



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel

Moussa Diaby

► **To cite this version:**

Moussa Diaby. Compréhension des mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel. Chemical Sciences. Ecole Polytechnique X, 2009. English. NNT : . pastel-00005625

HAL Id: pastel-00005625

<https://pastel.hal.science/pastel-00005625>

Submitted on 6 Jan 2010

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.



THÈSE

Présentée et soutenue publiquement par

Moussa DIABY

(Ingénieur ENSCL)

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Chimie

COMPREHENSION DES MECANISMES DE FORMATION DE DEPOTS EN

FOND DE PREMIERE GORGE DE PISTON DE MOTEURS DIESEL

Directeur de thèse : Dr. Michel SABLIER

Soutenue le : 24 Novembre 2009,
devant la commission d'examen composée de :

Mme	R.-N.	VANNIER	Présidente du Jury	Professeur	UCCS, Chimie Lille
MM.	J.-M.	MARTIN	Rapporteur	Professeur	LTDS, Centrale Lyon
	P.-M.	MARQUAIRE	Rapporteur	Directeur de Recherche	DCPR, ENSIC Nancy
	T.	GACOIN	Examineur	Directeur de Recherche	PMC, Polytechnique
	V.	ZYMLA	Examineur	Professeur Adjoint	LGPM, Centrale Paris
	A.	LE NEGRATE	Examineur	Ingénieur de Recherche	PSA Peugeot Citroën
	M.	SABLIER	Directeur de thèse	Chargé de Recherche	DCMR, Polytechnique

REMERCIEMENTS

Voilà que se terminent trois années de travaux scientifiques qui m'ont permis d'acquérir des connaissances dans le domaine des moteurs, des lubrifiants ; d'approfondir mon expérience en formulation chimique, en physico-chimie et en chimie analytique. Cela n'a été possible que grâce à la confiance, à l'aide, à la sympathie et au soutien de nombreuses personnes à qui je souhaiterais adresser ici, des mots de remerciements qui viennent du plus profond de mon être.

Je souhaiterais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, **Dr. Michel Sablier**, qui a tout de suite pensé à moi lorsqu'il a pu obtenir le contrat de recherche avec PSA Peugeot-Citroën. C'est la marque de la confiance qu'il a eu en moi ; et j'en suis très sincèrement reconnaissant. J'espère en tout cas que je ne l'ai pas déçu. Michel, je souhaiterais te dire que, pour ma part, j'ai été ravi de travailler avec toi. La grande autonomie que tu m'as accordée et la promptitude que tu as eu lorsque je sollicitais ton conseil et ton aide, m'ont conduit à me dire que j'ai eu une sacrée chance de t'avoir comme *Chef*. Je crois que le « *petit scarabée* » est devenu maintenant « *grand* » !!!

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes deux tuteurs industriels, **M. Anthony Le Negrate** et **M. Mehdi El Fassi**, pour ces trois années riches en enseignements. Lorsque j'abordais ce travail de thèse, c'était avec de nombreuses inquiétudes et interrogations. *Vais-je y arriver ? C'est quoi les moteurs ? Qu'est ce qu'une gorge ?...* Ces deux ingénieurs motoristes ont su me conseiller, me guider, avec beaucoup de pédagogie. Je les remercie également pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition et qui ont permis de faciliter l'aboutissement de cette thèse.

A présent, je voudrais exprimer ma plus grande gratitude aux membres du jury de thèse qui ont eu l'amabilité de se déplacer, pour certains de très loin, de lire et de juger ce manuscrit de thèse. Je remercie particulièrement **M. Jean-Michel Martin** et **M. Paul-Marie Marquaire** qui ont rapporté avec bienveillance ce volumineux manuscrit. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à **Mme Rose-Noëlle Vannier**, à **MM. Thierry Gacoïn, Victor Zymla**. C'est un très grand honneur pour moi qu'ils aient accepté d'être membres de mon jury. J'aimerais par ailleurs souligner la contribution importante de **M. Victor Zymla**. Son expertise en procédés, ses commentaires et suggestions auront été très précieux pour cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe de PCEA (anciennement PCEL), avec son chef **M. Philippe Trouillet**, pour leur soutien inconditionnel et pour m'avoir permis de passer trois années dans la bonne humeur. Un grand MERCI à **Gabriel, Marc, Cédric, Clément**, pour les échanges scientifiques et techniques que nous avons pu avoir. Je remercie aussi **Marilyne** pour ses précieuses aides sur le plan administratif.

Je voudrais aussi remercier les autres personnes de PSA qui de prêt ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Je pense particulièrement à **Patrick Lamanière** et **Sandrine Charles**, chez qui j'ai récupéré les pistons qui ont permis de réaliser une partie de cette étude ; **Monique Bourry**, pour son expertise en spectroscopie infrarouge ; **Martine Capelle**, **Bernadette Carrazé**, **Marjolaine Smadja** et **Jérôme Delafoy** qui m'ont beaucoup aidé dès le début de la thèse sur le plan analytique.

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire des Mécanismes Réactionnels de l'Ecole Polytechnique. Je voudrais donc remercier particulièrement **M. Gilles Ohanessian** pour m'avoir accepté dans son laboratoire. Je remercie aussi tous les membres du laboratoire, docteurs, chercheurs, ingénieurs, thésards et techniciens, pour leur accueil et leur convivialité. Un Merci particulier à **Thérèse Mérimée**, qui m'a beaucoup aidé et conseillé ; à **Angèle Bouquet** pour nos débats politico-religieux ; et à **David Semrouni** pour nos échanges à la fois scientifiques et politiques.

Un grand Merci également à **Yves** et **Jean-Michel**, les verriers ; **Johan**, **Yvette** et **Jean-François** ; et à **M. Daniel Caldemaison** qui m'a beaucoup aidé pour la microscopie électronique à balayage, à **Jérôme Vial**, pour son aide dans l'analyse des plans d'expériences et à **Didier Thiebaut** pour les analyses de GC 2D.

Je tiens aussi à saluer **Jérôme Bocquet** et **Prateek Singhal**, les deux stagiaires que j'ai certes encadrés, mais qui m'ont beaucoup aidé au niveau expérimental. D'ailleurs ma première publication (dans *Carbon*) est en partie "le fruit" du travail de Jérôme ; et je pense que les travaux réalisés avec Prateek feront l'objet d'une nouvelle publication à venir.

Je tiens à préciser que ce travail de thèse est un aboutissement et qu'il est selon moi la récompense d'efforts ; pas seulement des miens ou des personnes déjà citées précédemment. J'ai aussi malgré elles, emmené d'autres personnes dans cette aventure.

Christophe Genty ! Ah Christophe !!! Qu'aurais-je été si tu n'avais pas été là. Vois-tu comment j'aurais terminé cette thèse ? Je n'oublierai jamais ton aide précieuse lors des expériences avec le microréacteur, avec la ChromatoProbe. Et je n'oublie pas les nombreux cafés que tu m'as offerts. Je te dis « Merci » ; peut être tout simplement, mais ça me vient du plus profond du cœur.

Saïd Kinani !!! Tu te rappelles notre discussion à St-Dié-des-Vosges, sur « *c'est quoi la recherche* » ? Je crois que tu avais raison. La recherche, ce sont les publications. Fallait me comprendre Dr Kinani. Je n'étais qu'un « *petit scarabée* ». Très sincèrement, j'ai été ravi de te rencontrer au DCMR. J'espère que nos relations ne s'arrêteront pas là, et qu'on continuera d'être ami dans la vraie vie. Je te dois tout. Cette thèse, c'est la tienne. Tu m'as initié à la GC/MS, tu as été force de proposition. A qui dois-je l'idée de la ChromatoProbe, si ce n'est à toi ? Nos discussions scientifiques ont été plus que constructives.

A présent je me retourne sur mon passé, et je me dis que le « *petit Moussa* » ou encore « *Mousco* » des rues d'Abobo-Soweto (Abidjan), a eu beaucoup de chances. De l'Ecole Primaire « les Anges Noirs d'Abobo », au Lycée Moderne de Divo ; ensuite du Lycée Scientifique de Yamoussoukro (premier lycée d'excellence de Côte d'Ivoire) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille *via* le Lycée Jacques Decour de Paris ; et à présent la prestigieuse Ecole Polytechnique.

Qui aurait cru ? C'est vrai ! Le « *p'tit Moussa* » d'Abobo-Soweto vient de loin. Et ça je le dois tout d'abord à ma famille, frères et sœurs, à ma très grande famille « *Diaby* », de la tribu des *Kassamba*, particulièrement à mes tantes **Aminata** et **Mariamou Diaby** ; mais surtout à mes parents.

Cher papa, **Almamy Diaby**, Conseiller d'Education à la retraite. Je confirme que tu es un excellent éducateur. Comment peut-on imaginer un cordonnier mal chaussé ? Merci papa qui avec tes nombreux enfants (11 au total) et des moyens financiers assez modestes a réussi à me guider dans mes choix. Même loin de toi, marié et père de famille, tu continues de te préoccuper de moi et de mon confort.

Très chère mère, **Kariata Naminata Diaby** ! J'imagine la joie qu'aurais été la tienne si tu avais pu vivre ce moment de ma vie. Maman, c'est avec beaucoup d'amertume que je voudrais que tu saches, que ton « *Moussa* » que tu as laissé quand il avait 12 ans, ne s'est pas égaré. Bien au contraire ! Maman, si tu m'entends, je voudrais que tu saches que je te dédie cette thèse. *Que la terre te soit légère* !!!

Adjara, mon épouse Ça a été long, très long, mais voilà ... je crois que nous sommes à présent au bout du tunnel. Je t'ai emportée dans cette aventure en te faisant subir les pires des épreuves. Je te remercie profondément pour tous les sacrifices que tu as acceptés de consentir pour mon jeune être. Ce travail n'aurait jamais été possible sans ton soutien, tes conseils, ton aide. Merci, Adjara. Merci pour ta présence à mes côtés, pour ta patience et le réconfort que tu m'as apporté durant toute ma vie estudiantine en général et durant cette thèse en particulier. **Khadidja** et **Fati-Myriam** ont vraiment la chance de t'avoir comme mère. Elles aussi je voudrais souligner qu'elles ont été mon moteur.

Enfin j'adresse ma gratitude à tous les professeurs (MM. **Kotcha**, **Gnin**, **Cornillon**, Mmes **Faye**, **Vannier** ...), instituteurs (MM. **Chaka**, **Mariko**), qui d'une certaine façon ont contribué à cette réussite même s'ils ne se souviennent certainement pas de moi. Mes sincères remerciements aux chercheurs (**Victor Zymla** ...), ingénieurs (**Frédéric Honnart** ...) avec lesquels j'ai pu m'entretenir et profiter de leurs connaissances. Enfin, un grand Merci aux relecteurs de cette thèse dont **Doussou Coulibaly** et **Ibrahima Koné**.

$$\frac{\textit{Souffrance}}{\textit{Jouissance}} = \text{Constante}$$

D'après mon cher ami **Sidy Cissé**
Ingénieur Diplômé X – Mines

« C'est le devoir de chaque homme

De rendre au monde

Au moins autant qu'il en a reçu »

Albert Einstein

Je dédie cette thèse

À ma défunte maman, Feue Diaby Kariata Naminata,

À mon père, El Hadj Almamy Diaby,

A mon épouse, Adjaratou Diaby-Guiro.

RESUME

La dégradation rapide des huiles moteurs et la formation accrue de dépôts dans les moteurs Diesel sont une des conséquences majeures de l'utilisation de la technologie de Recirculation des Gaz d'Echappement (*EGR*, pour "*Exhaust Gas Recirculation*") et de la sévérité des conditions de marche (température et pression) des moteurs Diesel.

Ce travail de thèse avait pour objectif de comprendre les mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston des moteurs Diesel.

Dans cette optique, les dépôts formés dans les gorges de piston à l'issue d'essais d'endurance réalisés sur bancs-moteurs ont été analysés. Ces analyses ont montré que les dépôts, de types « gras » ou « secs » selon la sévérité des tests, provenaient principalement de la dégradation des lubrifiants.

Des essais de thermo-oxydation du lubrifiant SAE 5W-30 utilisé pour les essais « moteurs », réalisés dans un four tubulaire fonctionnant à pression atmosphérique, ont mis en évidence la consommation d'additifs anti-oxydants simultanément avec la carbonisation du lubrifiant. De plus, la température a été identifiée comme le facteur le plus influent dans le processus de dégradation.

Une étude analogue réalisée avec le squalane ($C_{30}H_{62}$), hydrocarbure modèle, choisi pour simuler la base de l'huile, a permis de construire un modèle cinétique qui peut être utilisé comme un outil prédictif pour le suivi du vieillissement du lubrifiant.

L'adaptation de cette étude aux conditions de la première gorge de piston des moteurs Diesel, par le biais d'un microréacteur spécialement conçu à cet effet, a permis de montrer l'influence de la pression dans le processus de dégradation. Deux voies réactionnelles compétitives ont donc été proposées : (1) l'oxydation de la base d'huile et la polymérisation des produits d'oxydation conduisant à la formation de vernis ; et (2) le craquage thermique des hydrocarbures de la base d'huile formant des intermédiaires réactionnels propices à des réactions de type Diels-Alder associées à des réactions de désoxygénation et de déshydrogénation qui conduisent à la formation de composés aromatiques polycycliques, précurseurs des particules carbonées.

Mots clés : Lubrifiant, moteur Diesel, gorge de piston, thermo-oxydation, craquage

ABSTRACT

The fast degradation of engine oils and the increased formation of deposits in diesel engines are consequences of the use of Exhaust Gas Recirculation (EGR) process associated with increased temperature and pressure in Diesel engines combustion chambers.

This thesis was aimed at understanding the formation processes of these deposits in the first piston ring grooves.

In this purpose, deposits generated during endurance tests on engine bench, have been analysed. The analyses showed that the deposits mainly resulted from the degradation of lubricants into 'oily' and 'dry' deposits, strongly depending on the severity of the tests.

A thermo-oxidative degradation of a lubricant (SAE 5W-30) carried out in a tubular furnace at atmospheric pressure, revealed the consumption of antioxidant additives simultaneously with the lubricant carbonization. In addition, temperature level was identified as the most influential parameter during the degradation process.

The same study conducted with squalane ($C_{30}H_{62}$) chosen to simulate the base stock of the lubricant enables the formulation of a kinetic model which provides a practical analytical tool to follow the thermal degradation processes, useful for prediction of lubricants ageing.

The adaptation of these tests in the piston first grooves conditions *via* a reactor specially designed for this application, allowed us to show the influence of pressure in such degradation. Two competitive mechanism pathways were then proposed: (i) oxidation of the base stock followed by polymerisation to form varnishes, and (ii) thermal cracking leading to Diels-Alder reaction associated to deoxygenation and dehydrogenation for formation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, precursors of carbon particulates.

Keywords: Lubricant, diesel engine, ring groove, thermal oxidation, cracking.

TABLE DE MATIÈRES

PREAMBULE	5
1. ARCHITECTURE MOTEUR	5
2. ZONE SEGMENT – PISTON - CHEMISE	6
3. BLOW-BY.....	7
INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I	12
GENERALITES SUR LA MOTORISATION DIESEL ET LA LUBRIFICATION	
1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MOTEURS DIESEL	12
1.1. PRESENTATION DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES MOTEURS DIESEL	12
1.1.1. <i>Description du cycle Diesel</i>	12
1.1.2. <i>Mécanisme d'auto- inflammation</i>	14
1.1.3. <i>Expression du délai d'allumage</i>	14
1.1.4. <i>Principe de détermination de l'indice de cétane</i>	15
1.2. COMBUSTION DIESEL ET FORMATION DES POLLUANTS	16
1.2.1. <i>Déroulement de la combustion dans un moteur Diesel</i>	16
1.2.2. <i>Mécanismes de formation de composés polluants</i>	18
1.3. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES EMISSIONS POLLUANTES.....	24
1.3.1. <i>Effets du monoxyde de carbone (CO)</i>	24
1.3.2. <i>Effets des Hydrocarbures (HC) imbrûlés et des HAP</i>	24
1.3.3. <i>Effets des oxydes d'azotes (NO_x)</i>	24
1.3.4. <i>Effets des particules</i>	25
1.4. PRESENTATION DES PROCEDES DE REDUCTION DES EMISSIONS POLLUANTES	25
1.4.1. <i>Réduction des émissions d'oxydes d'azote</i>	25
1.4.2. <i>Réduction des émissions de particules solides</i>	26
1.5. CONCLUSION	27
2. GENERALITES SUR LA LUBRIFICATION DES MOTEURS	28
2.1. LA LUBRIFICATION MOTEUR	28
2.1.1. <i>Rôle du lubrifiant</i>	28
2.1.2. <i>Les différents modes de graissage</i>	28
2.1.3. <i>Le circuit de lubrification</i>	29
2.2. COMPOSITION DES LUBRIFIANTS	30
2.2.1. <i>Les huiles de base</i>	30
2.2.2. <i>Les additifs</i>	30
2.3. DEGRADATION DES HUILES MOTEUR.....	33
2.3.1. <i>Contraintes imposées aux moteurs</i>	33
2.3.2. <i>Les mécanismes de dégradation des huiles « moteur »</i>	39
2.4. CONCLUSION	42

CHAPITRE II : 43
CARACTERISATION DES DEPOTS DE 1^{ERE} GORGE DE PISTON DE MOTEURS DIESEL.....

1.	PRESENTATION DE CONDITIONS OPERATOIRES DES ESSAIS MOTEURS.....	43
2.	CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DES DEPOTS	45
2.1.	ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES DEPOTS	45
2.2.	ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES DEPOTS	48
2.3.	ANALYSE DES DEPOTS PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR)	51
2.4.	BILAN DE LA CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DES DEPOTS.....	53
3.	CARACTERISATION DE LA FRACTION VOLATILE DES DEPOTS	53
3.1.	ANALYSE DES DEPOTS PAR PYROLYSE/GC/MS.....	54
3.2.	ANALYSE DES DEPOTS PAR CHROMATOProbe/GC/MS.....	56
3.2.1.	<i>Description du protocole d'analyse.....</i>	57
3.2.2.	<i>Identification des produits volatiles par ChromatoProbe/GC/MS.....</i>	58
3.2.3.	<i>Optimisation du protocole d'extraction par ChromatoProbe.....</i>	61
3.2.4.	<i>Application du protocole optimisé à l'analyse des dépôts</i>	68
4.	CONCLUSION	71

CHAPITRE III 72
SIMULATION DE LA DEGRADATION OXYDANTE DE L'HUILE SAE 5W-30

1.	ANALYSE PHYSICO-CHEMIE DE L'HUILE SAE 5W-30	73
1.1.	CARACTERISTIQUES DE L'HUILE DONNEES PAR LE FOURNISSEUR.....	73
1.1.1.	<i>Caractéristiques physiques.....</i>	73
1.1.2.	<i>Caractéristiques chimiques</i>	73
1.2.	ANALYSE CHEMIE DE L'HUILE	74
1.2.1.	<i>Analyse de l'huile neuve par spectroscopie IR.....</i>	74
1.2.2.	<i>Analyse de l'huile neuve par chromatographie gazeuse bidimensionnelle.....</i>	75
1.2.3.	<i>Bilan des analyses de l'huile SAE 5W-30.....</i>	78
2.	DESCRIPTION DES EXPERIENCES DE THERMO-OXYDATION DE L'HUILE	78
2.1.	PRÉSENTATION DU MATÉRIEL	78
2.2.	DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	80
3.	CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DES ECHANTILLONS DEGRADÉS	82
3.1.	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR) DES HUILES OXYDEES	82
3.1.1.	<i>Etude comparative des spectres IR.....</i>	82
3.1.2.	<i>Analyse semi-quantitative.....</i>	85
3.2.	DECOMPOSITION THERMIQUE PAR ATG DES HUILES OXYDEES	87
3.3.	ETUDE DES DEPOTS FORMES A 350°C	90
4.	ANALYSE DES RESULTATS PAR PLAN D'EXPERIENCES.....	92
5.	CONCLUSION	95

CHAPITRE IV 97
ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION D'UN HYDROCARBURE MODELE.....

1.	PRESENTATION DE L'HYDROCARBURE MODELE ET DES EXPERIENCES DE THERMO-OXYDATION.....	99
1.1.	PRESENTATION DE L'HYDROCARBURE MODELE	99
1.2.	PRESENTATION DES EXPERIENCES DE THERMO-OXYDATION	101
2.	CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DEGRADES	102
2.1.	ANALYSE DES ECHANTILLONS OBTENUS SANS ANTI-OXYDANTS.....	102
2.1.1.	<i>Evolution de la masse des échantillons</i>	<i>102</i>
2.1.2.	<i>Caractérisation des échantillons par spectroscopie infra-rouge</i>	<i>103</i>
2.1.3.	<i>Caractérisation des échantillons par GC/MS.....</i>	<i>106</i>
2.2.	ETUDE DE L'EFFET DES ADDITIFS ANTI-OXYDANTS	108
2.2.1.	<i>Effet des anti-oxydants.....</i>	<i>108</i>
2.2.2.	<i>Effet des anti-oxydants à haute température</i>	<i>110</i>
3.	FORMULATION DU MODELE CINETIQUE.....	113
3.1.	PRESENTATION DU MODELE CINETIQUE	113
3.2.	DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSES	115
3.2.1.	<i>Détermination de k_1 et de k_4.....</i>	<i>115</i>
3.2.2.	<i>Détermination de k_2 et de k_5.....</i>	<i>116</i>
3.2.3.	<i>Détermination de k_{6-7}.....</i>	<i>118</i>
3.3.	RESULTATS ET GENERALISATION DU MODELE	119
4.	CONCLUSION	121

CHAPITRE V 122
ETUDE DE LA DEGRADATION DU SQUALANE EN CONDITION DE 1^{ERE} GORGE DE PISTON.....

1.	CONCEPTION DU MICROREACTEUR	123
1.1.	CARACTERISTIQUES DU MICRO-REACTEUR	123
1.1.1.	<i>Exigences majeures du cahier de charges.....</i>	<i>123</i>
1.1.2.	<i>Description du micro-réacteur</i>	<i>124</i>
1.2.	FONCTIONNEMENT DU MICRO-REACTEUR	126
2.	PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIENCE	128
2.1.	PRESENTATION DES PARAMETRES DE L'ETUDE	128
2.2.	PRESENTATION DE LA METHODE PAR BALAYAGE DES PARAMETRES	129
2.3.	PRESENTATION DE LA METHODE PAR PLAN D'EXPERIENCES	129
2.3.1.	<i>Construction de la matrice d'expériences</i>	<i>129</i>
2.3.2.	<i>Protocole expérimental.....</i>	<i>132</i>
3.	ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS EN PRESENCE D'AIR	134
3.1.	EFFETS ET INTERACTIONS DES FACTEURS	134
3.1.1.	<i>Définition de la réponse.....</i>	<i>134</i>
3.1.2.	<i>Effets des facteurs</i>	<i>136</i>
3.1.3.	<i>Interactions entre les facteurs</i>	<i>137</i>
3.2.	CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DEGRADES SOUS AIR.....	138
3.2.1.	<i>Caractérisation des échantillons par ATG.....</i>	<i>139</i>
3.2.2.	<i>Caractérisation des échantillons par FT-IR.....</i>	<i>140</i>
3.2.3.	<i>Caractérisation des échantillons par GC/MS.....</i>	<i>143</i>
3.2.4.	<i>Sévérisation des conditions expérimentales</i>	<i>148</i>

4.	ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT GAZEUX	152
4.1.	PLAN D'EXPERIENCES PAR LA METHODE DE TAGUCHI.....	152
4.2.	EXPERIENCES REALISES AVEC UN MELANGE AIR – AZOTE.....	153
4.3.	EXPERIENCES REALISES SOUS AZOTE	154
4.3.1.	<i>Effet des différents facteurs</i>	154
4.3.2.	<i>Analyse des échantillons par GC/MS</i>	156
5.	CONCLUSION	157
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		159
ANNEXES.....		166
ANNEXE I : LE PYROLYSEUR.....		167
ANNEXE II : LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC).....		169
ANNEXE III : LA SPECTROMETRIE DE MASSE (MS).....		172
ANNEXES IV : LES PLANS D'EXPERIENCES.....		178
ANNEXE V : LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES.....		183
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		184

PREAMBULE

L'objectif de cette partie est de présenter les différents concepts de base relatifs aux moteurs automobiles, indispensables à la compréhension du reste du mémoire. Ces détails ont été extraits de la thèse de Franck Gambin¹ (Université de Poitiers, 2006).

1. ARCHITECTURE MOTEUR

Les deux types de moteur à combustion interne : le moteur à allumage commandé et le moteur Diesel présentent une architecture moteur commune (figure a).

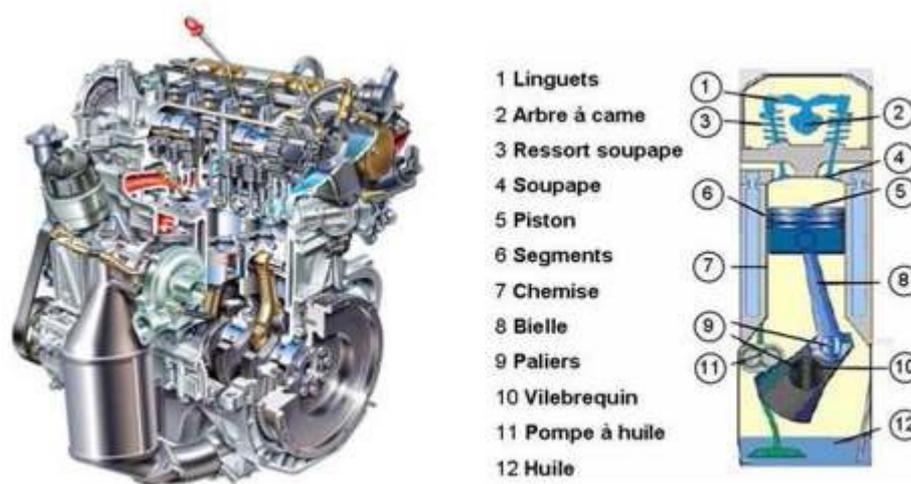


Figure a. Architecture moteur

Les gaz (chargés en vapeur de carburant ou non) pénètrent dans le cylindre lorsque les soupapes s'ouvrent. Les soupapes sont activées par l'arbre à cames. Lors de la combustion du mélange d'air et de carburant, les gaz de combustion poussent le piston vers le bas.

L'ensemble composé de la bielle et du vilebrequin permet de transformer le mouvement alternatif vertical du piston en un mouvement de rotation au niveau du vilebrequin. Ce mouvement de rotation est ensuite transmis aux roues du véhicule par la boîte de vitesses.

2. ZONE SEGMENT – PISTON - CHEMISE

La figure b ci-dessous représente la zone de segmentation pour un moteur à combustion interne, dans sa configuration avec trois segments, qui est la plus répandue en automobile.

La zone segment – piston – chemise (zone SPC) assure l'étanchéité entre la chambre de combustion et le carter. Les trois segments ont des fonctions et des profils de face différents. On peut distinguer, du haut du piston vers le bas, les segments coupe-feu (*top ring* en anglais), d'étanchéité (*scraper ring* en anglais), et racleur (*oil control ring* en anglais), qui sont placés respectivement dans les gorges 1, 2 et 3. Ces segments sont libres et peuvent bouger dans leur gorge. La libre rotation des segments dans les gorges permet aussi de limiter l'usure au contact avec la chemise.

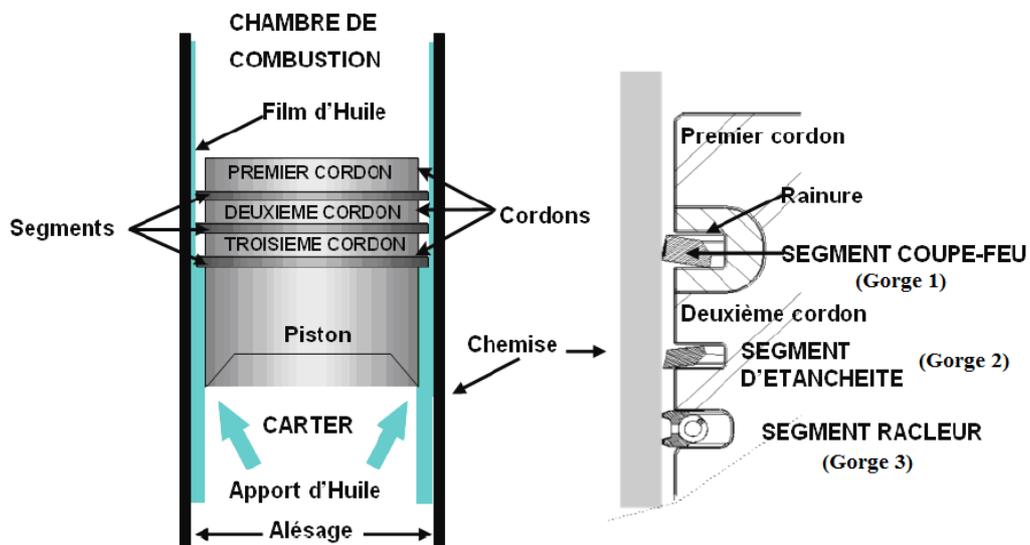


Figure b. Zone de segmentation.

Le jeu à la coupe (*ring gap* en anglais) permet d'installer les segments dans leur gorge, et de compenser les dilatations thermiques (figure c).

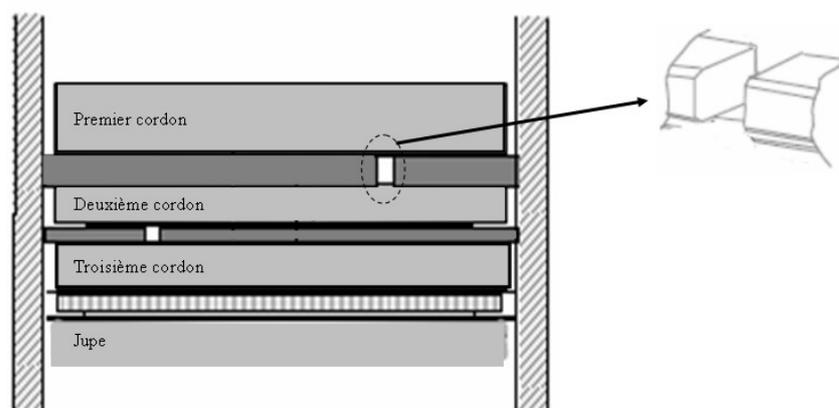


Figure c. Jeu à la coupe.

3. BLOW-BY

Le jeu à la coupe des segments, et le fait que ceux-ci soient libres dans leur gorge impliquent que l'étanchéité entre la chambre de combustion et le carter n'est pas parfaite. Les différences de pression entre la chambre et le carter entraînent des flux de gaz.

Au point de vue de la terminologie, les flux de gaz de la chambre de combustion vers le carter sont appelés **blow-by**. (figure d).

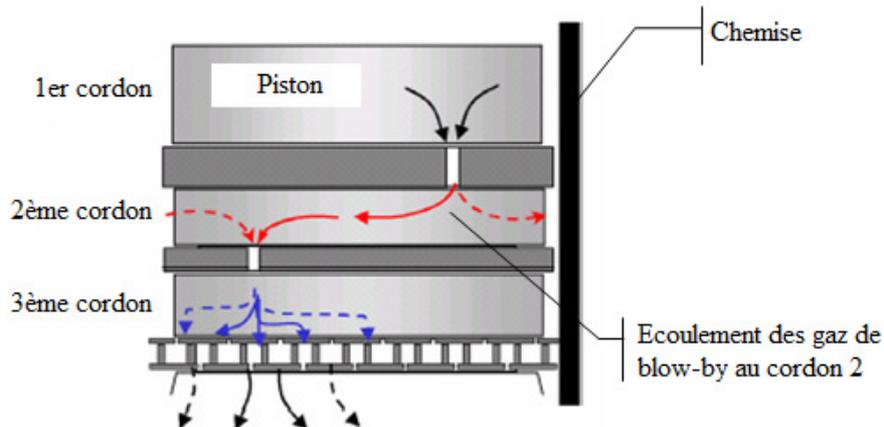


Figure d. Ecoulement des gaz de blow-by dans les cordons²

Le gaz de blow-by qui arrive dans la zone de la première gorge, vient au contact du film d'huile présent au fond de la gorge et sur la chemise (paroi du cylindre) ; comme schématisé par la figure e.

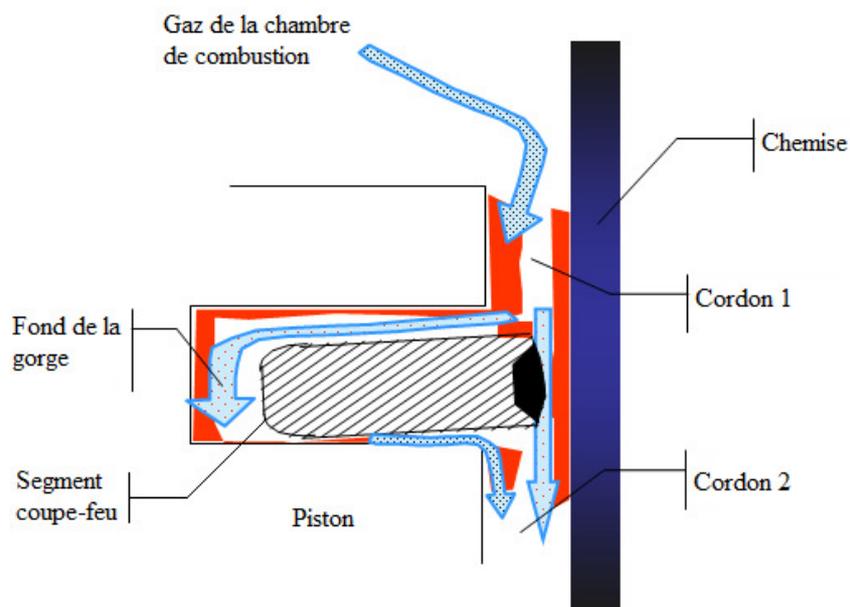


Figure e. Ecoulement des gaz de blow-by dans la gorge 1²

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de la motorisation pour véhicules légers, les moteurs Diesel connaissent depuis quelques années un véritable essor en raison de leurs avantages économiques et environnementaux liés à la faible consommation de carburant, au faible coût de maintenance, et à la faible émission de gaz à effet de serre, en particulier le dioxyde de carbone (CO_2).

Cependant les moteurs Diesel présentent deux limites majeures liées d'une part à l'émission d'oxydes d'azote (NO_x) et d'autre part à l'émission de particules, tous deux produits lors de la combustion. La réduction de ces deux types d'émissions reste encore l'un des défis majeurs à relever. En effet, les NO_x émis sont à l'origine de la production de l'ozone troposphérique (responsable des "smog") par des réactions chimiques avec les hydrocarbures présents dans l'atmosphère et prennent aussi part à la formation de pluies acides³. De plus, ce sont des gaz irritants qui pénètrent dans les plus fines ramifications des voies respiratoires et peuvent entraîner une altération de la fonction respiratoire⁴.

Par ailleurs, les particules émises peuvent se déposer au niveau de l'arbre respiratoire trachéo-bronchique et provoquer à terme des irritations de la muqueuse respiratoire ou des allergies respiratoires, voire de l'asthme⁵. Les composés chimiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), véhiculés par ces particules sont reconnus pour leur pouvoir cancérigène⁶.

Ces effets néfastes ont conduit au durcissement des normes européennes⁷ relatives aux émissions de NO_x et de particules. C'est le cas de la norme « Euro 4 » en application depuis 2005, qui limite les émissions de NO_x et de particules respectivement à 250 et 25 mg/km pour les moteurs Diesel. La norme « Euro 5 », applicable dès le 1^{er} septembre 2009, limite quant à elle ces émissions respectivement à 180 et 5 mg/km. La norme « Euro 6 » prévue pour 2014 devrait être encore plus restrictive (Tableau 1).

Tableau 1. Limites des émissions d'oxydes d'azote et de particules acceptées au titre des différentes normes européennes appliquées depuis 1992 pour les moteurs Diesel ⁷

Valeurs limites d'émission en mg/km	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
NO_x	780	730	500	250	180	80
Particules (PM)	140	100	50	25	5	5
Date d'entrée en vigueur pour tous les véhicules neufs	01/07/92	01/01/96	01/01/00	01/01/05	01/09/09	01/09/14

Afin de respecter ces contraintes réglementaires, les constructeurs automobiles innovent de plus en plus en introduisant des technologies nouvelles. Les plus récentes d'entre elles sont : le post-traitement des gaz d'échappement, les filtres à particules, les pots catalytiques et la recirculation des gaz d'échappement (EGR pour "Exhaust Gas Recirculation"). Cette dernière, nommée EGR, qui consiste à rediriger vers le système d'admission une partie du gaz d'échappement (figure 1), est efficace pour la réduction des NO_x à l'échappement (Ladommatos⁸ et al). Toutefois, l'utilisation de la technologie EGR entraîne une modification des conditions nécessaires à la bonne combustion du carburant dans la chambre de combustion. Ceci provoque une formation plus importante de suies qui se déposent sur les parois du cylindre (Needham⁹ et al). Elles peuvent également être acheminées dans le carter d'huile grâce au gaz de blow-by (Trujillo¹⁰ et al).

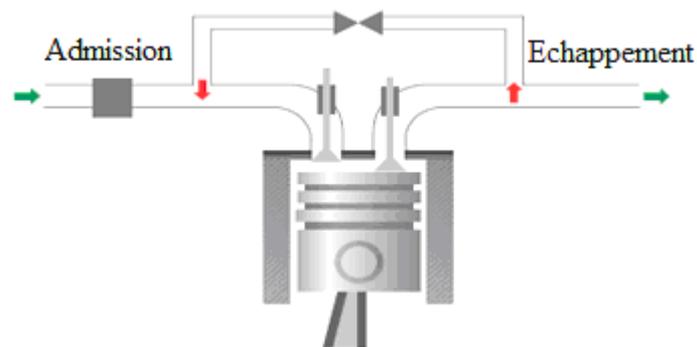


Figure 1. Présentation du principe de la technologie EGR

Par ailleurs, conscients de la gravité du phénomène du bouleversement climatique et des nouveaux besoins du marché, les constructeurs automobiles ont pris des engagements importants concernant la réduction des rejets de dioxyde de carbone (CO_2), gaz à effet de serre, pour passer de 140 g/km en 2008 à 120 g/km en 2012, en plus du respect des normes Euro 5 et Euro 6. Parmi les solutions technologiques développées pour atteindre ces objectifs en matière des émissions de CO_2 , le *down-sizing*^{11,12}, qui consiste à réduire les tailles des moteurs, a été choisi par les constructeurs. Toutefois, il conduit à des conditions extrêmes de marche des moteurs : température et pression de la chambre de combustion, température du carter et des parois des cylindres très élevées. Ces conditions extrêmes de fonctionnement associées à l'excès d'air requis pour une meilleure combustion dans le cas des moteurs Diesel, créent pour ceux-ci un environnement propice à la fois à la pyrolyse du carburant et aux réactions d'oxydation du lubrifiant ; ces deux phénomènes conduisent, après plusieurs cycles de fonctionnement, à la formation de dépôts.

Les processus de formation de dépôts à différents endroits du moteur ont été largement étudiés par de nombreux auteurs. L'ensemble de ces études a permis d'une part de clarifier le mécanisme de formation des suies^{13,14,15}, et d'autre part de caractériser les dépôts des cylindres¹⁶, des injecteurs, du bol¹⁷, et des cordons¹⁸.

Cependant à notre connaissance, le mécanisme de formation de dépôts dans la première gorge de piston des moteurs Diesel n'a jamais été clarifié, bien qu'il soit connu que la présence de dépôts à cet endroit du piston a d'énormes conséquences sur la durabilité et les performances du moteur. En effet, les dépôts de fond de première gorge peuvent limiter les mouvements du segment et de ce fait sa capacité à racler l'huile. Il s'ensuit une augmentation de la consommation d'huile, néfaste au moteur et qui empoisonne les systèmes de post-traitement. Dans le cas le plus extrême, le blocage du segment dans sa gorge peut non seulement entraîner des microsoudures, mais aussi conduire à la casse du moteur*.

C'est ce qui justifie cette présente étude dont l'objectif consiste à mettre en évidence les mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel.

La démarche utilisée pour réaliser cette étude s'est organisée autour de 4 étapes principales.

* BELL I.A.W., ROBSON R., Formulation effects in a severe passenger car Diesel engine test, SAE Paper, 2002, N°01-2678.

La première étape a consisté à caractériser les dépôts de la première gorge de piston des moteurs Diesel afin de connaître leur morphologie et leur composition. Pour ce faire, les dépôts formés en fond de première gorge de piston, à la suite d'essais moteurs réalisés en faisant varier la température de l'huile et la durée des essais, ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un analyseur (EDX) pour l'étude de la morphologie, puis par analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie infra-rouge (FT-IR), pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Pyr/GC/MS) et chromatoprobe/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (ChromatoProbe/GC/MS), pour l'étude de la composition chimique. « **Chapitre II** »^{19,20}.

A la suite de la caractérisation physico-chimique de ces dépôts, la deuxième étape a consisté à réaliser dans un four tubulaire, une simulation de la dégradation thermo-oxydante du lubrifiant de même grade que celui utilisé pour les essais moteurs, en faisant varier la température du four, la durée des essais et la teneur en particules métalliques. Le lubrifiant dégradé et les dépôts éventuellement formés ont été caractérisés par FT-IR et ATG, puis comparés aux dépôts obtenus lors des essais moteurs ; l'objectif étant de dégager les paramètres les plus influents sur la dégradation du lubrifiant. « **Chapitre III** »¹⁹.

Afin d'affiner la compréhension du mécanisme de dégradation du lubrifiant, une approche cinétique a été développée sur un hydrocarbure simple, le squalane ($C_{30}H_{62}$), choisi en raison de ses propriétés physiques proches de celles du lubrifiant. Ainsi, la troisième étape a consisté à dégrader le squalane dans le four tubulaire à pression atmosphérique, en présence de différents types d'additifs anti-oxydants afin d'étudier d'une part l'effet de ces anti-oxydants et d'autre part de développer expérimentalement un modèle cinétique prédictif de la dégradation du lubrifiant en fonction du temps et de la température. « **Chapitre IV** »²¹.

L'étape suivante a consisté à mettre en évidence l'influence des conditions de fonctionnement de la première gorge de piston sur la dégradation du squalane. Pour cela, un micro-réacteur reproduisant les conditions thermodynamiques (température de gaz, température du lubrifiant, pression) a été conçu. Celui-ci a pour objectif d'identifier les paramètres « moteur » influents sur la formation des dépôts et de décrire les mécanismes qui ont lieu lors de ce processus. « **Chapitre V** ».

A présent, nous allons parcourir ce manuscrit qui rappelle succinctement dans le premier chapitre les généralités sur les moteurs et la lubrification, puis présente de façon détaillée dans les chapitres suivants (II, III, IV et V) les résultats des travaux développés.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA MOTORISATION DIESEL ET LA LUBRIFICATION

Les moteurs alternatifs à combustion interne, alimentés à l'essence (moteur à allumage commandé) ou au gazole (moteur Diesel), sont aujourd'hui la composante la plus importante de l'automobile. La multitude de pièces en contact dans un moteur est une source de perte non négligeable d'énergie. En dépit des nombreux progrès technologiques réalisés en vue d'augmenter le rendement, les moteurs sont toujours en perpétuelle évolution pour des raisons économiques, environnementales et de ressources en matières premières.

L'objectif de ce chapitre est de présenter des connaissances générales sur la motorisation Diesel en particulier, et la lubrification qui s'inscrit dans l'optique de la diminution des pertes par frottement et de la réduction de l'usure des moteurs.

Ainsi après un exposé détaillé sur le principe de fonctionnement des moteurs Diesel, les polluants émis, et les procédés mis en œuvre pour réduire ces émissions polluantes, une attention particulière sera portée sur le rôle de la lubrification, la formulation des lubrifiants et leur mécanisme de dégradation lors du fonctionnement des moteurs Diesel. Cette revue bibliographique permettra donc de préciser l'intérêt de ce travail de thèse.

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MOTEURS DIESEL

1.1. PRESENTATION DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES MOTEURS DIESEL

1.1.1. Description du cycle Diesel

Les moteurs Diesel fonctionnent habituellement au gazole, au fuel lourd ou aux huiles végétales. Ils peuvent être aussi bien à deux temps qu'à quatre temps. Le cycle Diesel d'un moteur à quatre temps comporte ²² :

- L'admission : La soupape d'admission s'ouvre et le piston descend en aspirant l'air frais dont la quantité n'est pas limitée.
- La compression : La remontée du piston entraîne la compression de l'air avec un rapport volumétrique élevé. Malgré les pertes thermiques aux parois, la température de fin de compression est de 600°C à 1500°C. En fin de compression, le carburant est injecté sous forme d'un ou plusieurs jets pulvérisés dans le cylindre (au voisinage du point mort haut).
- La combustion et détente : Sitôt injecté, le carburant s'enflamme presque instantanément, sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à un allumage commandé par bougie. La combustion rapide qui s'ensuit constitue le temps moteur. En brûlant, le mélange augmente fortement la température et la pression dans le cylindre (60 à 200 bars), repoussant le piston qui fournit une force de travail sur une bielle, laquelle entraîne la rotation du vilebrequin (ou arbre manivelle faisant office d'axe moteur).
- L'échappement : Le piston remonte et évacue les gaz brûlés par la soupape d'échappement.

Un cycle de fonctionnement correspond à deux tours de vilebrequin, c'est-à-dire deux montées et descentes du piston. Un rappel schématisé de ce cycle est donné dans la figure I-1.

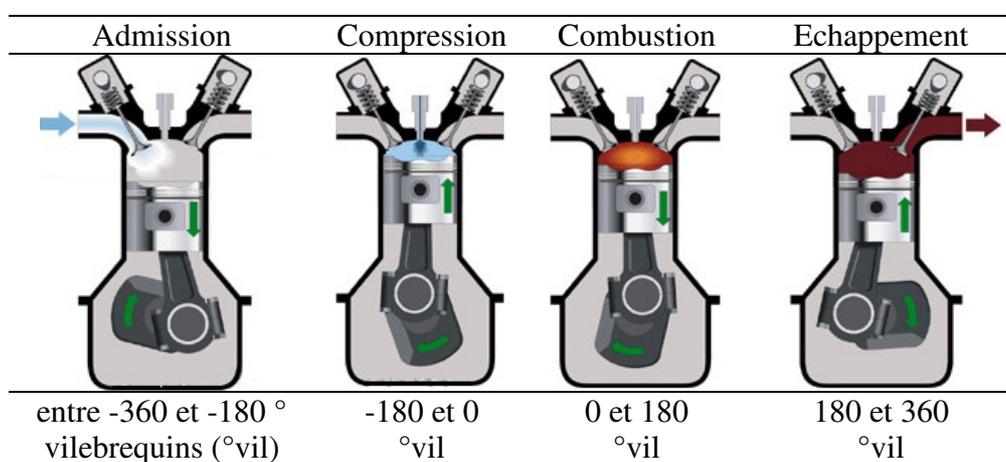


Figure I-1. Les quatre temps d'un moteur à allumage par compression²³

La combustion dans un moteur Diesel diffère donc de celle d'un moteur à essence par le fait que quel que soit le type de moteur Diesel considéré, l'allumage se fait par compression et la combustion est pilotée par la diffusion de l'air dans le combustible. Le mécanisme de mélange entre l'air et le combustible introduit est donc capital pour l'échauffement du combustible jusqu'à son auto-inflammation et au déroulement de la combustion.

1.1.2. Mécanisme d'auto- inflammation

On a vu que la combustion Diesel repose sur l'auto-inflammation du carburant dans de l'air comprimé. Cette auto-inflammation se produit lorsque la température du mélange de combustible et d'air dépasse une température seuil appelée « température d'auto-inflammation », notée TAI.

