.Z. Fainman, Synthetic ester lubricants, Lubr. Eng., 13 (1957) 454-457.

[15]R.H. Schlosberg, J.W. Chu, G.A. Knudsen, E.N. Suciu, H.S. Aldrich, High stability esters for synthetic lubricant applications, J. Soc. Trib. Lub. Eng., (2000) 21-26.

[16]V. Eychenne, Z. Mouloungui, Relationships between structure and lubricating properties of neopentylpolyol Esters, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 4835-4843.

[17]R.L. Cottington, H. Ravner, Neopentyl polyol esters for jet engine lubricants - Effects of tricresyl phosphate on thermal stability and corrosivity, Rapport, Naval Research Laboratory, 1968.

[18]I.A. El-Magly, H.K. Nagib, W.M. Mokhtar, Aspects of the behavior of some pentaerythritol ester base synlubes for turbo-engines, Egypt. J. Petrol., 22 (2013) 169-177.

- [19]K.N. Urness, R.V. Gough, J.A. Widegren, T.J. Bruno, Thermal Decomposition Kinetics of Polyol Ester Lubricants, *Energ. Fuel*, 30 (2016) 10161-10170.
- [20]P.J. Sniegowski, Determination of the ester composition of neopentyl polyol ester lubricants, *A S L E Transactions*, 12 (1969) 273-279.
- [21]P.J. Sniegowski, Quantitative TLC analysis of amine antioxidants in high temperature jet engine lubricants, *Rapport, Naval Research Laboratory*, 1977.
- [22]M.A. Keller, C.S. Saba, Chromatographic analysis of phenyl-1-naphthylamine and 4,4'-dioctyldiphenylamine and their intermediate oxidation products in oxidized lubricants, *Journal of Chromatography*, 409 (1987) 325-335.
- [23]J. Szydywar, High thermostable gas turbine oils, *Rapport de stage, NYCO*, 2001.
- [24]U.S.N. Air, MIL-PRF-23699G Performance Specification Lubricating oil, aircraft turbine engine, synthetic base, *US Naval Air*, 2014.
- [25]SAE-International, Specification for Aero and Aero-Derived Gas Turbine Engine Lubricants, *SAE International*, 2005.
- [26]J. Briant, J. Denis, J.C. Hipeaux, *Physico-chimie des lubrifiants - Analyses et Essais*, Technip, 1997.
- [27]C. Perrier, *Etude des huiles et des mélanges à base d'huile minérale pour transformateurs de puissance. - Recherche d'un mélange optimal.*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Lyon, Lyon, 2005.

- [28] Cordis Europa, site internet, Final Report Summary - ELUBSYS (Engine LUBrication SYStem technologies), https://cordis.europa.eu/result/rcn/143080_en.html, accédé le 20/11/18.
- [29] S.K. Naidu, E.E. Klaus, J.L. Duda, Evaluation of liquid phase oxidation products of ester and mineral oil lubricants, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23 (1984) 613-619.
- [30] S.K. Naidu, E.E. Klaus, J.L. Duda, Kinetic model for high temperature oxidation of lubricants, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 596-603.
- [31] V.J. Gatto, W.E. Moehle, T.W. Cobb, E.R. Schneller, Oxidation fundamentals and its application to turbin oil testing, *J. of ASTM Int.*, 3 (2006) 1-20.
- [32] N.M. Emanuel, *The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase*, Pergamon Press, 1965.
- [33] P. Mousavi, D. Wang, C.S. Grant, W. Oxenham, P.J. Hauser, Measuring thermal degradation of a polyol ester lubricant in liquid phase, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 5455-5464.
- [34] V.N. Bakunin, O.P. Parenago, A mechanism of thermo-oxidative degradation of polyol ester lubricants, *J. Synth. Lubr.*, 9 (1992) 127-143.
- [35] K. Maier, Aircraft engine oils and their behaviour at high temperatures, *J. Synth. Lubr.*, 3 (1986) 163-180.
- [36] A. Ali, F. Lockwood, E.E. Klaus, J.L. Duda, E.J. Tewksbury, The chemical degradation of ester lubricants, *Tribol. T.*, 22 (1979) 267-276.
- [37] Y. Lefaux, Vieillissement au laboratoire des huiles de lubrification des turboréacteurs, Rapport de stage/Document confidentiel, Safran Aircraft Engines, 2012.