En effet, pour des températures inférieures à la TAI, le combustible mélangé à l'air s'oxyde pour donner des peroxydes dont la concentration croît avec la température. A partir du moment où une concentration critique en peroxydes est atteinte, les réactions chimiques deviennent instables ; puis par un mécanisme de réactions en chaîne, elles s'emballent pour donner une combustion vive. La température d'auto-inflammation qui donne lieu à cet emballement dépend de la nature du combustible et sa structure moléculaire. Par exemple, les structures linéaires des *n*-paraffines donnent des TAI très faibles alors que les structures ramifiées des isoparaffines donnent des TAI très élevées²⁴.

1.1.3. Expression du délai d'allumage

L'inflammation n'est pas instantanée dans le cas des moteurs Diesel. Le temps pendant lequel le système doit être maintenu dans des conditions fixées de pression et de température avant d'observer l'inflammation proprement dite est le *délai d'allumage*.

Le délai d'allumage est composé d'un délai d'ordre physique et d'un délai d'ordre chimique²⁵.

Dans le délai physique, le combustible, à une température faible (30 à 80°C), est injecté dans l'air contenu dans la chambre de combustion dont la température a été élevée par compression au-dessus de la TAI. Le mélange entre l'air chaud et le jet de combustible entraîne la vaporisation des gouttelettes. Les températures de la vapeur sont trop faibles pour que les réactions d'oxydation puissent avoir lieu de manière appréciable.

Le délai chimique est lié essentiellement à la cinétique des processus chimiques. Lorsque la vapeur de combustible atteint des températures supérieures à la TAI, un petit laps de temps est encore nécessaire pour que la concentration critique en peroxydes puisse être atteinte et provoquer l'inflammation. L'allumage a lieu en périphérie du jet, en un ou plusieurs points, là où les concentrations critiques en peroxydes sont d'abord atteintes. Au voisinage de ce point, les concentrations en peroxydes sont proches du seuil critique. La chaleur dégagée par la combustion d'un premier point permet donc très rapidement d'enflammer son voisinage immédiat qui est presque prêt à s'enflammer spontanément. La flamme se propage très rapidement, en 1 à 2 degrés vilebrequin, à l'ensemble du jet.

Il n'existe pas de frontière nette entre les phases physiques et chimiques du délai. Ces deux processus se chevauchent et s'influencent mutuellement. Seules des valeurs du délai total peuvent être données. Par exemple, pour des températures supérieures à 600°C, les délais sont inférieurs à 0,4 ms²⁴.

Les modèles les plus fréquemment proposés qui permettent d'estimer le délai d'auto-inflammation tiennent compte des phénomènes de cinétique chimique en milieu homogène gazeux. Le plus élémentaire d'entre eux²⁶ propose une formulation du type Arrhenius à une seule équation :

$$\text{Délai} = A.P^{-n} \cdot \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$$

où les termes A , n , B , transportent les informations relatives à la fois aux processus physiques et chimiques ; P et T correspondent respectivement à la pression et la température de la chambre de combustion et R à la constante des gaz parfaits.

L'importance du délai d'allumage sur le déroulement de la combustion impose pour les moteurs Diesel l'utilisation d'un carburant qui présente une structure favorable à l'auto-inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane.

1.1.4. Principe de détermination de l'indice de cétane

L'indice de cétane, l'équivalent pour les moteurs Diesel de l'indice d'octane (pour les moteurs à essence), évalue l'aptitude à l'auto-inflammation d'un carburant. Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer.

L'indice de cétane d'un combustible est déterminé dans des conditions normalisées, par rapport à des mélanges de cétane (*n*-hexadécane) et de α -méthylnaphtalène. Le cétane, qui s'enflamme facilement, a un indice 100, et le α -méthylnaphtalène, qui s'enflamme difficilement, a un indice 0. Un combustible a un indice de cétane x , s'il présente le même pouvoir d'auto-inflammation que le mélange de x % en volume du cétane et de $(100 - x)$ % de α -méthylnaphtalène.²⁷

L'indice de cétane d'un gazole commercial varie entre 40 et 60 selon le pays où il est distribué. En Europe, la norme EN590 impose un indice de cétane minimum de 40 et exceptionnellement de 46 dans les pays scandinaves²⁵. En effet lorsque l'indice de cétane décroît, le délai d'auto-inflammation augmente. Dans ce cas, et surtout lors du démarrage à froid, une grande quantité de carburant liquide atteint les parois du cylindre avant le début de

la combustion ; ce qui se traduit par des défauts de combustion et de fortes fumées à l'échappement.

1.2. COMBUSTION DIESEL ET FORMATION DES POLLUANTS

1.2.1. Déroulement de la combustion dans un moteur Diesel

Il est possible de distinguer trois phases entre le début et la fin de la combustion²⁸.

- ✓ Phase 1 : L'injection à très haute pression pulvérise finement le carburant qui progresse dans la chambre sous la forme d'un jet de liquide immédiatement vaporisé par la température de fin de compression. La partie liquide du jet continue sa pénétration pendant que la partie vapeur est entraînée par le *swirl* (mouvement de rotation de la masse d'air autour de l'axe du cylindre dans le bol du piston) et se mélange à l'air.
- ✓ Phase 2 : Toute la partie vaporisée et mélangée à l'air se trouve en situation de pré-mélange et brûle très brutalement dès que le délai d'inflammation est écoulé. La montée en pression rapide qui en résulte provoque le bruit typique du moteur Diesel.
- ✓ Phase 3 : La combustion se poursuit en étant limitée dans ses réactions par la surface de mise en contact du carburant et de l'air résiduel. La combustion se fait alors par diffusion. La majeure partie du carburant est ainsi brûlée avec une vitesse de combustion contrôlée par le taux d'introduction du carburant.

La réaction globale de combustion se décrit sous la forme d'une équation chimique qui tient compte de la composition initiale du mélange de réactifs. Le processus de réaction fait intervenir une succession d'un nombre très élevé de réactions élémentaires en chaîne dont chacune ne met en jeu que deux ou au maximum trois espèces qui sont soit des molécules stables, soit plus généralement des radicaux libres.

La combustion complète conduit donc à la formation de gaz carbonique (CO_2) et d'eau (H_2O) ; l'azote (N_2) se comportant comme un gaz inerte.

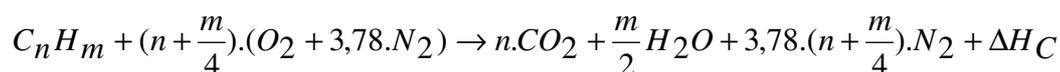
Pour mieux comprendre les phénomènes de combustion dans les moteurs en général, et plus particulièrement dans les moteurs Diesel, il est important de rappeler la notion de richesse en carburant (Φ), qui est l'inverse du coefficient d'excès d'air (α). En effet, le coefficient d'excès d'air α s'exprime par la relation :

$$\alpha = \frac{\frac{m_{air}}{m_{carb}}}{\left(\frac{m_{air}}{m_{carb}}\right)_{sto}}$$

où $\left(\frac{m_{air}}{m_{carb}}\right)$ correspond au rapport de la masse d'air par la masse de carburant

effectivement utilisés dans la chambre de combustion et $\left(\frac{m_{air}}{m_{carb}}\right)_{sto}$ correspond au même

rapport pris pour un mélange stœchiométrique d'air et de carburant. Cela implique qu'à la stœchiométrie, l'excès d'air α est égal à 1. Dans le cas de la combustion complète d'un hydrocarbure de formule brute C_nH_m , la réaction à la stœchiométrie (c.-à-d. $\alpha = 1$), s'écrit :



où ΔH_c représente l'enthalpie de combustion.

En réalité, les moteurs Diesel fonctionnent en mélange pauvre, c'est-à-dire que le coefficient d'excès d'air α est toujours supérieur à 1 et la richesse en carburant Φ toujours inférieure à 1. Par conséquent, le gaz de combustion contient toujours une fraction importante de dioxygène.

Par ailleurs, la composition du mélange de gaz brûlés est assez complexe, puisque la réaction de combustion n'est jamais complète à cause de l'hétérogénéité du mélange air – gazole, des variations très rapides de la température et de la durée très faible laissée aux processus chimiques d'oxydation. De plus, le gazole modélisé par un hydrocarbure est en réalité un mélange complexe qui contient outre les hydrocarbures, des composés soufrés, nitrés, et diverses sortes d'additifs qui lui confèrent des propriétés spécifiques. Ces conditions expliquent la nature des produits de combustion observés à l'échappement et la présence dans le gaz d'échappement de composés polluants.

1.2.2. Mécanismes de formation de composés polluants

Les polluants majeurs émis lors de la combustion Diesel sont le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) imbrûlés, les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et les particules de suies²⁵.

1.2.2.1 Formation du monoxyde de carbone (CO)

La formation du CO intervient comme une étape intermédiaire essentielle du processus d'oxydation des hydrocarbures conduisant au produit final CO_2 ²⁹. En effet, la vitesse d'oxydation du combustible dépend de la concentration disponible en oxygène, de la température des gaz et du temps disponible laissé aux réactions pour s'accomplir (c'est à dire le régime moteur).

Le paramètre principal gouvernant les émissions de CO est la richesse du mélange carburé. En mélange riche, les concentrations en CO augmentent régulièrement avec la richesse ; le défaut d'oxygène entraîne une combustion incomplète.

Comme les moteurs Diesel fonctionnent toujours en mélange globalement pauvre (excès d' O_2), les émissions de CO y sont nettement plus faibles que celles du moteur à essence. Toutefois, des conditions de charge très élevées peuvent conduire à des émissions significatives de CO , dans la mesure où le mélange avec l'air ne s'effectue pas complètement. Par ailleurs, des blocages de combustion peuvent également conduire à la formation de CO ainsi que d'autres imbrûlés.

1.2.2.2 Formation des hydrocarbures (HC) imbrûlés

L'émission d'hydrocarbures imbrûlés, ou plus généralement de produits organiques, provient de la combustion incomplète des hydrocarbures. Contrairement au CO et aux NO_x , qui se forment en phase homogène à haute température au sein du fluide, les HC imbrûlés proviennent plutôt d'effets hétérogènes dans le mélange au voisinage des parois, donc à température plus basse.

L'oxydation des hydrocarbures jusqu'au CO_2 passe par un certain nombre d'étapes élémentaires mettant en œuvre des radicaux (issus de l'oxygène et des hydrocarbures) et des générateurs de produits d'oxydation incomplète³⁰. En effet, les radicaux alkyles (R^\bullet), importants éléments de propagation des chaînes radicalaires, se forment par clivage des liaisons C-C et C-H des hydrocarbures. Ceux-ci réagissent avec l'oxygène pour donner des radicaux alkylperoxydes (RO_2^\bullet). Les étapes suivantes impliquent un certain nombre de

réactions radicalaires répétées qui, combinées à des réactions diverses de déshydrogénation, d'isomérisation, parviennent à différentes formes de produits oxygénés organiques, tels que des aldéhydes, des cétones, des alcools et des acides organiques.

L'ensemble de ces composés d'hydrocarbures oxygénés et d'hydrocarbures intacts, que l'on retrouve à l'échappement sont regroupés sous l'appellation d'hydrocarbures imbrûlés (*HC imbrûlés*).

Dans le principe de fonctionnement du moteur Diesel, le carburant séjourne dans la chambre de combustion moins longtemps que dans les moteurs à essence. Il se trouve de ce fait soumis pendant un temps beaucoup plus court aux mécanismes de formation de *HC imbrûlés* cités plus haut. Ceci explique en partie le faible niveau d'émission de *HC imbrûlés* en Diesel.

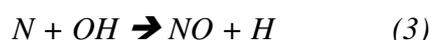
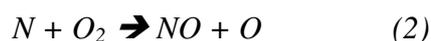
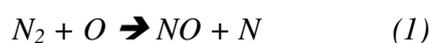
1.2.2.3 Formation des oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azote (typiquement rassemblés sur le sigle NO_x), qui représentent l'ensemble des molécules NO , NO_2 et N_2O , sont produits lors de la combustion dans le moteur. Ces molécules ont des origines diverses³¹ :

- le NO précoce, qui est formé à l'aide de radicaux hydrocarbures,
- et le NO thermique, qui représente le mécanisme de formation de NO le plus important dans les moteurs.

Contrairement aux moteurs à allumage commandé, la combustion en Diesel est hétérogène. Par conséquent, même si le mélange est globalement très pauvre en carburant, il y a toujours des zones de la charge gazeuse où le mélange est au voisinage de la stœchiométrie. La formation de NO se produit dans ces zones par simple effet d'augmentation de la température de l'air, qui contient les ingrédients clés : l'azote et l'oxygène.

Le mécanisme de formation du NO a été étudié par des nombreux chercheurs. Zelzdovitch et *al* a cependant montré le rôle particulier des réactions suivantes dans la formation de NO thermique³²:



Comme en combustion Diesel, la richesse augmente en fonction de la quantité de carburant injectée, les émissions de NO sont grossièrement proportionnelles à cette quantité de carburant³³. Ainsi à forte charge, qui implique des pics de pression plus élevés et donc de température, le niveau de NO croît.

1.2.2.4 *Formation des suies et des particules solides*

Le mode de combustion par diffusion utilisé dans ces moteurs est naturellement générateur de suies. La figure I-2³⁴ permet de mettre en évidence les mécanismes impliqués.

Au voisinage de l'injecteur, un volume d'air (1) qui pénètre dans le jet y rencontre une grande quantité de combustible. Si l'allumage a eu lieu, le carburant utilise tout l'oxygène disponible dans ce volume (1) qui se transforme en gaz brûlés chauds notés (2). En migrant vers le cœur du jet, ce volume (2) chauffe le combustible en l'absence d'oxygène, ce qui conduit en (3) à la formation de suies par pyrolyse des hydrocarbures.

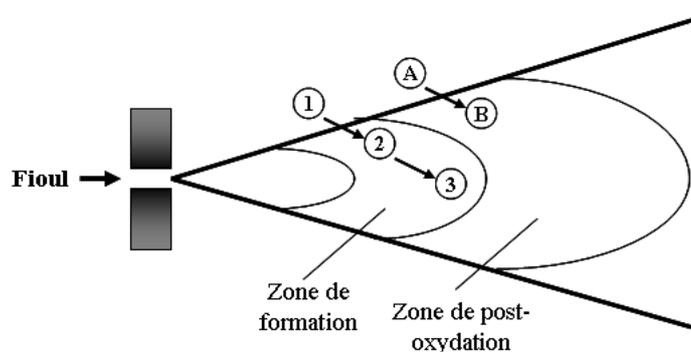


Figure I-2. *Formation et destruction de suies dans la flamme de diffusion*

Plus loin en aval de l'injecteur, un volume d'air (A) qui se mélange au jet ne rencontre pas de gazole à sa périphérie puisqu'il a déjà été brûlé en amont. Sous réserve que la température soit alors suffisante, l'oxygène ainsi apporté permet de brûler les suies en (B). C'est le mécanisme de post-oxydation.

Lorsque la température devient trop faible, le blocage thermique de la post-oxydation se produit. Les quantités de suies restent alors constantes ; il y a uniquement dilution par l'air mélangé à la flamme.

Il est donc clair que les quantités de suies émises seront le résultat de la compétition entre la pyrolyse et la post-oxydation et dépendront fortement de l'instant où le blocage thermique a lieu. Les suies émises ne représentent qu'une faible fraction de celles qui ont été formées en début de combustion.

Même si la combustion Diesel se déroule en excès de dioxygène, le mélange carburant/air n'étant pas homogène, il existe des zones plus riches en carburant. Ces zones sont plus favorables à la formation de suies. En revanche, comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe précédent, la formation des NO_x est favorisée par une élévation de la température dans les zones où c'est l'excès d'air qui est plus important.

Il en résulte donc un compromis NO_x – particules qui est illustré par le diagramme de Pischinger³⁵ (Figure I-3). Ce diagramme décrit les zones paramétriques de formation des NO_x et des particules de suies en termes de température et de richesse locale.

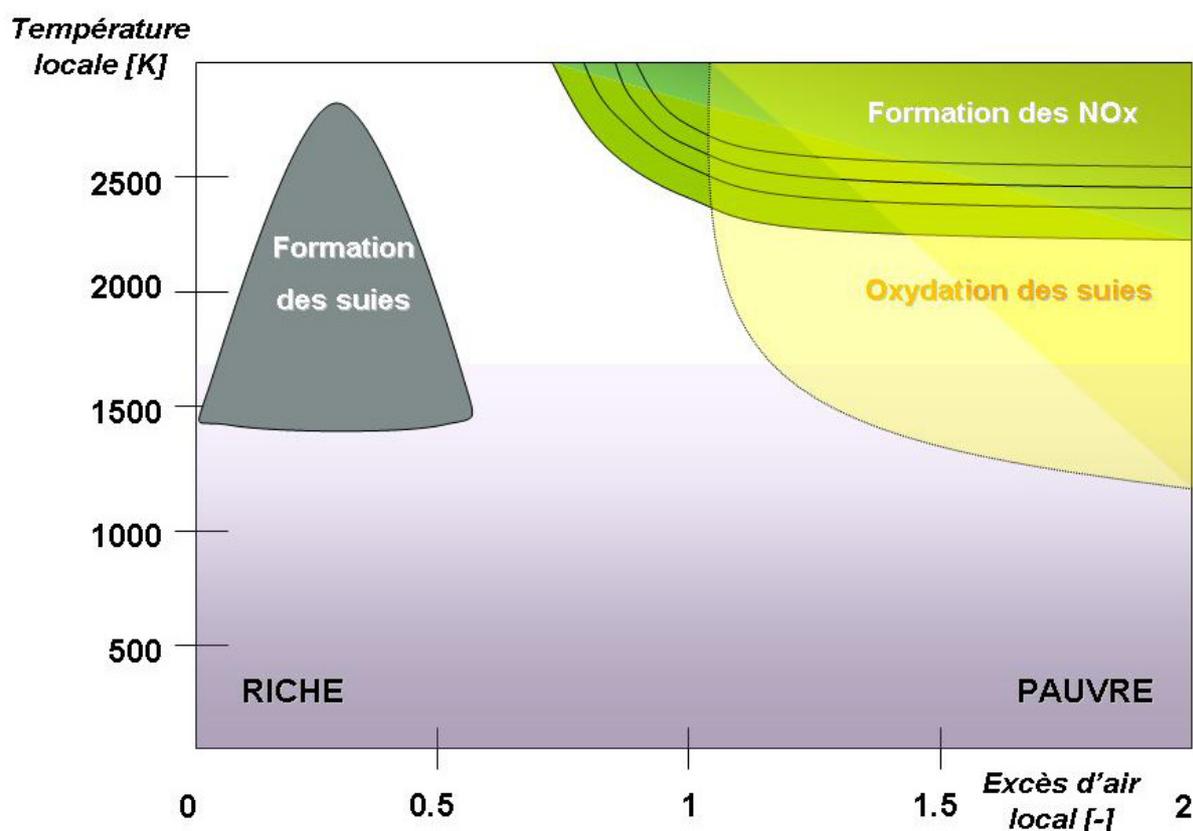


Figure I-3. Diagramme Φ -T de Pischinger³⁵

L'observation au microscope électronique des particules émises par les moteurs Diesel révèle qu'elles sont constituées par des amas ou agrégats de petites sphères (les sphérules). Ces sphérules, constituées par environ 100 mille à 1 million d'atomes de carbone avec un faible pourcentage d'hydrogène, ont un diamètre de l'ordre de 10 à 40 nm³⁶. Cette structure correspond à celle des suies. Sur ces suies, sont adsorbées des espèces organiques diverses, constituées de molécules qui se condensent lorsque la température décroît et que la pression de vapeur des espèces chimiques alors en phase gazeuse devient supérieure à leur pression de vapeur saturante. Ces espèces organiques représentent la fraction soluble des particules

émises ; c'est la SOF (*soluble Organic Fraction*). Cette SOF renferme des HC imbrûlés (hydrocarbures, et dérivés oxygénés), des espèces minérales (comme SO_2 , NO_2 , sulfates), et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ainsi que leurs dérivés nitrés et oxygénés. Ces HAP sont eux-mêmes connus pour être des précurseurs de la formation de suies.

1.2.2.5 Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des composés aromatiques comportant plus de deux et jusqu'à six noyaux benzéniques condensés.

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme de formation des HAP est la formation du premier noyau aromatique³⁷ : le benzène (C_6H_6). Les structures saturées présentes dans les carburants peuvent, aux hautes températures régnant dans les flammes, donner lieu à des réactions de déshydrogénation conduisant à la formation de radicaux vinyles qui eux-mêmes pourront se transformer en acétylène, après déshydrogénation.

Selon le schéma de Frenklach³⁷ et *al*, l'addition de molécules d'acétylène pour former des chaînes acétyléniques à 6 atomes de carbone aboutissent à la cyclisation pour former le radical phényle qui se stabilise ensuite en benzène par addition d'hydrogène (figure I-4-a). Stein et *al*³⁸ a, quant à lui, présenté la voie de formation par combinaison de deux radicaux propargyles (C_3H_3) comme prépondérante de formation du benzène dans la majorité des cas (figure I-4-b).

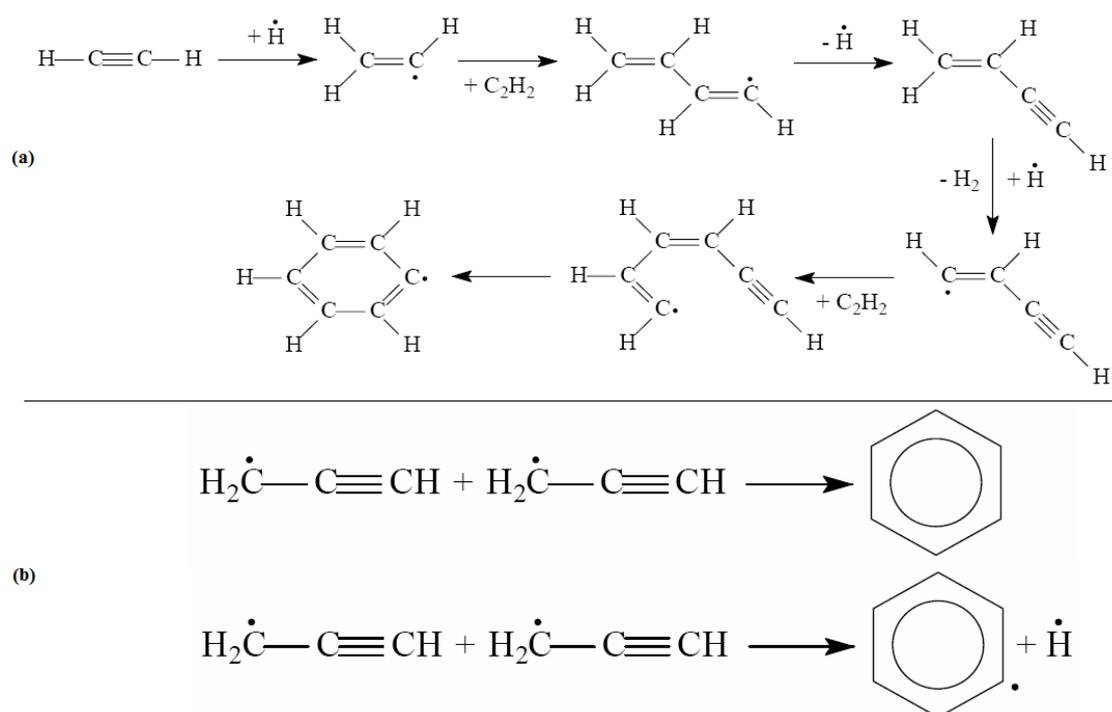


Figure I-4. Schéma de Frenklach et de Stein décrivant la formation du benzène^{37,38}

Le radical phényle par réaction avec des radicaux méthyle, éthyle, etc. donne des dérivés alkylés du benzène : toluène, xylènes, etc. L'addition de deux molécules d'acétylène à ce radical, et l'abstraction d'un radical d'hydrogène conduit à la formation de naphthalène. La poursuite de ce mécanisme HACA (*Hydrogen Abstraction Carbon Addition*) proposé par Frenklach³⁷ permet la création des aromatiques plus condensés avec un nombre de noyaux aromatiques de plus en plus grand.

Les HAP jouent un rôle essentiel pendant les premiers stades de formation de la suie et participent également à la constitution de la phase adsorbée sur les particules. En effet les essais de génération de HAP par flamme, montrent la présence d'un pic de concentration de HAP immédiatement avant le pic de la concentration de suie ; les HAP disparaissent presque totalement au moment où la suie prend naissance³⁹. En fait la coalescence de deux HAP de masse suffisamment élevée peut donner naissance à une particule de l'ordre de 1 nm de diamètre. Ensuite les mécanismes de croissance et d'agglomération vont conduire à la formation de particules de suies (figure I-5)⁴⁰.

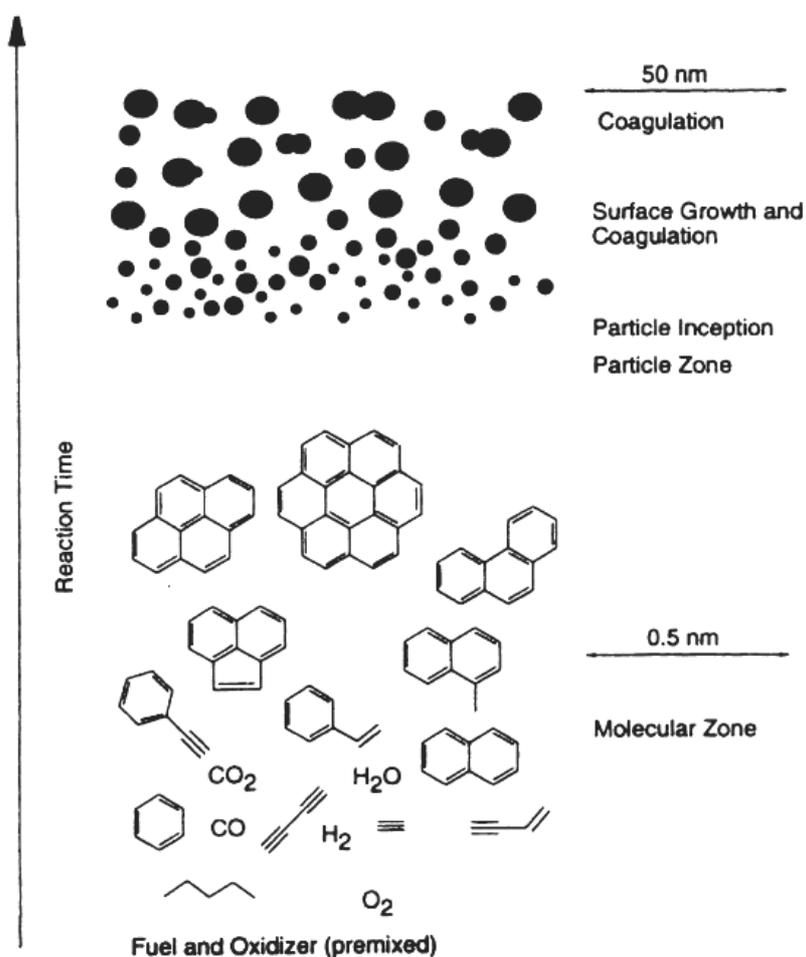


Figure I-5. Mécanisme de formation de suies en mélange homogène (flamme pré-mélangée)⁴⁰

1.3. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES EMISSIONS POLLUANTES

Les polluants émis dans les gaz d'échappement des voitures sont reconnus comme très néfastes pour la santé et pour l'environnement.

1.3.1. Effets du monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone est un gaz mortel au-delà de 1000 ppm⁴¹. Néanmoins, il agit à des teneurs plus basses par son affinité pour l'hémoglobine du sang. En effet l'hémoglobine s'associe préférentiellement avec le CO plutôt qu'avec l'oxygène pour former une molécule stable, la carboxyhémoglobine. Cette fixation est irréversible. Il en résulte une diminution de l'oxygénation cellulaire, nocive en particulier pour le système nerveux central.

Lorsque 20% de l'hémoglobine se bloque sous forme de carboxyhémoglobine, cela peut engendrer maux de tête, vertiges et nausées⁴². Il peut aussi provoquer des pertes de consciences dangereuses pour les conducteurs quand ce taux atteint 50%^{43,44}, sachant que la mort survient à 70%.

1.3.2. Effets des Hydrocarbures (HC) imbrûlés et des HAP

Parmi les HC imbrûlés, ce sont essentiellement les composés insaturés qui ont des effets sur la santé. Les oléfines, par exemple, sont susceptibles de subir des conversions métaboliques partielles qui les transforment en époxydes génotoxiques⁴⁵. Toutefois, les aldéhydes sont connus comme des gaz irritants, d'autant plus toxiques que leurs masses moléculaires sont faibles. C'est le cas du formaldéhyde (*HCHO*) qui irrite les muqueuses oculaires, la gorge et les bronches⁴⁶.

Par ailleurs, les HAP détectés à l'échappement des voitures possèdent plus ou moins une activité mutagène et cancérogène. Les composés à 4 noyaux aromatiques ou plus, sont généralement les plus cancérogènes⁴⁷.

1.3.3. Effets des oxydes d'azotes (NO_x)

Parmi les NO_x, le dioxyde d'azote (NO₂) est celui qui présente le plus de risques. Très peu soluble, il peut pénétrer profondément dans les plus fines ramifications du système pulmonaire⁴⁸. Il agit au niveau des alvéoles pulmonaires, et conduit à l'altération de leurs structures⁴⁹. Le dioxyde d'azote peut provoquer la mort de cellules spécifiques au sein du poumon et altérer la régulation des fonctions pulmonaires⁵⁰.

Par ailleurs les NO_x émis produisent l'ozone troposphérique (responsable du SMOG) par des réactions chimiques avec les hydrocarbures présents dans l'atmosphère. Ils prennent aussi part à la formation de pluies acides ³.

1.3.4. Effets des particules

De nombreuses études épidémiologiques réalisées dans la dernière décennie, à la fois aux Etats-Unis et en Europe, ont montré que l'exposition aux fines particules (diamètre $< 2,5 \mu m$) augmente les taux de mortalité due aux maladies du cœur et des poumons⁵¹. Les particules dont le diamètre est compris entre 3 et 10 μm peuvent se déposer au niveau de l'arbre respiratoire trachéo-bronchique et provoquer à terme des irritations de la muqueuse respiratoire ou des allergies respiratoires, voire de l'asthme.

En raison des effets néfastes sur la santé et l'atmosphère, les émissions automobiles font l'objet, dans la plupart des pays industrialisés, de mesures réglementaires. Au cours des années, les limites réglementaires deviennent plus sévères et les pays intéressés plus nombreux. Portant initialement sur les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés, les normes ont été étendues aux oxydes d'azote et aux particules. En effet, la réduction des émissions d'oxydes d'azote et de particules demeurent le véritable défi à relever dans le cas de la motorisation Diesel. Aussi se sont développées de nouvelles technologies en vue de produire des moteurs conformes aux nouvelles législations.

1.4. PRESENTATION DES PROCÉDES DE REDUCTION DES EMISSIONS POLLUANTES

Les normes anti-pollution concernant les moteurs Diesel, mettant surtout l'accent sur les réductions des émissions d'oxydes d'azote et de particules de suies, nous présenterons dans ce paragraphe les procédés développés pour la réduction de ces deux formes de polluants.

1.4.1. Réduction des émissions d'oxydes d'azote

Nous avons vu précédemment que les oxydes d'azote (NO_x) sont formés, en majeure partie, par simple effet d'augmentation de la température. Par conséquent, les procédés de réduction de ces émissions consisteront à abaisser la température de flamme lors de la combustion.

➤ *Réduction des émissions de NO_x par la « combustion retardée »*

La combustion retardée consiste à retarder l'injection du carburant pour que la combustion ait lieu avec des températures de flamme plus faibles.

Mais, ce procédé conduit à une augmentation des émissions d'hydrocarbures imbrûlés et de particules solides à cause des arrosages des parois du cylindre par du carburant liquide⁵². Il provoque aussi une baisse du rendement de combustion.

➤ *Réduction des émissions de NO_x par le « refroidissement de l'air admis »*

Le refroidissement intermédiaire de l'air admis, pour les moteurs suralimentés, entre la sortie du compresseur et l'admission du moteur, permet d'obtenir des températures de combustion faibles ; et de réduire ainsi les émissions d'oxydes d'azote.

Cependant pour les points de fonctionnement à faible charge où il y a arrosage des parois, il est préférable de fonctionner avec des températures d'admission plus élevées pour réduire ces arrosages, ainsi que les émissions d'hydrocarbures et de particules résultantes. Dans ces cas, le refroidisseur intermédiaire est directement néfaste^{34,53}.

➤ *Réduction des émissions de NO_x par la « Recirculation des gaz d'échappement »*

Ce procédé est souvent appelé EGR (*Exhaust Gases Recirculation*).

L'objectif principal de l'EGR est de réduire la formation des NO_x , par réduction simultanée de la température maximale atteinte lors de la combustion et de la concentration en oxygène⁵².

En effet, dans ce procédé, une partie des gaz d'échappement est recirculée et mélangée à l'air lors de l'admission. Cette quantité de gaz d'échappement recirculée, remplace une quantité égale d'air frais.

De forts taux de recirculation de gaz d'échappement permettent d'obtenir des émissions de NO_x très faibles. Dans ce cas, en l'absence de modifications du système de suralimentation, la réduction de la quantité d'oxygène disponible accroît considérablement les émissions de fumées du moteur. Il faut alors utiliser un filtre à particules pour ramener les émissions à des niveaux acceptables³⁴.

1.4.2. Réduction des émissions de particules solides

➤ *Réduction des émissions de particules par les «filtres à particules »*

Les suies qui n'ont pas pu être brûlées dans la chambre de combustion peuvent être détruites par un filtre à particules. Celui-ci n'agit que sur les particules qui sont captées à la

température où les gaz d'échappement les traversent. Il faudra prévoir les modes de fonctionnement suivants³⁴:

- Filtration et combustion quasi simultanée des particules lorsque la température des gaz d'échappement le permet ;
- Rétention et accumulation des particules de suies dans le filtre lorsque la température des gaz d'échappement est trop faible ;
- Régénération du filtre avant que les pertes de charge dues à l'accumulation de suies deviennent inacceptables.

➤ *Réduction des émissions de particules par les « catalyseurs d'oxydation »*

Les catalyseurs d'oxydation permettent de transformer en aval des soupapes d'échappement les hydrocarbures *HC* imbrûlés en produits moins toxiques tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Contrairement aux filtres à particules, les catalyseurs d'oxydation ne posent pas le problème de colmatage par accumulation d'un produit solide retenu.

1.5. CONCLUSION

Cette généralité sur les moteurs Diesel est loin d'être exhaustive. Néanmoins, elle a permis de rappeler les connaissances qui seront nécessaires à la bonne compréhension de la problématique de cette thèse.

Inhérentes aux conditions de fonctionnement des moteurs Diesel, les émissions d'oxydes d'azote (NO_x) et de particules restent les principaux défis à relever au niveau de la motorisation Diesel. Actuellement la recirculation des gaz d'échappement (*EGR*), largement répandue, est une des voies principales pour la réduction des émissions de NO_x , dans la mesure où des solutions d'épuration *a posteriori* des gaz d'échappement (filtres à particules et catalyseurs d'oxydation) connaissent un véritable essor. Cependant de nombreuses études relatives à la technologie *EGR* tendent à montrer que celle-ci pourrait poser des problèmes spécifiques au niveau de la formation de dépôts dans les moteurs. Cet aspect sera développé plus loin.

En dépit de ces problèmes, les moteurs Diesel restent un choix stratégique pour les constructeurs et continuent de connaître un réel engouement auprès des consommateurs. Cela s'explique par leur faible émission de gaz à effet de serre (CO_2), leur avantage économique (faible coût du gazole en France) et leur excellent rendement par rapport aux moteurs à essence (économie de carburant).

En vue naturellement d'accroître les économies d'énergie, par conséquent de carburant, les moteurs (Diesel ou à essence) fonctionnent avec de l'huile qui sert à lubrifier les parties métalliques afin de réduire notamment les pertes par frottement. Les performances de ces huiles sont encore plus importantes dans le cas des moteurs Diesel qui ont des températures de fonctionnement très élevées. La prochaine partie présente les généralités sur les huiles pour moteurs.

2. GENERALITES SUR LA LUBRIFICATION DES MOTEURS

2.1. LA LUBRIFICATION MOTEUR

2.1.1. Rôle du lubrifiant

La lubrification est indispensable au bon fonctionnement du moteur. Les lubrifiants doivent assurer le bon fonctionnement des mécanismes en s'intercalant entre les surfaces en mouvement relatif⁵⁴. Ils assurent donc la tenue mécanique, diminuent les résistances dues aux frottements et limitent l'usure des pièces en mouvement. Par ailleurs, une lubrification optimisée augmente le rendement en limitant les pertes mécaniques dues aux frottements. Cependant, le graissage couvre d'autres fonctions telles que l'évacuation de la chaleur ou encore la protection contre l'oxydation et la corrosion.

2.1.2. Les différents modes de graissage

Dans un moteur à quatre temps, les éléments sont graissés de différentes manières⁵⁵ : par barbotage, sous pression ou par projection.

2.1.2.1 Le barbotage

On parle de graissage par barbotage lorsque le moteur est lubrifié par un bain d'huile dans le carter (Figure I-6) ; les pièces en mouvement projettent de l'huile sur les accessoires situés au-dessus du niveau d'huile. Ce système ne convient qu'à des moteurs peu sollicités.

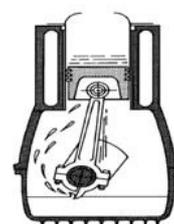


Figure I-6 : Graissage par barbotage

2.1.2.2 Le graissage sous pression

L'huile provenant de la rampe principale de graissage est dirigée par des canaux vers les paliers de vilebrequin (Figure I-7). Les rainures des coussinets et un canal oblique permettent le graissage sous pression des têtes de bielle. Dans certains cas l'axe du piston est graissé sous pression grâce à un perçage pratiqué dans le corps de bielle.

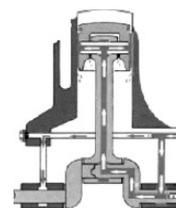


Figure I-7 : Graissage sous pression

2.1.2.3 Le graissage par projection

L'huile sous pression s'échappant des manetons du vilebrequin est projetée le long des parois de la chemise (Figure I-8). Elle assure ainsi le graissage entre le piston et la chemise, ainsi que l'axe du piston.

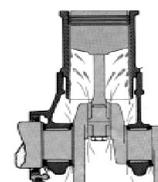
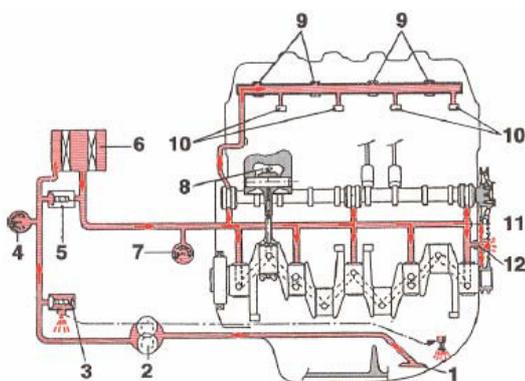


Figure I-8 : Graissage par projection

2.1.3. Le circuit de lubrification

Le circuit de lubrification⁵⁵ d'un moteur à combustion interne met en jeu de nombreux composants (Figure I-9). Ce circuit est alimenté en huile *via* une pompe volumétrique (2). Avec ce type de pompe, la pression d'huile est fonction du régime de rotation du moteur ainsi que de la viscosité de l'huile. Pour éviter les problèmes de détérioration du circuit d'huile provoqués par une surpression, il est nécessaire de doter la pompe d'un limiteur de pression (clapet de décharge (3)). Les impuretés qui sont en suspension dans l'huile et qui pourraient altérer les pièces en fonctionnement sont éliminées par filtrage (6). Puis l'huile est distribuée aux différents éléments soumis au frottement (piston, poussoir, arbre à cames...) avant de redescendre en bas carter.



- 1-Crépine d'aspiration
- 2-Pompe à huile
- 3-Clapet de décharge
- 4-Thermocontact d'huile
- 5-Clapet by-pass
- 6-Filtre à huile
- 7-Manocontact d'huile
- 8-Arrosage de fond de piston
- 9-Rampe de culbuteurs d'admission
- 10-Rampe de culbuteurs d'échappement
- 11-Rampe principale
- 12-Arrosage de la chaîne de distribution

Figure I-9 : Circuit de lubrification d'un moteur à combustion interne

2.2. COMPOSITION DES LUBRIFIANTS

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

Les lubrifiants modernes pour moteur peuvent ainsi être constitués de trois à quatre huiles de base différentes, et jusqu'à une quinzaine d'additifs divers.

2.2.1. Les huiles de base

Les huiles de bases sont de plusieurs sortes. On distingue⁵⁶:

- les huiles de base « minérales », produite selon les procédés traditionnels de raffinage du pétrole brut.
- les huiles de base minérales « non conventionnelles », produites au moyen de procédés de raffinage particuliers (hydro-raffinage, hydro-craquage, ou hydro-isomérisation).
- les huiles de base minérales provenant de la régénération (re-raffinage).
- les huiles de base de synthèse (les PolyAlphaOléfines hydrogénées PAO, les Polyoléfines internes POI, les Polyisobutènes PIB, les esters et les polyglycols).

2.2.2. Les additifs

Les additifs sont très nombreux et de toutes sortes, chacun ayant une fonction bien définie. Certains servent à atteindre le niveau de performance voulu pour un lubrifiant et d'autres servent à corriger un défaut ou améliorer les propriétés rhéologiques de l'huile. Dans la formulation, les additifs peuvent composer jusqu'à 25% de la masse totale du lubrifiant. Voici les rôles de certains de ces additifs^{57,58}:

➤ Les *anti-oxydants* :

Ils résistent à l'oxydation des huiles et allongent la durée de vie du lubrifiant. Ils agissent sous plusieurs formes selon leurs structures chimiques. Par exemple les composés phénoliques, phénates, amines aromatiques, sont des inhibiteurs radicalaires qui agissent sur l'amorçage de l'oxydation ; tandis que les dialkyldithiophosphates de zinc (DTPZn) sont des destructeurs d'hydroperoxydes qui ralentissent la propagation de la réaction d'oxydation.

➤ Les *détergents* :

Ils assurent un bon état de propreté des pièces. Ces additifs possèdent un pH basique ou neutre pour prévenir de la formation des dépôts à chaud sur les surfaces et pour maintenir la propreté des circuits de distribution. Ce sont des sels organo-solubles alcalino-terreux de la famille des carbonates, sulfonates, les phénates, salicylates de calcium et/ou de magnésium.

➤ Les *dispersants* :

Les dispersants sont des produits entièrement organiques qui comportent une tête polaire et une chaîne lipophile. Ils servent à mettre en suspension dans l'huile des impuretés solides (suies, poussières, métaux d'usure) formées au cours du fonctionnement des moteurs. Ces composés agissent en empêchant les résidus solides de s'agglomérer et évitent ainsi le risque de dépôts (boues) dans les parties froides du moteur. On peut citer comme exemple les alkénylsuccinimides, les esters succiniques.

➤ Les *anti-usures* :

Les dialkyldithiophosphates de zinc (DTPZn) sont aussi utilisés comme anti-usures. Ces produits agissent en formant un film protecteur autolubrifiant sur les surfaces en contact.

➤ Les *anti-rouilles* :

Les anti-rouilles protègent contre la corrosion humide. Ce rôle est aussi assuré par les détergents et dispersants, en particulier les sulfonates de calcium et/ou de magnésium.

➤ Les *additifs anti-corrosifs* :

Ceux-ci forment un film protecteur de passivation contre la corrosion acide provenant des gaz de combustion. Ce rôle est aussi assuré par les détergents et dispersants.

➤ Les *améliorants d'indice de viscosité (AVI)* :

Les AVI épaississent le lubrifiant quand la température augmente, cela remédie partiellement à la chute de viscosité enregistrée à chaud sans trop perturber le comportement rhéologique à basse température. Il s'agit le plus souvent des polymétacrylates d'alkyles (PMA) de masses molaires élevées et des copolymères d'oléfines (OCP).

➤ *Les abaisseurs de point d'écoulement :*

Le point d'écoulement est la température minimale pour laquelle l'huile coule encore. Les abaisseurs de point d'écoulement, comme par exemple les polymétacrylates (PMA) de faibles masses moléculaires, servent à perturber le processus de cristallisation des paraffines contenues dans les huiles de base. On a donc une meilleure fluidité du lubrifiant à basse température.

➤ *Les anti-mousses :*

Ils permettent de corriger la tendance au moussage du lubrifiant (à cause des dispersants et détergents). Ce produit est présent dans le lubrifiant au niveau de quelques ppm. Ils sont souvent à base de silicones de très hautes masses molaires, insolubles dans l'huile. Ils agissent en s'intercalant à l'interface liquide/air et préviennent du fait de leur faible tension de surface la formation de mousse stable par coalescence rapide des bulles d'air.

➤ *Les réducteurs de frottements :*

Ils réduisent le coefficient de frottement grâce à des composés polaires qui s'adsorbent sur les surfaces métalliques pour former un film anti-frottement à faible résistance au cisaillement. Les produits les plus actifs sont les dialkyldithiophosphates de zinc (DTPZn), les dialkyldithiocarbamates de molybdyle, ainsi que les triborates de potassium.

Malgré la présence de ces nombreux additifs dans les lubrifiants sensés lutter contre leur dégradation, on observe dans les moteurs Diesel actuels, fonctionnant dans les conditions d'EGR, un vieillissement important du lubrifiant et une accumulation de dépôts à divers endroits du moteur. L'étude des mécanismes de dégradation des lubrifiants pour moteur a fait l'objet de nombreuses études. Ces mécanismes de dégradation intéressent aussi bien les constructeurs automobiles que les fournisseurs d'huiles moteur.

Le paragraphe suivant présente les contraintes auxquelles sont soumises les lubrifiants ainsi que les facteurs responsables de leur dégradation et les mécanismes généraux mis en jeu.

2.3. DEGRADATION DES HUILES MOTEUR

Nous avons vu que les huiles moteur ont une formulation assez complexe avec un nombre impressionnant d'additifs visant à doper les propriétés et caractéristiques des huiles de base. Cela se justifie par le besoin de satisfaire les contraintes de plus en plus sévères auxquelles ces huiles sont soumises dans les moteurs Diesel.

2.3.1. Contraintes imposées aux moteurs

Les contraintes imposées aux moteurs sont de plusieurs types. Certaines de ces contraintes ont évolué avec le temps en fonction des besoins des clients, des nouvelles technologies, mais aussi des législations suite à des problèmes de pollution.

Le concept de « downsizing », qui consiste à réduire le poids du véhicule (donc la taille du moteur) tout en conservant les puissances motrices, entraîne certes une baisse de la consommation de carburant mais induit des contraintes beaucoup plus importantes sur les matériaux et les éléments du moteur. Il conduit :

- d'une part à des conditions extrêmes de marche des moteurs : température et pression de la chambre de combustion, température du carter et des parois des cylindres très élevées,
- et d'autre part à l'usure et à la corrosion précoce du moteur.

Nous nous proposons de présenter ici ces conditions extrêmes de marche des moteurs Diesel en donnant les ordres de grandeurs atteints par les paramètres physiques du moteur, puis nous rappellerons les mécanismes d'usure auxquels sont soumis les différents organes des moteurs.

2.3.1.1 Présentation des paramètres physiques de fonctionnement des moteurs

La détermination des différents paramètres physiques de fonctionnement des moteurs se fait par simulation numérique. Les résultats des calculs effectués par le Docteur CAVALLARO au service PCEA du Centre Technique de Vélizy du groupe PSA Peugeot Citroën sont présentés ci-dessous.

a) **Estimation des pressions instantanées et des températures des gaz de blow-by**

Les valeurs de pressions instantanées sont des sorties du code de calcul du *Massachusetts Institute of Technology (MIT)*⁵⁹. PSA Peugeot Citroën est membre du "Consortium on Lubrication in Internal Combustion Engines" et a donc accès à tous ces codes de calcul.

En ce qui concerne la température au premier cordon, il est possible de disposer par modélisation sous *FIRE* de la température dans une zone proche de la chemise correspondant physiquement et géométriquement au premier cordon.

Ainsi la figure I-10 donne les pressions instantanées (obtenues avec le code de calcul du *MIT*) et la température du gaz de blow-by au premier cordon obtenue sous *FIRE* pour un régime de 4000 tours/min à pleine charge, en fonction de l'angle vilebrequin. Cette figure montre que, dans ces conditions de fonctionnement (4000 tours/min à pleine charge), la pression du gaz au niveau du premier cordon est de l'ordre de 130 bars à l'explosion (située vers zéro degré vilebrequin) et la température du gaz de blow-by est de l'ordre de 1800°C.

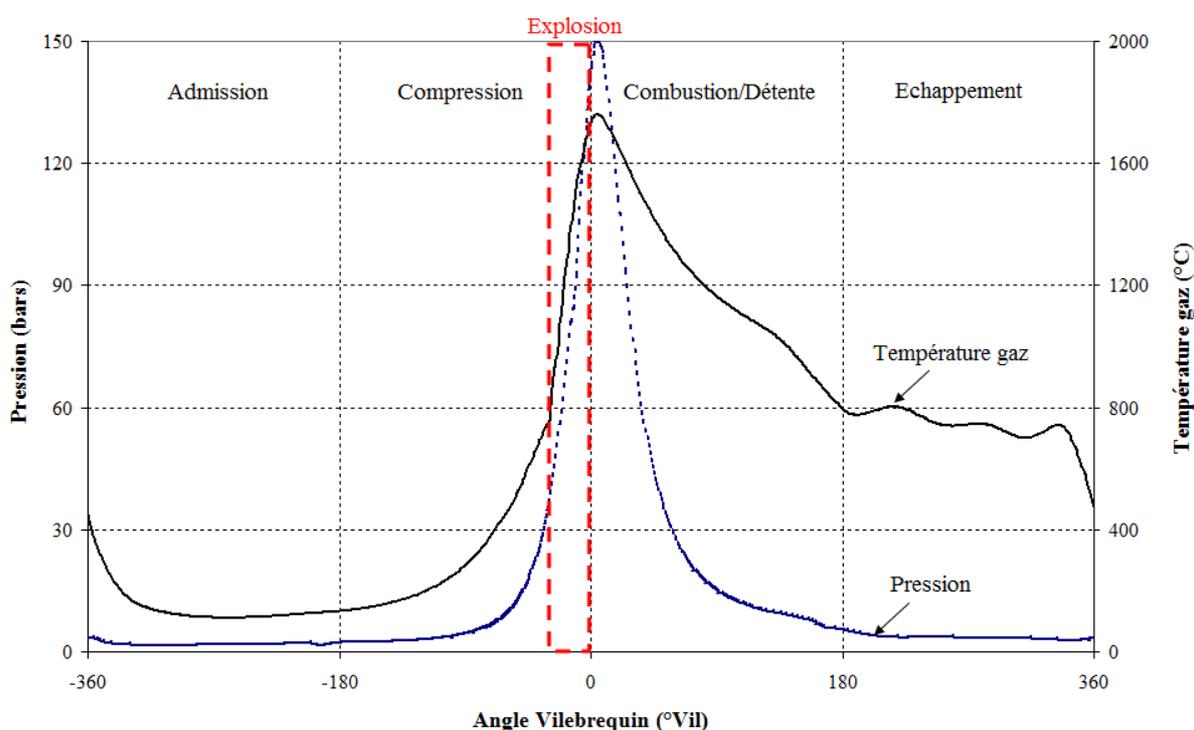


Figure I-10. Température et pression du gaz de blow-by au niveau du cordon 1 à 4000 tours/minutes et pleine charge

Par ailleurs, la figure I-11 montre l'évolution de la pression au niveau des cordons 1 et 2 et de la première gorge. Cette évolution est donnée pour un régime de 4000 tours/min à pleine charge (100%) en fonction de l'angle vilebrequin (degré vilebrequin). D'après cette figure, la pression maximale atteinte en fond de la première gorge est d'environ 80 bars. Cette pression est atteinte à l'explosion qui se situe vers zéro degré vilebrequin.

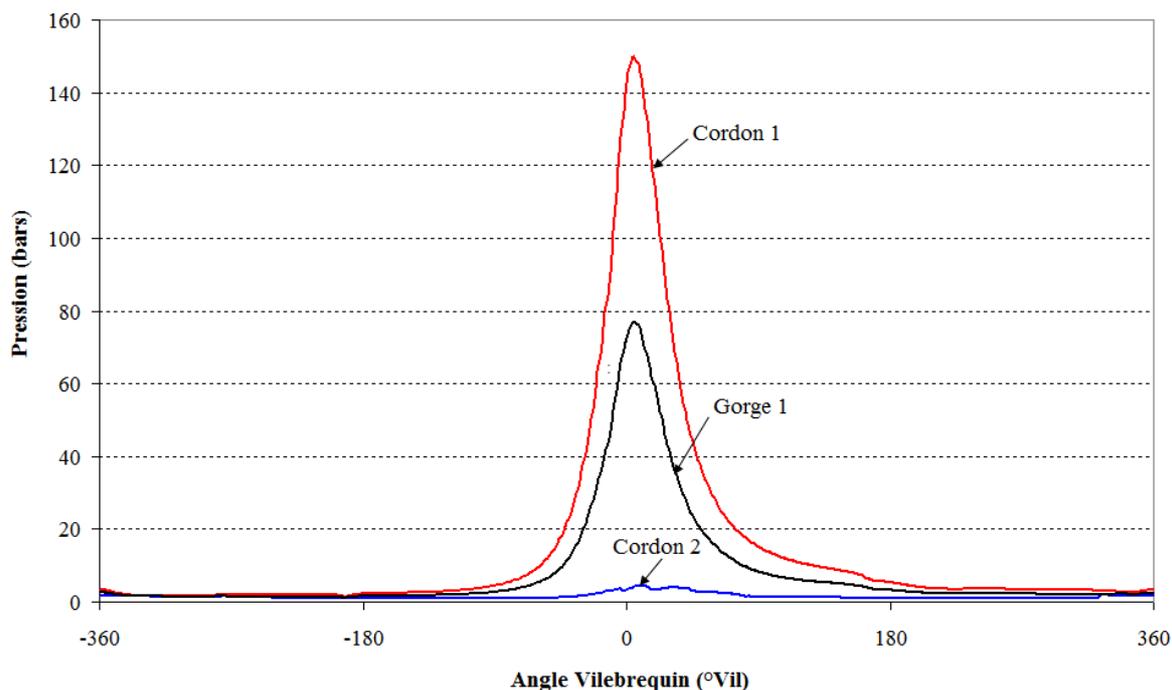


Figure I-11. Valeurs de pression des gaz de blow-by au niveau des cordons 1 & 2 et de la gorge 1 obtenues avec le code de calcul MIT à 4000 tours/minutes et pleine charge en fonction de l'angle vilebrequin

Connaissant la pression au fond de la première gorge, il est donc possible de déterminer la température du gaz de blow-by au fond des gorges et au niveau des cordons. La détermination de ces températures est effectuée en se servant d'un modèle de détente adiabatique réversible successive⁶⁰, basé sur l'équation de Laplace, appliquée entre chaque volume : $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{constante}$

La figure I-12 donne la pression et la température instantanée de la première gorge de piston Diesel pour un régime de 4000 tours/min à pleine charge. Cette figure montre qu'au cours d'un cycle de combustion, la température du gaz de blow-by dans la première gorge est toujours inférieure à 650°C, sauf lors de l'explosion et dans la phase de la combustion et détente où celle-ci monte instantanément jusqu'à atteindre 1400°C.

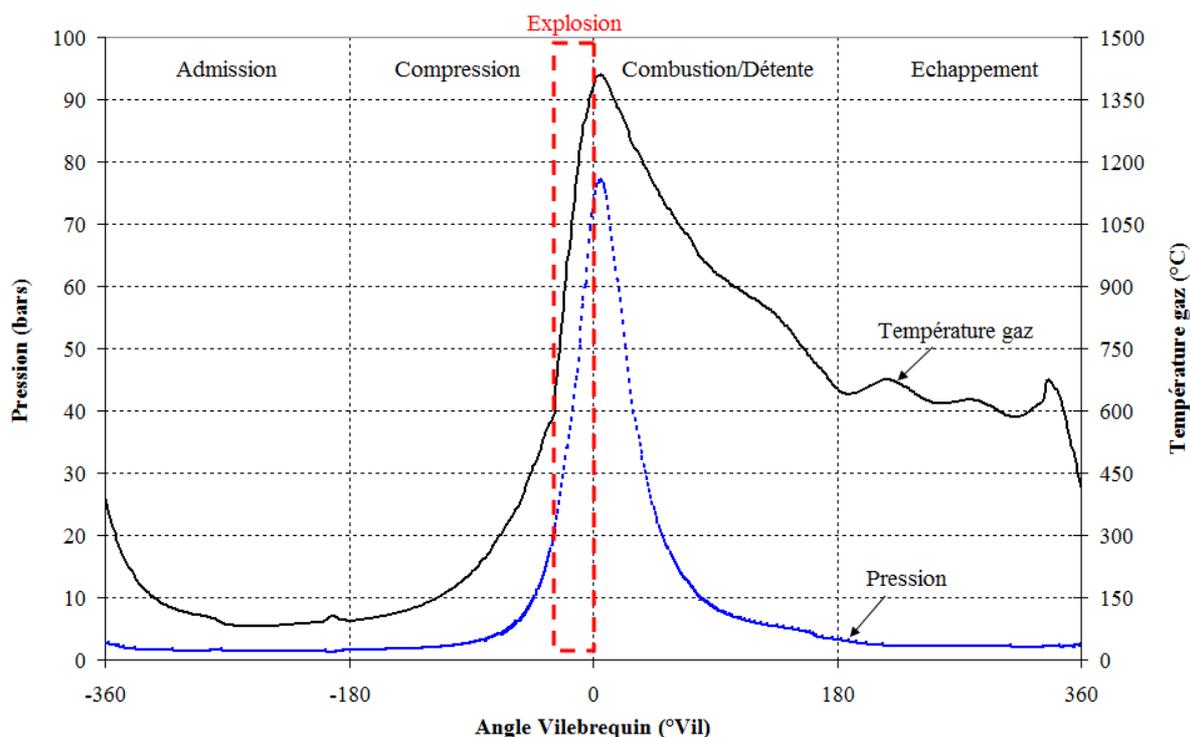


Figure I-12. Température et pression du gaz de blow-by au niveau de la gorge 1 à 4000 tours/minutes et pleine charge

b) Estimation de la température de l'huile

Lors du fonctionnement du moteur, l'huile du carter est régulièrement pompée et giclée sur les parois du cylindre. Cette huile coule sur les segments et rejoint les différentes gorges. La température de l'huile en fond de gorge va donc dépendre de la température de l'huile dans le carter, de la température de la paroi du cylindre. Le moteur étant refroidi par un liquide de refroidissement, la température du cylindre dépendra aussi de la température de ce liquide.

Un modèle permettant de calculer la température du piston au niveau des gorges et des cordons a été développé au service PCEA de PSA Peugeot Citroën à Vélizy. Ce modèle donne la température du piston dans ces zones en fonction du régime et de la charge du moteur pour une température d'huile dans le carter et une température d'eau de refroidissement donnée.

La figure I-13 donne l'évolution de la température du piston à la première gorge en fonction du régime et de la charge pour une température d'huile de carter variant de 90°C à 150°C, et une température d'eau de refroidissement de 97°C.

Dans des conditions de fonctionnement normal, l'huile du carter se trouve entre 110 et 120°C. D'après cette figure, la température du piston au niveau de la première gorge serait dans ce cas de 120°C (faible charge) à 250°C (pleine charge).

Dans l'hypothèse d'un fonctionnement en condition extrême, c'est-à-dire avec une température d'huile de 150°C dans le carter (cas extrêmement rare), la température du piston monterait alors à 270°C à 4000 tours/minutes et pleine charge.

L'huile présentant un film sur les parois de la gorge, il est possible de supposer que la température de l'huile dans la gorge est identique à la température de la gorge elle-même.

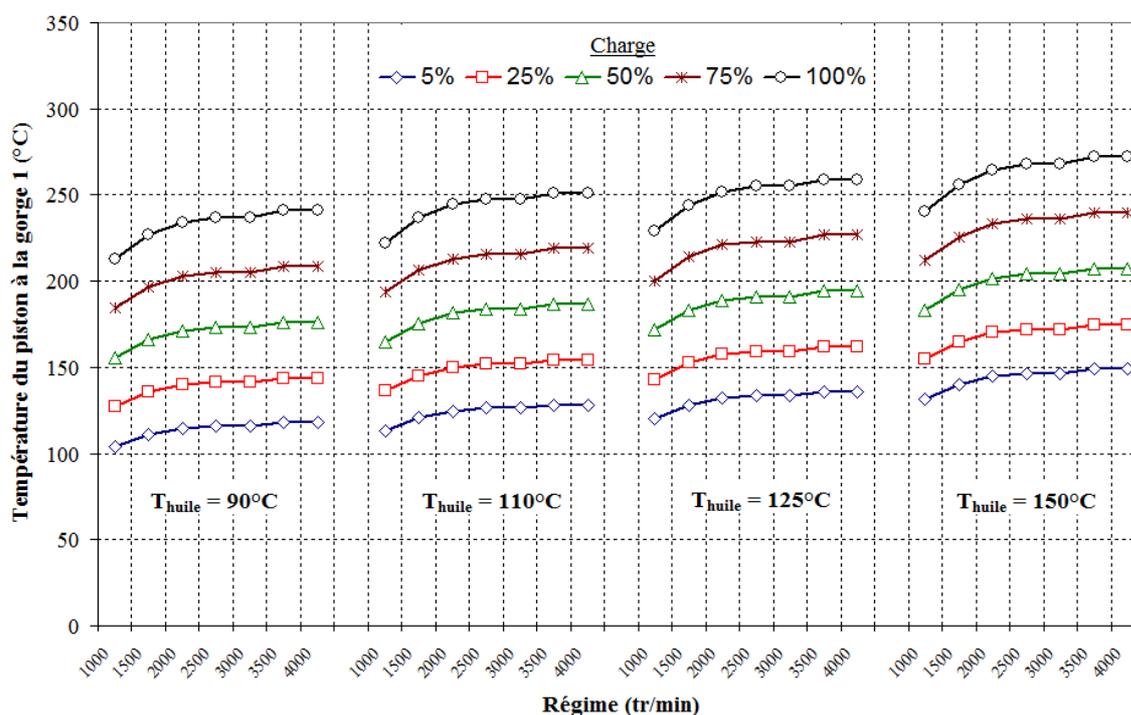


Figure I-13. Température du piston à la gorge 1 pour une température d'eau de refroidissement de 97°C en fonction du régime et de la charge pour une température d'huile dans le carter donnée

On constate bien que les moteurs Diesel en fonctionnement sont soumis à des contraintes de températures et de pressions très importantes. Outre la dégradation du lubrifiant que nous verrons plus tard, ces conditions de fonctionnement sévères provoquent l'usure des organes métalliques du moteur.

2.3.1.2 L'usure des parties métalliques des moteurs

Les moteurs sont des assemblages d'organes métalliques qui fonctionnent en entraînant des mécanismes de contact métal/métal. Pour faciliter le bon fonctionnement du moteur, on utilise des lubrifiants qui ont pour fonction principale de limiter les mécanismes d'usure engendrée par ces contacts métal/métal. Cependant, en présence ou non de lubrifiant, dans des conditions de lubrification limite ou non, les organes métalliques peuvent être affectés par des formes d'usure douce ou sévère, provoquant à terme la détérioration des surfaces métalliques du moteur. Les mécanismes d'usure qui se produisent sont : l'usure adhésive, abrasive, corrosive ou l'usure par fatigue⁶¹.

Il existe des moyens pour combattre ces différentes formes d'usure. On peut citer les moyens suivants^{62,63}:

- La diminution de la température du métal, la séparation des aspérités à l'aide d'une épaisseur de film d'huile suffisante et l'introduction d'additifs anti-usure ou extrême pression agissant chimiquement lorsque la température des contacts s'élève, permettent de lutter contre l'usure adhésive.
- L'usure abrasive est combattue principalement par le durcissement des surfaces métalliques et la filtration des fluides (air, huile).
- L'usure corrosive est combattue par le lubrifiant, soit par neutralisation des acides par des additifs alcalino-terreux, soit par protection de la surface à l'aide d'un film imperméable de molécules physiquement adsorbés (additifs anti-rouille, anti-corrosifs).
- Le choix des matériaux constitue pour le moment l'un des remèdes les plus simples pour contrôler les mécanismes d'usure par fatigue.

En dépit de ces moyens de lutte, les mécanismes d'usure sont presque inévitables au cours de la vie du moteur. Toutes ces formes d'usure conduisent à l'arrachage d'éléments métalliques constituant les organes du moteur. Ces éléments sont captés par l'huile présente sur les zones de lubrification, puis rejoignent le carter d'huile. Ils vont alors servir de catalyseurs à l'oxydation de l'huile dans le carter.

2.3.2. Les mécanismes de dégradation des huiles « moteur »

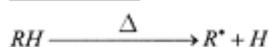
2.3.2.1 *L'oxydation des huiles « moteur » et la formation des dépôts*

Les conditions d'excès d'air nécessaire à la combustion Diesel, et le manque d'étanchéité complète des segments de pistons (cf. Préambule 3. Blow-by), font que dans le carter d'huile, l'environnement est assez oxydant. En effet, le gaz de blow-by qui circule de la chambre de combustion au carter d'huile, a une composition qui varie avec le cycle moteur. A l'admission et lors de la phase de compression, le gaz de blow-by avec une composition proche de celle de l'air contient environ 20% d'oxygène, tandis que lors de la combustion et de la détente, sa composition se rapproche plutôt de celle du gaz d'échappement avec environ 4% d'oxygène. Par conséquent, l'huile présente dans le carter est soumise à des conditions d'oxydation.

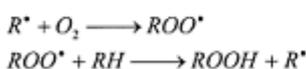
Nous avons vu précédemment que les huiles moteur sont composées d'une base hydrocarbures (75 à 98 %) et d'additifs (2 à 25 %) qui apportent aux huiles les propriétés qu'on souhaite leur conférer. Sous l'action conjuguée de la température et de l'oxygène de l'air, les molécules d'hydrocarbures s'oxydent. Ce phénomène d'oxydation évolue en fonction du temps.

Le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures est un mécanisme radicalaire, avec une étape d'initiation, de propagation, de branchement des chaînes et de terminaison. En effet, les produits d'oxydation primaires des hydrocarbures sont des radicaux peroxy ou hydroperoxydes de masse moléculaire très proches de celle des hydrocarbures de départ⁶⁴. La décomposition de ces composés instables et réactifs donne naissance à de nouveaux radicaux qui induisent de nouvelles réactions d'oxydation⁶⁵, qui donnent naissance à d'autres produits d'oxydation ; ce sont : les alcools, les aldéhydes, les cétones, et les acides (figure I-14)⁶⁶.

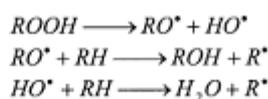
Initiation



Propagation



Branchement des chaînes



Terminaison

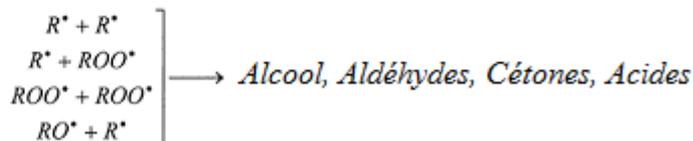


Figure I-14. Mécanisme de formation des premiers produits d'oxydation des hydrocarbures

Lorsque la température de l'huile est plus importante, des réactions de condensation et de polymérisation des produits oxygénés se produisent. Ce qui entraîne la précipitation de produits non solubles (appelés « sludges ») dans le fond du carter. Ces produits ont pour conséquence l'augmentation de la viscosité du lubrifiant^{67,68,69}.

Nous avons évoqué précédemment que les moteurs en fonctionnement sont sujets à de nombreux mécanismes d'usure qui provoquent l'enlèvement d'éléments d'usure qui vont dans le carter d'huile. Or, le phénomène d'oxydation est accéléré en présence de catalyseurs (particules métalliques de fer, de cuivre, d'oxydes etc.). Ainsi les lubrifiants se dégradent beaucoup plus vite en présence d'éléments d'usure⁷⁰.

Pour combattre l'oxydation des lubrifiants dans les moteurs, les huiles sont formulées en y rajoutant des anti-oxydants. Ceux-ci ont pour objectif d'inhiber les réactions d'oxydation ou de détruire les hydroperoxydes formés.

La figure I-15⁷¹ montre que lors de l'oxydation du lubrifiant, une phase d'induction, pendant laquelle le processus est lent, précède une phase d'évolution rapide correspondant à une oxydation sévère. On peut constater que lorsque la température augmente, la période d'induction est plus courte. De même, à iso-température, la présence d'anti-oxydant dans le lubrifiant augmente la période d'induction.

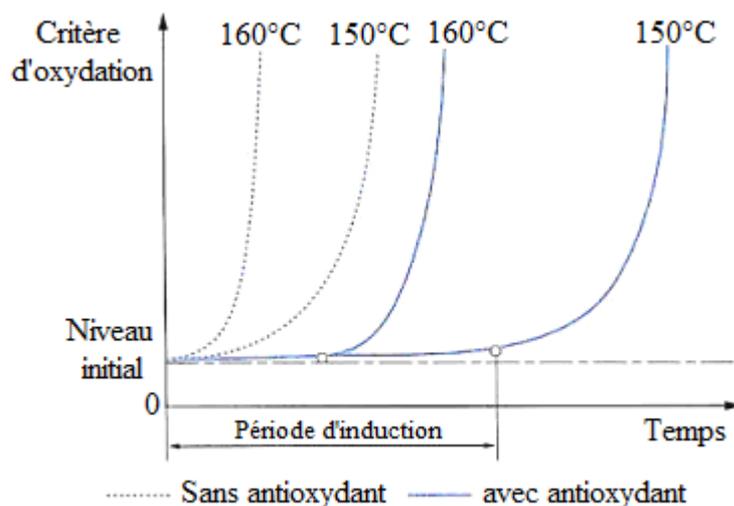


Figure I-15. Courbes d'oxydation types des huiles à base minérale⁷¹

La hausse de la viscosité du lubrifiant due aux produits lourds polymérisés (sludges), provoque des problèmes de lubrification des organes métalliques lors du démarrage à froid du moteur⁷². Il s'amorce ainsi une usure du moteur. Alors l'huile du carter se charge de plus en

plus en éléments d'usure. Il se produit donc une amplification du processus de dégradation du lubrifiant.

Lorsque l'huile dégradée atteint les parties chaudes du moteurs (pistons, gorges), elle se polymérise de plus en plus et forme ainsi des dépôts.

La figure I-16^{73,74} schématise les causes de formation de dépôts dans les moteurs.

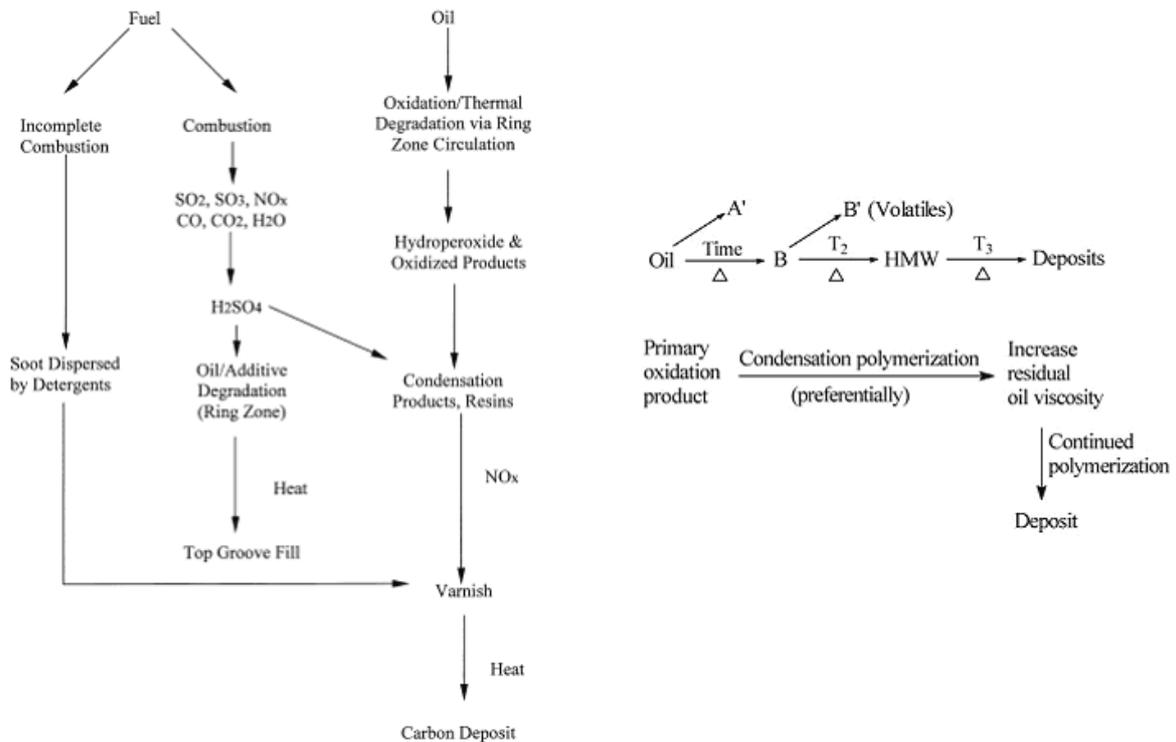


Figure I-16. Schéma mécanistique de formation des dépôts

2.3.2.2 Influence de la technologie EGR

La technologie EGR développée pour les moteurs Diesel a pour but de respecter les normes environnementales relatives aux émissions d'oxydes d'azotes (NO_x).

Si cette technologie est efficace pour la limitation des émissions des NO_x⁷⁵, elle conduit cependant à la formation d'une quantité plus importante de particules de suies^{8,76,77}. Une partie de ces suies est recirculée dans la chambre de combustion grâce à l'EGR. Ces particules peuvent se déposer sur les parois des cylindres ou être conduites dans le carter d'huile par le gaz blow-by⁷⁸. Les suies présentes sur les parois sont raclées et conduites dans le carter d'huile par les segments¹⁰.

Les suies présentes dans le lubrifiant s'agglomèrent, et provoquent une augmentation de la viscosité du lubrifiant. Plusieurs études ont montré qu'une trop grande quantité de suies

dans le lubrifiant accélère sa dégradation et entraîne l'usure des parties métalliques du moteur^{79,80,81}. D'ailleurs, il a été montré lors d'une expérience sur banc moteur, que le pourcentage d'éléments métalliques dans le lubrifiant lors d'un essai avec EGR est plus important qu'en fonctionnement sans EGR⁷⁷.

La technologie EGR conduit donc à une plus grande quantité de suies qui diminuent l'efficacité du lubrifiant, et provoquent l'usure du moteur. Ainsi la durée d'utilisation du lubrifiant diminue.

2.4. CONCLUSION

Cette partie a permis de souligner l'importance des huiles dans le fonctionnement des moteurs. Nous avons compris que leurs rôles est de séparer au mieux les organes en mouvements tout en réduisant les frottements afin de limiter l'usure des pièces métalliques, de réduire les pertes d'énergie mécanique et de refroidir les pièces en mouvement en évacuant la chaleur. Les huiles ont aussi pour fonction de protéger différents éléments du moteur de la corrosion, de la rouille et d'assurer la bonne propreté des mécanismes lubrifiés. C'est tout cela qui explique la complexité de leur composition.

Cependant, les technologies, telle que la recirculation des gaz d'échappement, mises au point par les constructeurs automobiles pour respecter les normes européennes (devenues assez restrictives) relatives aux émissions d'oxydes d'azote et de particules dans le cas des moteurs Diesel, a conduit à une sévèrisation des conditions de fonctionnement des moteurs. Ces conditions ont créé un environnement plus propice à l'altération des propriétés physico-chimiques du lubrifiant (hausse de la viscosité), à l'usure du moteur, et aux mécanismes de dégradation des lubrifiants dans le carter d'huile et même dans les organes les plus chauds tels que les gorges des pistons.

C'est ce qui justifie cette thèse dont le but est de comprendre les mécanismes de formations des dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel, où les conditions sont de plus en plus sévères pour le lubrifiant.

CHAPITRE II :

CARACTERISATION DES DEPOTS DE 1^{ERE} GORGE DE PISTON DE MOTEURS DIESEL

Le mode de combustion et les conditions opératoires sévères inhérentes au fonctionnement des moteurs Diesel, conduisent à une formation de dépôts à divers endroits du moteur. La caractérisation des dépôts formés à certains endroits des moteurs Diesel a fait l'objet de nombreuses études. La plupart de ces études a porté sur les dépôts des cylindres, des injecteurs et du bol du piston^{16,77} et sur ceux présents au niveau du premier et du deuxième cordon^{68,82}. A notre connaissance, le processus de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel, et l'analyse physico-chimique de ces dépôts n'a jamais été clarifiée dans la littérature.

L'objectif de ce chapitre est de reporter les résultats du travail expérimental qui a consisté à caractériser les dépôts de première gorge de piston de moteurs Diesel, c'est-à-dire connaître leur morphologie, leur composition et leur comportement thermique, afin d'identifier leurs origines.

Pour cela, nous avons récupéré une série de pistons Diesel à la fin d'essais moteurs réalisés sur le site PSA Peugeot Citroën de Poissy.

Après une présentation des conditions des essais moteurs réalisés, les résultats des études de caractérisation physico-chimique des dépôts formés en fond de première gorge de piston seront présentés.

1. PRESENTATION DE CONDITIONS OPERATOIRES DES ESSAIS MOTEURS

Les essais ont été réalisés sur des moteurs à 4 cylindres. Des tests d'endurance et de roulage ont été effectués. Les paramètres contrôlés lors des tests d'endurance étaient la température d'eau de refroidissement, la température du lubrifiant dans le carter d'huile, et la durée des essais ; tandis que le seul paramètre contrôlé pour le test de roulage était la distance. Le lubrifiant utilisé pour l'ensemble des essais était du même grade SAE 5W-30, et le carburant utilisé avait une basse teneur en soufre (moins de 5 ppm). Environ 6% d'un additif constitué de nanoparticules d'oxyde de cérium a été rajouté au carburant. Cet additif à base de

cérium sert pour la régénération des filtres à particules. Dans notre étude, il pourra être utilisé comme traceur du carburant.

Le tableau II-1 récapitule les conditions de ces essais moteurs.

Tableau II-1 Conditions des essais moteurs

Type de piston	Essai	T _{eau} (°C)	T _{huile} (°C)
DW12B	Roulage de 86000 Kms	-	-
DW12B	Endurance de 200h	97	125
DW12M	Endurance de 400h	97	125
DW10TD	Endurance de 300h	100	145

Pour l'ensemble des essais moteurs, les dépôts formés sur les pistons étaient principalement localisés sur le bol, le premier cordon et en fond de première gorge. Très peu de dépôts ont été formés dans la deuxième et troisième gorge, de plus la jupe du piston ne présentait pas de dépôt.

Comme précisé précédemment, cette étude porte sur la caractérisation des dépôts de première gorge de piston. Ainsi après chaque essai moteur, les pistons sont récupérés, et les segments coupe-feu sont retirés des premières gorges. Les pistons et les segments coupe-feu sont ensuite placés dans un dessiccateur afin de retirer toute trace d'huile et de carburant. La figure ci-dessous (figure II-1) présente le piston DW12B, le segment coupe feu et la première gorge.



Figure II-1. Photo du piston DW12B du test d'endurance de 200h

L'analyse de la morphologie des dépôts a été réalisée avec les dépôts directement présents sur le segment coupe-feu (côté gorge). Cela permet de ne pas modifier l'aspect de surface des dépôts. Pour le reste des analyses portant sur la détermination de la composition,

les dépôts ont été prélevés sur le segment (côté gorge) et dans la première gorge elle-même à l'aide d'un scalpel. Sachant que le prélèvement avec le scalpel pouvait induire un risque de pollution des échantillons avec des éléments métalliques qui proviendraient du grattage, cette opération a été effectuée avec beaucoup de précautions.

2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DEPOTS

2.1. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES DEPOTS

Le segment coupe-feu recouvert de dépôts (côté gorge) a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL40. L'analyse chimique a été réalisée à l'aide d'une microsonde EDX (Energie Dispersive X-Ray), système IMIX-PGT.

La figure II-2, obtenue avec un grossissement de 100, montre que les dépôts présentent un aspect de vernis craquelé dont la surface semble avoir été polie. Ce polissage peut être attribué au mouvement du segment dans la gorge.



Grossissement : 100 x ─────────── 200 µm

Figure II-2. Observation des dépôts du segment coupe-feu au MEB (grossissement de 100)

Ces dépôts sont formés par l'agglomération de particules (figure II-3-a) de très petites tailles (inférieures au micron) qui croissent à partir de la surface du segment ou de la gorge. Une rotation d'angle de 70° a été appliquée sur le segment afin d'observer l'épaisseur de la couche de dépôts présents (figure II-3-b). On observe que l'épaisseur de dépôts présents sur le segment est de l'ordre de 200 µm, suffisant pour entraîner un contact avec le fond de la gorge.

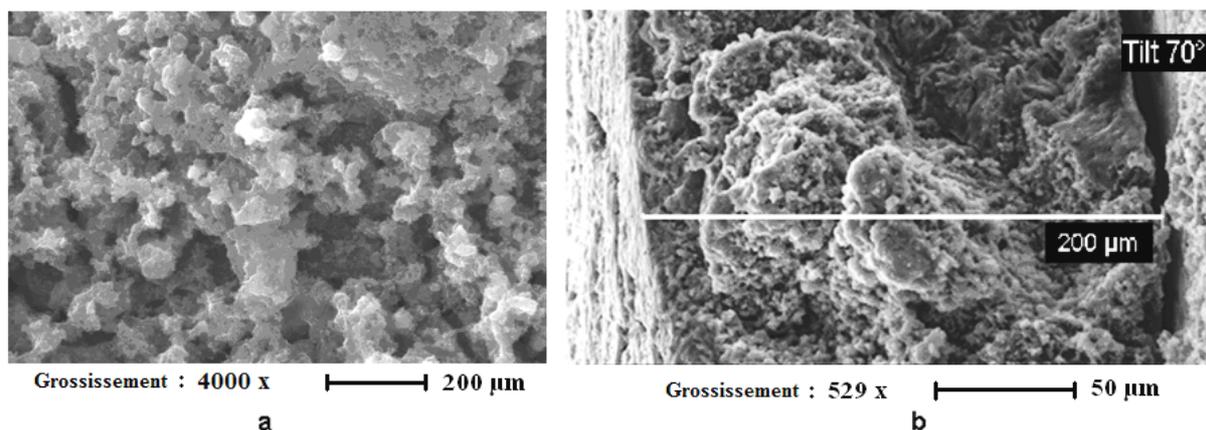


Figure II-3. Dépôt du segment coupe-feu (grossissement 4000) à plat et après rotation de 70°.

L'analyse chimique élémentaire effectuée par EDX, montre que la composition chimique des dépôts est assez hétérogène (figure II-4). On retrouve globalement les mêmes éléments avec des proportions différentes d'un champ à un autre. Ces éléments chimiques répartis partout dans l'échantillon, sans localisation privilégiée, peuvent être classés en trois groupes selon leurs importances quantitatives et leurs origines : (i) le premier groupe comporte les éléments majoritaires détectés (carbone et oxygène) ; (ii) le second groupe comporte les éléments métalliques (aluminium, fer, cuivre) ; et (iii) le troisième groupe comporte les autres espèces chimiques (zinc, phosphore, soufre, magnésium, calcium et silicium).

Il convient de rappeler que l'analyse de la composition chimique par EDX, est une analyse de surface (avec une profondeur d'analyse de quelques micromètres) et doit être considérée comme telle. Toutefois, l'uniformité des résultats observés sur l'ensemble des échantillons conduit à considérer que cette répartition apparente des éléments correspond bien à l'absence de localisation privilégiée et ne peut être confondue avec un phénomène d'enrobage.

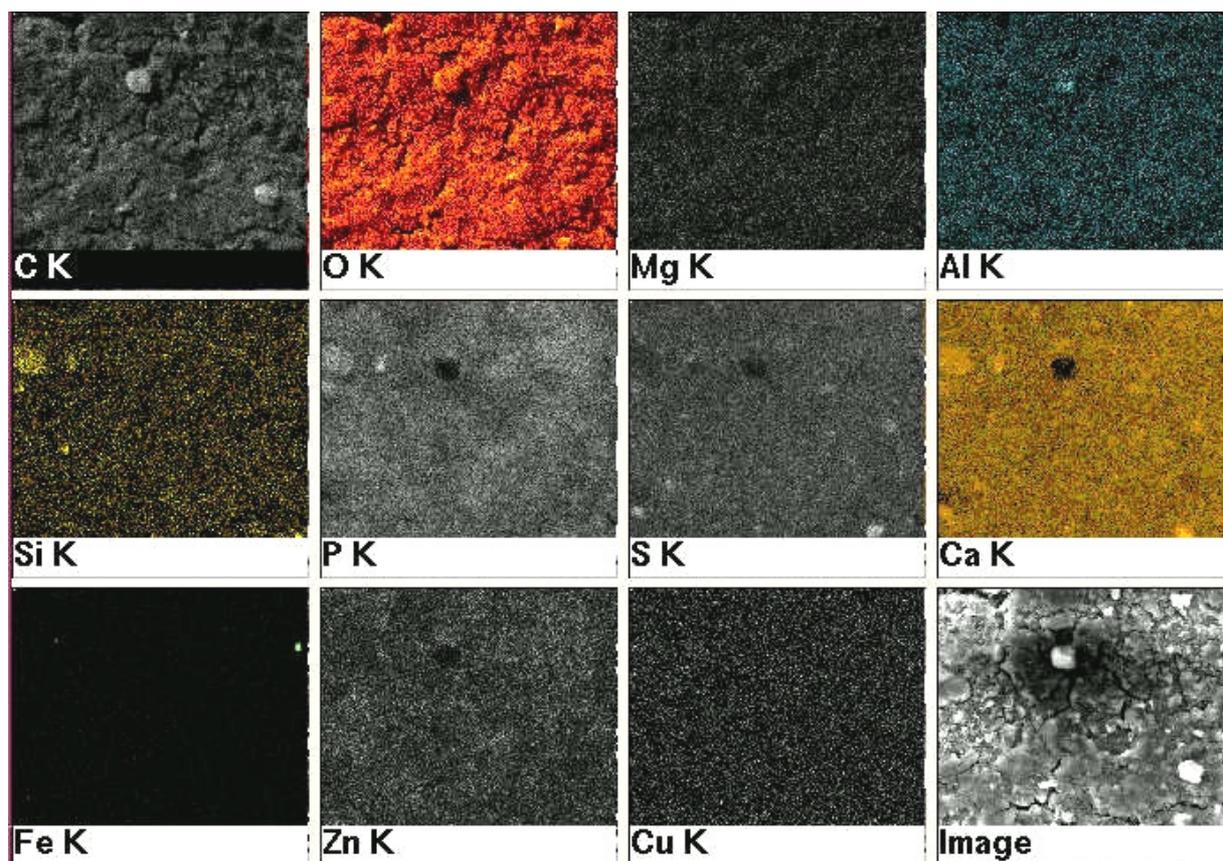


Figure II-4. Cartographie des éléments présents dans les dépôts

Cette analyse chimique élémentaire permet d'affirmer que les dépôts formés en fond de première gorge de piston sont des dépôts carbonés riches en éléments métalliques issus vraisemblablement de l'usure des organes métalliques du moteur qui contiennent de l'aluminium, du cuivre et du fer ^{70,83}.

Ces dépôts se sont certainement formés à la suite de la dégradation du lubrifiant ; ce qui est prouvé par l'identification d'éléments tels que le zinc, le phosphore, le soufre, le magnésium, le calcium et le silicium, qui font partie des additifs des lubrifiants et peuvent être de ce fait utilisés comme des marqueurs de la dégradation du lubrifiant ⁸⁴.

En effet, à la suite de l'oxydation du lubrifiant, des réactions de polymérisation se produisent pour conduire à la formation de vernis qui agit comme un liant et assure la cohésion entre les particules de carbone (suies) et les particules d'usure métalliques, collectés dans le carter d'huile ^{72,78}. La poursuite de ce processus peut déclencher le cycle de formation de dépôts en fond de première gorge.

Les analyses par EDX n'ont pas permis de révéler des traces de cérium dans les dépôts, alors que l'on pouvait s'attendre à en détecter. En effet, il a été montré qu'il est possible de détecter du cérium dans les particules de matières collectées à l'échappement lors

d'essais moteurs réalisés avec du carburant ne contenant que 100 ppm d'additif à base de cérium⁸⁵. Par conséquent, puisqu'aucune trace de cérium n'a été détectée dans les dépôts, on peut présumer que le carburant n'est pas le principal facteur responsable de la formation des dépôts, comme cela a été aussi rapporté par Fukui et al⁸⁶.

2.2. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES DEPOTS

L'étude du comportement thermique des dépôts a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant la thermobalance Linzeis L81 (Linzeis, Selb, Germany) sur les échantillons prélevés dans les gorges de piston à l'aide d'un scalpel.

La procédure appliquée pour le traitement thermique est identique pour tous les dépôts. Environ 10 mg d'échantillon sont introduits dans un creuset en platine. L'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 1000°C, à une vitesse de 20°C/min sous courant azote (atmosphère inerte). Le comportement thermique de ces dépôts a été comparé à celui de l'huile neuve de même grade qui a subi le même traitement thermique par ATG.

La mesure de la masse perdue permet de déterminer l'indice de matière organique à 1000°C. Les températures correspondantes à chaque phase de dégradation ont été déterminées grâce aux dérivées des courbes de *masse perdue = f(Température)*.

Les courbes d'ATG obtenues pour les différents dépôts étudiés sont présentées dans la figure II-5 ; de plus la figure II-6 reporte la dérivée de la courbe d'ATG obtenue pour l'échantillon du piston DW12B de l'essai d'endurance de 200 heures.

D'après ces deux figures, les courbes d'ATG des dépôts peuvent être divisées en 3 zones : (i) la première zone s'étend de la température ambiante jusqu'à 200°C, (ii) la deuxième zone part de 200°C et s'étend jusqu'à 500°C, et (iii) la troisième zone couvre les températures comprises entre 500°C à 1000°C.

Dans la première zone, l'évaporation de produits légers se produit exactement entre 100°C et 120°C. Ces produits légers pourraient être attribués à des molécules d'eau provenant de la condensation des vapeurs d'eau de gaz de combustion transportés dans la première gorge par le biais des gaz de blow-by. Ils pourraient aussi correspondre à des produits de bas poids moléculaires générés au cours du processus de dégradation du lubrifiant dans le moteur.

Dans la deuxième zone, deux étapes de décomposition peuvent être observées.

La première étape qui a lieu entre 200°C et 400°C, s'observe uniquement pour les échantillons des pistons DW12B (roulage de 86000 km et endurance de 200h) et DW12M. Cette seconde étape de décomposition ne se produit pas pour l'échantillon DW10TD. Pour permettre une comparaison, la courbe de l'analyse thermogravimétrique de l'huile neuve a été reportée sur la figure II-5 ; et celle-ci montre une importante perte de masse dans le même domaine de température. On peut donc conclure qu'à cette température, les fractions d'huile encore présentes dans les dépôts sont volatilisées. Ainsi, puisque l'échantillon du piston DW10TD ne présente pas cette étape de décomposition, on peut affirmer qu'il ne contient pas ces fractions résiduelles de lubrifiant. Celles-ci pourraient avoir été déjà évaporées ou dégradées lors des tests moteurs.

La deuxième étape de décomposition, qui se produit vers 430°C, a été attribuée à l'évaporation de la fraction de haut poids moléculaire présente dans les dépôts. Cette fraction peut se former par des réactions de polymérisation suite au processus d'oxydation du lubrifiant.

Enfin, dans la troisième zone, les pertes de masse observées entre 665°C et 690°C puis entre 860°C et 960°C pourraient vraisemblablement correspondre au craquage des résidus carbonés.

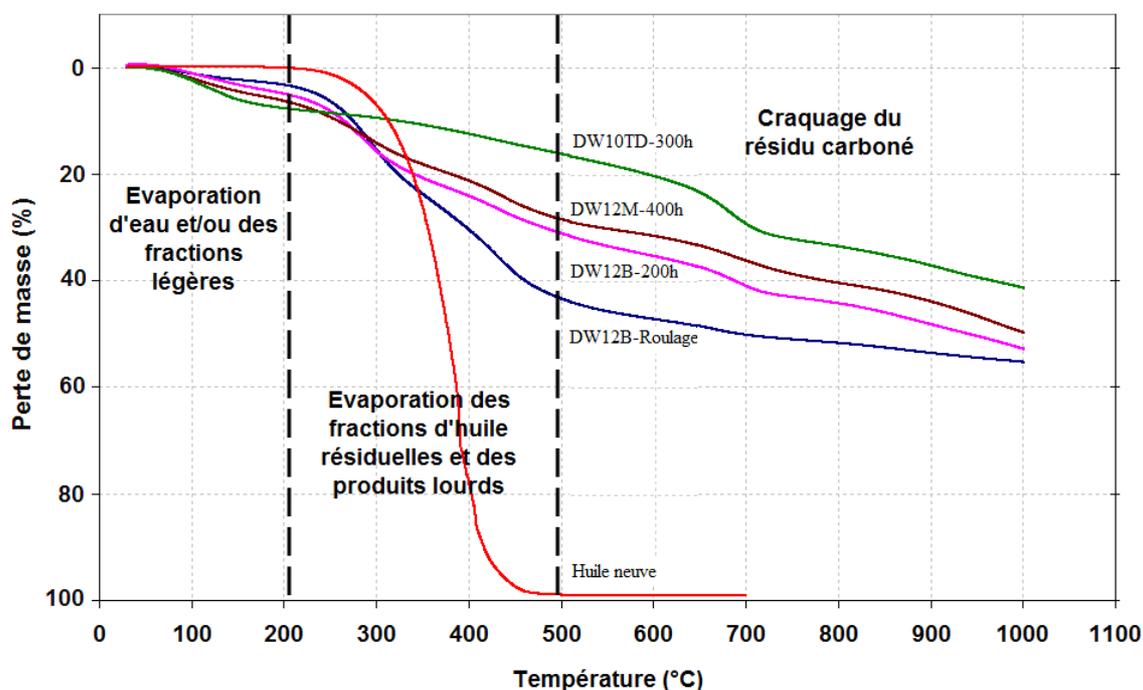


Figure II-5. Courbes ATG des différents dépôts étudiés et de l'huile neuve de grade SAE 5W30, obtenues sous azote

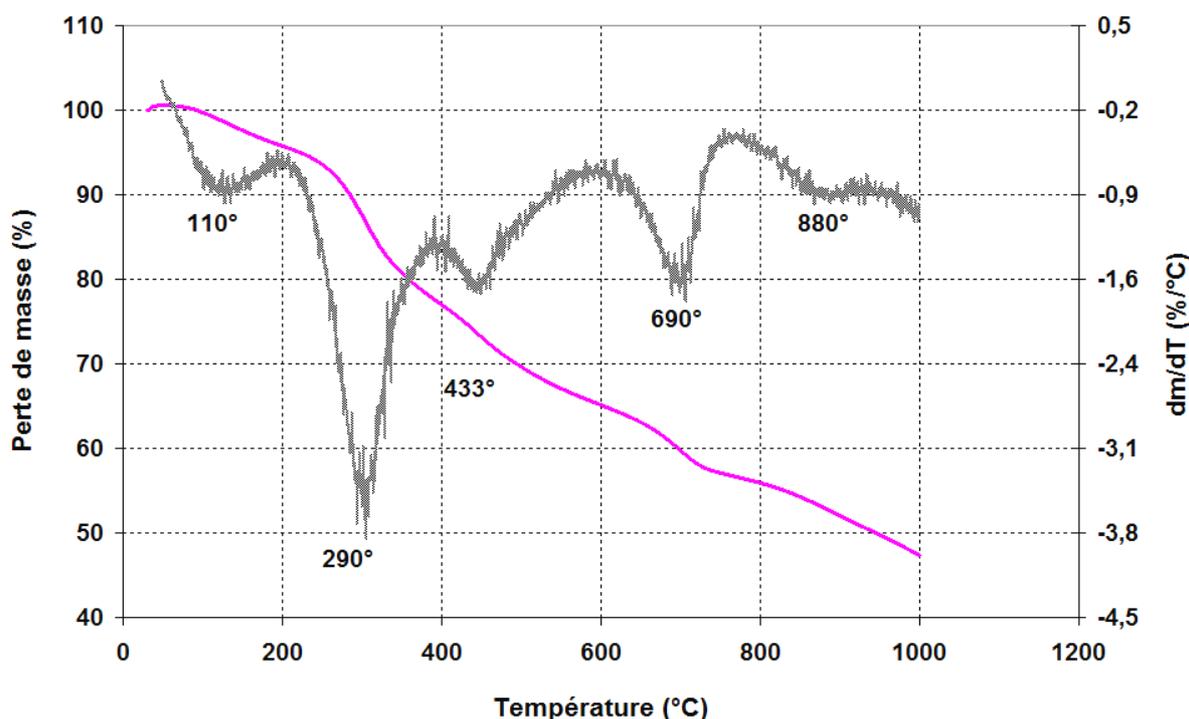


Figure II-6. Courbes ATG et sa dérivée obtenues pour l'échantillon DW12B d'endurance de 200h

La température et le pourcentage de matière perdue à chaque phase de décomposition sont reportés dans le tableau II-2.