- [38]P. Bartl, K. Zuber, M. Leipold, A. Zeman, Quality control of used synthetic aviation turbine oils by analytical methods. Part I. Determination of the antioxidative capacity by HPLC and GC, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 314 (1983) 25-28.
- [39]B.D. Boss, R.N. Hazlett, Oxidation of hydrocarbons in the liquid phase: n-dodecane in a borrosilicate glass chamber at 200°C, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4175-4182.
- [40]J.M. Perez, Oxidative properties of lubricants using thermal analysis, *Thermochim. Acta*, 357-358 (2000) 47-56.
- [41]D.M. Levermore, M. Josowicz, W.S. Rees Jr, J. Janata, Headspace analysis of engine oil by gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 1361-1365.
- [42]C.-I. Chen, S.M. Hsu, A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a diesel engine. Part I : Simulation methodology, *Tribol. Lett.*, 14 (2003) 83-90.
- [43]F. Owrang, H. Mattsson, J. Olsson, J. Pedersen, Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil, *Thermochim. Acta*, 413 (2004) 241-248.
- [44]J. Xin, H. Imahara, S. Saka, Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant, *Fuel*, 88 (2009) 282-286.
- [45]P. Mousavi, D. Wang, C.S. Grant, W. Oxenham, P.J. Hauser, Effects of antioxidants on the thermal degradation of a polyol ester lubricant using GPC, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 15-22.
- [46]V.J. Gatto, W.E. Moehle, T.W. Cobb, E.R. Schneller, The relationship between oxidation stability and antioxidant depletion in turbine oils formulated with Groups II, III and IV base stocks, *J. Synth. Lubr.*, 24 (2007) 111-124.

- [47]M. Frauscher, C. Besser, G. Allmaier, N. Dörr, Oxidation Products of Ester-Based Oils with and without Antioxidants Identified by Stable Isotope Labelling and Mass Spectrometry, *Appl. Sci.*, 7 (2017) 396.
- [48]P.J. Sniegowski, Selectivity of the Oxidative Attack on a Model Ester Lubricant, *A S L E Transactions*, 20 (1977) 282-286.
- [49]R.K. Jensen, K. S., M. Zinbo, Oxidation and inhibition of pentaerythritol esters, *J. Synth. Lubr.*, 1 (1984) 91-105.
- [50]J.R. Lindsay Smith, E. Nagatomi, D.J. Waddington, The autoxidation of simple esters: towards an understanding of the chemistry of degradation of polyol ester used as lubricants, *J. of the Jap. Petrol. Inst.*, 46 (2003) 1-14.
- [51]J.E. Bennett, G. Brunton, Reactivity and structure of N-phenylnaphth-1-ylamines and related compounds. Part 1. Reactions with alkylperoxyl radicals, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, (1983) 1477-1480.
- [52]J.J. Hanthorn, L. Valgimigli, D.A. Pratt, Incorporation of ring nitrogens into diphenylamine antioxidants: striking a balance between reactivity and stability, *J Am Chem Soc*, 134 (2012) 8306-8309.
- [53]A.R. Forrester, J.D. Fullerton, G. McConnachie, Reactivity and structure of N-phenylnaphth-1-ylamines and related compounds. Part 3. Reactions with oxygen-centred radicals, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, (1983) 2711-2715.
- [54]A. Zeman, P. Bartl, Quality control of used synthetic aviation turbine oils by analytical methods. Part II. Determination of the antioxidative capacity and the maximum service life by PDSC, *Fresenius Z. Anal. Chem*, 316 (1983) 43-46.