Ce tableau montre qu'il existe une corrélation entre l'indice de matière organique pris à 1000°C et les pourcentages de matière grasse (résidu d'huile : vers 290°C), et d'huile polymérisée (vers 430°C). On peut ainsi dire qu'il y a formation de deux types de dépôts en fonction du cycle de vie du moteur : (i) des dépôts « gras » et (ii) des dépôts « secs », qui seront classés suivant leurs pourcentages de matières organiques volatiles déduits des courbes ATG. La formation de chaque type de dépôts dépend de la sévérité des essais auxquels ont été soumis les moteurs. En fait, il apparaît à la suite de ce travail de caractérisation des dépôts que le terme de « sévérité » des tests traduit mieux que le paramètre habituellement utilisé de « durée des essais » les contraintes auxquelles ont été soumis les lubrifiants lors des essais moteurs. Ainsi, il semble plus raisonnable de recommander l'utilisation du concept de « sévérité des tests » plutôt que le paramètre « durée » pour tenir compte des évolutions auxquelles sera soumis le système.

En effet, pour étayer cette observation, il est apparu que les essais avec le piston DW10TD a été conduit avec une température d'huile de 145°C dans le carter, alors que les autres essais moteurs ont été réalisés avec une température de 120°C. La température de 145°C dans le carter d'huile correspond à une condition de test assez extrême ; cette condition

de test peut être responsable d'une dégradation plus importante du lubrifiant même si l'essai moteur a duré 300 heures, durée plus courte que celle de l'essai d'endurance de 400 heures réalisé avec le piston DW12M qui présente cependant des résultats plus proches de ceux obtenus au cours des autres essais.

Tableau II-2. Données résultant de la décomposition thermique des dépôts par ATG

Echantillon	DW12B		DW12B		DW12M		DW10TD	
Durées des essais	86000kms		200h		400h		300h	
Température huile	-		125°C		125°C		145°C	
1 ^{ère} étape	2,79 %	100°C	4,52 %	110°C	5,45 %	105°C	8,52 %	120°C
2 ^{ème} étape	23,50 %	295°C	18,63 %	290°C	14,12 %	290°C	-	
3 ^{ème} étape	20,09 %	435°C	11,47 %	433°C	10,80 %	440°C	9,99 %	425°C
4 ^{ème} étape	4,59 %	665°C	8,70 %	690°C	10,44 %	690°C	14,62 %	685°C
5 ^{ème} étape	4,45 %	863°C	9,96 %	880°C	9,32 %	960°C	8,82 %	914°C
Matière organique (1000°C)	55,42%		53,28 %		50,13 %		41,95 %	
	Dépôts gras				Dépôts secs			

2.3. ANALYSE DES DEPOTS PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR)

Les échantillons ont été analysés avec un spectromètre infra-rouge Perkin Elmer Paragon 1000.

La gamme de fréquences d'onde étudiée s'étendait de 400 à 4000 cm^{-1} . Chaque spectre a été obtenu par addition de 4 scans avec une résolution de 4,0 cm^{-1} . Les analyses ont été effectuées en mode transmission sur des pastilles fabriquées en effectuant un mélange des échantillons avec du bromure de potassium (KBr). Les résultats des analyses FT-IR des échantillons les plus dégradés sont présentés dans la figure II-7.

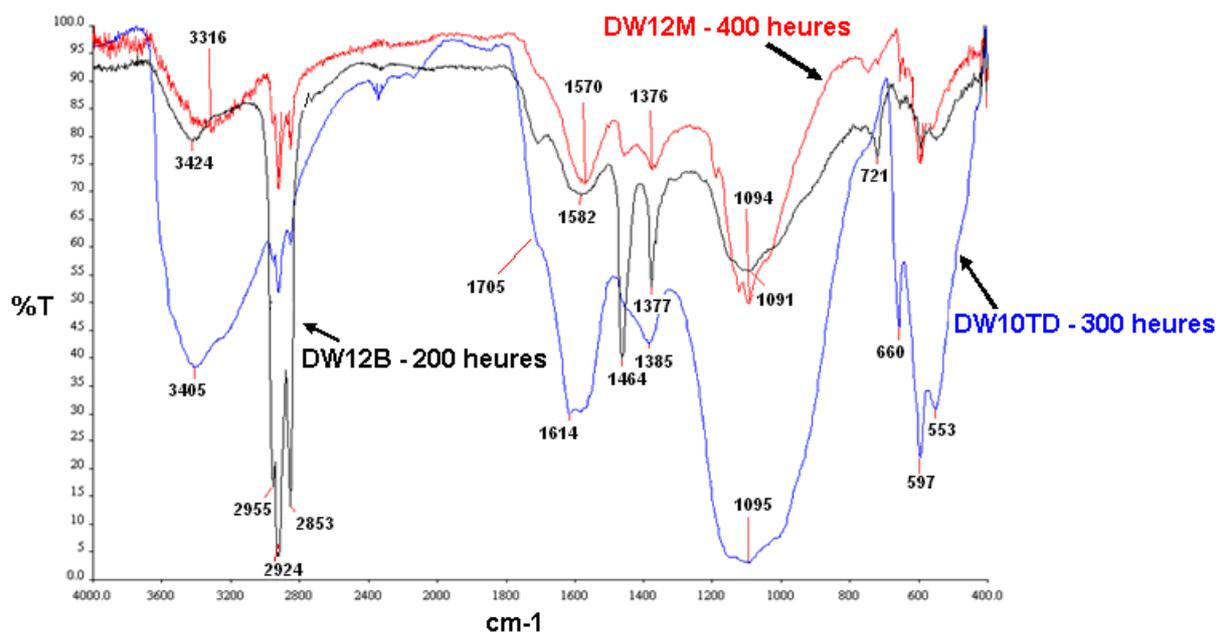


Figure II-7. Spectres IR des dépôts de piston DW12B (200h), DW12M et DW10TD

L'ensemble des dépôts présente des spectres IR globalement similaires avec les mêmes fréquences de vibration pour les motifs présents dans les spectres. Mais l'allure des spectres varie d'un échantillon à l'autre, notamment en intensités.

Parmi les bandes portant une information intéressante pour l'interprétation des expériences, on notera la présence d'une bande vers 1700 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons carbonyles (C=O) des produits d'oxydation^{87,88,89}.

L'échantillon du piston DW12B (200h), le plus gras des trois échantillons, présente des bandes très intenses entre 2850 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} , et entre 1385 cm^{-1} et 1464 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux fréquences de vibrations d'élongation et de déformation dans le plan des liaisons C-H des hydrocarbures. Les intensités de ces bandes diminuent quand le dépôt devient de plus en plus sec. De plus la bande présente à la fréquence de 720 cm^{-1} sur le spectre du DW12B a diminué sur le spectre du DW12M et presque disparu sur le spectre du DW10TD. Cette bande correspond aux vibrations des liaisons C-H des longues chaînes carbonées. Cette observation est bien en accord avec le fait que les échantillons secs contiennent moins de fractions lourdes issues des huiles ou moins de fractions polymérisées.

Cependant les bandes entre 1570 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} , et celles vers 1095 cm^{-1} , deviennent de plus en plus intenses lorsque le dépôt devient de plus en plus sec. En effet, entre 1570 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} , les bandes observées correspondent aux fréquences de vibrations des doubles liaisons C=C des composés aromatiques, tandis que les bandes vers

1095 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des silicates, phosphates, et sulfates, issus des additifs des huiles.

Ainsi, la comparaison de ces spectres semble démontrer que le passage des dépôts gras aux dépôts secs se fait par la formation de cycles aromatiques, et la disparition des fractions lourdes issues de la polymérisation des hydrocarbures des lubrifiants.

2.4. BILAN DE LA CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DEPOTS

Les observations au MEB couplé à l'analyse EDX et l'analyse par ATG ont révélé que les dépôts de première gorge de piston sont un mélange complexe de composés volatiles et semi-volatiles (fraction grasse et produits de polymérisation) condensés sur un résidu inorganique solide (carbone et métaux).

La spectroscopie infra-rouge bien qu'ayant permis d'avoir des informations intéressantes sur les groupements fonctionnels présents dans les dépôts et leurs évolutions en fonction de la sévérité des essais moteurs, ne fournit pas d'informations structurales sur les produits volatiles présents dans ces échantillons.

La technique d'analyse la plus adaptée pour la caractérisation des fractions organiques volatiles est la chromatographie en phase gazeuse (GC) à cause de son pouvoir de séparation et de son excellente reproductibilité⁹⁰. Les échantillons étant à l'état solide, l'utilisation de cette technique analytique demandera cependant une réflexion sur le mode d'introduction des produits volatiles dans la colonne chromatographique ; en effet une bonne extraction des matières organiques volatiles du substrat est indispensable. Nous aborderons donc l'analyse de celles-ci dans la suite de ce chapitre.

3. CARACTERISATION DE LA FRACTION VOLATILE DES DEPOTS

Parmi les techniques d'extraction de composés d'un substrat solide, l'extraction solide-liquide suivie d'une analyse par GC/MS est très souvent utilisée^{91,92}. Plusieurs techniques d'extraction solide-liquide existent, mais l'extraction par Soxhlet reste la plus pertinente pour isoler des espèces organiques d'un échantillon solide⁹³. Cette technique présente comme principaux avantages l'efficacité de l'extraction des analytes à partir d'une matrice complexe, et l'absence d'étapes de filtration. Mais elle présente des inconvénients tels que l'utilisation d'une quantité trop importante d'échantillons (10 à 50 mg), une durée d'extraction généralement très longue (12 à 48 heures), une quantité très importante de

solvant à utiliser, ce qui est coûteux et n'est pas sans conséquences sur le plan environnemental⁹⁴.

Dans le cas présent, l'utilisation de l'extraction solide-liquide n'est pas réalisable, à cause de la quantité limitée d'échantillons disponibles. En effet, après les différents essais moteurs, on n'a pu récupérer que 10 à 20 mg d'échantillon dans la première gorge de chaque piston en grattant à l'aide d'un scalpel. Il convient donc de rechercher de nouvelles méthodes qui permettent d'extraire les composés organiques de la matrice solide, afin d'effectuer les analyses par GC/MS.

3.1. ANALYSE DES DEPOTS PAR PYROLYSE/GC/MS

La technique d'extraction des matières organiques volatiles par pyrolyse est souvent utilisée car celle-ci a l'avantage de pouvoir être réalisée en routine et avec très peu d'échantillons (10 à 100 µg)⁹⁵.

L'appareillage utilisé pour les analyses par pyrolyse/GC/MS se compose d'un pyrolyseur de type Pyroprobe 2000 et une interface de pyrolyse CDS 1500, couplé à un chromatographe Varian GC 3800 et d'un spectromètre de masse de type Varian Saturn 2000. Les principes de fonctionnement du pyrolyseur, de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse sont rappelés respectivement en annexe 1, 2 et 3.

Lors des expériences de pyrolyse/GC/MS, la température de l'interface a été réglée à 280°C. Le débit du gaz vecteur dans le pyrolyseur était de 20 mL.min⁻¹. Une pyrolyse flash (20000°C.s⁻¹) est appliquée aux échantillons pendant 15 secondes à 1000°C.

Les produits de pyrolyse pénètrent dans la colonne capillaire du GC pour séparation chromatographique. La phase mobile est le gaz hélium dont le débit en sortie de colonne est réglé à 1 mL/min. La colonne est une colonne Chrompack de type CP-Sil 8 (30 mètres), de 0,25 mm de diamètre et dont l'épaisseur de la phase stationnaire est de 0,25 µm. La phase stationnaire polysiloxane est substituée à 95% par des groupements méthyles et à 5% par des groupements phényles. Un taux de split de 1:60 a été appliqué pour tous les échantillons lors de l'injection. Le four qui sert à chauffer la colonne et ainsi éluer les composés injectés est programmable en température. La programmation suivante a été appliquée : un plateau de 2 minutes à 40°C, une montée de température de 40°C à 300°C à une vitesse de 6°C/minutes, suivie d'un plateau à 300°C pendant 20 minutes.

Le spectromètre de masse a été réglé en mode full scan entre 30 et 550 unités de masse atomique à une vitesse de scan de 1 scan.s⁻¹ avec une énergie d'ionisation de 70 eV en mode impact électronique.

La figure II-8 reporte les chromatogrammes obtenus après pyrolyse/GC/MS des dépôts de pistons DW12B (identifié comme « dépôt gras ») et DW10TD (identifié comme « dépôt sec ») respectivement d'essais d'endurance de 200 heures et 400 heures.

Les deux chromatogrammes présentent globalement le même profil de pics pour des temps de rétention inférieurs à 30 minutes. Mais ils diffèrent remarquablement pour des temps de rétention plus grands, avec un ensemble de pics non résolus entre 37 et 43 minutes en temps de rétention. Cet ensemble de pics, attribuée à la base d'huile, n'est pas présent dans le chromatogramme du dépôt DW10TD, identifié comme un dépôt sec soumis à un régime plus sévère de test favorable à la dégradation de l'huile. Ceci conforte les résultats précédemment reportés en ATG qui avait permis de considérer ce dépôt comme un dépôt sec.

Par ailleurs, l'attribution des pics observés à des temps de rétention inférieurs à 30 minutes est plus délicate car s'il a été possible d'identifier la présence de certains produits aromatiques, il est impossible de distinguer les produits initialement présents dans les échantillons (c'est-à-dire résultant de la dégradation de l'huile dans la gorge) de ceux générés lors de la décomposition par pyrolyse du dépôt. Ainsi une approche quantitative des résultats obtenus par pyrolyse pourrait même conduire à une surestimation de la fraction d'aromatiques dans le cas des dépôts gras pour lesquels les hydrocarbures en quantité trop importante pourraient être transformés en aromatiques par pyrolyse. De plus la présence de certaines molécules organiques volatiles pourrait ne pas être caractérisée puisqu'elles pourraient avoir été pyrolysées en des composés plus légers.

Par conséquent, d'autres techniques d'analyses s'avèrent nécessaires pour l'étude de la composition chimique de la fraction volatile des dépôts et la quantification des espèces présentes, avec une très faible quantité d'échantillon.

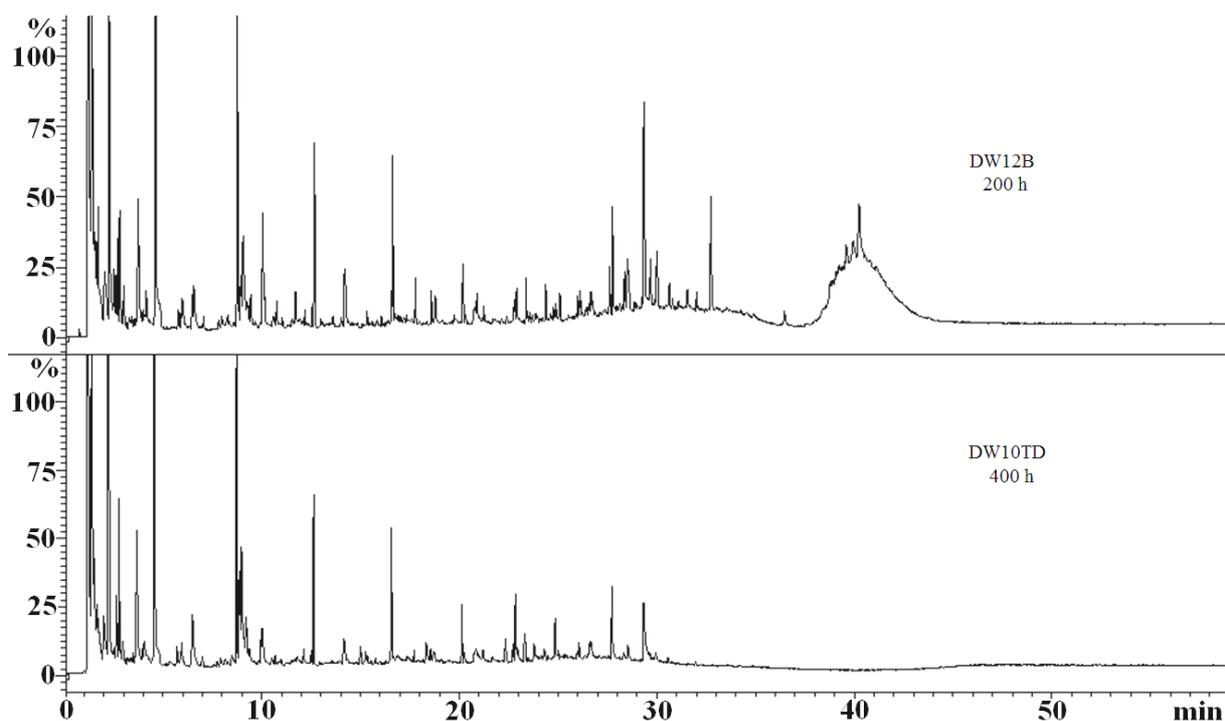


Figure II-8. Chromatogrammes obtenus par pyrolyse/GC/MS à 1000°C des dépôts d'essais moteurs DW12B (200h) et DW10TD (400h)

3.2. ANALYSE DES DEPOTS PAR CHROMATOPROBE/GC/MS

L'introduction directe de l'échantillon au moyen d'une sonde (ChromatoProbe) de la société Varian, couplée à la GC/MS a été testée pour l'analyse des fractions volatiles des dépôts (figure II-9). Cette technique (ChromatoProbe/GC/MS) a déjà été testée par différents auteurs pour plusieurs systèmes chimiques pour lesquels l'introduction d'échantillons solides ou liquides à des fins d'analyse de composés volatiles était nécessaire : citons ainsi la caractérisation de la présence de pesticides dans les œufs⁹⁶, la caractérisation d'acrylamides dans plusieurs matrices alimentaires⁹⁷, la détection de sels d'alkyl triméthyle ammonium dans des échantillons provenant de différentes rivières⁹⁸, ou l'analyse des composés organiques volatiles dans des aérosols⁹⁹. Aucune étude ne fait état de l'utilisation de cette technique pour la caractérisation des composés organiques volatiles des dépôts moteurs et a fortiori des dépôts provenant de gorge de piston de moteurs Diesel.

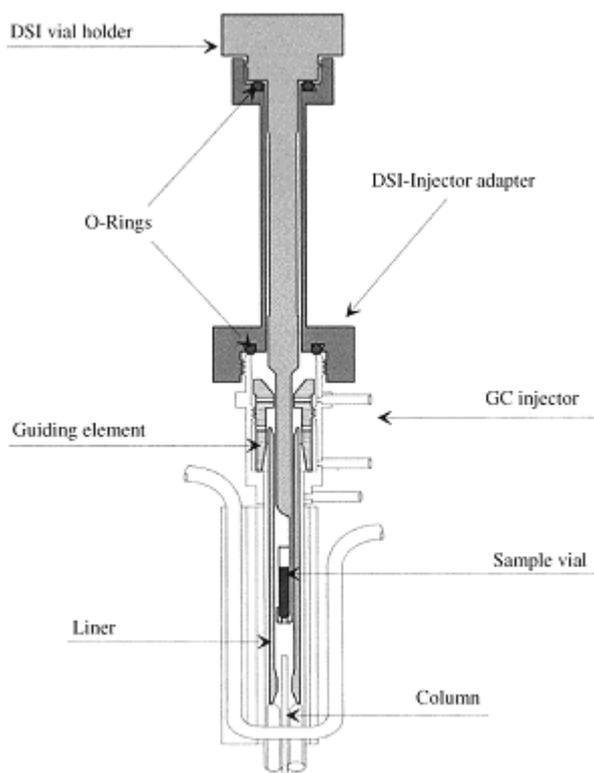


Figure II-9. Schéma de la ChromatoProbe utilisée pour l'introduction directe d'échantillon lors des analyses de GC¹⁰⁰

3.2.1. Description du protocole d'analyse

3.2.1.1 Préparation de l'échantillon et traitement thermique appliqué

Dans un microvial de masse connue, entre 1 à 3 mg d'échantillon sont introduits puis placés dans le dispositif d'introduction directe d'échantillon (ChromatoProbe). La ChromatoProbe de chez Varian permet d'effectuer une désorption thermique des échantillons directement dans l'injecteur Varian programmable en température (Varian 1079 PTV).

Pour les premiers tests, la programmation de température suivante a été appliquée : un plateau d'une minute à 40°C, puis un chauffage rapide à 200°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C, et un plateau à 300°C jusqu'à la fin du temps de séparation chromatographique. Toute la période d'injection (estimée inférieure à 5 minutes) s'est produite en mode « splitless », afin de recueillir tous les produits volatils dans la colonne. Après 5 minutes, un « split ratio » de 1:35 est appliqué jusqu'à la fin de l'analyse. A la fin de l'analyse, le microvial est retiré de la sonde ChromatoProbe. Le résidu solide noir restant dans le microvial est pesé à l'aide d'une microbalance de précision XP105 Delta Range (Mettler Toledo) afin de déterminer la fraction de matière volatilisée à 300°C (température maximale atteinte par la ChromatoProbe).

3.2.1.2 *Protocole de l'analyse par GC/MS*

Comme précédemment pour l'analyse des dépôts par pyrolyse/GC/MS, toutes les analyses ont été réalisées sur le chromatographe Varian CP3800 couplé avec la trappe ionique Saturn 2000. Mais la séparation chromatographique s'est effectuée sur une colonne plus longue (60 mètres). Le débit du gaz vecteur a été réglé à 1,4 mL.min⁻¹ en sortie de colonne et la programmation de température du four de chauffage de la colonne était la suivante : après un plateau d'une minute à 50°C, la colonne est chauffée jusqu'à 280°C avec une vitesse de 7°C.min⁻¹, puis maintenue à cette température pendant 24 minutes avant d'appliquer un nouveau chauffage jusqu'à 315°C avec une rampe en température de 5°C.min⁻¹. La durée totale de l'analyse chromatographique est de 65 minutes.

Le spectromètre de masse a été réglé en mode full scan entre 50 et 600 unités de masse atomique à une vitesse de scan de 0,5 scan.s⁻¹. Deux modes d'ionisation ont été appliqués : l'impact électronique (IE) et l'ionisation chimique (IC). En mode IE, l'énergie d'ionisation des électrons était de 70 eV avec un courant d'émission de 10 µA. L'ionisation chimique a été effectuée avec du méthanol comme réactif d'ionisation qui présente une valeur d'affinité protonique compatible avec celle des composés attendus lors de l'analyse. Le courant d'émission a été réglé à 20 µA dans ce cas.

L'identification des produits s'est effectuée en utilisant la base de données des spectres de masse présents dans la librairie du National Institute of Standards and Technology (*NIST*), les spectres de masses obtenus en ionisation chimique pour la détermination des masses moléculaires et aussi en comparant les temps de rétention à ceux de produits commerciaux en cas d'incertitudes sur les attributions.

3.2.2. **Identification des produits volatiles par ChromatoProbe/GC/MS**

La figure II-10-a ci-dessous montre le chromatogramme obtenu par ChromatoProbe/GC/MS appliqué à l'échantillon du piston DW12B (200h). Ce chromatogramme permet de distinguer deux parties principales : (i) la première, avec des pics mal résolus à des temps de rétention inférieurs à 30 minutes, (ii) et la seconde, avec des pics non séparés formant une structure caractéristique non résolue à des temps de rétention supérieurs à 30 minutes attribuée à la base d'huile. De toute façon, la séparation des composants de cette structure n'est pas réalisable dans des conditions classiques de séparation chromatographique monodimensionnelle.

Néanmoins, l'attribution de ces pics non séparés aux hydrocarbures paraffiniques a été possible en recherchant la présence d'ions C₇H₁₅⁺ de rapport m/z = 99, ion couramment utilisé

pour sonder la présence d'hydrocarbures paraffiniques dans les produits pétroliers¹⁰¹. En effet, la figure II-10-b a permis d'identifier la présence d'hydrocarbures paraffiniques à des temps de rétention compris entre 25 et 30 minutes. L'origine de ces hydrocarbures paraffiniques sera discutée plus tard.

Par ailleurs, les pics observés à des temps de rétention inférieurs à 25 minutes résultent principalement de produits de dégradation des huiles et de la présence de certains composés issus du carburant. La plupart de ces produits reportés dans le tableau II-3 ont été identifiés comme étant des aromatiques pour la plupart présents dans la composition du gazole avec une prédominance des dérivés benzéniques et naphthaléniques substitués ayant un nombre variable de groupements méthyles (C2 à C5)¹⁰².

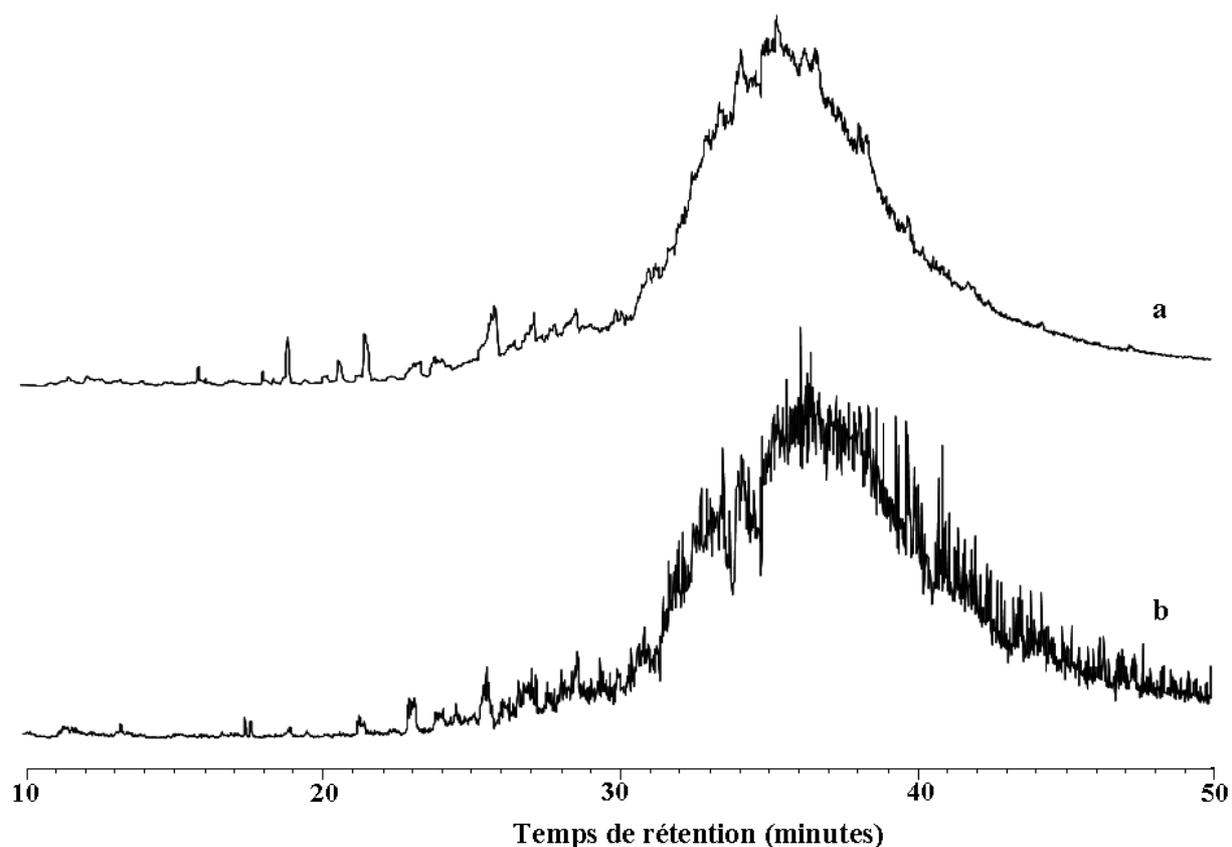


Figure II-10. (a) Chromatogramme obtenu par ChromatoProbe/GC-MS du dépôt DW12B(200h), (b) chromatogramme reconstruit pour l'ion de rapport $m/z=99$ ($C_7H_{15}^+$) obtenu par ChromatoProbe/GC-MS du dépôt DW12B(200h)

Tableau II-3 : Identification des principaux produits volatiles détectés par ChromatoProbe/GC-MS

	Temps de retention (min)	Masse moléculaire (g/mol)	Formule brute	Attribution
1	11.04	120	C ₉ H ₁₂	Benzène-C ₃
2	11.66	120	C ₉ H ₁₂	Benzène-C ₃
3	12.65	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
4	12.76	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
5	12.97	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
6	13.24	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
7	13.37	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
8	13.82	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
9	14.05	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
10	14.13	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
11	14.43	148	C ₁₁ H ₁₆	Benzène-C ₅
12	14.55	148	C ₁₁ H ₁₆	Benzène-C ₅
13	14.64	106	C ₇ H ₆ O	Benzaldéhyde
14	14.69	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
15	14.85	134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C ₄
16	15.81	148	C ₁₁ H ₁₆	Benzène-C ₅
17	16.00	128	C ₁₀ H ₈	Naphthalène
18	17.33	150	C ₁₀ H ₁₄ O	2-tert-butylphénol
19	17.40	148	C ₁₁ H ₁₆	Alkylphénol
20	17.85	146	C ₁₁ H ₁₄	Naphthalène, 1,2,3,4-tétrahydro-6-méthyl
21	18.16	142	C ₁₁ H ₁₀	Méthyl, naphthalène
22	18.50	142	C ₁₁ H ₁₀	Méthyl, naphthalène
23	19.63	154	C ₁₂ H ₁₀	Biphényle

24	19.96	156	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalène-C ₂
25	20.20	156	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalène-C ₂
26	20.30	206	C ₁₄ H ₂₂ O	2,6-di-tert-butylphénol
27	20.50	156	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalène-C ₂
28	20.70	220	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	2,6-di-tert-butyl-para-benzoquinone
29	21.18	156	C ₁₂ H ₁₂	Naphthalène-C ₂
30	21.55	168	C ₁₃ H ₁₂	Biphényle-C1
31	22.16	182	C ₁₄ H ₁₄	Biphényle C2
32	22.20	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	2,6-di-tert-butyl-4-hydroxy, benzaldéhyde
33	22.25	170	C ₁₃ H ₁₄	Naphthalène-C ₃
34	22.79	170	C ₁₃ H ₁₄	Naphthalène-C ₃
35	24.15	169	C ₁₂ H ₁₁ N	Diphénylamine

Le principal avantage de cette technique d'introduction par ChromatoProbe est que l'on peut être certain que les volatiles identifiés étaient initialement présents dans l'échantillon et ne sont pas des produits formés par la volatilisation, puisque la température de chauffage est faible (300°C) et n'est pas suffisante pour provoquer une pyrolyse de l'échantillon.

Il a déjà été remarqué que le chromatogramme présenté dans la figure II-10 présentait des pics très mal résolus. Même s'il a été possible d'identifier les produits en faisant des appels d'ions, il est très difficile de procéder à une analyse quantitative de ces produits. Ainsi, une optimisation du protocole d'extraction par ChromatoProbe s'impose.

3.2.3. Optimisation du protocole d'extraction par ChromatoProbe

Les produits identifiés et présentés dans le tableau II-3 précédent peuvent être classés en 4 familles de produits : les aromatiques, les composés phénoliques (attribués aux anti-oxydants ajoutés dans la formulation des huiles), le di-tertbutylbenzoquinone, et le diphénylamine (anti-oxydant classiquement utilisé dans les huiles moteurs). L'optimisation du

protocole d'extraction sera entreprise en évaluant l'efficacité de différents facteurs sur la séparation chromatographique de ces 4 familles de produits.

3.2.3.1 Etude de l'effet d'un solvant

L'effet de l'ajout d'un solvant sur l'échantillon solide présent dans le microvial (après la pesée) en vue d'améliorer l'extraction des composés organiques volatiles par la ChromatoProbe a été étudié. Différents solvants couramment utilisés en analyse chimique ont été choisis en fonction de leurs points d'ébullition puis testés. Ce sont : le dichlorométhane ($T_{\text{éb}} = 40^{\circ}\text{C}$), l'hexane ($T_{\text{éb}} = 69^{\circ}\text{C}$), l'acétate d'éthyle ($T_{\text{éb}} = 77^{\circ}\text{C}$) et le toluène ($T_{\text{éb}} = 111^{\circ}\text{C}$). Toutes les analyses ont été réalisées avec 10 μL de solvant.

Le programme de température de l'injecteur Varian 1079 PTV a été légèrement modifié par rapport à la méthode précédente par l'ajout d'une étape intermédiaire au cours de laquelle l'échantillon est maintenue pendant 1,3 minutes à une température d'environ 5°C inférieure au point d'ébullition du solvant utilisé (sauf pour le dichlorométhane dont le point d'ébullition est le même que la température de départ de la programmation de la ChromatoProbe). L'ajout de cette température palier a pour but de permettre une évaporation douce du solvant, sans provoquer une forte dispersion de l'échantillon dans le microvial.

La figure II-11 ci-dessous met en évidence la différence entre deux chromatogrammes obtenus par ChromatoProbe/GC/MS de l'échantillon DW12B (200h) sans solvant (figure II-11-a) et avec le toluène utilisé comme solvant (figure II-11-b). Cette figure confirme que l'on obtient manifestement une meilleure résolution des pics chromatographiques en utilisant un solvant.

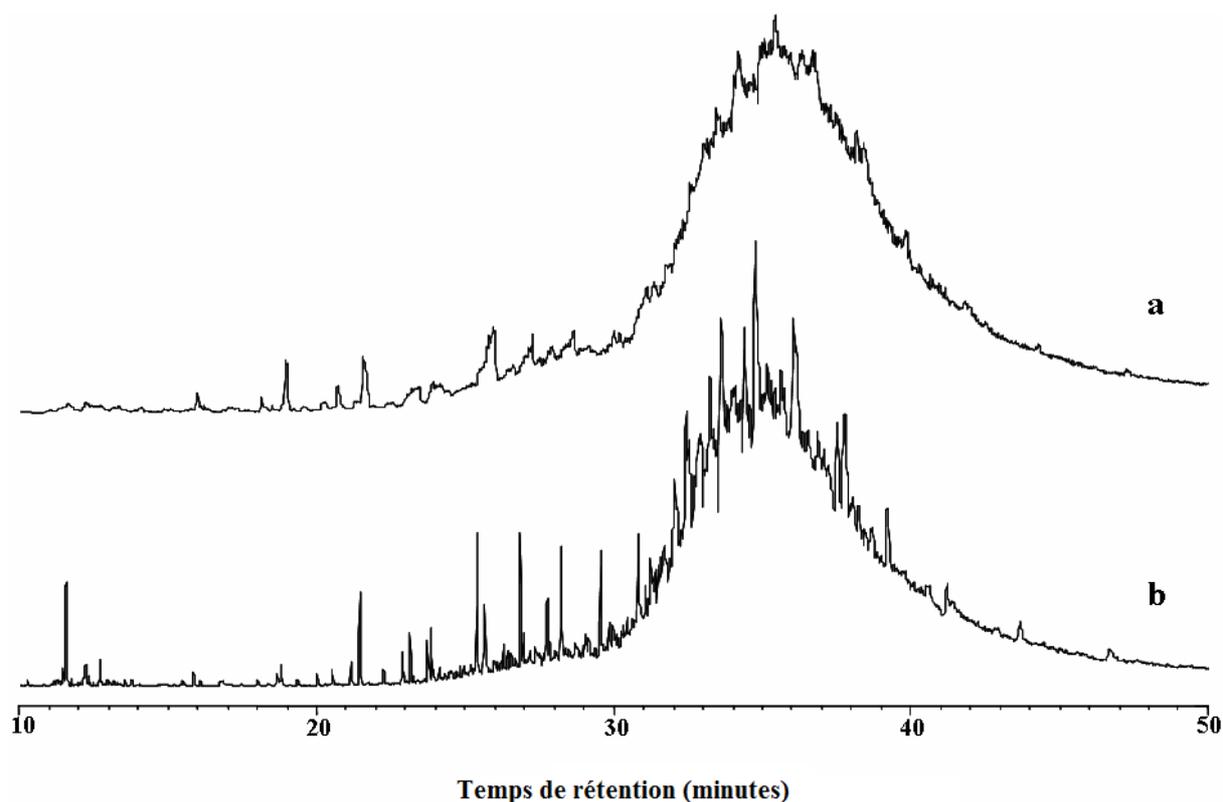


Figure II-11. Chromatogramme de l'échantillon DW12B (200h) obtenu par ChromatoProbe/GC-MS (a) sans solvant et (b) en présence de toluène

Afin d'évaluer de façon quantitative l'efficacité des différents solvants utilisés, le ratio $\frac{\Sigma(i)_{\text{avec solvant}}}{\Sigma(i)_{\text{sans solvant}}}$ a été représenté pour chaque famille de produits identifiés (figure II-12). Dans ce ratio $\Sigma(i)_{\text{avec solvant}}$ correspond à la somme des intensités des produits de la famille i obtenus avec solvant et $\Sigma(i)_{\text{sans solvant}}$ correspond à la somme des intensités des produits de la même famille i obtenus sans solvant.

De la même façon, le ratio $\frac{S/N(i)_{\text{avec solvant}}}{S/N(i)_{\text{sans solvant}}}$ a aussi été représenté pour chaque famille de produits identifiés (figure II-13). Dans ce ratio $S/N(i)_{\text{avec solvant}}$ correspond à la somme des rapports signal sur bruit* (S/N) des produits de la famille i obtenus avec solvant et $S/N(i)_{\text{sans solvant}}$ correspond à la somme des rapports signal sur bruit des produits de la même famille i obtenus sans solvant.

* Nous conserverons dans le texte, la notation anglicisée S/N (Signal to Noise)

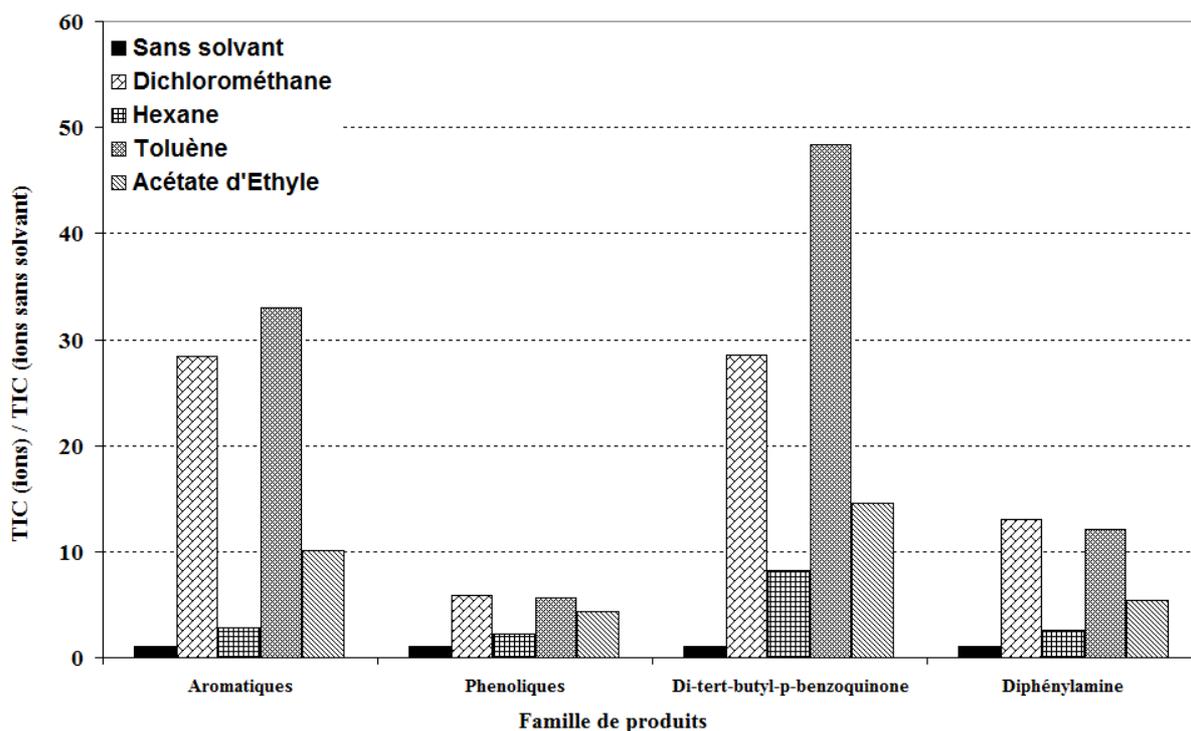


Figure II-12. Comparaison des intensités des différentes familles de produits obtenues par ChromatoProbe/GC-MS du dépôt DW12B (200h) en présence ou non de différents solvants

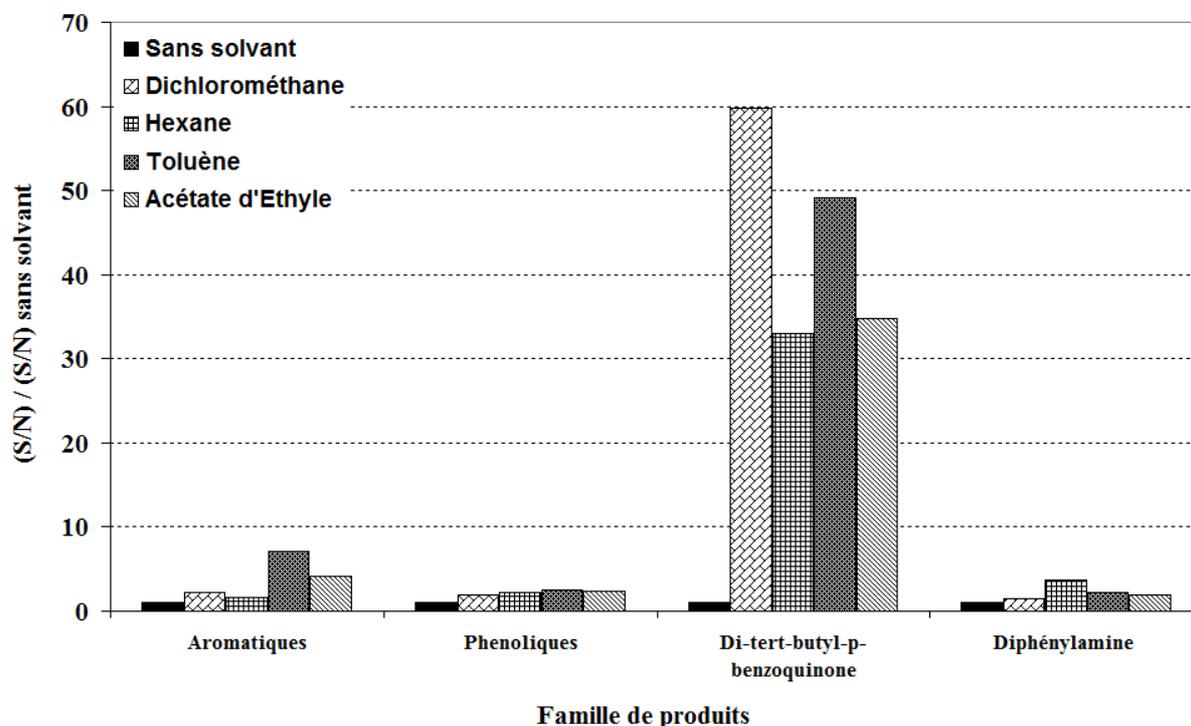


Figure II-13. Comparaison du rapport S/N des différentes familles de produits obtenu par ChromatoProbe/GC-MS du dépôt DW12B (200h) en présence ou non de différents solvants

Ces histogrammes démontrent clairement que dans tous les cas, l'utilisation d'un solvant conduit, à une meilleure extraction des composés volatiles : en effet, l'intensité des pics et les rapports S/N sont tous les deux améliorés quel que soit le solvant utilisé par rapport aux expériences réalisées sans solvant.

La figure II-12 montre que le dichlorométhane et le toluène sont les deux solvants qui donnent de meilleurs résultats en termes d'intensité des pics des quatre familles de produits. En effet, cela peut s'expliquer par le fait que le dichlorométhane est un solvant qui permet la solubilisation de nombreux types de composés organiques^{103,104,105}, et le toluène grâce à son point d'ébullition très élevé favorise un meilleur transfert thermique durant l'étape de désorption ; ce qui conduirait à de meilleurs résultats au niveau de l'extraction.

En revanche, d'après la figure II-13, seule l'utilisation du toluène fournit un meilleur rapport S/N. Par conséquent, le toluène a été choisi pour le reste de l'optimisation de la méthode d'analyse.

3.2.3.2 Etude de l'effet du volume de toluène

L'ajout d'un volume variable de toluène a été testé afin d'évaluer l'effet de ce facteur sur l'efficacité de l'extraction des volatiles. Les valeurs choisies pour le volume de toluène sont 0 - 2,5 - 5,0 - 7,5 et 10 μL . La figure II-14 représente le ratio $\frac{\Sigma(i)_{\text{avec } \alpha \mu\text{L de toluène}}}{\Sigma(i)_{\text{sans toluène}}}$ pour chaque famille de produits. Dans cette expression, $\Sigma(i)_{\text{avec } \alpha \mu\text{L de toluène}}$ correspond à la somme des intensités des produits de la famille i obtenus avec solvant $\alpha \mu\text{L}$ de toluène et $\Sigma(i)_{\text{sans toluène}}$ correspond à la somme des intensités des produits de la famille i obtenus sans toluène.

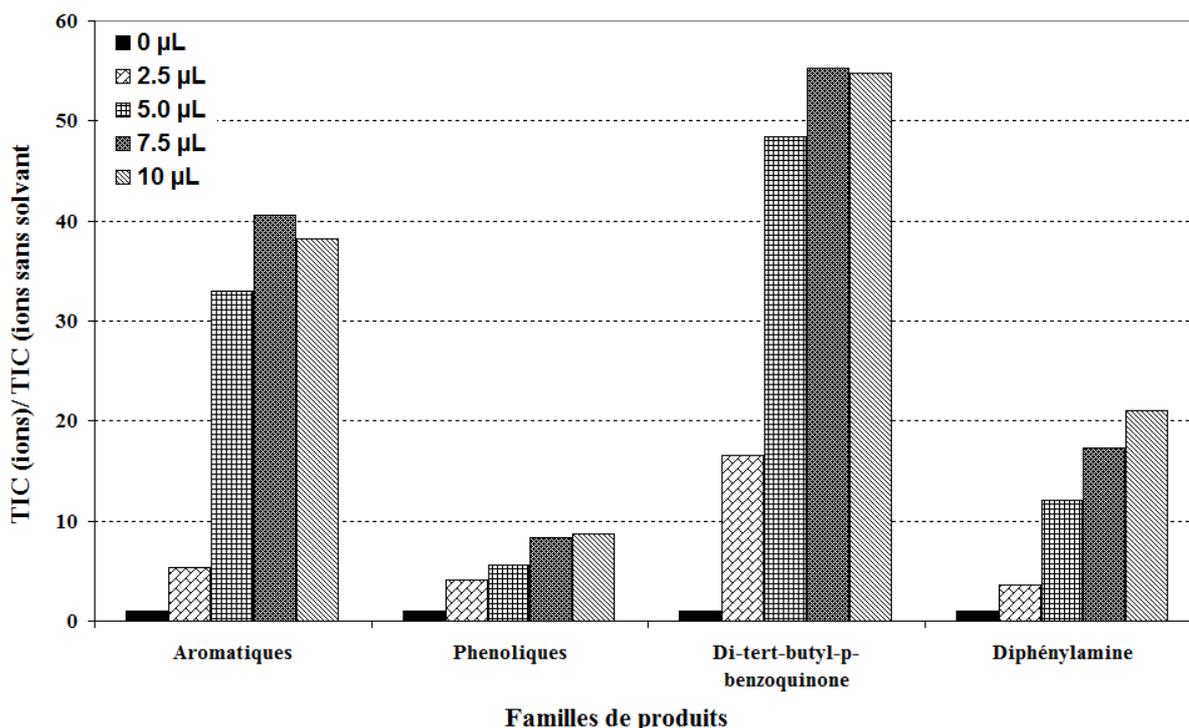


Figure II-14. Comparaison des intensités des différentes familles de produits obtenues par ChromatoProbe/GC-MS du dépôt DW12B (200h) en variant le volume de toluène

D'après cet histogramme, on peut affirmer que globalement pour toutes les familles de produits, l'augmentation du volume de solvant, entraîne aussi une augmentation de l'intensité des pics, donc une meilleure extraction. On observe une différence très importante entre les intensités des pics des produits obtenus lors de tests effectués avec moins de 5 µL de toluène par rapport à ceux effectués avec plus de 5 µL de solvant. En outre, les essais réalisés avec un volume de solvant variant de 5 à 10 µL donne des pics de produits dont les intensités sont assez comparables. Par conséquent, dans les conditions opératoires suivantes, il est inutile de travailler avec une quantité de solvant plus grande que 5 µL, puisque cela ne conduit pas à une amélioration notable de l'extraction. Ainsi, le reste de l'étude a été effectué en utilisant 5 µL de toluène.

3.2.3.3 Etude de l'effet de la température palier

Comme cela a été décrit précédemment, les tests d'optimisation en présence de solvant ont été réalisés avec une programmation de la température de l'injecteur Varian 1079 PTV comprenant un palier de 5°C inférieur au point d'ébullition du solvant utilisé ; c'est-à-dire 105°C dans le cas du toluène. L'effet de cette température palier sur l'extraction a été évalué en menant des tests à trois températures de palier différentes : 65°C, 105°C et 125°C.

La figure II-15 représente le ratio $\frac{\Sigma(i) \text{ à la température } \tau}{\Sigma(i) \text{ à } 105^{\circ}\text{C}}$ pour chaque famille de produits.

Dans ce ratio, $\Sigma(i) \text{ à la température } \tau$ correspond à la somme des intensités des produits de la famille i obtenus lors des tests avec une température palier τ , et $\Sigma(i) \text{ à } 105^{\circ}\text{C}$ correspond à la somme des intensités des produits de la famille i obtenus lors des tests avec la température palier de 105°C .

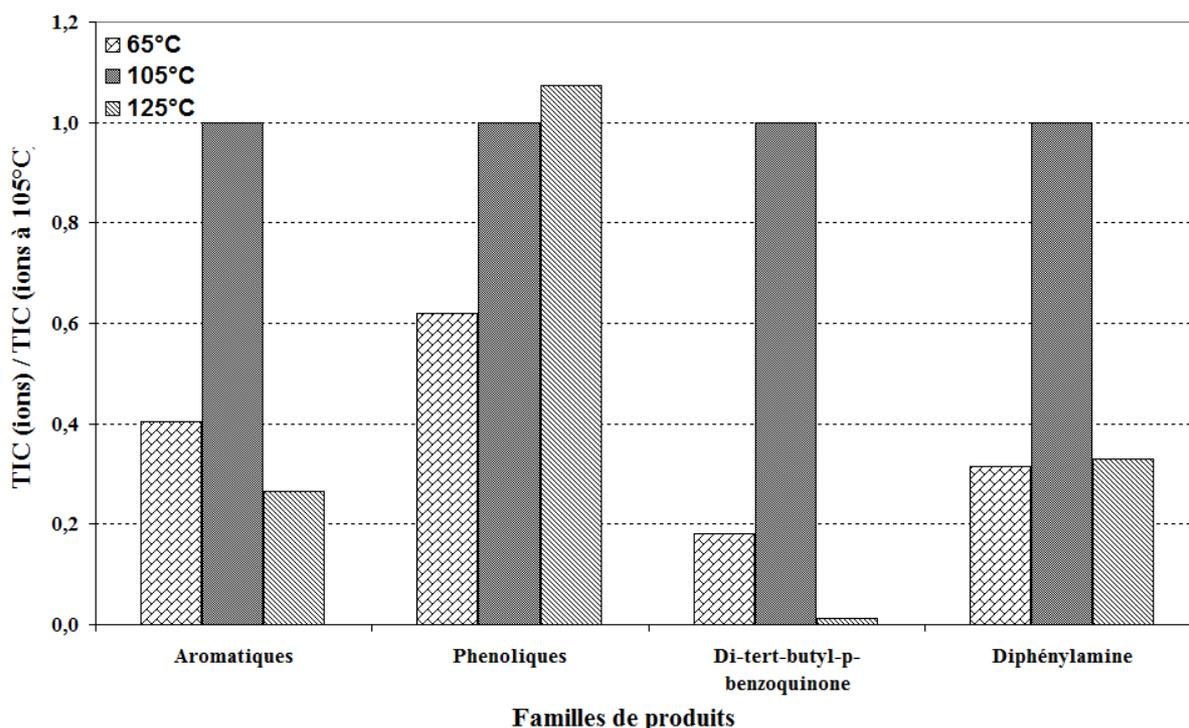


Figure II-15. Comparaison des intensités des différentes familles de produits obtenues par ChromatoProbe/GC-MS du dépôt DW12B (200h) à différentes température palier

Cette figure montre que le choix de la température palier a un réel effet sur l'efficacité de l'extraction. En effet, pour toutes les familles de produits, l'extraction est clairement améliorée lorsque la température palier passe de 65°C à 105°C . Et celle-ci reste toujours meilleure à 105°C par rapport à 125°C , sauf dans le cas des composés phénoliques pour une raison non encore élucidée. Globalement, on peut constater que les tests réalisés avec une température palier de 105°C apportent des résultats très satisfaisants sur l'extraction des composés organiques volatiles. On peut donc affirmer que l'extraction des produits est optimale lorsque la température palier est voisine de celle du point d'ébullition du solvant utilisé pour la ChromatoProbe.

Par ailleurs, la vitesse de chauffage de $200^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ appliquée à l'injecteur Varian est très grande. Par conséquent, une montée rapide en température au niveau de l'injecteur de

40°C à 125°C (c'est-à-dire au-dessus du point d'ébullition du solvant) est susceptible de conduire à une simple vaporisation du solvant sans qu'il ait eu le temps d'entraîner efficacement avec lui les produits volatiles présents dans l'échantillon. Ce qui expliquerait vraisemblablement, que les tests à une température palier de 125°C sont moins efficaces pour l'extraction.

3.2.4. Application du protocole optimisé à l'analyse des dépôts

Le protocole optimisé d'analyse par ChromatoProbe (5 µL de toluène rajouté sur l'échantillon avec une programmation de température de l'injecteur prévoyant un palier à 105°C pendant 1,3 minute) a été appliqué pour la caractérisation des volatiles présents dans les dépôts de première gorge prélevés sur les pistons issus des différents essais moteurs (tableau II-1). Le même protocole a aussi été utilisé pour l'analyse de l'huile neuve de grade SAE 5W-30 identique à celui utilisé lors des essais moteurs, et l'analyse d'un gasoil pur. La figure II-16 montre les différents chromatogrammes obtenus. Sur cette figure, les pics marqués par les astérisques correspondent à des dérivés de siloxanes.

Une observation rapide montre une différence notable entre les chromatogrammes des dépôts en fonction des conditions des essais moteurs.

L'identification d'hydrocarbures de la base d'huile à partir de 30 minutes de temps de rétention est clairement confirmée dans tous les dépôts par la comparaison de leur chromatogramme avec celui de l'huile neuve. Tandis que la comparaison des chromatogrammes des dépôts avec celui du gasoil, permet de dire sans ambiguïté pour certains dépôts, que la structure non résolue observée aux temps de rétention compris entre 25 et 30 minutes peut être attribuée aux hydrocarbures saturés plus légers issus du carburant (pics d'ions de rapport $m/z = 85$ signalés par des flèches sur la figure II-16-f).

Cependant, il est possible qualitativement de comparer les proportions d'huile et de carburant présentes dans les dépôts grâce aux intensités relatives de ces structures puisque tous les chromatogrammes ont été normalisés. Ainsi, on s'aperçoit que dans les dépôts issus de pistons DW12B (roulage) et DW12B (200h d'endurance), il y a une part prépondérante associée à la présence de fractions d'huile et presque pas de composés caractéristiques du carburant (figure II-16-b et II-16-c). On peut rappeler que ces deux dépôts ont été caractérisés comme étant les plus gras, c'est-à-dire où la présence d'huile était plus importante. Ils présentent globalement un profil chromatographique très proche de celui de l'huile neuve. Le

dépôt issu du piston DW12M présente par contre une certaine fraction identifiable comme résultant de la présence de carburant mais en plus faible quantité que dans le dépôt du piston DW10TD ; ce dernier ayant été qualifié de dépôt sec, c'est-à-dire où la part due à la base d'huile est supposée inexistante.

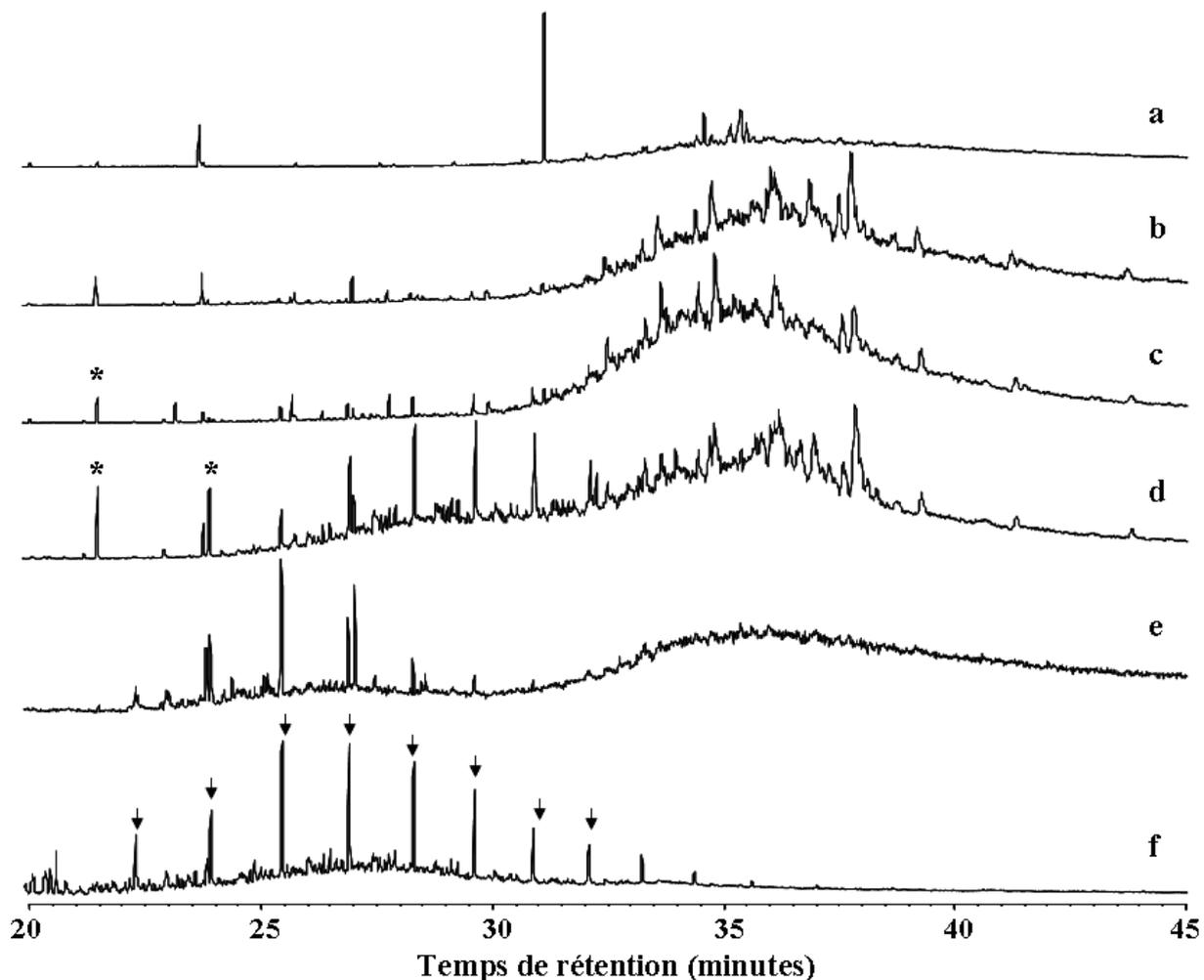


Figure II-16. Comparaison des chromatogrammes obtenus par ChromatoProbe/GC-MS de l'huile neuve SAE 5W30 (a), des dépôts DW12B d'essai de roulage (b), DW12B d'essai d'endurance de 200h (c), DW12M de 400h (d), DW10TD de 300h (e), et du gasoil (f).

Ces analyses mettent en évidence d'une part la possibilité d'une pollution au gazole qui s'accroît de plus en plus avec la sévérité des essais moteurs et d'autre part une diminution de la fraction de base d'huile en passant de dépôts gras aux dépôts secs. En effet, l'huile moteur circulant de façon cyclique du carter au cylindre puis du cylindre au carter, peut entraîner avec elle des produits de carburant imbrûlés induisant ainsi une pollution du lubrifiant dans le carter. Il est connu que de telles contaminations de l'huile du carter par le gazole peuvent se produire dès les premiers instants de fonctionnement du moteur⁹⁰. De plus,

les hydrocarbures imbrûlés transportés par les gaz de blow-by peuvent s'adsorber directement sur les dépôts formés en fond de gorge.

La caractérisation de présence de diesel dans les dépôts n'avait pas été possible avec les précédentes techniques d'analyse utilisées (MEB/EDX, ATG, Pyrolyse/GC/MS). Seule la ChromatoProbe/GC/MS, qui est en réalité une technique de désorption thermique, a permis de mettre en évidence leur présence dans les dépôts. Il ne prouve cependant pas que le gazole participe quand même à la formation des dépôts.

L'interprétation la plus plausible est que, même si le gazole pouvait participer à la formation de dépôts de première gorge de piston, son action dans le processus serait assez négligeable, car les taux maximum de dilution au gazole mesurés dans les huiles de carter atteignent rarement 10%. De plus, les carburants diesels, sont constitués de coupes hydrocarbures plus légères ; donc plus vite vaporisable que celles des huiles. Dans les conditions de premières gorges, ces hydrocarbures seraient très vite vaporisés. En outre, le gazole pur comporte des produits aromatiques, majoritairement des dérivés benzéniques et naphthaléniques (tableau II-3). Si le gazole contribuait de façon significative à la formation de ces dépôts de gorge connu comme étant des dépôts carbonés, on aurait certainement identifié la présence de produits aromatiques volatiles avec un nombre de noyaux aromatiques plus élevé ; puisque ceux-ci sont très susceptibles de se former dans les conditions thermiques de la première gorge de piston par dégradation des dérivés benzéniques et naphthaléniques¹⁰⁶. Ce qui n'est pas le cas. On peut donc conclure que le gazole ne participe pas à la formation des dépôts mais qu'il est très probablement adsorbé sur les dépôts en fond de première gorge. L'augmentation relative du ratio diesel/huile observée pourrait s'expliquer plutôt par le fait de la diminution réelle de la fraction d'huile avec la sévérité des essais du fait de la formation de dépôts secs.

Par ailleurs, sur le chromatogramme de l'huile neuve (figure II-16-a), les pics à 23,74 et 31 minutes de temps de rétention, respectivement attribués au citrate d'éthyle et à un autre ester plus complexe de masse 334 ($C_{21}H_{18}O_4$), composés susceptibles de prendre part à la formulation du lubrifiant, ne sont pas observés dans les dépôts. Ils sont certainement transformés en produits de dégradation. Les benzoquinones, qui sont les produits de dégradation des anti-oxydants phénoliques¹⁰⁷ ont été détectés dans tous les dépôts.

4. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de montrer que les dépôts formés en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel, sont principalement des dépôts carbonés formés à partir de la dégradation thermo-oxydante des huiles. Ces dépôts contiennent une quantité importante de particules métalliques issues de l'usure des parties métalliques du moteur. Plus précisément, la dégradation oxydante des huiles, induit des réactions de polymérisation et conduit à la formation de vernis qui agit comme liant en assurant la cohésion entre ces particules métalliques.

L'étude du comportement thermique de ces dépôts a permis de mettre en évidence l'existence de dépôts de nature différente. Il y a des dépôts « gras » et des dépôts « secs », classés en fonction de la quantité de matières volatiles présentes. La formation de ces dépôts dépend fortement de la sévérité des essais moteurs (température d'huile, durée), paramètre plus recommandé que le paramètre « durée » pour la qualification des essais.

La caractérisation chimique des dépôts par FT-IR, pyrolyse/GC/MS, puis ChromatoProbe/GC/MS, a permis de confirmer la présence d'hydrocarbures provenant de la base d'huile ; cette fraction diminuant en passant des dépôts gras aux dépôts secs. L'utilisation originale de la ChromatoProbe, qui est une technique de désorption thermique, a permis de mettre en évidence la présence de produits issus du gasoil (hydrocarbures saturés, et insaturés). Mais le fait de détecter ces produits n'a pas été jugé suffisant pour affirmer que le gasoil participe à la formation des dépôts de première gorge, puisque aucuns produits de dégradation du gasoil n'ont été observés.

Les développements du présent travail de thèse vont donc s'orienter vers l'étude de la dégradation des lubrifiants pour tenter de mieux comprendre les mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs. C'est l'objet du chapitre suivant qui porte sur la simulation de la dégradation thermo-oxydante de l'huile SAE5 W-30, du même grade que celui utilisé pour les essais moteurs.

CHAPITRE III

SIMULATION DE LA DEGRADATION OXYDANTE DE L'HUILE SAE 5W-30

La formation des dépôts de première gorge de piston est due à la dégradation du lubrifiant, dans des conditions thermiques et oxydantes. En effet, les segments des pistons de moteurs sont des organes qui assurent l'étanchéité vis-à-vis des gaz de combustion. Malgré tout, ces organes ne sont pas totalement étanches. Au cours du fonctionnement du moteur, les gaz de blow-by circulent en permanence de la chambre de combustion vers le carter d'huile. Les conditions de fonctionnement des moteurs Diesel nécessitant une combustion en présence d'un excès d'air, le gaz de blow-by reste suffisamment riche en dioxygène. Ce gaz rentre au contact de l'huile présente dans le carter (chauffé entre 90°C et 120°C, voire 150°C suivant les régimes de fonctionnement du moteur) ou au contact de l'huile circulant sur les parois du cylindre et dans les gorges (où les températures sont plus élevées).

Ainsi, l'environnement oxydant dans lequel se trouve exposé l'huile dans le moteur entraîne des réactions d'oxydation qui amorcent le processus de dégradation de l'huile. Ces réactions d'oxydation peuvent aussi bien se dérouler dans le carter que dans les endroits les plus chauds du moteur (comme la première gorge).

L'objectif de ce chapitre est de comprendre le processus de dégradation des huiles et d'identifier les paramètres les plus influents sur ce processus.

Pour cela une simulation des conditions thermiques du carter, du cylindre et de la première gorge a été réalisée grâce à un four tubulaire, fournit par le service de recherche en architecture moteur (*DRIA/DSTF/PCEA*) du groupe PSA. L'huile utilisée dans le cadre de cette simulation est du même grade (SAE 5W-30) que celle utilisée pour les essais présentés précédemment dans le chapitre II de ce mémoire.

Après une présentation des résultats d'analyse de l'huile utilisée, ce chapitre décrira les principales étapes du processus de dégradation de l'huile et les paramètres les plus influents sur ce processus.

1. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE SAE 5W-30

L'huile utilisée pour cette étude fait partie des huiles de référence actuellement utilisée par PSA. C'est d'ailleurs la même huile qui a été utilisée lors des essais moteurs présentés dans le chapitre précédent. Les caractéristiques dont PSA Peugeot Citroën a connaissance au sujet de cette huile sont celles données par le fournisseur. Celles-ci sont rappelées dans le paragraphe suivant.

1.1. CARACTERISTIQUES DE L'HUILE DONNEES PAR LE FOURNISSEUR

1.1.1. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques connues pour cette huile sont ses caractéristiques rhéologiques. En effet, la rhéologie des huiles s'observe à travers l'indice de viscosité qui est déterminé à partir de la viscosité cinématique de l'huile à 40°C et à 100°C.

Ainsi la masse volumique de l'huile à 15°C mesurée suivant la norme ASTM D1298 est de 853,6 kg/m³. Et les viscosités à 100°C et 40°C, mesurée suivant la norme ASTM D445, sont respectivement égales à 10,60 mm²/s et 63,48 mm²/s. L'indice de viscosité correspondant est donc égal à 157, selon la norme ASTM D2270.

On rappelle que les huiles moteur ont pour fonction de réduire le frottement entre les éléments aussi bien quand le moteur est froid au démarrage (température ambiante) que lors de son fonctionnement. Par conséquent les meilleures huiles sont celles qui subissent une variation relativement faible de la viscosité. Ces huiles ont en effet un indice de viscosité élevé.

A l'origine l'échelle des indices de viscosité était graduée de 0 à 100 VI (huile de qualité supérieure). Mais actuellement avec l'amélioration des process de fabrication et des additifs (par exemple : les améliorants de viscosité), on peut trouver des huiles avec un indice supérieur.

Ainsi, l'huile SAE 5W30 utilisée dans le cadre de notre étude correspond à une huile moteur de bonne qualité rhéologique.

1.1.2. Caractéristiques chimiques

Selon les informations disponibles, l'huile utilisée, de grade 5W30, comporte des bases d'huile du groupe III (huiles minérales hydrocraquées et hydro-isomérisées) et du groupe IV (PAO). Nous n'avons pas plus de connaissances sur le type d'hydrocarbures constituant la base, encore moins sur les différents additifs.

1.2. ANALYSE CHIMIQUE DE L'HUILE

Il est clair que les informations fournies par le fournisseur sur la composition de cette huile de référence sont succinctes et que, pour mener à bien notre travail expérimental, il était nécessaire de préciser certains points notamment la composition de la base d'huile, le type d'hydrocarbures majoritairement utilisés et les différents additifs. Pour cela, des analyses chimiques complémentaires ont été effectuées afin d'avoir plus de connaissances sur la formulation de l'huile neuve.

1.2.1. Analyse de l'huile neuve par spectroscopie IR

L'analyse de l'huile neuve par spectroscopie IR a permis d'obtenir le spectre présenté sur la figure III-1. L'attribution des bandes infra-rouges a été réalisée en prenant en compte les caractéristiques déjà connues et rappelées précédemment, et en se servant des tables disponibles dans la littérature^{87,89}. On peut reconnaître la base d'huile hydrocarbures par les bandes à 2906 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} (vibrations d'élongation et de déformation dans le plan des liaisons C-H). La bande à 722 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons $-\text{CH}_2-$ de longues chaînes carbonées peut être attribuée aux poly(alphaoléfines) de la base d'huile. De plus, on peut identifier la présence de bandes caractéristiques des additifs anti-oxydants phénoliques (3649 cm^{-1} fréquence de vibration d'élongation des liaisons hydroxyles O-H et 1600 cm^{-1} élongation des doubles liaisons C=C d'aromatiques), des esters (bandes 1741 cm^{-1} pour l'élongation des doubles liaisons C=O et 1162 cm^{-1} pour celle des simples liaisons C-O) pouvant correspondre aux polymétacrylates, additifs améliorants de viscosité ; la présence de bandes de vibration de liaisons P=S vers 570 cm^{-1} et P-O-R vers 967 cm^{-1} permet de mettre en évidence la présence d'additifs anti-usures de type dithiophosphate (de zinc). Enfin les bandes à 1707 cm^{-1} (correspondant aux vibrations de C=O), 1366 cm^{-1} (pour les liaisons C-H), 1232 cm^{-1} (pour l'élongation des liaisons N-C) ont été attribuées aux dispersants de type succinimiques.

L'évolution de ces bandes pourra être utilisée comme indicateur de la dégradation du lubrifiant dans la suite de l'étude.

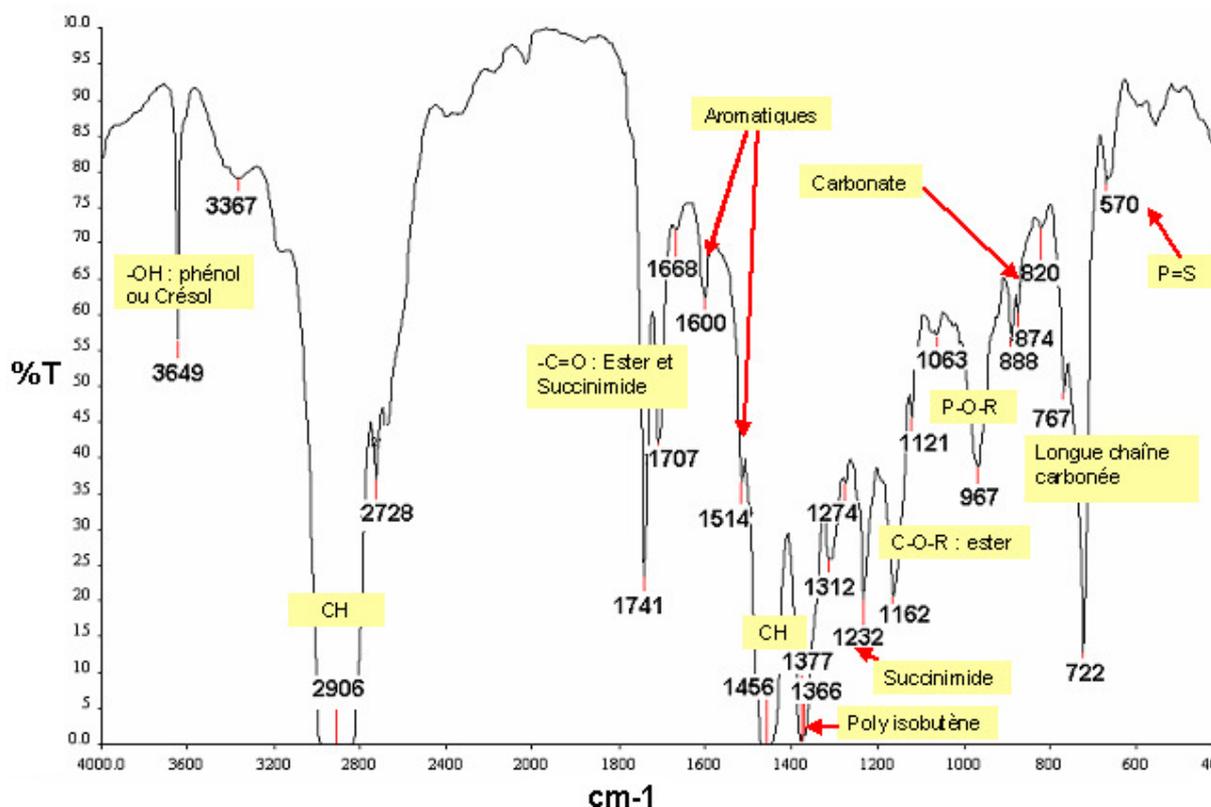


Figure III-1. Spectre infra-rouge de l'huile neuve

1.2.2. Analyse de l'huile neuve par chromatographie gazeuse bidimensionnelle

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée dans le chapitre précédent pour analyser les dépôts et les comparer avec le chromatogramme de l'huile neuve. Cela s'est fait au moyen du couplage ChromatoProbe/GC/MS. Cependant, le chromatogramme obtenu révélait une présence de produits très mal séparés formant une structure non résolue qui a été attribuée aux hydrocarbures de la base d'huile. Mais il n'était pas possible dans ces conditions d'analyses de donner plus d'informations sur les formes d'hydrocarbures constituant la base d'huile.

Pour cela, la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC 2D) a été utilisée pour avoir accès à plus d'informations sur la base hydrocarbure de l'huile. En effet, la GC 2D, utilisée notamment dans l'industrie pétrolière, est une technique de séparation qui diffère de la chromatographie monodimensionnelle par le fait que la séparation s'effectue sur deux colonnes de polarités différentes augmentant ainsi le pouvoir résolutif de la chromatographie puisque les propriétés de polarité des phases stationnaires utilisées peuvent être combinées

entre elles^{108,109,110}. Cette technique trouve tout son potentiel d'applications au travers de son couplage à la spectrométrie de masse¹¹¹.

Dans le cadre de cette étude, l'huile a été analysée avec un appareil de GC bidimensionnelle ThermoElectron équipé d'une colonne DB5 (5% phényle – 95% méthyle), apolaire, de 15 mètres de long et d'une colonne DB17 (50% phényle – 50% méthyle), plus polaire, de 1,5 mètre de long. Une modulation de 6 secondes a été appliquée. La détection est faite par un spectromètre de masse quadripolaire. L'expérience a été réalisée avec un flux d'hélium de 1 mL/min dans les colonnes. La température initiale a été fixée à 200°C ; puis une montée en température a été effectuée de 200°C à 300°C, à une vitesse de 2°C/min. Tous les fragments d'ions, de rapport m/z compris entre 40 et 240, formés dans le spectromètre de masse ont été détectés en mode impact électronique.

Le chromatogramme 2D obtenu (figure III-2) est constitué d'une large bande et de petites bandes séparées de la première qui seront attribuées, comme nous allons le voir, respectivement à la base d'huile hydrocarbonées et des composés anti-oxydants.

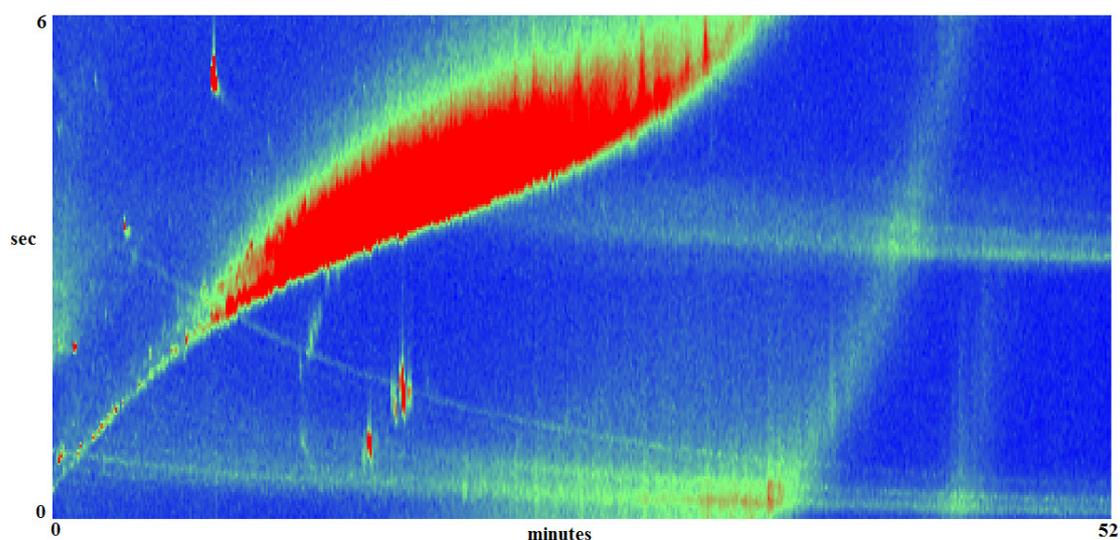


Figure III-2. Chromatogramme de l'huile neuve obtenu en GC 2D où apparaît la base d'huile hydrocarbonée (HC) sous la forme d'une large bande et des composés plus polaires sous la forme de petites bandes bien résolues.

Une sélection d'ions a été réalisée afin d'identifier les différentes familles de produits observés sur le chromatogramme : les ions 57, 71 et 85 ont été sélectionnés pour caractériser les alcanes saturés et les ions 55, 69 et 83 ont été sélectionnés pour caractériser les alcanes insaturés ou naphténiques (figure III-3). Il apparaît que la large bande présente sur le chromatogramme de l'huile neuve correspondant à la base d'huile se compose majoritairement d'hydrocarbures linéaires et/ou ramifiés (ions marqueurs 57, 71, 85) et

d'hydrocarbures naphéniques (ions marqueurs 55, 69, 83). Il s'agit donc d'une base d'huile, de bonne qualité de raffinage, qui ne contient pas d'hydrocarbures aromatiques ; ce qui est en accord avec le fait que la base d'huile soit de groupe III et IV.

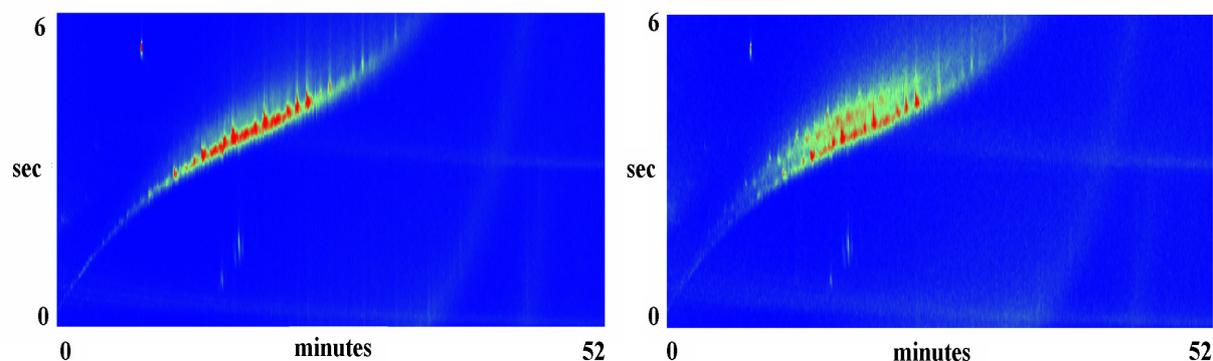


Figure III-3. GC 2D de l'huile neuve en sélections d'ions (a) 57, 71, 85 et (b) 55, 69, 83

Par ailleurs, La figure III-4 ci-dessous montre le spectre de masse (1) du produit d'une des petites bandes observées sur la figure III-2 et celui (2) du 4-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyl acrylate ($C_{21}H_{32}O_3$) dont le spectre de masse est disponible dans la bibliothèque de spectres. La comparaison de ces deux spectres de masse révèle que la structure des produits observés en GC 2D sous forme de petites bandes correspond bien à une structure d'anti-oxydant de type phénolique.

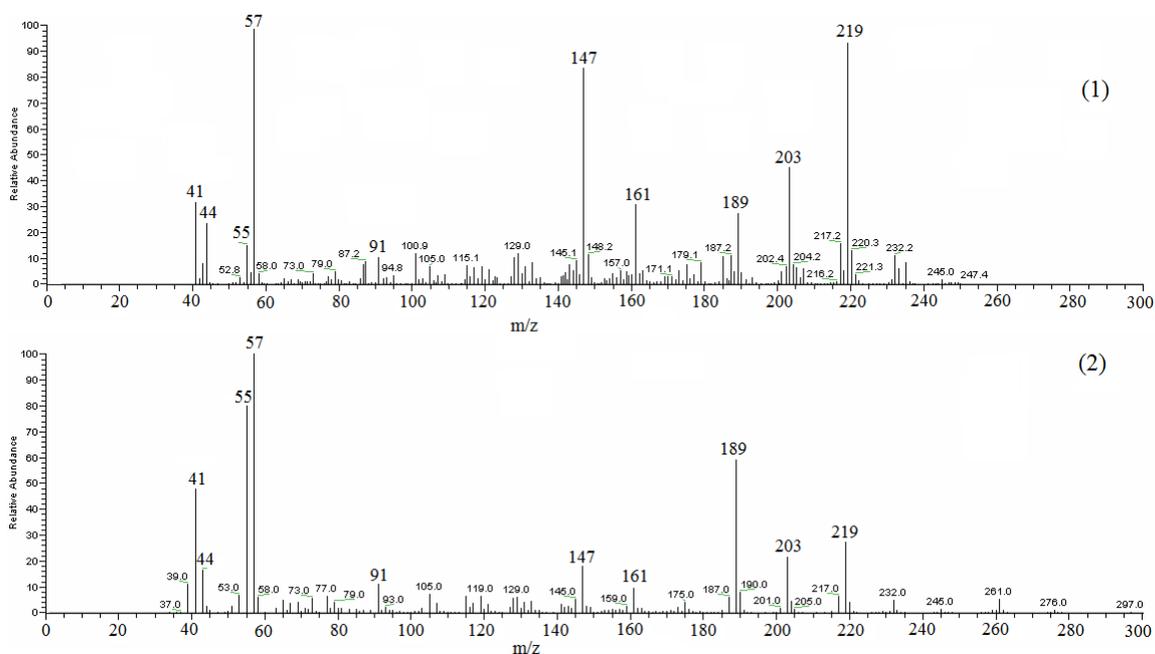


Figure III-4. Spectre de masse d'une petite bande (1) et celui du 4-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyl acrylate (2)

1.2.3. Bilan des analyses de l'huile SAE 5W-30

L'huile qui a été choisie dans le cadre de cette étude, est une huile multigrade 5W-30. Les analyses de GC 2D ont permis de montrer qu'il s'agit d'une huile bien raffinée, composée d'hydrocarbures aliphatiques (linéaires et/ou ramifiés) et naphthéniques, caractéristiques des bases d'huile du groupe III (huiles hydro-craquées ou hydro-isomérisées). Pour les lubrifiants, en particulier ceux des moteurs, il est souhaitable d'avoir des composés saturés et peu réactifs, étant donné qu'ils sont les seuls à avoir une meilleure stabilité au vieillissement. Ces composés permettent ainsi de plus longs intervalles de vidange sans modifications importantes des propriétés de l'huile. En cela, les résultats obtenus sont en accord avec les caractéristiques attendues de l'huile de référence.

Les analyses par spectroscopie infra-rouge ont permis de confirmer la présence de base d'huile du groupe IV (PAO). Certains additifs ont pu être identifiés. Ce sont :

- des polyméthacrylates (PMA), pour la fonction d'améliorants de viscosité
- des produits phénoliques pour la fonction d'antioxydants
- des dithiophostates (de zinc), pour la fonction d'anti-usure
- des composés dérivés de succinimide, pour la fonction de dispersants

Le suivi de l'évolution de certains de ces additifs (comme les anti-oxydants par exemple) permettra d'évaluer l'état de dégradation de l'huile dans les conditions oxydantes d'expériences auxquelles seront soumis nos échantillons d'huile et qui seront décrites dans la suite de ce chapitre.

2. DESCRIPTION DES EXPERIENCES DE THERMO-OXYDATION DE L'HUILE

2.1. PRÉSENTATION DU MATÉRIEL

Le four utilisé dans le cadre des expériences de thermo-oxydation est un four tubulaire programmable en température (figure III-5), et qui permet de travailler à température constante jusqu'à 1100°C.



Figure III-5. Photographie du four utilisé pour la thermo-oxydation des échantillons d'huile

Les expériences ont été réalisées en présence d'air fournit par le réseau d'air comprimé disponible dans le laboratoire. Afin d'acheminer l'air vers l'échantillon d'huile à dégrader, un mini-réacteur en verre a été conçu (figure III-6). Ce mini-réacteur est constitué d'une cuillère (2 cm de diamètre, et 1 cm de profondeur) servant à recueillir l'échantillon d'huile (200 μ L maximum) et d'un tube en verre dans lequel est introduite la cuillère. L'ensemble est introduit dans le four tubulaire déjà programmé à la température souhaitée.

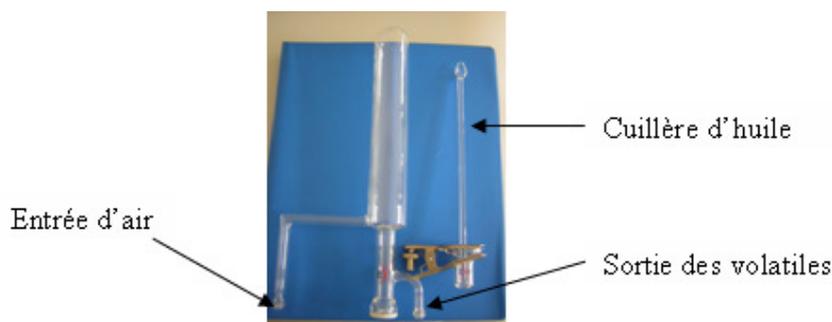


Figure III-6. Photographie du mini-réacteur en verre avec sa cuillère porte-échantillon et le tube d'oxydation

Deux orifices (entrée, et sortie d'air) ont été prévus sur le tube de verre. L'orifice d'entrée est connecté au réseau d'air comprimé *via* un détendeur ; le débit d'air circulant dans le tube d'oxydation est mesuré à l'aide d'un débitmètre. L'orifice de sortie est quand à lui connecté à un deuxième tube (figure III-7) dans lequel les volatiles sont piégés par refroidissement grâce à un mélange carboglace/acétone (-78°C).

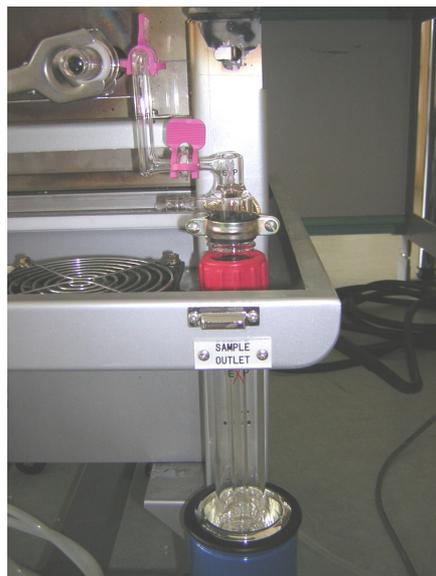


Figure III-7. Photographie du montage du mini-réacteur pour le piégeage à froid des volatiles

Du fait de la capacité volumique de la cuillère, seule une très faible quantité d'huile (200 μL environ) peut être dégradée en utilisant ce mini-réacteur. De plus, selon les conditions opératoires décrites, il n'est possible d'étudier que l'effet de la température ; le mini-réacteur ne pouvant être mis sous pression.

2.2. DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Lors du fonctionnement du moteur Diesel, l'huile présente dans le carter atteint les températures de 90°C à 120°C , voire 150°C dans les cas les plus extrêmes. La pression y est à tout instant de l'ordre de la pression atmosphérique. Ainsi on peut facilement simuler les conditions auxquelles l'huile est soumise dans le carter. Tandis que le cylindre et la gorge ne peuvent être complètement modélisés sans accès au paramètre pression. Seul l'effet de la température de ces zones pourra être étudié.

Une série d'expérience a été réalisée dans le four tubulaire présenté précédemment. Les expériences ont été effectuées en faisant varier différents paramètres : la température, le temps d'exposition et l'ajout de particules métalliques (mélange équimolaire d'aluminium, de fer et de cuivre) pour simuler l'usure du moteur. Seul le débit d'air a été maintenu constant à 1 mL/min. En effet, les températures choisies pour les essais sont de 150°C , 225°C et 350°C ;

les durées des expériences ont été fixées à 2, 6 et 10 heures. Les expériences ont été réalisées soit sans catalyseurs métalliques, soit avec 2% en masse de particules métalliques.

En fait, les températures ont été choisies pour simuler aussi fidèlement que possible, les conditions de fonctionnement du moteur. En effet, les expériences à 150°C permettent de simuler le comportement de l'huile dans le carter du moteur dans des conditions extrêmes de fonctionnement puisque la température du carter varie entre 90°C et 125°C et atteint rarement 150°C. La température de 225°C simule la température de fond de première gorge du piston. Enfin, la température de 350°C simule des températures de fonctionnement extrêmes du moteur. Les ordres de grandeur des températures des organes ont été obtenus par des calculs numériques effectués chez PSA et déjà présentés dans le chapitre I.

A l'exception de l'expérience à 350°C, au cours de laquelle toute l'huile se transforme en dépôts solides dès 30 minutes d'essai, les expériences à 150°C et 225°C ont été réalisées en faisant varier le temps pour les 3 niveaux possibles, et la présence de particules pour les deux niveaux ; ce qui conduit à 12 expériences au total, et deux expériences réalisées à 350°C pendant 30 minutes et 2 heures en l'absence de particules. Le tableau III-2 récapitule les conditions des expériences faites avec le four.

Tableau III-2. Récapitulatif des expériences faites sur le four

Température (°C)	Particules (%)	Durée (heures)
150	0	2
		6
		10
	2	2
		6
		10
225	0	2
		6
		10
	2	2
		6
		10
350	0	0,5
		2

Après chaque expérience, la cuillère porte-échantillon est sortie du four et les échantillons d'huile dégradée sont transvasés dans un *vial* pour analyses physico-chimiques.

3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS DEGRADEES

L'observation visuelle des échantillons d'huile dégradée montre un changement d'aspect de l'huile. En effet, les huiles dégradées apparaissent de plus en plus sombres, et leur viscosité semble avoir augmenté avec la température et la durée des essais. Cependant celle-ci ne pourra pas être quantifiée en raison de la trop faible quantité d'échantillon dégradé disponible (<200 μL).

La technique d'analyse principalement utilisée pour la caractérisation des huiles dégradées et du dépôt formé à 350°C est la spectroscopie IR. Celle-ci permettra à travers les bandes correspondant aux groupes carbonyles et hydroxyles de caractériser l'état de dégradation des huiles. De plus la décomposition thermique des échantillons oxydés par analyse thermogravimétrie (ATG) permettra de mettre en évidence l'évolution de la viscosité des échantillons oxydés.

Par ailleurs les dépôts formés lors des essais à 350°C pourront être analysés par microsonde EDX.

3.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR) DES HUILES OXYDEES

3.1.1. Etude comparative des spectres IR

3.1.1.1 *Essais réalisés à 150°C*

Les spectres des essais réalisés à 150°C en absence de particules métalliques ont une allure semblable à celle de l'huile neuve. On observe les mêmes bandes à des intensités comparables (figure III-8).

Lorsque ces essais sont réalisés en présence de particules métalliques (figure III-9), il y a une diminution progressive et simultanée des bandes à 3649, 1600 et 1514 cm^{-1} correspondant aux additifs anti-oxydants phénoliques, et une diminution de la bande carbonyles (C=O) des polymétacrylates (additifs améliorants de viscosité) à 1741 cm^{-1} par rapport à la bande C=O à 1707 cm^{-1} attribuée aux succinimides (dispersants).