- [55]A. Zeman, R. Römer, V. von Roenne, Fate of amine antioxidants during thermal oxidative ageing of neopentylpolyol ester oils : Part 1., *J. Synth. Lubr.*, 3 (1987) 309-326.
- [56]A.R. Forrester, J.D. Fullerton, G. McConnachie, Nitroxide radicals. Part 21. Spontaneous decomposition of N-aryl- and 2-Naphtyl nitroxides, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, (1983) 1759-1764.
- [57]V.J. Gatto, A. Ortiz, C. Zha, J. Chen, J. Wang, Study on the degradation and synergistic/antagonistic antioxidizing mechanism of phenolic/aminic antioxidants and their combinations, *Lubr. Oil*, 29 (2014) 45-56.
- [58]A. Zeman, V. von Roenne, Y. Trebert, Fate of amine antioxidant during thermal oxidative ageing of neopentylpolyol ester oils Part II, *J. Synth. Lubr.*, 4 (1987) 179-201.
- [59]S. Duangkaewmanee, A. Petsom, Synergistic and antagonistic effects on oxidation stability of antioxidants in a synthetic ester based oil, *Tribol. Int.*, 44 (2011) 266-271.
- [60]T.G. Davis, J.W. Thompson, Synergistic antioxidants for synthetic lubricants, *Ind. Eng. Chem. Prod. R.D.*, 5 (1966) 76-80.
- [61]T.S. Chao, D.A. Hutchison, M. Kjonaas, Some synergistic antioxidants for synthetic lubricants, *Ind. Eng. Chem. Prod. R.D.*, 23 (1984) 21-27.
- [62]W.R. Jones Jr, M.A. Meador, W. Morales, Ester Oxidation on an aluminium surface using chemiluminescence, *Rapport, NASA*, 1986.
- [63]L.T. Cowley, D.J. Waddington, A. Wooley, Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part 9. Self reactions of isopropylperoxy radicals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 78 (1982) 2535-2546.

- [64]A.R. Costello, J.R. Lindsay Smith, D.J. Waddington, A kinetic study of the reactions of 2-propyl radicals in the liquid phase in the presence and absence of oxygen, *Int. Journal of Chem. Kinet.*, 28 (1996) 201-215.
- [65]C. Couvreur, *Analyse Physico-Chimique d'huiles de lubrification*, Rapport de stage/Document confidentiel, Safran Aircraft Engines, 2013.
- [66]N. Benoit, *Modélisation de la dégradation de l'huile dans un turboréacteur*, Rapport de stage/Document confidentiel, Safran Aircraft Engines, 2013.
- [67]S. Siouris, C.W. Wilson, Thermodynamic properties of pentaerythritol-based species involved in degradation of aviation gas turbine lubricants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 12294-12301.
- [68]S. Siouris, T. Shepherd, C.W. Wilson, S. Blakey, Development of an Apparatus for the Degradation of Aviation Gas Turbine Lubricants, *Tribol. T.*, 56 (2013) 215-233.
- [69]H.J. Fuchs, A. Zeman, Polymer formation during thermal oxidative ageing of aviation turbine oils, *J. Synth. Lubr.*, 10 (1993) 3-22.
- [70]M. del Nogal Sanchez, P. Glanzer, J.L. Perez Pavon, C. Garcia Pinto, B. Moreno Cordero, Determination of antioxidants in new and used lubricant oils by headspace-programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 398 (2010) 3215-3224.
- [71]A. Zeman, K. Koch, Thermal oxidative ageing of neopentylpolyol ester oils : Evaluation of thermal oxidative stability by quantitative determination of volatile ageing products, *J. Synth. Lubr.*, 2 (1985) 2-21.

- [72]P.J. Sniegowski, A kinetic study of lubricant antioxidant depletion in aircraft gas turbine engines, Rapport, 1982.
- [73]B.D. Mistry, A Handbook of Spectroscopic Data (UV, IR, PMR, ¹³CNMR and Mass Spectroscopy), (2009).
- [74]D. Moussa, Compréhension des mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs diesel, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, 2009.
- [75]M. Chao, W. Li, X. Wang, Influence of antioxidant on the thermal–oxidative degradation behavior and oxidation stability of synthetic ester, *Thermochim. Acta*, 591 (2014) 16-21.
- [76]V. Bouillon, Overview of oxidation laboratory tests on industrial lubricants - Lubmat '16, BFB (IESPM Group), 2016.
- [77]J. Zhou, Y. Xiong, S. Xu, Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method, *Fuel*, 184 (2016) 808-814.
- [78]A. Neumann, T. Jebens, V. Wiembicki, A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel and blended fuels, *Am. Lab.*, 40 (2008) 22-23.
- [79]S.V. Araújo, F.M.T. Luna, E.M. Rola, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante, A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration, *Fuel Process. Technol.*, 90 (2009) 1272-1277.
- [80]Y.L. Machado, U.M. Teles, A.A. Dantas Neto, T.N.C. Dantas, J.L.C. Fonseca, Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method, *Fuel*, 112 (2013) 172-177.