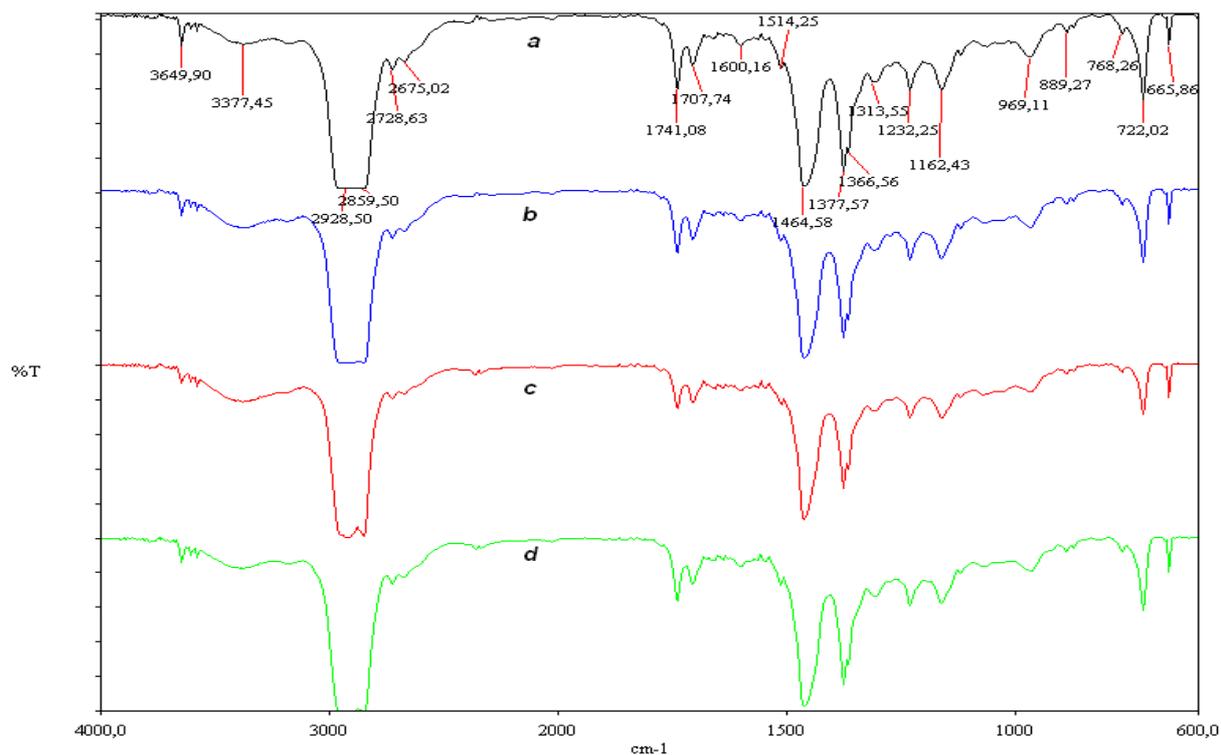


Figure III-8. Comparaison des spectres IR de (a) l'huile neuve et des huiles oxydées à 150°C, en absence de catalyseurs pendant (b) 2h, (c) 6h et (d)10h

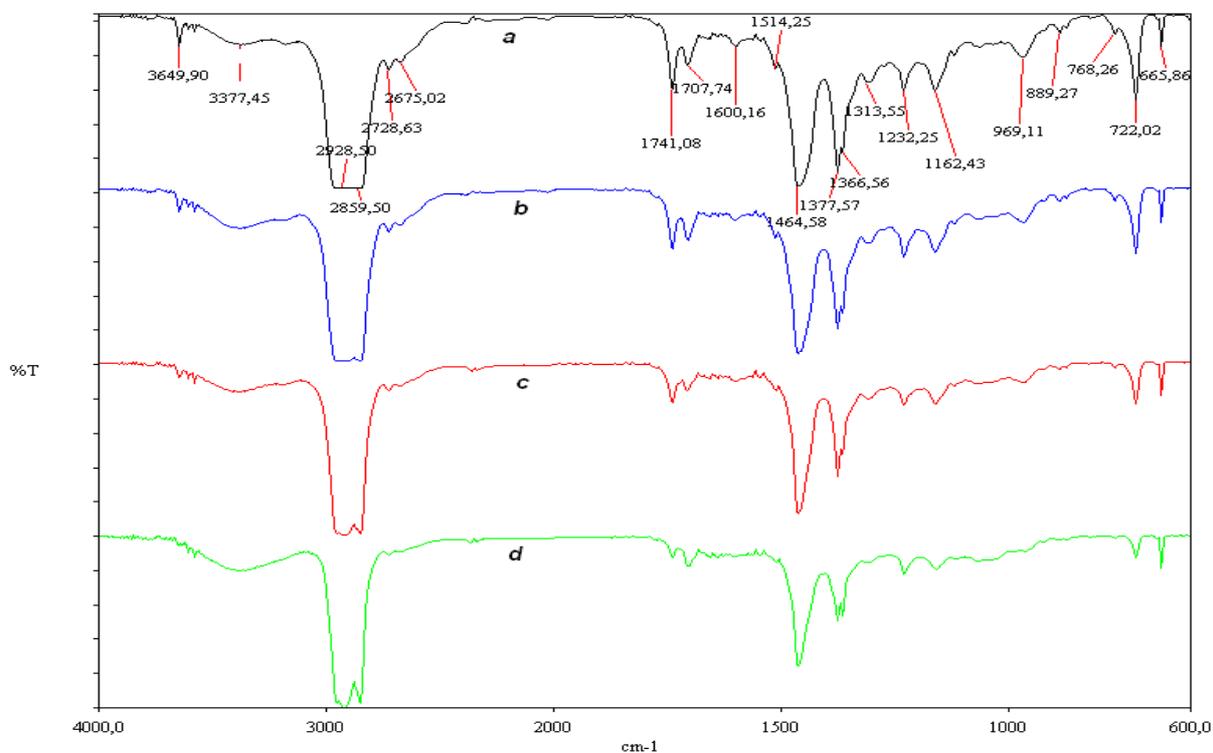


Figure III-9. Comparaison des spectres IR de (a) l'huile neuve et des huiles oxydées à 150°C, en présence de catalyseurs pendant (b) 2h, (c) 6h et (d)10h

Ainsi, on peut confirmer que la présence d'anti-oxydants dans l'huile entraîne une résistance à l'oxydation qui se caractérise par une période d'induction au cours de laquelle les anti-oxydants bloquent la cinétique d'oxydation. Cependant, en présence de particules métalliques, la période d'induction est plus courte ; en plus certains additifs sont consommés comme le montre la diminution relative des polymétacrylates.

3.1.1.2 Essais réalisés à 225°C

Les spectres des essais réalisés à 225°C avec ou sans particules, montrent une disparition plus rapide des anti-oxydants phénoliques, dès 2 heures (figure III-10 et III-11).

Les bandes à 1707 cm^{-1} sont plus intenses que celles à 1740 cm^{-1} ; et leur intensité augmente avec la durée des essais. En effet la formation de produits d'oxydation (tels que les aldéhydes et les cétones) pourrait expliquer l'augmentation de la bande à 1707 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).

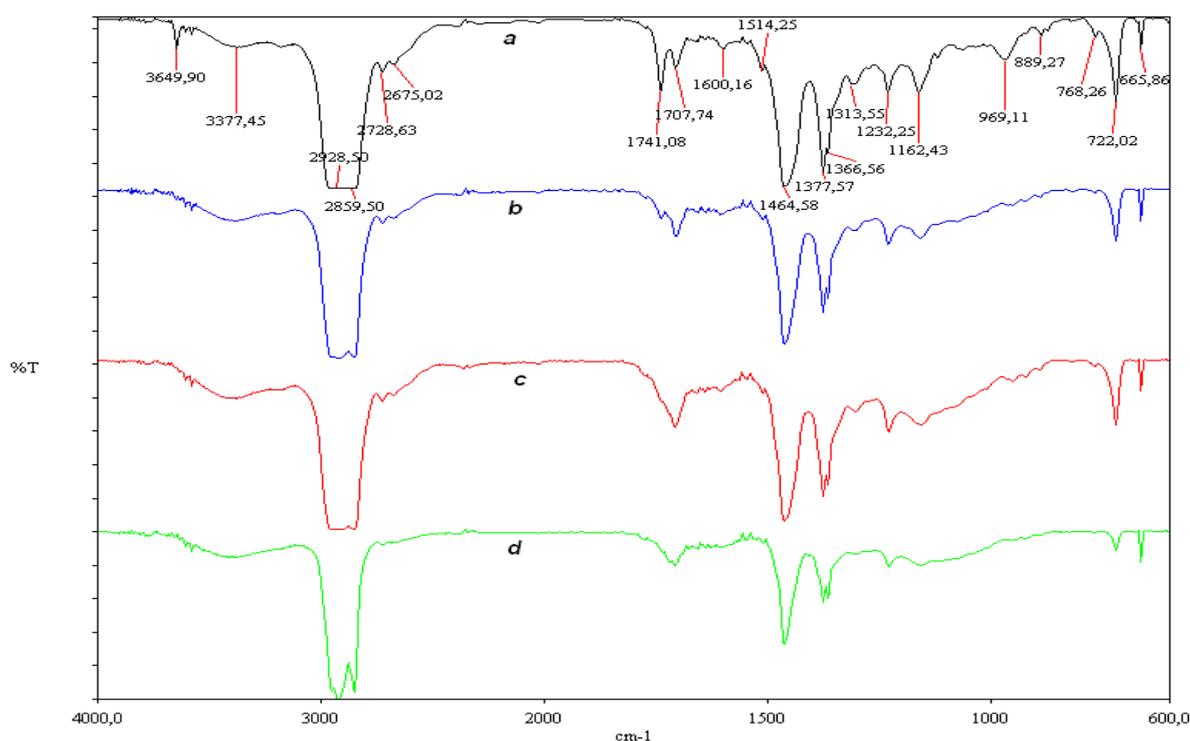


Figure III-10. Comparaison des spectres IR de (a) l'huile neuve et des huiles oxydées à 225°C, en absence de catalyseurs pendant (b) 2h, (c) 6h et (d) 10h

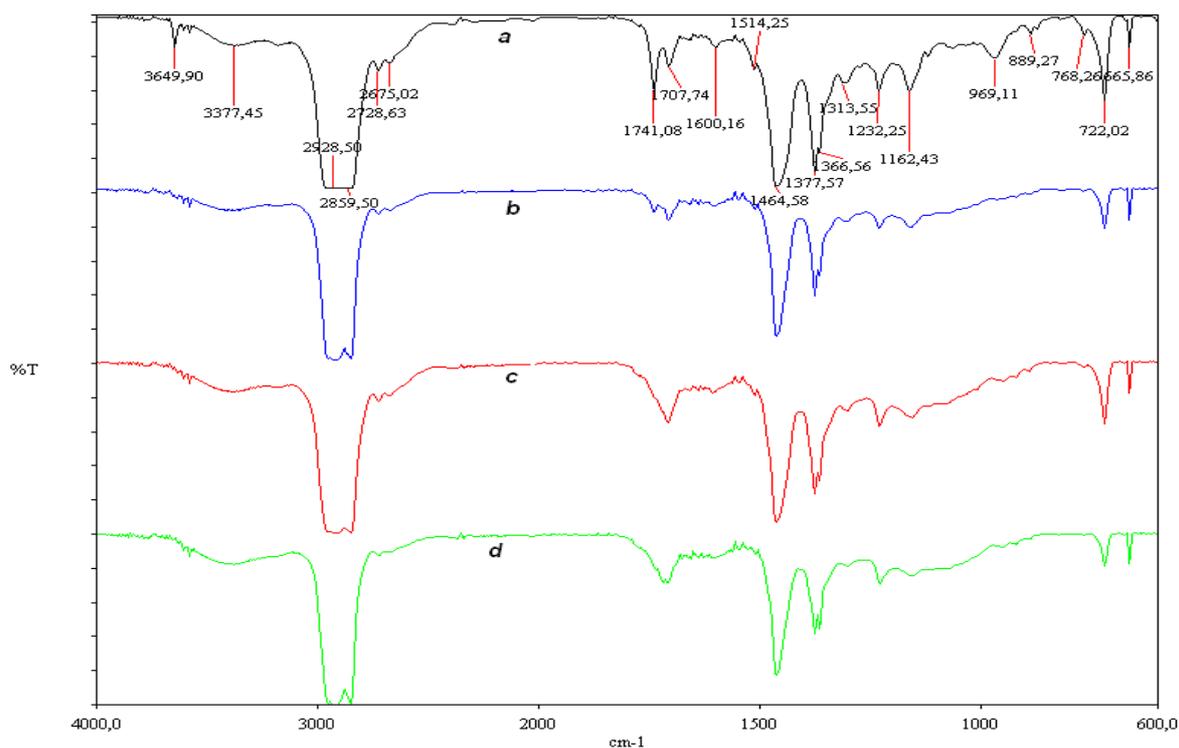


Figure III-11. Comparaison des spectres IR de (a) l'huile neuve et des huiles oxydées à 225°C, en présence de catalyseurs pendant (b) 2h, (c) 6h et (d) 10h

3.1.2. Analyse semi-quantitative

Comme les bandes hydroxyles et carbonyles ont été identifiées comme étant des indicateurs de l'état de dégradation des huiles thermo-oxydées, l'analyse semi-quantitative suivante consistera à suivre leurs évolutions en fonction du temps¹¹².

En effet, sachant que les vibrations des liaisons O-H des anti-oxydants phénoliques apparaissent à 3649 cm^{-1} , la variation en fonction de la durée des essais du rapport de l'absorbance des bandes OH « Abs(OH) » rapportée à la somme des absorbances des différentes familles de composés « A_0 », a été tracée (figure III-12).

On peut ainsi constater qu'à 150°C, les bandes hydroxyles varient très peu en fonction du temps ; tandis qu'à plus haute température (225°C), il y a une forte décroissance des hydroxyles en fonction de la durée des essais.

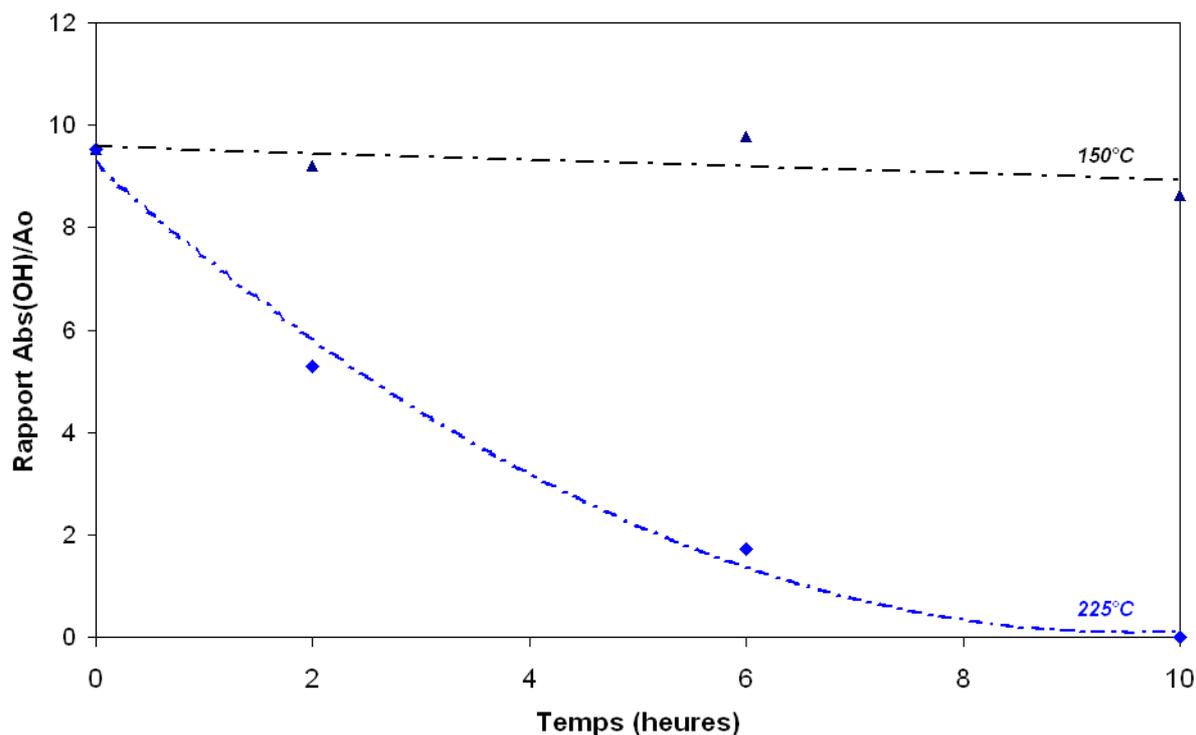


Figure III-12. Variation du rapport « Abs(OH)/A_0 » en fonction du temps des essais

Comme relaté précédemment, lors de l'oxydation des hydrocarbures, des produits d'oxydation contenant des fonctions carbonyles (aldéhydes, cétones, esters, acides carboxyliques, lactones) sont formés. Ces produits ont des bandes de vibrations ($\nu_{\text{C=O}}$) qui apparaissent entre 1820 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} . De plus, dans l'huile de départ, il existe des produits carbonylés comme les polyméthacrylates (améliorants de viscosité) et les succinimides (dispersants), dont ces bandes apparaissent respectivement à 1741 cm^{-1} et 1707 cm^{-1} . Il a été remarqué qualitativement qu'il y a une évolution des bandes à 1741 cm^{-1} traduisant une consommation probable des polyméthacrylates.

Afin de s'affranchir des effets de disparition de polyméthacrylates et de formation d'autres produits d'oxydation, la quantification des fonctions carbonyles a été effectuée en intégrant la surface des bandes présentes entre 1820 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} « Surface (C=O) » par rapport à la surface totale des différents composés S_0 . L'évolution du rapport « $\text{surface(C=O) / } S_0$ » en fonction du temps des essais est présentée sur la figure III-13.

Celle-ci montre une nette augmentation en fonction du temps de la composition en carbonyles dans les produits oxydés à 225°C , et une évolution assez constante à 150°C .

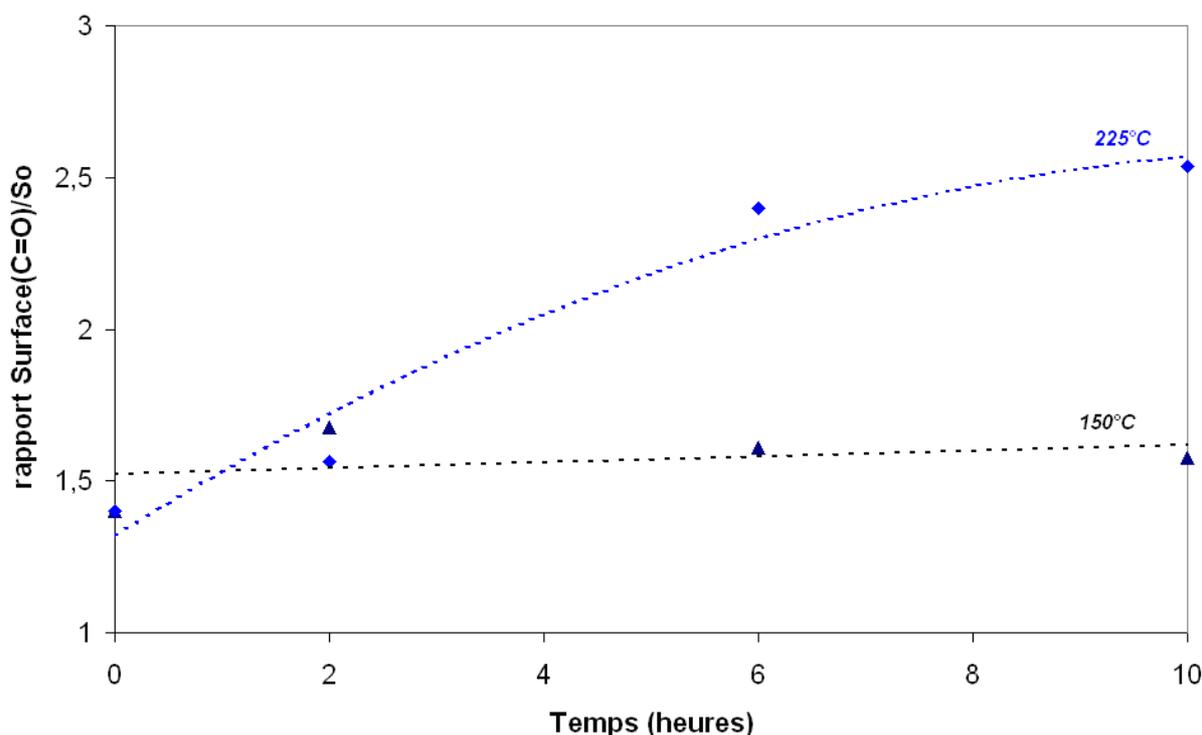


Figure III-13. Variation du rapport « surface(C=O) / S_0 » en fonction du temps des essais

Ainsi, il apparaît de façon évidente, que la disparition des anti-oxydants a lieu simultanément avec la formation de produits d'oxydation. Les produits d'oxydation formés subissent des réactions de polymérisation^{67,68,69} pour former des produits de haut poids moléculaires entraînant une augmentation de la viscosité apparente des échantillons.

Cette augmentation de la viscosité aurait pu être prouvée par la mesure de viscosité à l'aide d'un viscosimètre. Cependant, une telle mesure nécessiterait plusieurs millilitres d'échantillon ; ce qui n'est pas le cas présent. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser l'ATG pour rendre compte de l'évolution apparente de la viscosité au travers de la décomposition thermique des échantillons d'huiles oxydées.

3.2. DECOMPOSITION THERMIQUE PAR ATG DES HUILES OXYDEES

La décomposition thermique des huiles oxydées a été réalisée par ATG sous atmosphère inerte. Afin de minimiser le nombre d'analyses, seuls les produits des essais réalisés pendant 2 heures et 10 heures ont été dégradés thermiquement.

Environ 40 mg d'huiles oxydées ont été placées dans la thermobalance Linzeis L81, sous flux d'azote. La température de la thermobalance est portée de la température ambiante à

600°C avec une vitesse de chauffe de 6°C/min. La figure III-14 représente la perte de masse observée en fonction de la température pour ces différentes analyses.

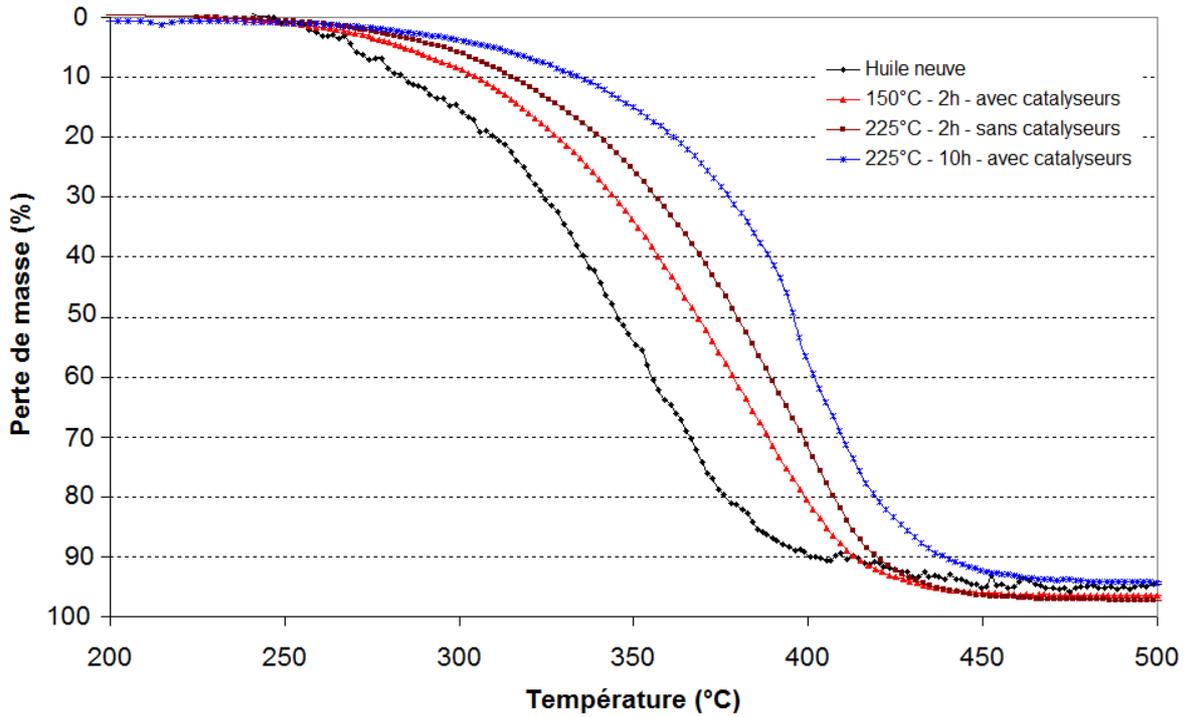
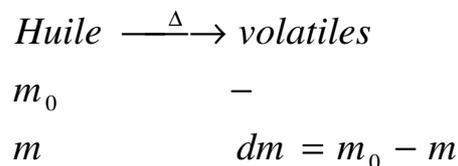


Figure III-14. Courbes de décomposition thermique des huiles oxydées en fonction de la température

La température de décomposition des échantillons oxydés correspond à la température atteinte au maximum des courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température. Il apparaît clairement sur cette figure que la température de décomposition des huiles oxydées augmente avec la température et la durée du test d'oxydation.

En fait, la réaction de dégradation mise en jeu lors des analyses thermogravimétriques des échantillons peut être schématisée de la façon suivante :



Où m_0 correspond à la masse initiale d'huile oxydée placée dans le creuset et m à la masse à un instant t mesurée par l'appareil d'ATG. La vitesse de décomposition thermique v des huiles oxydées s'exprime par¹¹³ :

$$v = \frac{1}{m_0} * \frac{dm}{dt} = k * [\text{Huile}]^\alpha$$

D'après la loi d'Arrhenius, cette vitesse est de la forme $k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

où E_a , R , T et k_0 représentent respectivement l'énergie d'activation apparente (kJ/mol), la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), la température (Kelvin) et le facteur pré-exponentiel (en s^{-1}). La détermination de l'énergie d'activation apparente se fait grâce à la pente de la courbe $\ln(v)=f(1/T)$.

La figure III-15 présente la température de décomposition des huiles oxydées, et les énergies d'activation correspondantes de la réaction de décomposition obtenues pour chaque échantillon.

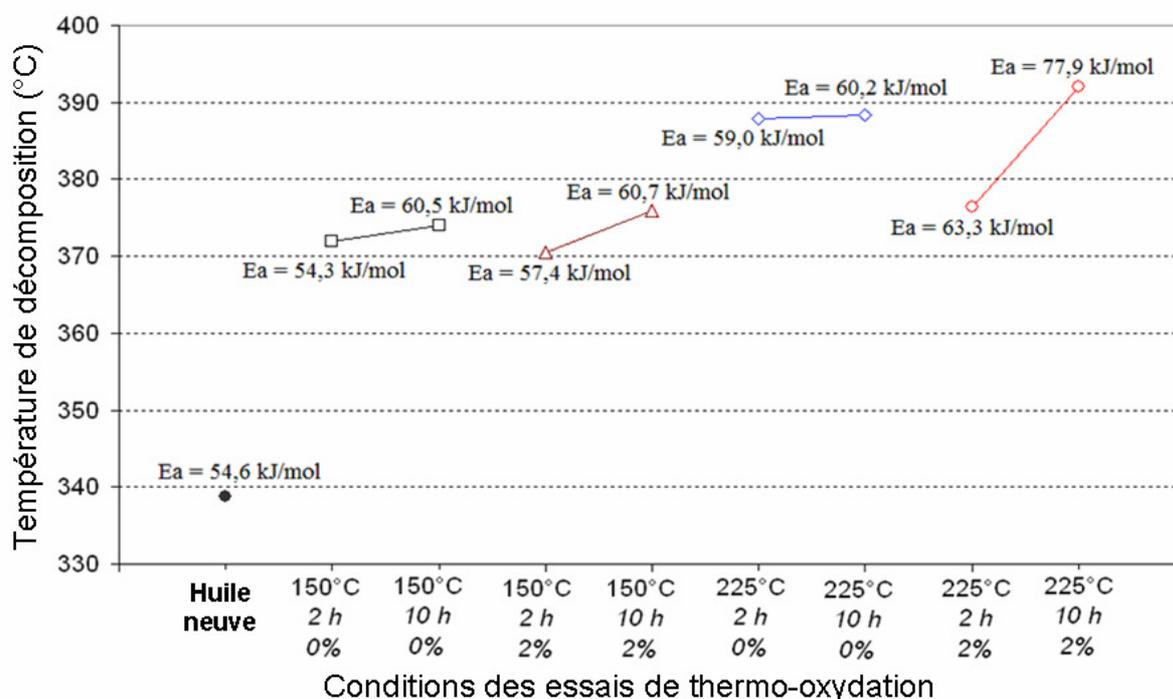


Figure III-15. Température de décomposition thermique et énergie d'activation pour chaque test d'oxydation

On observe un écart d'environ 30°C entre la température de décomposition de l'huile neuve et celle des huiles oxydées à 150°C . Les échantillons issus des essais réalisés à une température d'oxydation de 150°C , présentent des températures de décomposition très proches en moyenne égale à 373°C .

Par ailleurs, la différence entre la température de décomposition de l'huile neuve et celle de l'huile oxydée à 225°C pendant 10h en présence de catalyseurs est plus grande ; elle est d'environ 50°C pour l'huile oxydée à 225°C pendant 10 h en présence de catalyseurs. Ainsi, on observe une corrélation entre l'état d'oxydation des échantillons et la température de

décomposition ; c'est-à-dire que plus l'état d'oxydation de l'huile est important, plus la température de décomposition est grande.

En outre, on constate que les essais de 2 heures ont toujours une énergie d'activation inférieure aux essais de 10 heures pour des conditions de température et de catalyseur fixées. Plus la température d'oxydation augmente, plus l'écart entre l'énergie d'activation de l'huile neuve et celle de l'huile oxydée augmente.

Pour expliquer cette observation, on peut avancer qu'en effet, lors de l'oxydation des hydrocarbures, les hydroperoxydes formés donnent naissance à des composés carbonylés, qui se polymérisent pour former des chaînes plus longues et plus lourdes. Ainsi la température nécessaire à la décomposition thermique des huiles oxydées est plus importante ; d'où une énergie d'activation aussi plus importante. Ainsi, on peut conclure que les molécules formées sont d'autant plus lourdes que la température et la durée d'oxydation sont plus grandes. Ce qui explique l'augmentation apparente de la viscosité.

On peut remarquer cependant que l'essai réalisé à 225°C pendant 2 heures en présence de catalyseurs présente une énergie d'activation plus faible que celle correspondant à l'essai réalisé dans les mêmes conditions de température et de durée en absence de catalyseurs. L'explication de ce fait n'est pas vraiment élucidée. On peut néanmoins l'associer aux effets croisés des différents paramètres qui seront discutés plus loin (cf. paragraphe 4).

3.3. ETUDE DES DEPOTS FORMES A 350°C

A plus haute température (350°C par exemple), les processus sont beaucoup plus accélérés ; conduisant à la formation de dépôt solide ayant un aspect de vernis, dès 30 minutes d'essai. L'analyse par spectroscopie IR des dépôts formés à 350°C a été réalisée puis comparée aux dépôts de première gorge de piston.

Le spectre IR (figure III-16) du dépôt formé à 300°C après 30 minutes d'essai est comparable à ceux obtenus précédemment pour les dépôts prélevés en fond de première gorge de piston. En effet, on observe de larges bandes vers 1710 cm^{-1} pour les carbonyles, vers 1600 cm^{-1} pour les aromatiques, et 1050 cm^{-1} pour les silicates, phosphates et sulfates issus des additifs de l'huile.

Le rapport « surface(C=O) / S_0 » est de l'ordre de 5 % environ le double de la valeur atteinte après 10 heures d'essai à 225°C. Cela témoigne d'un état d'oxydation très poussé. De

plus, le pourcentage d'aromatiques dans le dépôt formé a fortement augmenté (rapport « surface(C=C Aromatiques) / S₀ » ≈ 6 %) après une disparition des aromatiques anti-oxydants phénoliques (bandes vers 3600 cm⁻¹).

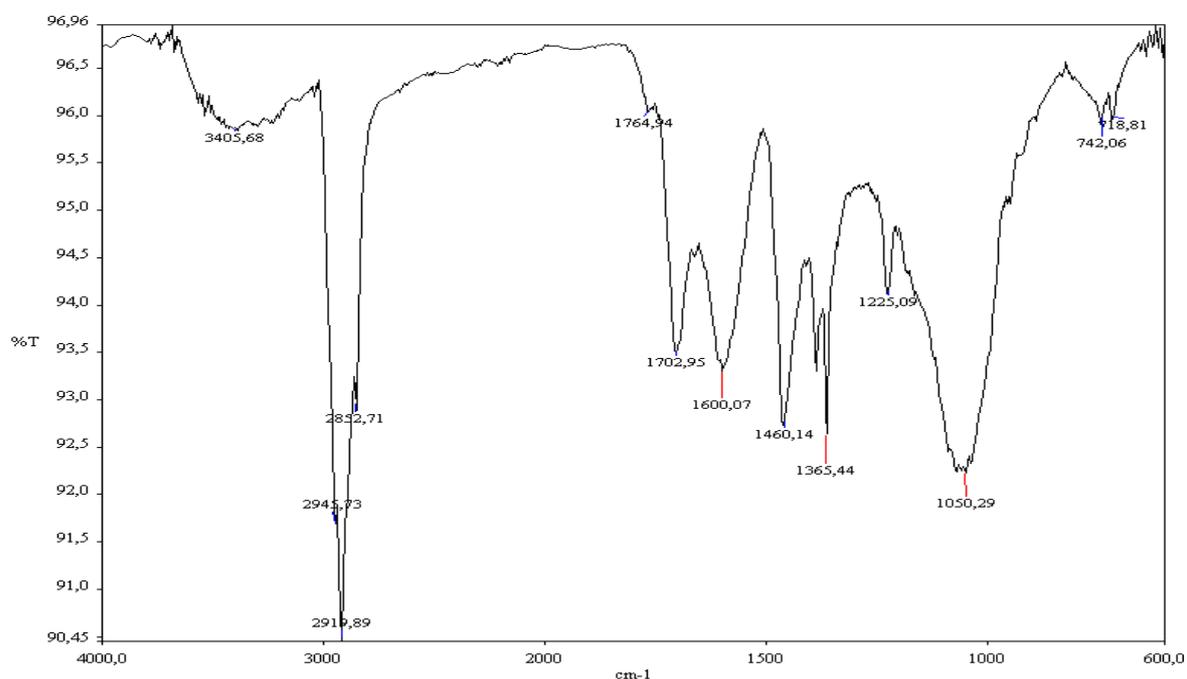


Figure III-16. Spectre IR du dépôt formé lors du test d'oxydation à 350°C pendant 30 min

Ainsi lors de la dégradation thermique des huiles, dans des conditions modérées de températures, l'huile s'oxyde lentement. La cinétique d'oxydation est accrue lorsque la température augmente. Puis après un état d'oxydation sévère, la cyclisation des chaînes hydrocarbures se produit, et des composés aromatiques sont formés pour donner naissance à un dépôt carboné comme l'a montré W. D. Phillips⁷³ (figure III-17).

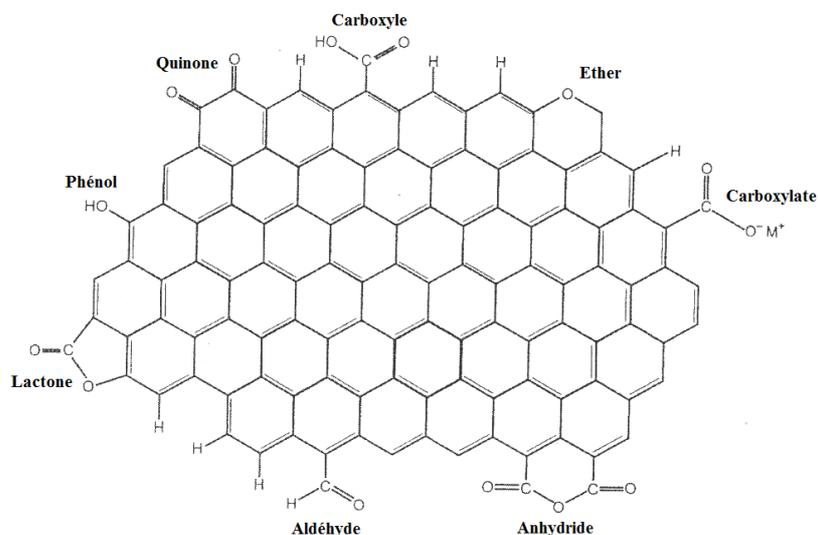


Figure III-17 : Structure typique des dépôts carbonés amorphes⁷³

Les dépôts formés étant relativement gras, l'imagerie au MEB s'avère difficile à obtenir et nécessiterait que les échantillons soient métallisés ; ce qui fausserait par conséquent l'analyse EDX.

L'analyse élémentaire par EDX, réalisée sur les échantillons des essais à 350°C (30 minutes et 2 heures) montre une composition en carbone et en oxygène comparable aux dépôts de fond de 1^{ère} gorge de piston de moteur diesel (figure III-18).

En effet, il apparaît sur ce graphe que le dépôt formé après 30 minutes d'essai à 350°C peut être classé dans la zone des dépôts gras, tandis que celui formé après 2 heures peut être classé parmi les dépôts secs.

Ces résultats confirment une fois de plus que la dégradation du lubrifiant à très haute température et en milieu oxydant est à l'origine de la formation des dépôts.

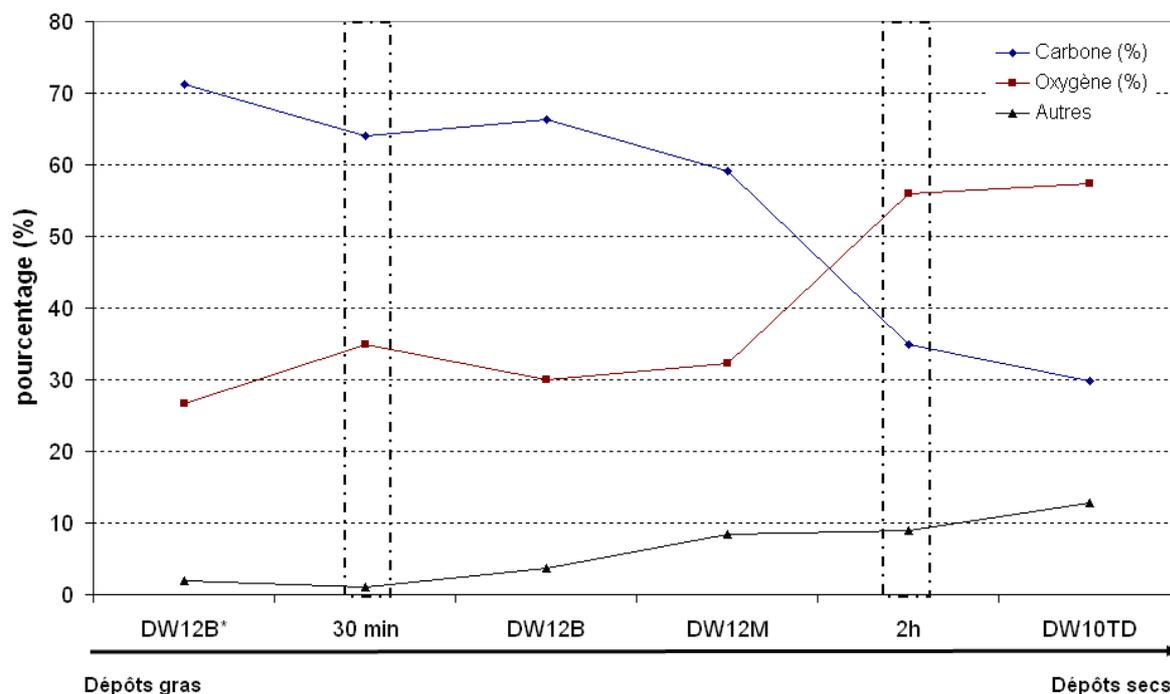


Figure III-18. Comparaison des pourcentages atomiques des éléments dans les dépôts mesurés par MEB/EDX

4. ANALYSE DES RESULTATS PAR PLAN D'EXPERIENCES

La température d'oxydation des huiles (150 et 225°C), la durée (2 et 10 heures) des essais et la présence de particules (0 et 2%) ont été présentés comme des facteurs influençant fortement la dégradation des huiles. Cependant l'ordre d'influence de ces paramètres n'a pas été clarifié.

Le but de cette partie est d'établir l'ordre de priorité des différents facteurs et d'étudier les interactions possibles entre eux. Bien que le nombre d'expériences soit limité, nous avons soumis ces résultats à une analyse par plan d'expérience afin d'essayer de caractériser les tendances observables en termes d'influence des différents paramètres expérimentaux étudiés.

L'annexe 4 rappelle les notions principales de l'étude des plans d'expériences, la méthode de calcul des effets et des interactions.

Les influences des différents facteurs seront évaluées grâce à la température de décomposition des échantillons d'huiles oxydées, obtenue par ATG, choisie comme réponse (Y). Ainsi la matrice d'expérience et le vecteur réponse sont présentés dans le tableau III-3 ci-dessous.

Tableau III-3. Matrice d'expérience

Température	Durée	Particules	Y (°C)
1	1	1	372
1	2	1	374
1	1	2	371
1	2	2	376
2	1	1	388
2	2	1	388
2	1	2	376
2	2	2	392

La valeur moyenne **M** de la température de décomposition obtenue par la relation $\frac{\sum Y_i}{8}$, où Y_i représente la réponse obtenue pour l'essai i , est de 379,6°C.

Les graphes de la figure III-19 montrent les effets de chaque facteur. D'après ces graphes, la température apparaît comme le paramètre le plus influent. Ensuite le temps est le second paramètre important. Tandis que la présence de particules ne semble pas avoir une influence notable sur la dégradation thermo-oxydante des huiles.

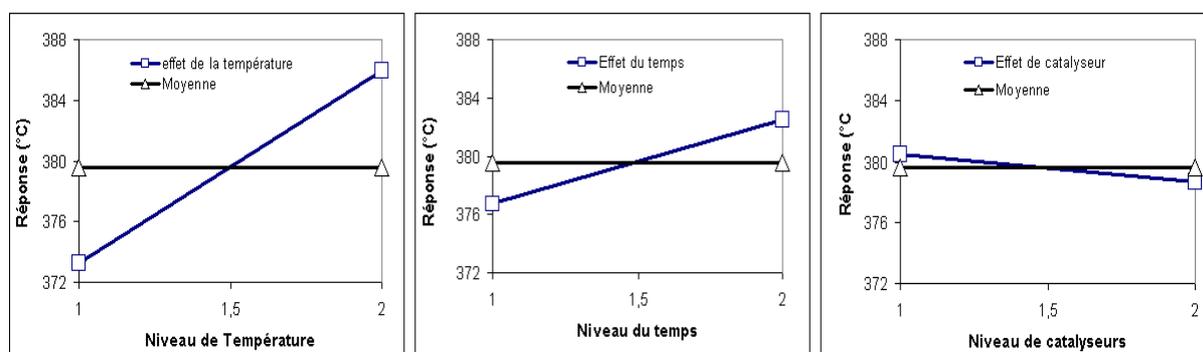


Figure III-19. Graphes des effets globaux

Les graphes de la figure III-20 montrent les interactions entre les facteurs pris deux à deux.

A partir de l'observation de ces derniers graphes, il apparaît clairement que la température et la durée des tests agissent indépendamment sur l'oxydation de l'huile. Il en est de même pour la température et la présence de particules qui n'interagissent quasiment pas.

Cependant, il apparaît nettement une forte interaction entre la présence de particules métalliques et la durée des essais. Ces résultats permettent de conclure que les particules métalliques sont susceptibles d'intervenir comme des facteurs importants dans la dégradation des lubrifiants, lorsque la durée de l'opération de thermo-oxydation devient significative. En effet, parmi les trois types de particules métalliques rajoutées en proportion identique, le cuivre peut être supposé comme étant le plus actif, comme l'a prouvé Abou El Naga et al¹¹⁴ dans son étude sur l'effet de différents métaux sur l'oxydation des huiles.

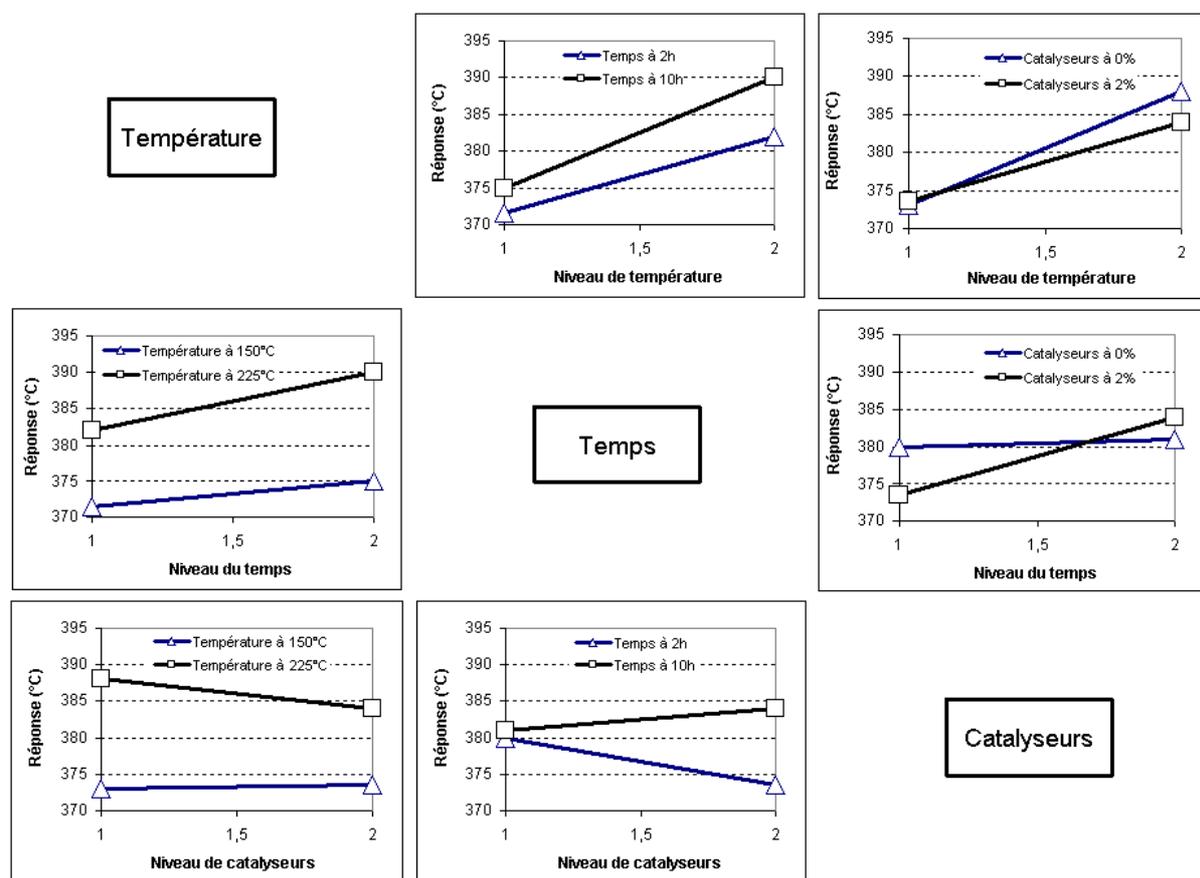


Figure III-20. Graphes des interactions entre paramètres pris deux à deux

Il est connu que le temps de séjour de l'huile dans le carter est très élevé^{115,116}. Ainsi une présence trop importante d'éléments d'usure dans le lubrifiant pourrait amplifier la dégradation thermo-oxydante de l'huile.