- [81]K. Bacha, A. Ben Amara, A. Vannier, M. Alves-Fortunato, M. Nardin, Oxidation stability of diesel/biodiesel fuels measured by a PetroOxy device and characterization of oxidation products, *Energ. Fuel*, 29 (2015) 4345-4355.
- [82]C. Winder, J.-C. Balouet, The Toxicity of Commercial Jet Oils, *Environ. Res.*, 89 (2002) 146-164.
- [83]C. Marteau, F. Ruyffelaere, J.M. Aubry, C. Penverne, D. Favier, V. Nardello-Rataj, Oxidative degradation of fragrant aldehydes. Autoxidation by molecular oxygen, *Tetrahedron*, 69 (2013) 2268-2275.
- [84]C.-S. Koh, J.B. Butt, Experimental and modeling study of kinetics and selectivity in the oxidation of a poly-(alpha-olefin) lubricant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 524-535.
- [85]M. Hunter, E.E. Klaus, J.L. Duda, A kinetic study of antioxidation mechanism, *Lubr. Eng.*, 49 (1993) 492-498.
- [86]P.A. Bertrand, Reactions of tricresyl phosphate with bearing materials, *Tribol. Lett.*, 3 (1997) 367-377.
- [87]D.F. Bowman, The Oxidation of Amines with Peroxy Radicals. N-Phenyl-2-naphthylamine, *J. Org. Chem.*, (1969).
- [88]P. Bartl, C. Völkl, Thermo oxidative stability of high temperature stability polyol ester jet engine oils - A comparison of test methods, *J. Synth. Lubr.*, 17 (2000) 179-189.

Annexe 1: Méthodes d'évaluation de la résistance à l'oxydation

Selon la norme SAE AS5780B, les tests de stabilité à l'oxydation des huiles peuvent être réalisés selon deux méthodes qui sont :

- « Resistance to oxidation and thermal decomposition » (DEF Stan 05-50 méthode 9)
- « Oxidation and corrosion stability » (Fed-STD-791 méthode 5308 [88] ou ASTM D4636).

La première se déroule en deux phases. Tout d'abord, le test d'oxydation consiste à faire barboter de l'air avec un débit de 250 mL/min dans un montage en verre (Figure 62) contenant 50 mL d'huile. Celle-ci est chauffée à une température T pendant x h. Deux types d'essais sont réalisés soit en fonction de la température allant de 100 à 260 °C par pas de 5 ou 10 °C pendant 192 h (= 8 jours) soit en fonction du temps pendant 5, 25, 50 ou 100 heures à température fixe. L'échantillon est ensuite pesé pour évaluer la perte par volatilisation.

Ensuite, cette masse volatilisée est remplacée par de l'huile neuve. Le nouveau mélange contient alors un volume total de 50 mL d'huile. Ce nouvel échantillon sera vieilli pendant 30 min sous atmosphère inerte (azote) avec un débit de 20 mL/min. Dans le cas où il y aurait eu formation de solides formés, l'essai est terminé.

Les échantillons prélevés sont alors testés pour leur viscosité, leur indice d'acide et la teneur en solides formés.

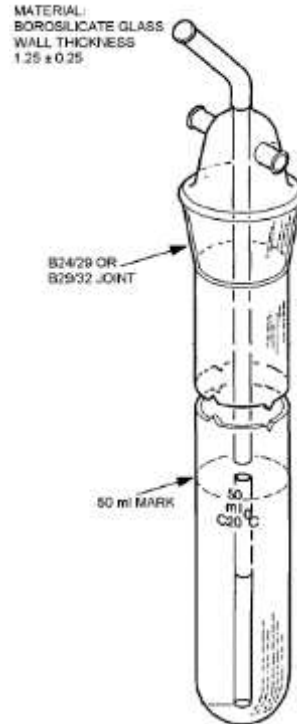


Figure 62 – Appareil pour l’oxydation de l’huile contenant le montage de soufflage de l’air (DEF Stan 05-50 méthode 9) [42].

La seconde évalue la perte en volatilité, la viscosité, l’indice d’acide et la formation de solides après oxydation d’un échantillon d’huile de 100 ou 200 mL contenu dans un tube en verre placé dans un bain thermostaté à 175, 204 ou 218°C pendant 3 jours. L’air traverse le tube avec un débit de 10 L/h. Cette méthode simule de manière accélérée l’environnement rencontré par les lubrifiants dans les moteurs en service. Les résultats physico-chimiques obtenus ne doivent pas dépasser les valeurs limites définies par la norme SAE AS5780B.

Comme vu précédemment, l’huile, dans le circuit de lubrification se trouve sous trois états qui sont liquide dans le réservoir, film mince et brouillard. Afin de caractériser la stabilité à l’oxydation de ces différents états, d’autres expériences sont également effectuées.

L’essai au ballon aussi appelé essai TURBOMECA (Figure 63, essai normé) permet d’évaluer la stabilité à l’oxydation sous forme liquide des huiles de type II. Cet essai consiste à faire vieillir artificiellement de l’huile dans des ballons ouverts à des températures de 150 et 180 °C pendant une durée de 750 h (≈ 31 jours). Des prélèvements sont réalisés au cours de l’essai à 0, 150, 330, 550 et 750 h.

Les huiles sont ensuite testées pour leur masse volumique à 20 °C, leur viscosité à 40 et 100 °C, leur indice d'acide et leur point éclair. Un suivi des antioxydants par chromatographie en phase liquide (HPCL) et un test de cokéfaction sont également réalisés.

Dans le cas des huiles HPC, celles-ci sont vieilles à 225 °C pendant 72 h (= 3 jours). Un prélèvement est réalisé en début et en fin d'expérience pour évaluer leur point éclair et leur indice d'acide.



Figure 63 – Essai de vieillissement d'huile dans des ballons.

Pour l'état film mince, les vieillissements sont réalisés dans une coupelle contenant un volume d'huile de 4 mL (soit une épaisseur de 1,6 mm) placée dans une étuve dans lequel circule de l'air. Les expériences de dégradation durent 30, 60 et 120 min pour des températures allant de 200 à 350 °C par pas de 25 °C.

En fin d'expérience, les échantillons sont pesés pour évaluer la perte de masse et analysés par GPC (Gel Permeation Chromatography) afin de déterminer la taille des molécules constituant l'huile [9].

**Annexe 2: Temps de rétention et surface du pic des
produits détectés issus du PAN et du DODPA
(vieillessement au PetroOxy)**

Produits issus du PAN			Produits issus du DODPA		
Pic n °	Temps de rétention (min)	Surface du pic	Pic n °	Temps de rétention (min)	Surface du pic
1	8,21	47725	1	20,87	6933
2	8,71	2361	2	21,78	172455
3	9,53	3616	3	22,06	14235
4	9,78	557	4	25,45	7959
5	10,21	1299	5	25,92	5829
6	10,30	1590			
7	10,42	1598			
8	10,52	348			
9	10,68	4289			

10	11,07	10716	
11	11,46	9122	
12	11,64	681	
13	12,03	767	
14	12,33	8169	
15	12,70	22683	
16	12,97	1613	
17	13,22	6850	
18	13,31	2177	
19	13,50	6213	
20	13,66	5051	
21	13,77	2900	
22	13,94	12056	
23	14,07	418	
24	14,17	2513	

25	15,01	21411	
26	16,36	6590	
27	16,71	655	
28	18,78	113977	
29	19,84	11688	
30	20,52	88472	
31	22,69	57476	
32	25,77	36035	
33	30,36	11092	