Par ailleurs, la formation de dépôts en fond de gorge de piston, peut s'expliquer surtout par les niveaux de température très élevés qui y sont atteints ; le temps de séjour en fond de gorge de piston étant très court, celui-ci ne peut justifier la formation des dépôts en gorge de piston.

5. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de montrer que lors de la dégradation thermo-oxydante de l'huile SAE 5W-30, les additifs anti-oxydants sont consommés et simultanément, les produits d'oxydation sont formés. De plus, l'huile devient de plus en plus visqueuse en fonction de la sévérité des essais. Cette augmentation de la viscosité a été mise en évidence à l'aide de mesures effectuées par ATG. Ce processus de dégradation est accéléré avec la température et la durée des essais. A des temps de fonctionnement plus longs, il apparaît de plus que la présence d'éléments métalliques joue un rôle de catalyseur en accélérant le processus de dégradation.

La présente étude exclut le fait que la présence d'éléments d'usure dans le lubrifiant soit un facteur directement responsable de la formation de dépôts en fond de 1^{ère} gorge. Mais elle permet de dégager l'hypothèse suivante : On sait que le carter d'huile, le cylindre et les gorges de piston communiquent grâce à une circulation perpétuelle du lubrifiant issu du carter. Ainsi lorsque le lubrifiant atteint un état de dégradation avancé dans le carter en raison de l'interaction entre le temps de séjour et l'augmentation de la composition en éléments d'usure, des produits d'oxydation puis de polymérisation se forment, entraînant une augmentation de la viscosité de l'huile. Cette huile devenue visqueuse pourrait stagner dans la gorge et se dégrader beaucoup plus vite en raison de la température qui y est plus importante.

Les dépôts formés à très haute température (350°C) ont une composition élémentaire comparable à celle des dépôts de première gorge de piston. Leur formation se fait par la cyclisation des chaînes hydrocarbures et la formation de noyaux aromatiques. De plus, la cinétique de formation de ces dépôts à haute température se corrèle bien à celle observée lors de l'analyse des résultats des essais moteurs (chapitre II).

La difficulté de l'étude de la dégradation oxydante de l'huile de référence SAE 5W-30 réside dans les interférences qui peuvent exister dans l'huile lors de sa dégradation thermo-oxydante. En effet, il existe initialement dans la formulation du lubrifiant des composés aromatiques, carbonylés, hydroxylés, qui se retrouvent également dans les familles de produits formés lors de l'oxydation. Il est donc difficile de repérer les marqueurs de dégradation formés, et de procéder à une étude de la cinétique de formation.

De plus, le rôle inhibiteur des anti-oxydants n'est pas quantifiable dans les conditions expérimentales choisies ici, même si nous constatons qualitativement qu'ils protègent le lubrifiant de l'oxydation dans certaines conditions de fonctionnement.

Par conséquent, une étude réalisée sur un modèle simplifié d'hydrocarbure pourrait permettre d'apprécier indépendamment chaque paramètre. C'est l'objet du chapitre suivant qui porte sur l'étude de la dégradation thermo-oxydante d'un hydrocarbure modèle.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION D'UN HYDROCARBURE MODÈLE

Dans les conditions de fonctionnement des moteurs Diesel, les lubrifiants, éléments indispensables au bon fonctionnement des moteurs, subissent des contraintes thermiques et oxydantes qui entraînent leur dégradation.

Cette dégradation caractérisée par la formation successive et progressive de produits d'oxydation, de polymérisation, se produit simultanément avec la consommation des additifs anti-oxydants, suivie d'une cyclisation et d'une aromatisation des chaînes hydrocarbures, pouvant conduire à la formation de dépôts en fond de première gorge de piston.

Ce phénomène prend une importance significative sous l'effet de la température et de la durée de fonctionnement. Or une dégradation trop rapide du lubrifiant a des conséquences sur l'intervalle de vidange qui, pour le confort du client, doit être le plus long possible ou à défaut identique.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'action des additifs anti-oxydants et de développer un modèle cinétique qui pourra être utilisé pour estimer l'état de dégradation du lubrifiant.

Sachant que la base d'huile d'une huile moteur est un mélange complexe d'hydrocarbures ayant une distribution de taille assez large et des structures assez diverses, l'identification des produits formés lors du processus de dégradation serait quasiment impossible à réaliser. De plus, la présence d'additifs déjà carbonylés et hydroxylés dans l'huile neuve, rendrait difficile l'analyse des produits issus de l'oxydation. Afin de simplifier les études, la stratégie généralement employée par divers auteurs consiste à utiliser un seul composé hydrocarbure pour simuler la base d'huile. Par exemple, Blaine et al^{117,118} a réalisé une étude détaillée de l'oxydation de l'hexadécane sous des conditions de dégradation semblables à celles que subissent les huiles minérales. Pfaendtner et al¹¹⁹ a développé un modèle mécanistique de dégradation des lubrifiants en étudiant l'oxydation du décane et de l'octane. De plus, certains auteurs ont aussi étudié, de façon expérimentale, l'oxydation en

phase condensée de certains alcanes ; c'est le cas de Garcia-Ochoa et al¹²⁰ qui étudia l'oxydation du *n*-octane entre 135 et 145°C. D'autres auteurs ont étudié plutôt la décomposition thermique d'hydrocarbures modèles ; c'est le cas de Marquaire et al^{121,122} qui étudia la décomposition thermique du *n*-dodecane.

En se servant de cette approche, la présente étude cinétique sera réalisée avec un hydrocarbure modèle dont le choix se fera en fonction de ses similitudes physiques et chimiques avec la base de l'huile SAE 5W-30 utilisée précédemment.

Ainsi, après une présentation de l'hydrocarbure modèle choisi pour cette étude, ce chapitre exposera d'une part les résultats des essais de thermo-oxydation et l'effet de l'ajout de différents additifs anti-oxydants phénoliques, et d'autre part la méthodologie de construction du modèle cinétique et les résultats obtenus.

1. PRESENTATION DE L'HYDROCARBURE MODELE ET DES EXPERIENCES DE THERMO-OXYDATION

1.1. PRESENTATION DE L'HYDROCARBURE MODELE

Le choix de l'hydrocarbure modèle a été réalisé en tenant compte de sa simplicité, sa structure chimique de préférence symétrique, de son coût, et surtout de ses possibilités à se comporter comme la base minérale de groupe III de l'huile de grade SAE 5W-30.

Or, d'après l'étude de caractérisation réalisée dans le chapitre précédent, la base hydrocarbure de l'huile de grade SAE 5W-30 est constituée d'une base minérale bien raffinée, composée d'hydrocarbures aliphatiques (linéaires et/ou ramifiés) et naphéniques, caractéristiques des bases d'huile du groupe III, et d'une base synthétique de poly(alphaoléfines) caractéristiques des bases du groupe IV.

Par conséquent, le squalane, $C_{30}H_{62}$ (figure IV-1), avec une chaîne carbonée comportant jusqu'à 30 carbones, et une structure très symétrique apparaît comme un excellent candidat pour représenter les hydrocarbures aliphatiques de la base d'huile.

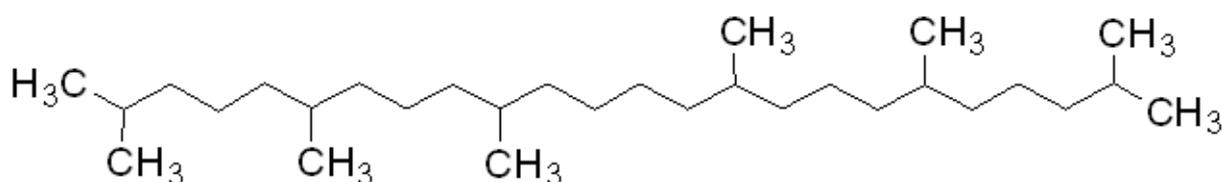


Figure IV-1. Structure chimique du squalane ($C_{30}H_{62}$)

Ses propriétés physiques très proches de celle de l'huile sont reportées dans le tableau ci-dessous (tableau IV-1). On rappelle que les propriétés physiques de l'huile montrent que la densité à 15°C mesurée suivant la norme ASTM D1298 est de 0,8536 ; et que les viscosités cinématiques à 100°C et 40°C, mesurée suivant la norme ASTM D445, sont respectivement égales à 10,60 mm²/s et 63,48 mm²/s.

Tableau IV-1. Caractéristiques physiques du squalane

Formule brute	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Point d'ébullition à 1 atm (°C)	Densité (à 20°C)	Viscosité (mPa.s) à 25°C
$C_{30}H_{62}$	422,83	350	0,809	34,92

Par ailleurs, la comparaison du chromatogramme du squalane pur et de l'huile neuve a été réalisée avec le programme suivant de chauffage de la colonne chromatographique : après un palier de 2 minutes à 40°C, la colonne est chauffée à 20°C/min jusqu'à 300°C puis maintenue à cette température pendant 10 min. La figure IV-2, montre le chromatogramme obtenu pour l'huile neuve et le squalane. Le temps de rétention du squalane, environ 16 minutes selon ce programme de température, est bien au centre du temps d'élution des hydrocarbures de la base d'huile (de 13 à 20 minutes), confirmant par là sa bonne représentativité en tant que modèle.

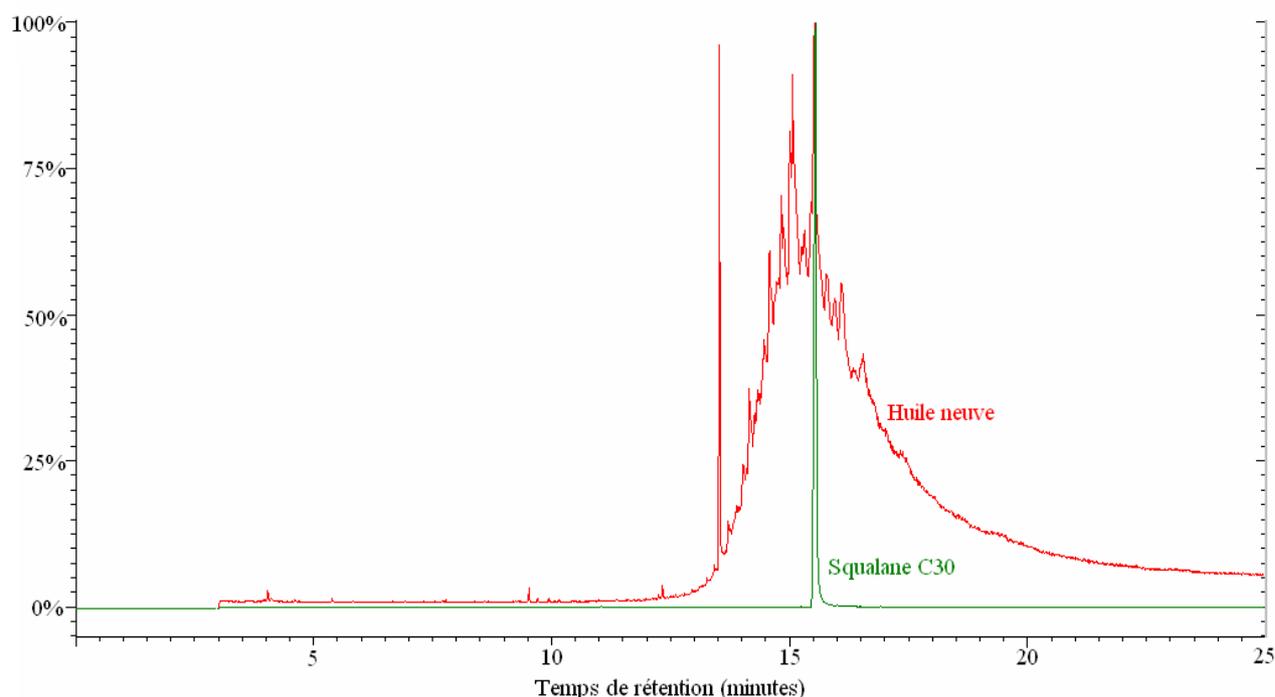


Figure IV-2. Comparaison entre le chromatogramme de l'huile neuve et du squalane ($C_{30}H_{62}$)

Pour toutes ces raisons, le squalane a été choisi comme hydrocarbure modèle représentatif pour la simulation de la base d'huile de grade SAE 5W-30 utilisée dans les chapitres précédents.

1.2. PRESENTATION DES EXPERIENCES DE THERMO-OXYDATION

Les essais de thermo-oxydation ont été réalisés avec le four tubulaire décrit dans le chapitre précédent.

Afin de permettre un suivi de l'évolution de la masse avant et après chaque essai, le mini-réacteur conçu spécialement pour le vieillissement de l'huile n'a pas été utilisé puisque la cuillère servant de porte-échantillon n'était pas adaptée pour les opérations de pesée.

Par conséquent, dans cette partie, les échantillons à dégrader ont été placés dans des creusets en porcelaine, inertes chimiquement, puis introduit directement dans le four ; les portes du four et l'extrémité opposée étant percées d'un trou qui permet la circulation de l'air ambiant.

Environ 300 μ L de squalane sont introduits dans le creuset en porcelaine de masse initialement connue. Le creuset est ensuite pesé à nouveau afin de connaître la masse de squalane présente. Puis l'échantillon est introduit dans le four déjà programmé à la température souhaitée. En effet, les températures des essais ont été de 150, 180 et 205°C. Celles-ci ont été choisies afin de simuler les conditions thermiques observées à divers endroits du moteur Diesel. Concrètement la température de 150°C permet de simuler les conditions extrêmes de fonctionnement du carter d'huile, alors que les températures de 180 et 205°C sont respectivement les températures moyennes atteintes au niveau du cylindre et de la première gorge de piston.

Les essais sont réalisés à différentes durées variant de 6 à 72 heures. Une fois que la durée prévue pour l'essai est atteinte, le creuset est retiré du four. Il est ensuite laissé pour refroidissement puis pesé à nouveau afin de déduire la fraction de matière évaporée. Ensuite l'échantillon de squalane dégradé est transvasé dans un *vial* pour différentes analyses chimiques (IR, GC/MS)

Par ailleurs les tests ont été répétés en appliquant le même protocole expérimental en présence de 0,5% d'antioxydant phénolique rajouté au squalane afin d'étudier l'effet de l'antioxydant lors de la dégradation de l'hydrocarbure. Pour cela deux types d'anti-oxydants phénoliques modèles couramment utilisés dans la formulation des huiles, ont été testés séparément. Ce sont le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (ou BHT), et le octadécyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate (OBHP), dont les structures sont présentées dans la figure IV-3.

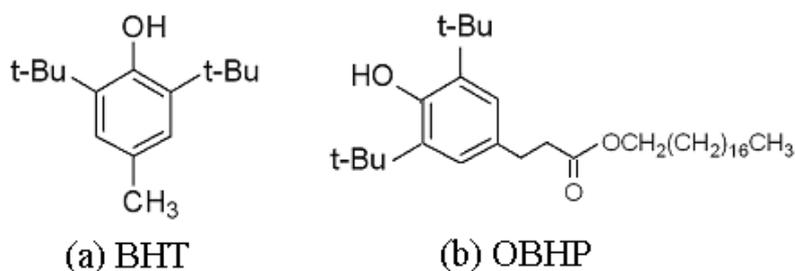


Figure IV-3. Structures chimiques du (a) 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT), et du (b) octadécyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate (OBHP)

2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DEGRADES

2.1. ANALYSE DES ECHANTILLONS OBTENUS SANS ANTI-OXYDANTS

2.1.1. Evolution de la masse des échantillons

Comme décrit précédemment, les creusets sont pesés avant et après les essais de thermo-oxydation afin de déterminer, par différence, le pourcentage de la fraction évaporée. La figure IV-4 ci-dessous montre l'évolution de la masse en fonction de la durée des essais pour les expériences réalisées sans additifs anti-oxydants.

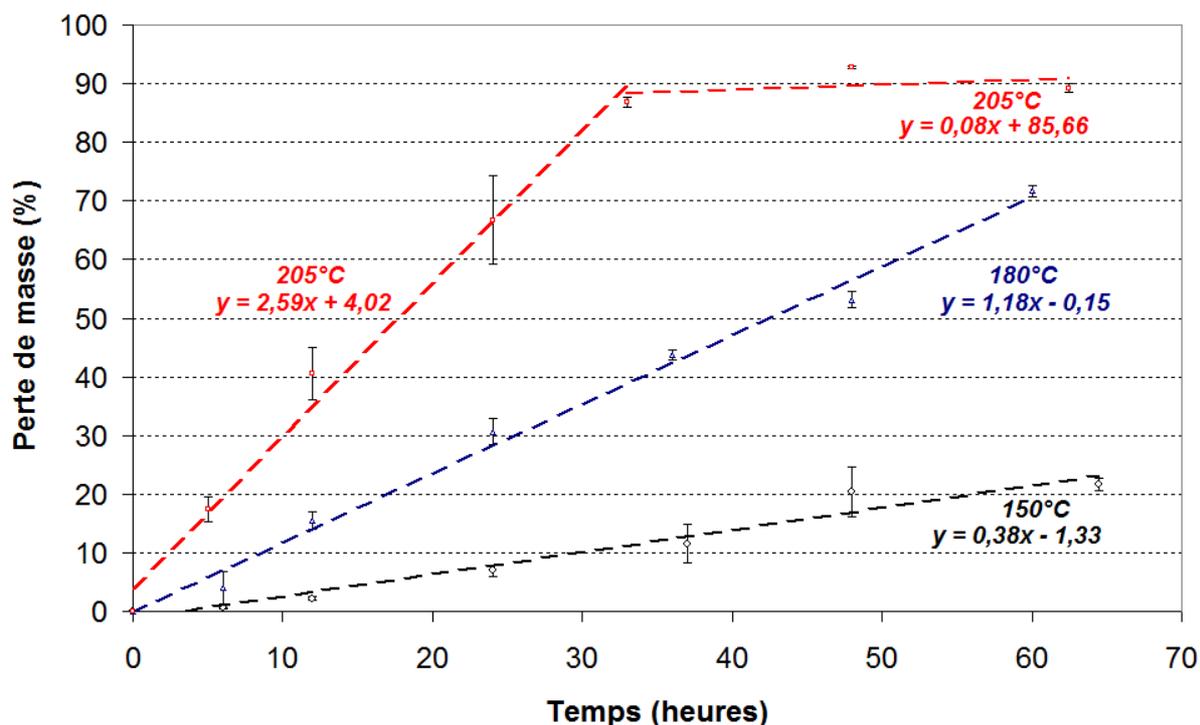


Figure IV-4. Perte de masse du squalane en fonction de la durée des essais en l'absence d'additifs anti-oxydants

On peut remarquer qu'il y a une augmentation notable de la vitesse d'évaporation en fonction de la température à laquelle est soumis l'échantillon. Cependant, l'expérience réalisée à 205°C présente une chute de la vitesse d'évaporation constatée après 30 heures d'essai. En effet, on sait que lors de l'oxydation des hydrocarbures, il se forme des produits primaires d'oxydation qui se dégradent en donnant des produits de polymérisation de haut poids moléculaires. La formation de ces produits lourds est favorisée par un accroissement de la température et de la durée. Par conséquent, la diminution de la vitesse d'évaporation à 205°C après un temps d'essai assez long (ici 30 heures) pourrait s'expliquer par la formation de ces produits lourds plus difficiles à évaporer.

2.1.2. Caractérisation des échantillons par spectroscopie infra-rouge

La présence de produits d'oxydation a été mise en évidence grâce à des analyses par spectroscopie infra-rouge (FT-IR). Les échantillons de squalane dégradés ont été analysés avec le spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000, déjà décrit précédemment. Les produits d'oxydation sont caractérisés par la présence de bandes vers 1720 cm^{-1} pour les vibrations d'élongation C=O des fonctions carbonyles, et vers 3450 cm^{-1} pour celles des fonctions hydroxyles^{87,123}.

Cette méthode de caractérisation est fiable dans la mesure où le spectre infra-rouge du squalane pur ne présente pas ces deux bandes de vibrations.

L'évolution de la fraction de produits d'oxydation est effectuée en mesurant l'aire de la bande correspondant aux carbonyles. Cette mesure est faite par intégration de la bande de 1650 à 1850 cm^{-1} .

La figure IV-5 ci-dessous illustre les spectres infra-rouges des échantillons de squalane oxydés à 180°C en l'absence d'additifs anti-oxydants de 6 heures à 60 heures. Ces figures confirment la présence de bandes carbonyles vers 1720 cm^{-1} , et de bandes hydroxyles vers 3450 cm^{-1} . Ces bandes qui sont caractéristiques des produits d'oxydation augmentent avec la durée des essais.

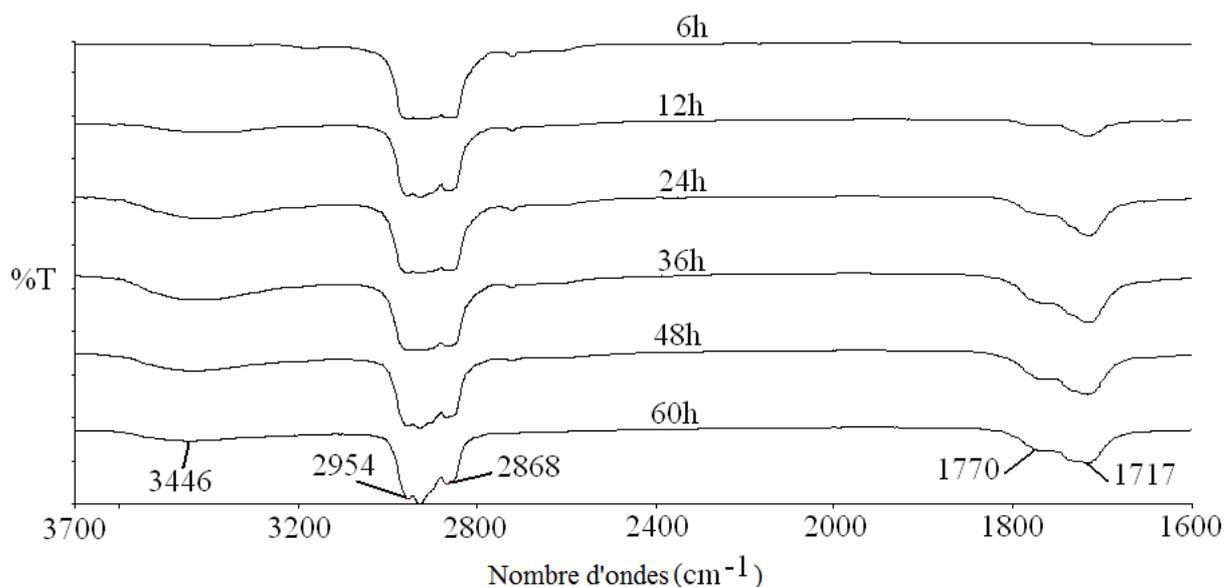
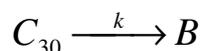


Figure IV-5. Spectres infra-rouges des échantillons oxydés à 180°C et à différentes durées d'essais

Par ailleurs, Azevedo et al.¹²⁴ a présenté un modèle cinétique simple dans lequel il considère que l'hydrocarbure réagit en présence de l'oxygène de l'air pour donner des produits de dégradation "B", avec une constante de vitesse k . Ainsi, l'équation complexe de la réaction d'oxydation des hydrocarbures appliquée ici au cas du squalane (noté C_{30}) peut s'écrire plus simplement comme suit :



Nous supposons donc ici que la dégradation du squalane suit une cinétique du premier ordre en présence d'un excès d'air dont la concentration sera incluse dans l'expression de la constante de vitesse apparente k ; la loi cinétique correspondant s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [C_{30}]$$

Le modèle étant appliqué aux essais sans anti-oxydants, on peut supposer que l'oxydation se déroule dès le début de l'essai. Ainsi, après intégration de la loi cinétique ci-dessus, on obtient l'expression de la concentration de B en fonction du temps t ; $[C_{30}]_0$ correspondant à la concentration initiale de squalane :

$$[B] = [C_{30}]_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

$$X_B = \frac{[B]}{[C_{30}]_0} = 1 - e^{-k \cdot t}$$

Les produits de dégradation "B" étant essentiellement des produits d'oxydation, ils sont caractérisés par la fonction carbonyle (C=O). Leur apparition sera donc suivie au travers des variations de la bande de la fonction C=O. Ainsi, le calcul du rapport de la bande carbonyle (comprise entre 1650 et 1850 cm^{-1}) par la somme des aires de toutes les bandes présentes sur le spectre infra-rouge permet d'obtenir un ratio assimilable à la fraction de produits d'oxydation B. Ainsi la représentation de la variation du terme $\ln(1 - X_{C=O})$ en fonction du temps t de chaque essai permet de calculer la constante de vitesse de la réaction effectuée à une température donnée (figure IV-6).

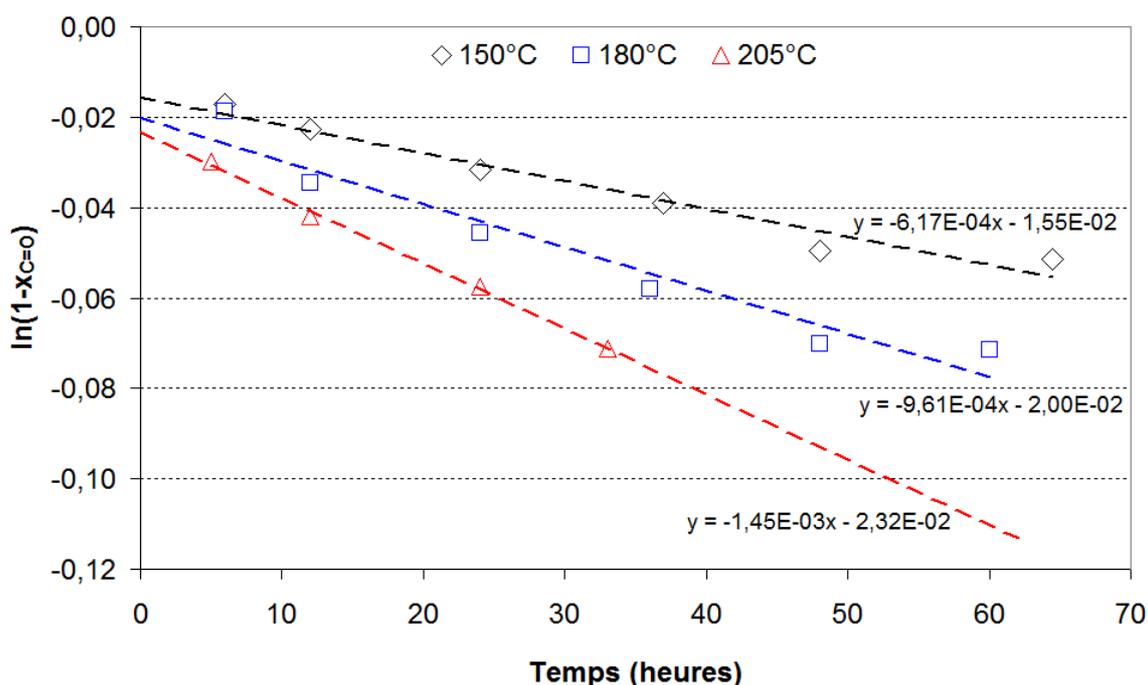


Figure IV-6. Représentation de la variation du terme $\ln(1 - X_{C=O})$ en fonction de la durée des essais réalisés sans anti-oxydants

En appliquant la relation d'Arrhenius, $\ln(k) = \ln(k_0) - Ea/RT$, avec les constantes de vitesses obtenues pour les trois différentes températures (150°C, 180°C et 205°C), on obtient une énergie d'activation de 6 kcal.mol^{-1} , alors que les valeurs rapportées dans la littérature^{124,125,126,127,128} dans le cas des réactions d'oxydation de plusieurs huiles est de l'ordre de 9 à 15 kcal.mol^{-1} .

La valeur que nous avons obtenue se rapproche de ces valeurs. La différence peut s'expliquer par le fait que notre étude a porté seulement sur un seul type d'hydrocarbure ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) alors que les huiles ont une formulation plutôt complexe avec une base qui comporte non seulement des hydrocarbures aliphatiques, mais aussi des hydrocarbures naphthéniques et des poly(alphaoléphines).

2.1.3. Caractérisation des échantillons par GC/MS

Afin de mieux caractériser les produits d'oxydation, les échantillons dégradés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplé avec le spectromètre de masse en utilisant l'appareil de GC/MS (Varian) déjà décrit précédemment.

Le chromatographe a été utilisé avec un flux d'hélium de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et un ratio de split de 1 : 40. L'injecteur a été maintenu à 300°C . La programmation suivante a été appliquée : initialement à 40°C pendant 2 minutes, la colonne est chauffée jusqu'à 300°C avec une vitesse de chauffe de $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis elle est maintenue à cette température pendant 20 minutes. La durée totale de l'analyse GC est d'environ 65 minutes.

Au niveau du spectromètre de masse, deux modes d'ionisation ont été appliqués : l'impact électronique et l'ionisation chimique avec du méthanol comme réactif d'ionisation chimique. L'utilisation de l'ionisation chimique a pour but de déterminer la masse moléculaire des produits élués.

La figure IV-7 montre les chromatogrammes des échantillons de squalane oxydés à 180°C en l'absence d'additifs anti-oxydants de 6 heures à 60 heures. Les résultats de ces analyses ont permis de montrer la présence de plusieurs familles de produits tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides et des hydrocarbures légers ; ainsi que la présence de produits plus lourds qui apparaissent à des temps de rétention supérieurs à celui de la molécule de squalane, mettant ainsi en évidence l'existence d'un processus de polymérisation (ou addition) durant la dégradation thermo-oxydante.

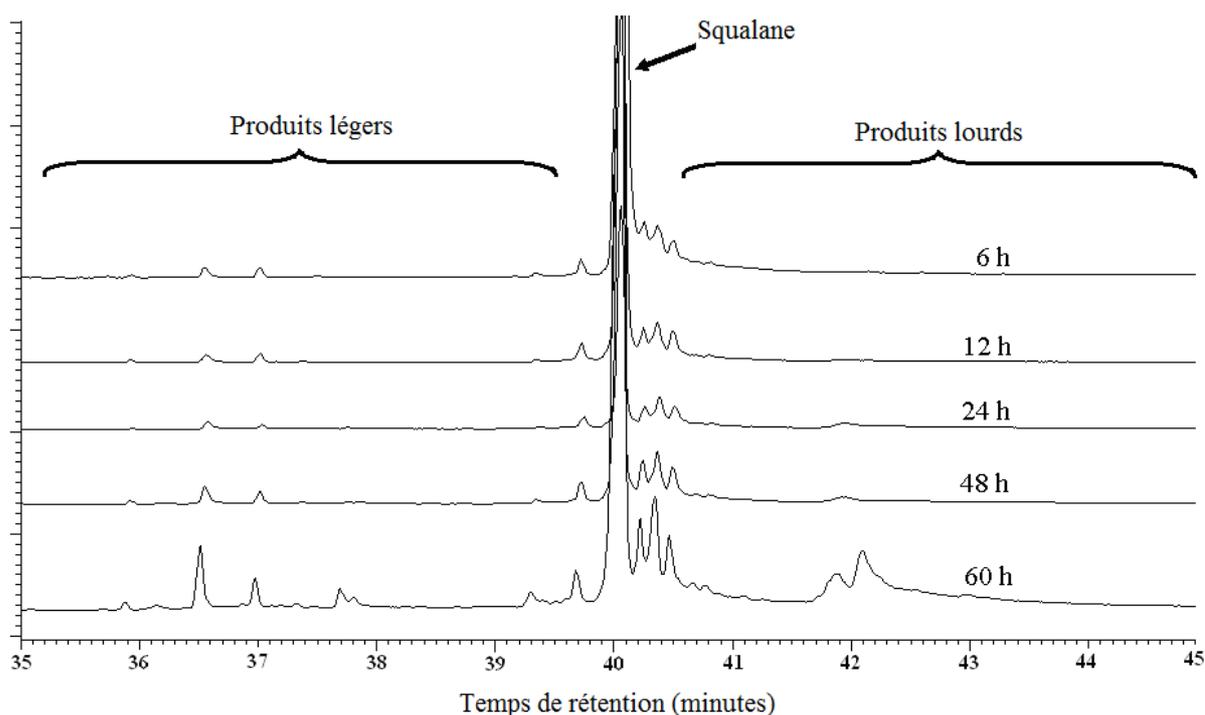


Figure IV-7. Chromatogramme des échantillons oxydés à 180°C et à différentes durées d'essais.

L'identification des produits a été réalisée grâce aux spectres de masse ; en servant à la fois de la librairie du National Institute of Standards and Technology (NIST), et de la masse moléculaire déduite grâce aux spectres de masse obtenus par ionisation chimique ; et enfin en comparant les temps de rétention à ceux de produits standards lorsque des incertitudes demeuraient au niveau des attributions.

Le tableau IV-2 présente le temps de rétention (T_R), la masse moléculaire (M), la formule brute et la structure la plus vraisemblable des principaux produits détectés pour les temps de rétention inférieurs à 30 minutes.

Tableau IV-2. Identification par GC/MS des principaux produits de dégradation

T_R (min)	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Formule	Attribution
<i>HYDROCARBURES LEGERS</i>			
5,58	114	C_8H_{18}	2-méthyl heptane
5,39	100	C_7H_{16}	2-méthyl hexane
10,65	142	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	2,6-diméthyl octane
11,52	128	C_9H_{20}	2,6-diméthyl heptane
16,88	156	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	2,6-diméthyl nonane
22,90	192	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	2,6,10-triméthyl dodécane
26,50	226	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	2, 6, 10-triméthyl tridécane

<i>ALCOOLS</i>			
6,09	116	C ₇ H ₁₆ O	5-méthyl hexan-1-ol
12,49	144	C ₉ H ₂₀ O	2,6-diméthyl heptan-3-ol
14,79	144	C ₉ H ₂₀ O	2,6-diméthyl heptan-2-ol
15,50	158	C ₁₀ H ₂₂ O	3,7-diméthyl octan-1-ol
17,01	186	C ₁₂ H ₂₆ O	5,9-diméthyl décane-1-ol
19,35	200	C ₁₃ H ₂₈ O	6,10-diméthyl undécane-2-ol
22,81	228	C ₁₅ H ₃₂ O	3,7,11-triméthyl dodécane-1-ol
27,56	298	C ₂₀ H ₄₂ O	2,7,11,15-tetraméthyl hexadécane-1-ol
<i>ALDEHYDES / CETONES</i>			
8,90	128	C ₈ H ₁₆ O	6-méthyl heptan-2-one
10,79	142	C ₉ H ₁₈ O	2,6-diméthyl heptan-4-one
12,05	142	C ₉ H ₁₈ O	2,6-diméthyl heptan-3-one
19,90	198	C ₁₃ H ₂₆ O	6,10-diméthyl undécane-2-one
21,17	210	C ₁₄ H ₂₆ O	2,6,10-triméthyl undécane
29,32	268	C ₁₈ H ₃₆ O	6,10,14-triméthyl pentadécane-2-one
<i>ACIDES / ESTERS</i>			
5,88	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	acide 2-méthyl pentanoïque
9,76	114	C ₆ H ₁₀ O ₂	acide 4-méthyl penten-3-oïque
14,88	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	4-méthyle octanoate de méthyle
27,80	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	4,8,12-triméthyl tridécanoate de méthyle

2.2. ETUDE DE L'EFFET DES ADDITIFS ANTI-OXYDANTS

Comme énoncé précédemment, les essais de thermo-oxydation réalisés avec le squalane ont été étendus au mélange squalane et additifs anti-oxydants. Cette partie a pour objectif d'étudier l'effet de l'ajout de ces anti-oxydants phénoliques.

2.2.1. Effet des anti-oxydants

Les expériences de thermo-oxydation ont été répétées en présence d'anti-oxydants phénoliques OBHP et BHT. Comme énoncé précédemment, le pourcentage de la fraction évaporée est calculé par différence entre les masses avant et après chaque essai. De plus, le calcul de la fraction de produits d'oxydation est effectué en mesurant l'aire de la bande correspondant aux carbonyles, comprise entre 1650 à 1850 cm⁻¹, sur les spectres infra-rouge.

La figure IV-8 ci-dessous montre l'évolution de la masse en fonction de la durée des essais pour les expériences réalisées à 180°C en présence d'anti-oxydants OBHP.

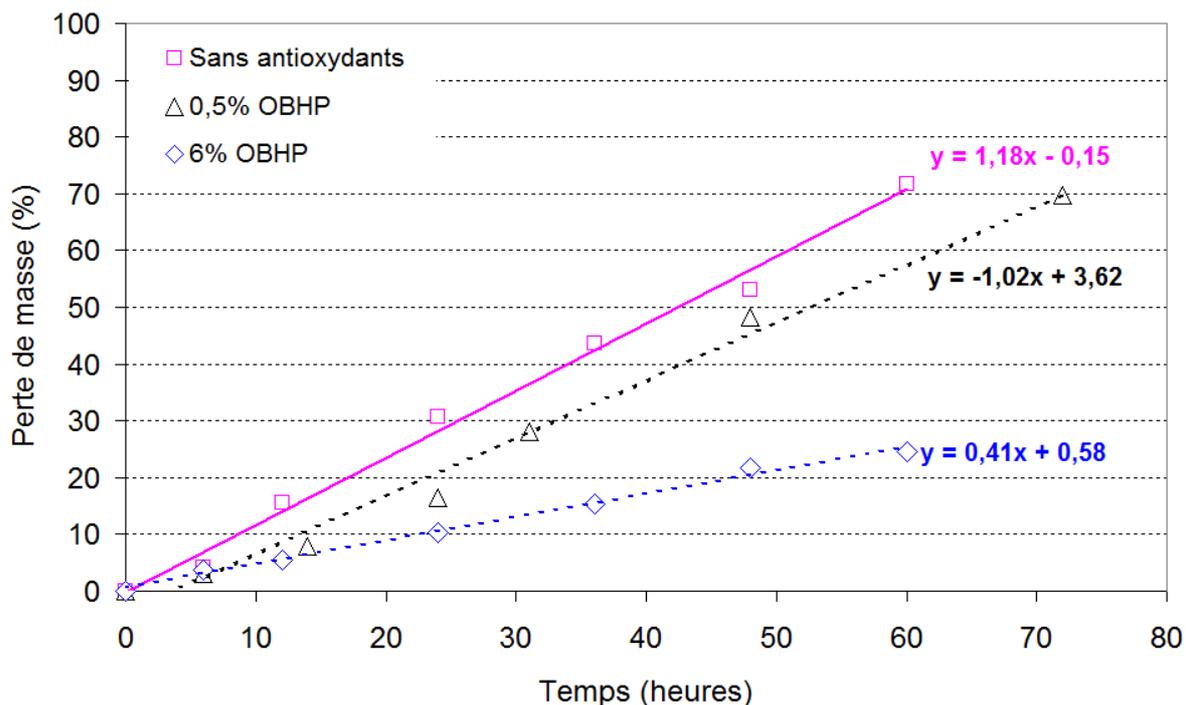


Figure IV-8. Perte de masse du squalane en fonction du temps pour les essais à 180°C en présence d'additifs anti-oxydants OBHP

On remarque que la vitesse d'évaporation diminue lorsque la quantité d'anti-oxydants OBHP augmente. Plus précisément, on observe une baisse de 65% de la vitesse d'évaporation, par rapport aux essais sans anti-oxydants, en présence de 6% d'anti-oxydants OBHP.

Par ailleurs, la figure IV-9 ci-dessous compare l'évolution du pourcentage de produits d'oxydation en fonction du temps, pour les essais réalisés à 180°C sans anti-oxydants et avec 0,5% d'anti-oxydants OBHP.

Ces résultats confirment que lors de l'ajout d'anti-oxydants, il existe une période de temps au cours de laquelle on n'identifie pas de produits d'oxydation. Cette période est appelée « période d'induction » ^{129,130,131}. A 180°C, en présence de 0,5% d'anti-oxydants OBHP la période d'induction est de l'ordre de 20 minutes. Après cette période d'induction, l'oxydation s'amorce et des produits d'oxydation sont observés.

Cependant, on peut constater que l'ajout d'antioxydant entraîne une diminution remarquable de la quantité de produits d'oxydation. Cette diminution est de l'ordre de 50%, par rapport aux essais sans anti-oxydants, en présence de 0,5% d'anti-oxydants OBHP.

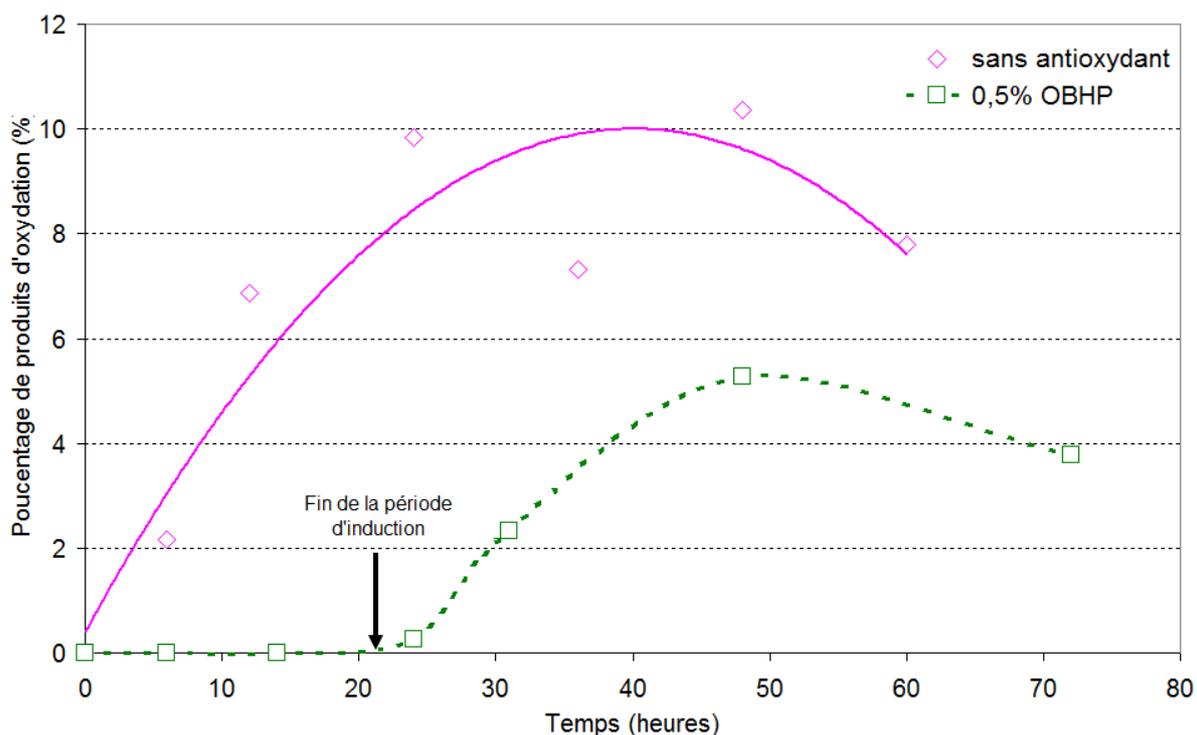


Figure IV-9. Pourcentage de produits d'oxydation en fonction du temps pour les essais à 180°C en présence d'additifs anti-oxydants OBHP

D'après ces résultats, on peut affirmer qu'il existe une corrélation entre le processus d'évaporation et le processus d'oxydation. En effet, il a été montré précédemment que l'oxydation du squalane conduit à la formation de produits plus légers, susceptibles de s'évaporer à des températures plus basses que celle du squalane.

Ainsi, lorsque la vitesse d'oxydation augmente, ce qui est le cas en absence d'anti-oxydants, la quantité de produits légers formés, qui sont plus facilement évaporés, augmente. Par conséquent, la vitesse d'évaporation augmente nettement.

Par contre, la présence d'anti-oxydants empêche la formation de produits d'oxydation pendant la période d'induction et limite la quantité formée à des durées plus longues. Ainsi, vu que la quantité de produits formés est réduite, il s'ensuivra une évaporation plus faible.

2.2.2. Effet des anti-oxydants à haute température

L'effet des anti-oxydants BHT et OBHP a été étudié à plus haute température, c'est-à-dire 205°C. Les figures IV-10 et IV-11 illustrent respectivement l'évolution de la perte de masse et du pourcentage de produits d'oxydation en fonction de la durée des essais pour les expériences réalisées à 205°C en présence de 0,5% d'anti-oxydants OBHP.

On constate qu'à cette température (c.-à-d. 205°C) la vitesse d'évaporation est légèrement plus élevée en présence d'anti-oxydants OBHP en comparaison avec les essais sans anti-oxydants (figure IV-10). De plus, après un certain temps estimé à environ 20 heures dans le cas de l'OBHP, le pourcentage de produits d'oxydation devient plus élevé en présence d'antioxydant comparé aux essais sans anti-oxydants (figure IV-11).

Le même constat a été fait avec l'ajout de l'antioxydant BHT. En effet, avec le BHT, ce phénomène est observé dès 150°C ; et il est encore plus notable à plus haute température. Cette observation est en accord les résultats des travaux de Zabarnick et al^{132,133} qui avait remarqué dans le cas de l'oxydation de certains carburants à 140°C en présence de BHT, une oxydation lente au début suivie d'une augmentation brusque de la vitesse d'oxydation. Il établit ainsi une corrélation entre cette augmentation soudaine de la vitesse d'oxydation et la consommation du BHT en dessous d'une concentration critique.