Table des illustrations

Figure 1 – Système de lubrification du moteur CFM56 [8].	20
Figure 2 – Formule chimique développée de l'ester de néopolyol.	22
Figure 3 – Suivi de la teneur en antioxydants en fonction du temps.	37
Figure 4 – Mécanisme d'oxydation général d'après [32, 39, 45].	40
Figure 5 – Identification des liaisons C-H sur une molécule d'ester de polyol [50].	43
Figure 6 – Attaque du radical sur un atome d'azote de l'antioxydant [51].	44
Figure 7 – Attaque du radical sur un aromatique de l'antioxydant [51].	45
Figure 8 – Mécanisme réactionnel d'oxydation du PAN [48].	47
Figure 9 – Equation de réaction d'un dimère issu du PAN avec un radical peroxyde [54].	47
Figure 10 – Mécanisme réactionnel d'oxydation du DODPA [58].	49
Figure 11 – Mécanisme réactionnel du mélange PAN et du DODPA [57].	50
Figure 12 – Chromatogramme HPLC d'une huile de type SPC non dégradée. Temps de rétention des additifs : phényl-1-naphtylamine (PAN) 15,97 min; tricrésylphosphate (TCP) 17,14 min et dioctyldiphénylamine (DODPA) 23,82 min.	63
Figure 13 – Evolution de l'aire des pics des additifs de l'huile SPC non dégradée diluée dans du THF vs temps d'injection (une solution).	65
Figure 14 – Evolution de l'aire des pics des additifs de l'huile SPC non dégradée diluée dans du THF vs temps d'injection (8 solutions différentes).	66
Figure 15 – Evolution de l'aire des pics des additifs de l'huile SPC usagée diluée dans du THF vs temps d'injection (une solution).	68
Figure 16 – Evolution de la teneur en DODPA de l'huile SPC usagée diluée dans du THF vs temps d'injection à deux longueurs d'onde différentes.	68

Figure 17 – Superposition des chromatogrammes HPLC des additifs antioxydants et anti-usure d’une huile SPC. En noir, le pic majoritaire du phényl-1-naphtylamine (PAN); en vert, le tricrésylphosphate (TCP) et en bleu, le dioctyldiphénylamine (DODPA).	73
Figure 18 – Spectre IR d’une huile de type SPC non dégradée.	77
Figure 19 – Courbe des interactions entre les facteurs X1 et X2.	79
Figure 20 – Photographies de l’appareil PetroOxy.	85
Figure 21 – Echantillons des solutions avant et après oxydation sous PetroOxy.	88
Figure 22 – Evolution de la pression en fonction du temps pour l’ester de néopolyol (Ester E) vieilli au PetroOxy à T = 150 °C et P = 700 kPa - Détermination du temps d’induction.	89
Figure 23 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR de l’ester de néopolyol (Ester E) vieilli au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa.	91
Figure 24 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile vieilli au PetroOxy à T = 150 °C et P = 700 kPa – Ester E (bleu), Huile A’ (vert), Huile A’’ (violet).	92
Figure 25 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR des huiles A’ (vert) et A’’ (violet) vieillis au PetroOxy.	94
Figure 26 – Chromatogrammes HPLC des mélanges ester de néopolyol + PAN (Huile A’) (vert), ester de néopolyol + DODPA (Huile A’’) (violet) après oxydation au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa et l’huile A avant oxydation (noir) ; (a) temps de rétention allant de 6 à 26 min, (b) identification des produits issus du PAN, (c) identification des produits issus du DODPA.	96
Figure 27 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A’’ (bleu) et de l’huile A avant oxydation (noir).	97
Figure 28 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile vieilli au PetroOxy à T = 150 °C et P = 700 kPa – Ester E (bleu), Huile A’ (vert), Huile A’’ (violet) et Huile A (orange).	98
Figure 29 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR pour l’huile A (orange) et l’Ester E (bleu) vieillis au PetroOxy.	100

Figure 30 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A avant oxydation (noir), l’huile A (orange), l’huile A’ (vert) et l’huile A’’ (violet) après oxydation au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa. ..	101
Figure 31 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A avant oxydation (noir), après oxydation à 8 h (vert), 50 h (rouge) et 102 h (orange) au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa.....	103
Figure 32 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile vieillie au PetroOxy à T = 150 °C et P = 700 kPa – Ester E (bleu) et Huile A1 (rouge).	104
Figure 33 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR de l’huile A1 (rouge) vieillie au PetroOxy.....	105
Figure 34 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A1 (rouge) après oxydation au PetroOxy à 150 °C et 700 kPa et de l’huile A avant oxydation (noir).	106
Figure 35 – Evolution de la pression en fonction du temps pour une huile A vieillie au PetroOxy à T = 100°C (a), 150°C (b) and 200°C (c).	108
Figure 36 – Résultats de la Spectroscopie IRTF – ATR pour l’huile A vieillie au PetroOxy à différentes températures.	110
Figure 37 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A avant oxydation (noir), après oxydation à 100 °C (bleu), 150 °C (orange) et 200 °C (vert) au PetroOxy à 700 kPa.	111
Figure 38 – Evolution de la pression en fonction du temps pour l’huile A vieillie au PetroOxy à T = 150 °C et P = 200 kPa ou P = 700 kPa.	113
Figure 39 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR pour l’huile A vieillie au PetroOxy à T = 150 °C et P = 200 kPa (marron) ou P = 700 kPa (gris).	114
Figure 40 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A avant oxydation (noir), après oxydation à T = 150 °C et 200 kPa (marron) ou 700 kPa (gris) au PetroOxy.	114
Figure 41 – Photographie du montage des expériences d’oxydation de l’huile sur plaque plane.	123
Figure 42 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’huile B sur plaque plane.....	126

Figure 43 – Chromatogrammes HPLC de l’huile B avant oxydation (noir), après 70 h (bleu), 180 h (vert), 240 h (orange), 350 h (rose) et 440 h d’oxydation (marron) sur plaque plane à 180 °C.....	128
Figure 44 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’ester E sur plaque plane.....	133
Figure 45 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’huile A’ sur plaque plane.....	134
Figure 46 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN présent dans une huile commerciale (Huile B, bleu) et dans le mélange ester de néopolyol et PAN (Huile A’, vert) en fonction du temps.....	135
Figure 47 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A’ avant oxydation (noir), après 70 h (bleu), 180 h (vert), 240 h (orange), 350 h (rose) et 440 h d’oxydation (marron) sur plaque plane à 180 °C.....	136
Figure 48 – Résultats de la Spectroscopie FTIR – ATR du vieillissement de l’huile A’’ sur plaque plane à 180 °C.....	138
Figure 49 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant DODPA présent dans une huile commerciale (Huile B, bleu) et dans le mélange ester de néopolyol et DODPA (Huile A’’, vert) en fonction du temps.....	139
Figure 50 – Chromatogrammes HPLC de l’huile A’’ avant oxydation (noir), après 70 h (bleu), 180 h (vert), 240 h (orange), 350 h (rose) et 440 h d’oxydation (marron) sur plaque plane à 180 °C.....	140
Figure 51 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN présent dans une huile commerciale (Huile B) en fonction du temps pour différentes épaisseurs de film mince.	145
Figure 52 – Chromatogrammes HPLC de l’huile B avant oxydation (noir), après 30 h d’oxydation sur plaque plane à 180 °C pour une épaisseur de 1 mm (orange), 2 mm (bleu) et 4 mm (violet).....	146

Figure 53 – Suivi de la teneur restante en additif antioxydant PAN présent dans une huile commerciale (Huile B) en fonction du temps pour une épaisseur d’huile de 1 mm à différentes températures : 100 °C (rouge), 150 °C (violet) et 180 °C (bleu).	148
Figure 54 – Chromatogrammes HPLC de l’huile B avant oxydation (noir), pour une épaisseur de 1 mm après 30 h d’oxydation sur plaque plane à 100 °C (rouge), 150 °C (gris) et 180 °C (orange).	148
Figure 55 – Graphe des effets des différents paramètres.	151
Figure 56 – Interactions entre les différents facteurs (température, temps et épaisseur).	152
Figure 57 – Détermination de la constante d’oxydation en fonction de la température pour une épaisseur de 1, 2, 4 et 6 mm.	155
Figure 58 – Evolution de la constante d’oxydation par rapport à l’épaisseur du film.	156
Figure 59 – Evolution de l’énergie d’activation en fonction de l’épaisseur du film mince. ..	157
Figure 60 – Quel est l’état de l’ester selon la concentration en additif antioxydant restant dans l’huile ?.....	158
Figure 61 – Etat de l’ester après oxydation sur plaque et PetroOxy.	159
Figure 62 – Appareil pour l’oxydation de l’huile contenant le montage de soufflage de l’air (DEF Stan 05-50 méthode 9) [42]......	180
Figure 63 – Essai de vieillissement d’huile dans des ballons.	181

Table des tableaux

Tableau 1 – Localisation des différents états de l’huile dans le circuit de lubrification, le temps de séjour et les températures associées [9].	21
Tableau 2 – Distribution expérimentale des acides.....	25
Tableau 3 – Formules chimiques développées des principaux additifs.	28
Tableau 4 – Tableau récapitulatif de l’évolution des normes aéronautiques.	31
Tableau 5 – Liste des huiles aéronautiques SPC et HPC.	32
Tableau 6 – Propriétés et valeurs imposées par la norme SAE AS5780.....	35
Tableau 7 – Principales réactions d’oxydation.	42
Tableau 8 – Tableau récapitulatif des principales réactions d’oxydation.	52
Tableau 9 – Tableau récapitulatif des résultats antérieurs réalisées chez Safran Aircraft Engines [37, 65, 66].	56
Tableau 10 – Gradient de la phase mobile.	64
Tableau 11 – Ecart type et coefficient de variation des résultats pour 1 solution à gauche et 8 solutions à droite de l’huile SPC non dégradée diluée dans du THF.	67
Tableau 12 – Ecart type et coefficient de variation des résultats pour une solution d’une huile SPC non dégradée diluée dans du THF à gauche et dans de l’ACN à droite.....	69
Tableau 13 – Ecart type et dispersion des résultats pour une solution d’une huile SPC vieillie diluée dans du THF à gauche et dans de l’ACN à droite.	70
Tableau 14 – Coefficient de variation des résultats d’une huile SPC non dégradée conservée à 4 °C dans l’HPLC et diluée dans le THF.	71
Tableau 15 – Nouveau protocole d’analyse des échantillons d’huile usagée.	72
Tableau 16 – Tableau récapitulatif des principales bandes caractéristiques des liaisons détectés dans l’huile [73].....	77

Tableau 17 – Matrice d’expériences.	78
Tableau 18 – Tableau des réponses moyennes des interactions entre les facteurs X1 et X2... 79	
Tableau 19 – Tableau récapitulatif des conditions opératoires pour chaque solution.....	87
Tableau 20 – Résultats de la quantité d’O ₂ , du temps et de la concentration des additifs obtenus pour l’Ester E et les huiles A’ et A’’.	94
Tableau 21 – Résultats de la quantité d’O ₂ , du temps et de la concentration des additifs obtenus pour l’huile A à 8, 50 et 102 h.	99
Tableau 22 – Temps de rétention et surface du pic des produits détectés issus du TCP.	106
Tableau 23 – Récapitulatif des résultats de la quantité d’O ₂ , du temps et de la concentration des additifs obtenus pour tous les essais.	115
Tableau 24 – Tableau récapitulatif de la composition des différents mélanges et expériences.	124
Tableau 25 – Résultats de la concentration restante en additifs antioxydants obtenus pour l’huile B.....	127
Tableau 26 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile B (huile commerciale avec les deux additifs PAN et DODPA) ; 0 signifie que le produit n’a pas encore été formé après x heures de vieillissement, + : augmentation de l’aire du pic formé, - : diminution de l’aire du pic formé et = : l’aire du pic formé reste le même.....	130
Tableau 27 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile A’ (mélange ester et PAN).....	137
Tableau 28 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile A’’ (mélange ester et DODPA ; 0 signifie que le produit n’a pas encore été formé après x heures de vieillissement, + : augmentation de l’aire du pic formé, - : diminution de l’aire du pic formé et = : l’aire du pic formé reste le même.	141
Tableau 29 – Tableau comparatif des résultats obtenus au PetroOxy et sur plaque plane.....	143
Tableau 30 – Temps de rétention des produits détectés issus de l’huile A.....	146

Tableau 31 – Paramètres considérés pour le plan d'expériences.	149
Tableau 32 – Matrice d'expériences.	150
Tableau 33 – Valeurs de la constante d'oxydation k_{globale} à 100, 150, 165 et 180 °C pour chaque épaisseur de film mince.....	156