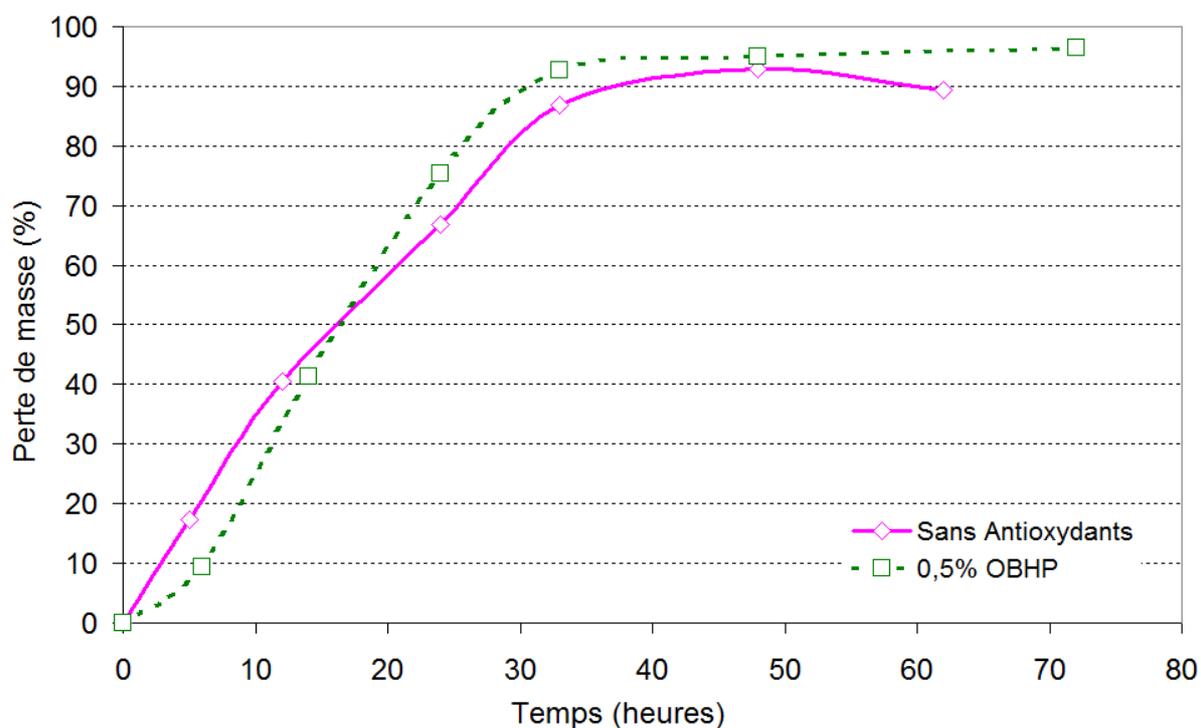


Figure IV-10. Perte de masse du squalane en fonction du temps pour les essais à 205°C en présence d'additifs anti-oxydants OBHP

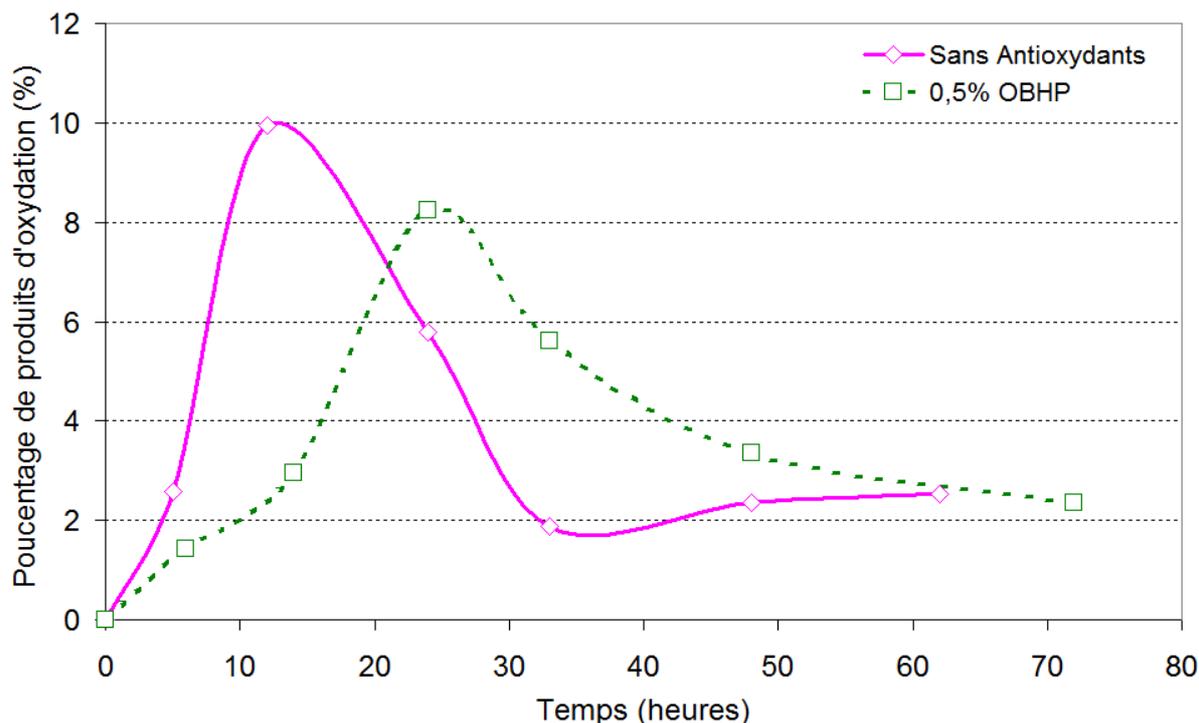


Figure IV-11. Pourcentage de produits d'oxydation en fonction du temps pour les essais à 205°C en présence d'additifs anti-oxydants OBHP

Ce phénomène pourrait être attribué à une possible réactivité inverse des anti-oxydants qui se produit au-delà d'une température seuil à partir de laquelle le processus d'oxydation s'accélère.

De plus, le fait que ce phénomène s'observe dès 150°C avec le BHT prouve que la température seuil à partir de laquelle la réactivité inverse se produit dépend de la structure de l'antioxydant utilisé. En effet, la stabilité thermique du BHT est beaucoup plus faible que celle de l'OBHP, en raison de la présence de la longue chaîne d'octadécyle propionate en position *para* de l'hydroxyle de l'OBHP. La présence d'une telle longue chaîne conduit à une plus faible volatilité de l'OBHP et à une meilleure stabilité thermique par rapport au BHT substitué en position *para* de l'hydroxyle par un groupement méthyle¹³⁴.

La conséquence principale de ces observations pour notre étude est que l'existence d'une telle « température seuil » rend difficile le développement d'un modèle cinétique en présence d'anti-oxydants. Le développement d'un tel modèle ne peut être réalisé qu'après avoir identifié au préalable la température seuil pour chaque type d'additif utilisé. Par conséquent, le modèle cinétique développé dans la suite de ce chapitre sera effectué à partir des résultats des essais de thermo-oxydation réalisés en l'absence d'additifs anti-oxydants.

3. FORMULATION DU MODELE CINETIQUE

3.1. PRESENTATION DU MODELE CINETIQUE

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures paraffiniques se déroulent suivant des mécanismes faisant intervenir des réactions de type radicalaires qui conduisent à la formation de produits primaires d'oxydation. Ensuite des réactions d'addition puis de condensation se produisent pour former des produits de hauts poids moléculaires, et des dépôts sous forme de vernis. La modélisation cinétique de chacune des étapes de ce mécanisme complexe d'oxydation et de pyrolyse des hydrocarbures paraffiniques a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs de simulation numérique^{135,136,137}.

Cependant, comme l'identification et la quantification des espèces intermédiaires (radicaux et peroxydes) sont très difficiles expérimentalement, un modèle de réaction assez simple est nécessaire pour décrire autant que possible la cinétique globale de la dégradation oxydante des hydrocarbures paraffiniques. Naidu et al¹³⁸ a proposé un tel mécanisme en admettant qu'il est possible de regrouper toutes les réactions élémentaires sous forme de transformation plus globale : oxydation, polymérisation, et évaporation (figure IV-12).

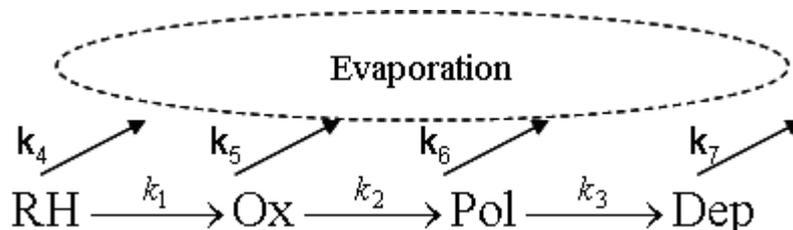


Figure IV-12. Modèle réactionnel proposé par Naidu et al pour la modélisation de la dégradation thermo-oxydante des hydrocarbures¹³⁸

Dans ce modèle, l'hydrocarbure (*RH*) est à la fois évaporé et oxydé par l'oxygène de l'air avec les constantes de vitesse respectives k_4 et k_1 . Les produits primaires d'oxydation ainsi formés (*Ox*) subissent aussi l'évaporation due à la température avec la constante de vitesse k_5 . Ils subissent de plus des réactions de condensation et de polymérisation pour former des produits de dégradation plus lourds (*Pol*) avec la constante k_2 . Ces produits lourds peuvent soit être évaporés avec la constante k_6 , soit être carbonisés pour former des dépôts (*Dep*) avec une constante de vitesse k_3 . Les produits volatilisables des dépôts formés peuvent continuer à être évaporés avec la constante k_7 .

Les équations cinétiques qui résultent de ce modèle réactionnel sont présentées ci-dessous (figure IV-13) ⁶⁶.

Les données expérimentales obtenues lors des essais d'oxydation du squalane (noté C_{30}) ont été analysées en utilisant le modèle de Naidu, afin de construire un modèle cinétique qui décrive sa dégradation thermo-oxydante. Ce modèle cinétique pourrait servir d'outil pratique permettant de suivre le processus de dégradation thermique et de prédire le vieillissement des bases d'huile lors des essais moteurs.

$$\begin{aligned}\frac{d[C_{30}]}{dt} &= -k_1[C_{30}] - k_4[C_{30}] \\ \frac{d[Ox]}{dt} &= +k_1[C_{30}] - k_2[Ox] - k_5[Ox] \\ \frac{d[Pol]}{dt} &= +k_2[Ox] - k_3[Pol] - k_6[Pol] \\ \frac{d[Evap]}{dt} &= +k_4[C_{30}] + k_5[Ox] + k_6[Pol]\end{aligned}$$

Figure IV-13. Equations cinétiques résultant du modèle proposé par Naidu et al ⁶²

D'après les expériences effectuées à la température la plus élevée (c.-à-d, 205°C), on constate qu'aucun dépôt n'est formé quelle que soit la durée de l'essai (6 à 72 heures). Seule la présence de composés insolubles a été observée. Par conséquent, on considère qu'il est possible d'apporter une légère modification au modèle de Naidu et al tenant compte de ces observations afin de l'adapter plus finement à la dégradation d'hydrocarbures constitutifs de la base d'huile, le squalane nous servant de modèle (figure IV-14).

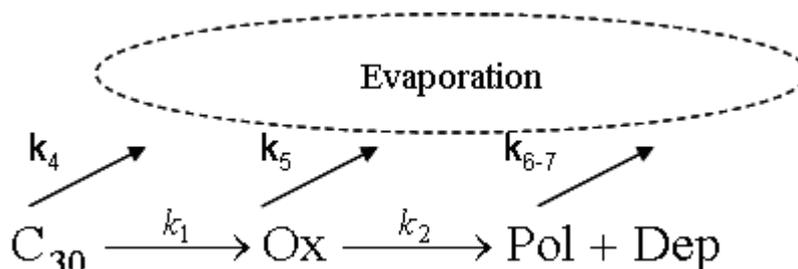


Figure IV-14. Modèle réactionnel adapté pour la modélisation de la dégradation thermo-oxydante du squalane dans nos conditions expérimentales

Le modèle simplifié considéré propose de regrouper les réactions qui conduisent à la formation de produits lourds (Pol) et de dépôts (Dep) en une seule réaction avec la constante de vitesse k_2 , et de supposer une constante de vitesse globale notée k_{6-7} pour l'évaporation des produits formés lors de cette nouvelle étape ($Pol+Dep$). Les équations cinétiques qui résultent donc de ce modèle simplifié sont présentées ci-dessous (figure IV-15).

$$\begin{aligned}\frac{d[C_{30}]}{dt} &= -k_1[C_{30}] - k_4[C_{30}] \\ \frac{d[Ox]}{dt} &= +k_1[C_{30}] - k_2[Ox] - k_5[Ox] \\ \frac{d[Pol + Dep]}{dt} &= +k_2[Ox] - k_{6-7}[Pol + Dep] \\ \frac{d[Evap]}{dt} &= +k_4[C_{30}] + k_5[Ox] + k_{6-7}[Pol + Dep]\end{aligned}$$

Figure IV-15. Equations cinétiques résultant du modèle simplifié

La résolution des équations cinétiques de la figure IV-15 permet d'obtenir l'expression de la fraction de chaque espèce en fonction du temps. Les solutions de ces équations sont données ci-dessous. Afin de compléter ces solutions, il est indispensable de déterminer les constantes cinétiques.

$$[C_{30}] = [C_{30}]_0 \times e^{-(k_1+k_4)\times t}$$

$$[Ox] = \frac{k_1 \times [C_{30}]_0}{(k_2 + k_5) - (k_1 + k_4)} \times \left\{ e^{-(k_1+k_4)\times t} - e^{-(k_2+k_5)\times t} \right\}$$

$$[Pol + Dep] = \frac{k_1 \times k_2 \times [C_{30}]_0}{(k_2 + k_5) - (k_1 + k_4)} \times \left\{ \frac{e^{-(k_1+k_4)\times t}}{k_{6-7} - (k_1 + k_4)} - \frac{e^{-(k_2+k_5)\times t}}{k_{6-7} - (k_2 + k_5)} \right\} + \frac{k_1 \times k_2 \times [C_{30}]_0 \times e^{-k_{6-7}\times t}}{(k_{6-7} - (k_2 + k_5)) \times (k_{6-7} - (k_1 + k_4))}$$

$$[E] = 100 - ([C_{30}] + [Ox] + [Pol + Dep])$$

3.2. DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSES

3.2.1. Détermination de k_1 et de k_4

La première étape du modèle d'oxydation simplifié peut être décomposée en deux étapes fictives, comme schématisé sur la figure IV-16.



Figure IV-16. Etapes fictives décrivant la formation des produits d'oxydation lors de la dégradation thermo-oxydante du squalane

En effet, ces deux étapes fictives consistent à supposer que la quantité initiale de squalane (C_{30}) est évaporée dans un premier temps, puis que seule la fraction de squalane non évaporée (appelé C_{30} réactant) est oxydée dans un deuxième temps. Ainsi, l'échantillon restant dans le creuset sera composé de squalane résiduel n'ayant pas été oxydé, et de produits d'oxydation.

Par ailleurs, la quantification du squalane résiduel (C_{30} résiduel) pour chaque échantillon dégradé a été réalisée par GC/MS en calculant le rapport entre l'aire du pic chromatographique du squalane et la somme des aires de tous les pics chromatographiques présents dans le chromatogramme.

Cette quantification permet de calculer la constante de vitesse k_1 en utilisant l'équation (1a) dans laquelle α et β sont les ordres partiels respectivement du squalane et de l'oxygène. En considérant un excès d'oxygène par rapport au squalane, et une réaction d'ordre 1 par rapport au squalane, on obtient la relation qui permet de calculer la constante k_1 (équation 1b).

$$-\frac{d[C_{30}]}{dt} = k_1 \times [C_{30}]^\alpha \times [O_2]^\beta \cong k_1 \times [C_{30}] \quad (1a)$$

$$\int_0^{[C_{30}]} \frac{d[C_{30}]}{[C_{30}]} = -k_1 \times t \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[C_{30}]}{[C_{30}]_{reac}}\right) = -k_1 \times t \quad (1b)$$

(1)

En outre, le squalane résiduel quantifié par GC/MS à partir de l'échantillon recueilli dans le creuset ne prend pas en compte ce qui a été directement évaporé sous forme de squalane pur et de produits légers d'oxydation, associés respectivement aux processus contrôlés par les constantes de vitesse k_4 et k_5 du modèle simplifié. Pour prendre en compte ces fractions évaporées, le pourcentage de chaque espèce mesurée par GC/MS a été normalisé par rapport à la quantité initiale de squalane introduit dans le creuset. Ainsi, l'équation (2) ci-dessous, qui donne l'expression de la concentration de squalane normalisée, permet de calculer la constante k_1+k_4 ; ce qui permet de déduire aisément la constante de vitesse k_4 .

$$[C_{30}] = [C_{30}]_0 \times e^{-(k_1+k_4) \times t} \quad (2)$$

3.2.2. Détermination de k_2 et de k_5

L'équation (3) ci-dessous, qui donne l'expression de la fraction de produits d'oxydation (Ox) en fonction du temps (t), admet un maximum atteint à la valeur de temps t_M .

L'expression théorique de ce temps (équation 4) a été obtenue en dérivant l'équation (3) et en posant que cette dérivée vaut zéro.

$$[Ox] = \frac{k_1 \times [C_{30}]_0}{(k_2 + k_5) - (k_1 + k_4)} \times \left\{ e^{-(k_1 + k_4) \times t} - e^{-(k_2 + k_5) \times t} \right\} \quad (3)$$

$$t_M = \frac{1}{(k_1 + k_4) - (k_2 + k_5)} \times \ln\left(\frac{k_1 + k_4}{k_2 + k_5}\right) \quad (4)$$

Le temps t_M pouvant être déterminé expérimentalement, et comme la constante $k_1 + k_4$ a pu être calculée précédemment, il est donc possible d'en déduire la constante $k_2 + k_5$ grâce à l'équation (4).

Par ailleurs, en appliquant une approche similaire à celle présentée dans le paragraphe précédent, on peut considérer que l'étape suivante du modèle simplifié peut être aussi divisée en deux étapes fictives (figure IV-17). Dans la première étape, les produits d'oxydation sont évaporés (constante de vitesse k_5), la fraction non évaporée de produits d'oxydation (Ox réactant) subit les réactions de polymérisation et de condensation pour produire les produits lourds et les composés insolubles observés expérimentalement.



Figure IV-17. Etapes fictives décrivant la formation des produits lourds

La quantification des produits d'oxydation (Ox) est réalisée par GC/MS comme dans le cas du squalane sans tenir compte de la fraction évaporée. Ainsi l'équation (5) qui donne l'expression de la fraction de produits d'oxydation (Ox) sans tenir compte des fractions évaporées, admet un maximum qui est atteint au temps t_m . L'expression théorique de ce temps, obtenue de la même façon que t_M , est donnée par l'équation (6). L'estimation expérimentale de ce temps permet le calcul de la constante k_2 puisque la valeur de la constante k_1 avait déjà été déterminée.

$$[Ox] = \frac{k_1 \times [C_{30}]_0}{k_2 - k_1} \times \left\{ e^{-k_1 \times t} - e^{-k_2 \times t} \right\} \quad (5)$$

$$t_m = \frac{1}{k_1 - k_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \quad (6)$$

3.2.3. Détermination de k_{6-7}

Dans l'équation (7a) qui donne la fraction (*Pol+Dep*) en fonction du temps (*t*), on peut supposer que la constante de vitesse k_{6-7} , relative à l'évaporation de la fraction (*Pol+Dep*), est négligeable devant les constantes k_4 et k_5 correspondant respectivement à l'évaporation du squalane (C_{30}) et des produits d'oxydation (*Ox*).

Il en résulte que la fraction (*Pol+Dep*) peut être donnée par l'expression de l'équation 7b (ci-dessous).

$$[Pol + Dep] = \frac{k_1 \times k_2 \times [C_{30}]_0}{(k_2 + k_5) - (k_1 + k_4)} \times \left\{ \frac{e^{-(k_1+k_4) \times t}}{k_{6-7} - (k_1 + k_4)} - \frac{e^{-(k_2+k_5) \times t}}{k_{6-7} - (k_2 + k_5)} \right\} + \frac{k_1 \times k_2 \times [C_{30}]_0 \times e^{-k_{6-7} \times t}}{(k_{6-7} - (k_2 + k_5)) \times (k_{6-7} - ((k_1 + k_4)))} \quad (7a)$$

$$[Pol + Dep] = \frac{k_1 \times k_2 \times [C_{30}]_0}{(k_2 + k_5) - (k_1 + k_4)} \times \left\{ \frac{e^{-(k_1+k_4) \times t}}{-(k_1 + k_4)} - \frac{e^{-(k_2+k_5) \times t}}{-(k_2 + k_5)} \right\} + \frac{k_1 \times k_2 \times [C_{30}]_0 \times e^{-k_{6-7} \times t}}{(-(k_2 + k_5)) \times (-(k_1 + k_4))} \quad (7b)$$

Cette équation admet un maximum qui est atteint à un temps noté ζ . La valeur de ζ est déterminée expérimentalement grâce aux courbes donnant l'évolution de la fraction (*Pol+Dep*) quantifiée par GC/MS. Le traitement mathématique habituel, après calcul de la dérivée de cette équation et en posant que celle-ci vaut zéro, conduit à l'équation (8) ci-dessous qui permet de calculer la constante k_{6-7} puisque toutes les autres constantes ont été calculées précédemment.

$$k_{6-7} = \frac{(k_2 + k_5) \times (k_1 + k_4)}{(k_2 + k_5) - (k_1 + k_4)} \times \left\{ e^{-(k_1+k_4) \times \zeta} - e^{-(k_2+k_5) \times \zeta} \right\} \quad (8)$$

3.3. RESULTATS ET GENERALISATION DU MODELE

En appliquant notre modèle simplifié, toutes les valeurs numériques des constantes de vitesses qui interviennent dans ce modèle ont pu être déterminées expérimentalement. Le tableau IV-3 récapitule les valeurs numériques de ces constantes de vitesse pour les essais réalisés sans anti-oxydants. D'après ces résultats, on observe que la valeur de la constante de vitesse k_2+k_5 de la réaction " $Ox \rightarrow Pol+Dep$ " est plus élevée que celle de la constante k_1+k_4 de la réaction " $C_{30} \rightarrow Ox$ ". Ce qui signifie qu'après la formation des produits primaires d'oxydation, le processus de dégradation devient plus rapide. Ainsi, l'utilisation d'un additif antioxydant devrait conduire à la diminution de la vitesse globale de réaction.

Par ailleurs, comme on pouvait le prédire, les constantes de vitesse de l'évaporation du squalane (k_4) et des produits d'oxydation (k_5) augmentent avec la température. Cependant, une telle tendance n'est pas observée pour la constante de vitesse d'évaporation des produits lourds (k_{6-7}). En effet, les produits de polymérisation formés ont des points d'ébullition bien plus élevés que celui du squalane (350°C à pression atmosphérique), puisqu'ils sont élués à des temps de rétention plus élevés que celui du squalane (cf. figure IV-7 du paragraphe 2.1.3). La température d'expérience (150°C, 180°C ou 205°C) n'est donc pas suffisante pour avoir une vitesse d'évaporation élevée. En outre, on sait que la formation de produits lourds est favorisée par une élévation de la température. Or, ces produits lourds sont très peu vaporisables dans nos conditions expérimentales. On observe donc une diminution de la constante de vitesse k_{6-7} .

Tableau IV-3. Valeurs des constantes de vitesse pour les essais sans anti-oxydants

k_i (x 10^{-3} heures.s $^{-1}$)	150°C	180°C	205°C
k_1	4	16	20
k_4	4	9	21
k_1+k_4	8	25	41
k_2	37	45	75
k_5	5	19	74
k_2+k_5	42	64	149
k_{6-7}	5	2	1

Puisque toutes les valeurs numériques des constantes de vitesses du modèle sont connues, on peut tracer l'évolution des différentes fractions en fonction du temps. A titre d'illustration, la figure IV-18 reporte l'évolution de la fraction évaporée (Evap.), de squalane résiduel (C_{30}), de produits d'oxydation (Ox) et de produits lourds (Pol) en fonction de la durée pour les tests de thermo-oxydation réalisés à 180°C en l'absence d'anti-oxydants. Comme on

peut le remarquer, les courbes théoriques obtenues sont bien en accord avec les points expérimentaux.

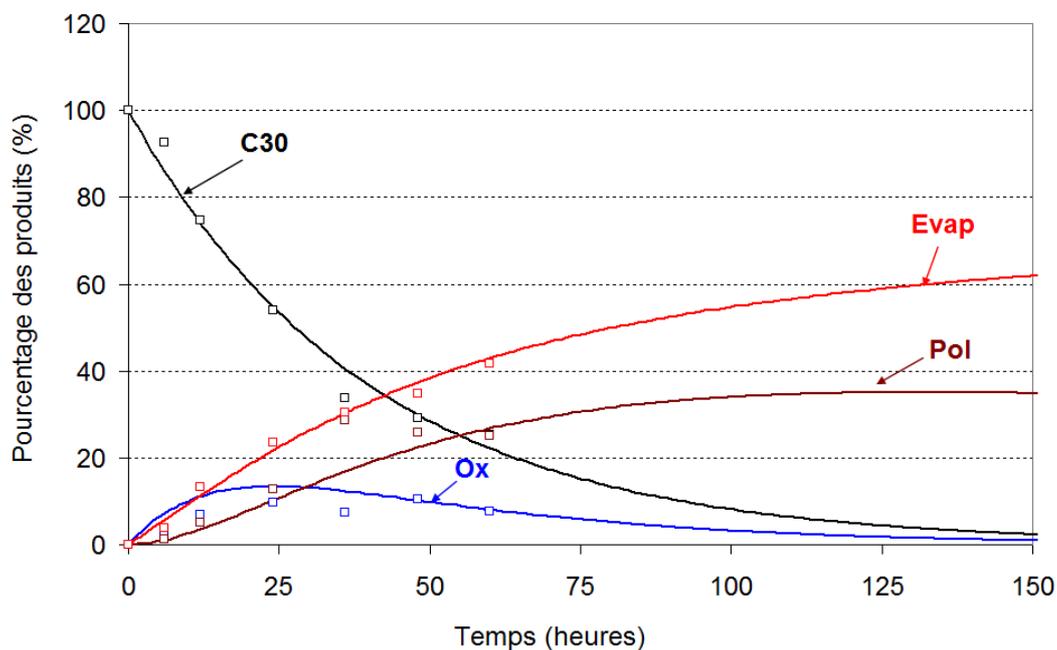


Figure IV-18. Evolution du pourcentage de squalane et des produits de dégradation en fonction de la durée des essais à 180°C : points expérimentaux et courbes théoriques

Les réactions qui se produisent lors de la dégradation oxydante du squalane ont lieu avec les constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_4 , k_5 et k_{6-7} , déterminées précédemment. Chacune de ces constantes peut être exprimées, suivant la loi d'Arrhenius, sous la forme d'une fonction mathématique qui dépend de la température. L'expression de ces constantes de vitesse selon la loi d'Arrhenius est donc présentée dans l'équation (9).

Comme les expériences ont été répétées pour trois températures différentes (150°C, 180°C et 205°C), les énergies d'activation exprimées dans l'équation d'Arrhenius peuvent donc être déterminées à partir de la pente de la courbe $\ln(k_i)=f(1/T)$.

$$\ln k_i = \ln k_{i,0} - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

L'énergie d'activation obtenue pour la réaction " $C_{30} \rightarrow Ox$ ", en tenant compte de l'évaporation, est de 12 kcal.mol⁻¹ alors que celle de la réaction " $Ox \rightarrow Pol+Dep$ " est de 9 kcal.mol⁻¹. Ces valeurs correspondent l'ordre de grandeur des énergies d'activation reportées dans la littérature (entre 9 and 15 kcal.mol⁻¹)¹²⁴⁻¹²⁸. Ce résultat permet de valider l'hypothèse faite pour faciliter la détermination des constantes de vitesse ; il s'agit de celle qui a consisté à séparer l'évaporation et l'oxydation proprement dite en deux étapes fictives même si l'on sait que ces deux processus se déroulent en réalité simultanément.

4. CONCLUSION

Ce chapitre sur la thermo-oxydation du squalane ($C_{30}H_{62}$), choisi comme modèle d'hydrocarbure pour simuler la base d'huile SAE 5W-30, a permis de montrer tout d'abord une accélération de la dégradation de l'hydrocarbure en fonction du temps et de la température. Les essais réalisés en présence d'anti-oxydants ont permis de montrer qu'il y a bien une période d'induction au cours de laquelle le processus d'oxydation n'est pas observé ; après cette période d'induction, la réaction d'oxydation s'amorce. La vitesse de formation de produits de dégradation reste néanmoins inférieure à celle obtenue sans anti-oxydants.

Bien que l'efficacité des anti-oxydants ait été ainsi prouvée, il est apparu qu'il existe une température seuil à partir de laquelle la réactivité s'inverse, conduisant ainsi à une dégradation plus importante de l'hydrocarbure en présence d'anti-oxydants. Cette température seuil dépend de la structure de l'antioxydant utilisé.

En adaptant un modèle cinétique aux présentes conditions expérimentales, il a été possible de calculer les constantes de vitesse des principales étapes du processus de dégradation de l'hydrocarbure en absence d'antioxydant ; ce qui a permis de déterminer les énergies d'activation dont les valeurs sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature. Ce modèle cinétique facilement extrapolable à différentes températures peut être utilisé comme un outil pratique pour suivre la dégradation thermique du squalane et de façon plus générale, des hydrocarbures. La construction d'un tel modèle en présence d'anti-oxydants nécessitera la détermination préalable de la température seuil pour l'antioxydant utilisé.

Cette étude fournit une base très intéressante dans la compréhension du mécanisme de dégradation des huiles. Cependant les expériences ayant été menées dans un four tubulaire à pression atmosphérique, la présente étude ne prend pas en compte la complexité du fonctionnement des moteurs Diesel surtout les conditions de la première gorge de piston. La prise en compte de cette complexité nécessitera la conception d'un équipement permettant de reproduire toutes les conditions physico-chimiques de la première gorge de piston.

C'est l'objet du chapitre suivant qui porte sur l'étude de la dégradation du squalane en condition de première gorge de piston de moteur Diesel.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DEGRADATION DU SQUALANE EN CONDITION DE 1^{ERE} GORGE DE PISTON

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la modélisation de la base de l'huile de grade SAE 5W-30 par le squalane ($C_{30}H_{62}$) est un excellent moyen pour étudier simplement les mécanismes de dégradation des huiles en condition thermo-oxydante. L'utilisation d'une telle molécule simple a permis d'optimiser l'identification des produits de dégradation, de suivre leur évolution dans le temps et de poser les bases pour la construction d'un modèle cinétique utilisable comme outil prédictif de la dégradation thermique des hydrocarbures présents dans l'huile moteur.

La plupart des études réalisées à partir d'hydrocarbures modèles ont été effectuées soit par simulation numérique, soit à l'aide de moyens expérimentaux permettant d'effectuer des traitements thermiques en milieu oxydant^{139,140}. La plupart de ces études reproduisent les conditions du carter d'huile. A notre connaissance, très peu d'études ont porté sur la dégradation d'hydrocarbures modèles en condition de première gorge de piston. En effet, dans les conditions opératoires des moteurs Diesel, le lubrifiant en fond de première gorge se trouve confronté à des régimes de températures et de pressions très élevées.

Les travaux réalisés dans les chapitres précédents ont permis de mieux connaître l'effet de la température sur les mécanismes de dégradation des lubrifiants. Cependant, lors de ces travaux, l'influence de la pression n'a pas été étudiée.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'étudier les mécanismes de dégradation du squalane dans les conditions de première gorge de piston de moteurs Diesel à l'aide d'un micro-réacteur spécialement conçu à cet effet.

Après une présentation de la conception du micro-réacteur, l'effet de ces différents paramètres sera étudié par le biais d'un plan d'expérience. Ensuite, une approche cinétique sera réalisée afin de décrire les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation du squalane en condition de première gorge de piston de moteurs Diesel.

1. CONCEPTION DU MICROREACTEUR

1.1. CARACTERISTIQUES DU MICRO-REACTEUR

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation des huiles dans les conditions de première gorge de piston de moteur Diesel, un micro-réacteur a été conçu pour simuler ces conditions. La réalisation de ce micro-réacteur a été confiée à la société Autoclave France. Les caractéristiques principales du micro-réacteur sont rappelées dans cette partie.

1.1.1. Exigences majeures du cahier de charges

Comme cela a été précisé précédemment, les études réalisées précédemment sur la dégradation des huiles ont été effectuées à pression atmosphérique. Le but du micro-réacteur est donc de pouvoir étudier l'effet de la pression et les interactions possibles avec les autres paramètres sur la dégradation des huiles. Par conséquent, la principale exigence du cahier de charges du micro-réacteur est la possibilité de monter en pression dans le réacteur.

Ainsi, la pression maximale choisie pour le micro-réacteur est de 60 bars. Cette valeur a été choisie pour des raisons liées à son dimensionnement. Bien que plus faible que la pression maximale atteinte en fond de première gorge, c'est-à-dire environ 80 bars à 4000 tours/minutes et pleine charge, cette valeur sera largement suffisante pour évaluer l'influence de la pression sur le processus de dégradation thermique du squalane. De plus les pressions calculées pour la première gorge de piston ne sont que des pressions instantanées et le lubrifiant dans la gorge est soumis à de fortes variations de pression allant de la pression atmosphérique à la pression maximale atteinte à l'explosion (80 bars environ à 4000 tours/minutes et pleine charge).

En outre, compte tenu des températures de gaz de blow-by atteintes en fond de première gorge de piston, la température maximale de fonctionnement du micro-réacteur a été fixée à 650°C. En effet, durant tout le cycle Diesel, la température du gaz de blow-by est toujours inférieure à cette valeur sauf lors de l'explosion et de la phase de combustion et détente où celle-ci croît jusqu'à 1400°C.

Par ailleurs, la particularité des conditions de première gorge de piston de moteur Diesel est que le gaz de blow-by et le lubrifiant présent dans la gorge sont à des températures différentes. Par conséquent, il a été exigé que le micro-réacteur puisse reproduire cette différence de température. La valeur de température maximale fixée pour la température de l'huile est de 400°C.

1.1.2. Description du micro-réacteur

Le schéma fonctionnel du micro-réacteur est présenté dans la figure V-1. Ce schéma montre que le micro-réacteur peut être scindé en trois parties différentes : la platine d'injection des réactifs gazeux, la chambre de réaction, et la platine de prélèvement de la phase gazeuse.

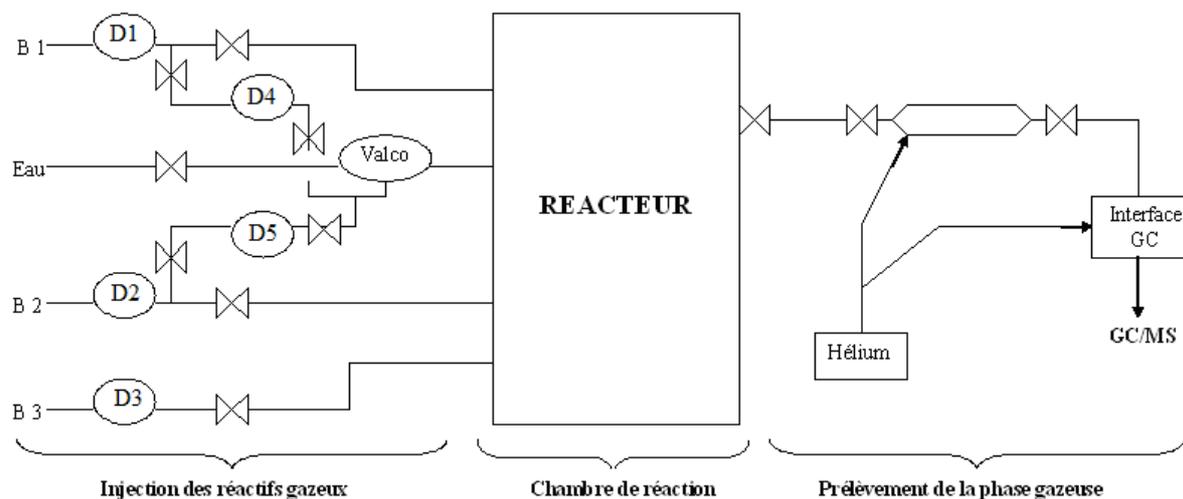


Figure V-1. Schéma fonctionnel du micro-réacteur

1.1.2.1 Platine d'injection des réactifs gazeux

Comme présenté sur le schéma précédent, quatre entrées ont été prévues pour alimenter le micro-réacteur en gaz.

Parmi ces quatre entrées, trois ont été dédiées à l'alimentation par le biais de bouteilles de gaz. Ce sont les entrées notées B₁, B₂ et B₃. Sur chacune des entrées sont placés des manodétendeurs (D₁, D₂, D₃) qui fonctionnent avec une pression d'admission maximale de 250 bars. Deux autres manodétendeurs (D₄ et D₅) ont été placés à la sortie des manodétendeurs D₁, D₂. Ceux-ci ont une pression d'admission plus faible (50 bars) et permettent ainsi une meilleure précision aux basses pressions.

La quatrième entrée a été réservée pour l'alimentation en eau. Avec une pompe HPLC connectée à l'entrée d'eau, il est possible d'injecter de l'eau qui sera collectée dans une vanne de type « Valco ». Puis, avec les gaz provenant des entrées B₁ et B₂, via les manodétendeurs D₄ et D₅, l'eau peut être reprise pour être pulvérisée dans la chambre de réaction.

1.1.2.2 *Chambre de réaction*

La chambre de réaction du micro-réacteur est composée d'un corps, d'une bride supérieure où est installé un agitateur, et d'une bride inférieure où sont logées les assiettes permettant les tests de l'huile. Cette bride est équipée d'un système de refroidissement qui permet d'avoir une température d'huile plus faible que celle du réacteur. L'étanchéité du réacteur est assurée par un joint plat en cuivre et les brides sont fixées par 8 vis en inox. La figure V-2 ci-dessous montre la chambre de réaction (un schéma est présenté p. 132).

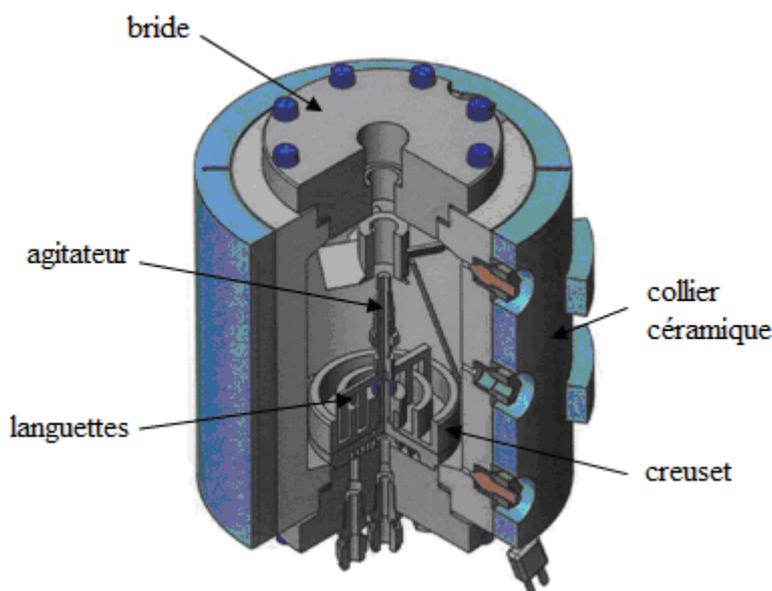


Figure V-2. Schéma de la chambre de réaction du micro-réacteur

Un manomètre est directement connecté à la chambre de réaction grâce à un tube. Celui-ci indique en permanence la pression à l'intérieur de l'enceinte. Un disque de rupture est aussi relié à la chambre de réaction. Cet équipement assure une protection passive du micro-réacteur contre toute surpression dangereuse. La pression de tarage du disque de rupture est inférieure à la pression maximale admissible de l'autoclave. Dans notre cas, celle-ci est de 54 bars.

Le corps de la chambre de réaction est recouvert d'un collier céramique, constitué d'une résistance en fil nickel-chrome, qui permet d'assurer le chauffage par conduction et rayonnement jusqu'à 900°C. Une sonde thermocouple de type K (-200 à 1200°C) est placée directement au cœur de la chambre de réaction. Elle permet de contrôler la température de l'enceinte.

Par ailleurs, le couvercle où est logé le creuset permettant les tests de l'huile, appelé dans la suite *plateau*, est refroidi par de l'air circulant dans le serpentin présent dans le

couvercle. Connecté au réseau d'air comprimé à 6 bars par l'intermédiaire d'une électrovanne, un vortex permet d'amplifier le débit d'air dans le serpentin, et d'obtenir ainsi un refroidissement plus efficace du plateau jusqu'à la température de consigne. Une fois la température de consigne atteinte, l'électrovanne se referme automatiquement. Un thermocouple de type K permet de contrôler la température du plateau.

L'échantillon à tester est placé dans un creuset comportant deux gorges circulaires. Des languettes plongeant dans les deux gorges permettent d'agiter l'huile. L'agitation est effectuée grâce à un agitateur entraîné par un moteur électrique.

1.1.2.3 Platine de prélèvement

Le prélèvement est effectué en fin d'essai. Une vanne « deux voies » isole l'enceinte du réacteur du système de prélèvement. Ainsi la sortie du gaz est réalisée par cette vanne. Le gaz prélevé est stocké dans le système de prélèvement. Ce dernier est équipé d'un cordon chauffant permettant de maintenir la température jusqu'à 250°C maximum. Le chauffage du système de prélèvement permet d'éviter d'éventuels phénomènes de condensation de produits. Une détente est prévue de façon à pouvoir prélever plus aisément le fluide gazeux pour une analyse chimique soit par GC/MS, soit par FT-IR.

1.2. FONCTIONNEMENT DU MICRO-REACTEUR

Dans un premier temps, l'échantillon à tester est placé dans les deux gorges du creuset. Le creuset est ensuite posé sur le plateau. Un joint de cuivre est alors introduit à l'emplacement dédié à cet effet. Le tout est introduit dans l'enceinte et vissé contre le réacteur grâce à huit vis à l'aide d'une clé dynamométrique permettant d'appliquer un couple de serrage de 30 Nm. Ce couple de serrage est suffisant pour éviter toute fuite de gaz. La figure V-3 ci-dessous reporte la méthode de montage du plateau.

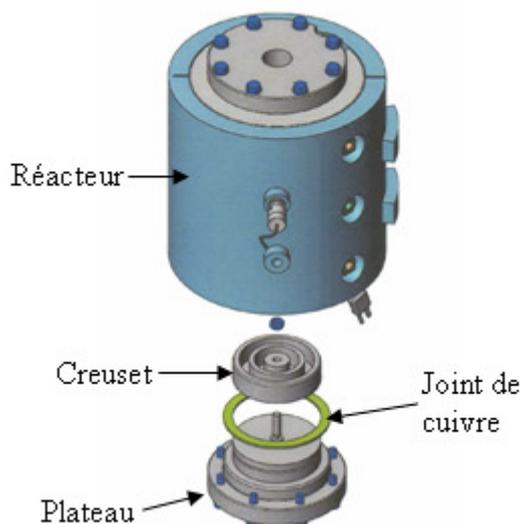


Figure V-3. Schéma de montage du plateau

Une fois l'échantillon placé, la chambre de réaction est remplie de gaz inerte puis purgée afin de retirer toute trace d'air résiduel. Ensuite le gaz réactif choisi est introduit dans le réacteur à la pression initiale P_i , à température ambiante. Cette pression est calculée par la relation $PV = n.R.T$ de façon à ce qu'à la température d'essai T_f , la pression dans l'enceinte du réacteur soit égale à la pression d'essai P_f . En effet, cela est rendu possible par le fait que le volume du réacteur et la quantité de matière de gaz soient constants.

Le réacteur étant à la pression P_i , un programme de chauffage du réacteur est appliqué grâce à un contrôleur Eurotherm 3216. Ce programme comporte la rampe de chauffage, la température palier, et la durée pendant laquelle est maintenue la température palier. A la fin de cette durée, le refroidissement s'effectue automatiquement sans qu'il ne soit nécessaire de l'actionner manuellement.

La température du plateau est aussi programmée grâce à un contrôleur Eurotherm 32h8. Ce contrôleur est configuré avec une alarme de sécurité haute non mémorisée pouvant varier de 150°C à 400°C. Lors du dépassement de la température de consigne du plateau, correspondant à la valeur d'alarme, celle-ci est activée et provoque l'ouverture automatique de l'électrovanne de refroidissement.

Une lecture numérique de la pression est effectuée sur un deuxième contrôleur Eurotherm 32h8.

2. PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIENCE

2.1. PRESENTATION DES PARAMETRES DE L'ETUDE

Comme nous l'avons évoqué, le principal objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des différents paramètres de fonctionnement de la première gorge de piston du moteur Diesel sur les mécanismes de dégradation du squalane qui modélise la base de l'huile SAE 5W30 utilisée dans les chapitres précédents. Les paramètres qui ont donc été considérés dans le cadre de cette étude sont :

- la température du réacteur (T_r), qui sera comprise entre 300°C et 370°C, simule la température T_{gaz} du gaz de blow-by,
- la température du plateau (T_p), qui sera comprise entre 200°C et 250°C, correspond à la température de l'huile.

Bien qu'il soit possible de chauffer le réacteur jusqu'à 650°C, la gamme de température de 300°C à 370°C a été choisie à cause de la difficulté d'atteindre avec le micro-réacteur un écart de température de plus de 200°C entre la température du réacteur (T_r) et celle du plateau comportant l'échantillon (T_p). En effet, si on avait choisi par exemple la valeur de 450°C pour T_r , il aurait alors été impossible d'effectuer des expériences à 250°C pour T_p .

- la pression (P) du réacteur varie entre 10 et 20 bars. Nous avons choisi d'étudier l'effet de la pression jusqu'à 20 bars, car des essais préliminaires avaient montré que cette valeur maximale (20 bars) était suffisante pour constater l'influence éventuelle de la pression. De plus, une valeur plus basse que la pression maximale admise dans le réacteur (50 bars) permettrait de travailler en toute sécurité et d'éviter des surpressions dangereuses dans la chambre de réaction.
- la durée des essais (D) ; ce paramètre est important si l'on veut par la suite avoir une approche cinétique du phénomène. Ici, la durée varie de 3 à 12 heures.

L'étude de l'influence de ces paramètres sur les mécanismes de dégradation du squalane peut être réalisée grâce à deux stratégies différentes¹⁴¹ : une méthode traditionnelle (par balayage des paramètres), ou une méthode par plan d'expériences. Le choix de l'une ou l'autre dépendra notamment des informations que l'on veut pouvoir obtenir à l'issue des expériences et du temps dont on dispose pour la réalisation de l'étude.

2.2. PRESENTATION DE LA METHODE PAR BALAYAGE DES PARAMETRES

Le présent problème se résume à l'étude de quatre paramètres (facteurs) : T_r , T_p , P et D . Chacun des paramètres peut prendre des valeurs comprises entre un minimum $\{T_r(\min), T_p(\min), P(\min), D(\min)\}$ et un maximum $\{T_r(\max), T_p(\max), P(\max), D(\max)\}$.

Il s'agit d'étudier l'influence de ces grandeurs sur le système. La démarche traditionnelle, employée de façon intuitive, consiste à étudier les quatre facteurs séparément.

En effet, on fixe par exemple les trois facteurs (T_r , T_p , P) à un niveau moyen pour étudier ensuite la réponse du système lorsque le quatrième paramètre D varie de $D(\min)$ à $D(\max)$. On peut choisir d'effectuer les essais avec par exemple quatre valeurs de D .

On réalise la même expérience pour étudier l'influence de P , T_p et T_r . Au total, 16 essais auront été réalisés.

Cependant, le problème est de savoir si l'on a pu avoir une bonne connaissance du système grâce à ces 16 essais. En effet, l'action de D sur le système lorsque les autres facteurs sont à un niveau moyen est connu, mais son action lorsque ceux-ci sont à des niveaux différents n'est pas connu. Il en est de même pour l'action des trois paramètres pris séparément.

Pour être capable de répondre de façon exhaustive à ce problème, il faudrait effectuer un maillage du domaine de validité des quatre variables et effectuer un test à chaque nœud du maillage. Dans ce cas, il faudrait réaliser $4^4 = 256$ expériences. Cela prendrait donc trop de temps. Même si l'on avait choisi d'effectuer les essais avec 3 valeurs pour chaque facteur, cela ferait 81 essais à réaliser ; ce qui est déjà trop important.

Par conséquent, appliquer la méthode traditionnelle pour étudier l'influence des différents paramètres sur les mécanismes de dégradation du squalane en condition de 1^{ère} gorge de piston, est assez lourd et difficile à mettre en œuvre en pratique puisqu'il demande un nombre d'expériences très élevé ; d'où le recours à la méthode par plan d'expériences¹⁴² dont l'intérêt est la réduction du nombre d'expériences.

2.3. PRESENTATION DE LA METHODE PAR PLAN D'EXPERIENCES

2.3.1. Construction de la matrice d'expériences

2.3.1.1 Niveaux des différents facteurs

Comme nous l'avons vu, ce travail porte sur l'étude de l'influence de quatre paramètres. Nous avons choisi pour cette étude deux niveaux pour chacun des facteurs. Il

s'agit des valeurs « *min* » correspondant au niveau “-1” et de valeurs « *max* » correspondant au niveau “+1”.

En outre, afin de vérifier l'éventuelle linéarité des réponses, nous avons choisi un troisième niveau appelé niveau “0”. Ce niveau est le point « milieu » c'est-à-dire que les valeurs prises par les facteurs correspondent au milieu de leur intervalle de variation.

Le tableau V-1 récapitule les valeurs des deux niveaux possibles pour chaque facteur et celle du point « milieu ».

Tableau V-1. Valeurs des deux niveaux pour les différents facteurs

Niveaux	T _r (°C)	T _p (°C)	Pression (bars)	Durée (heures)
-1	300	200	10	3
0	335	225	15	6
+1	370	250	20	12

2.3.1.2 Matrice d'expériences

Comme nous n'avons aucune connaissance sur le comportement du système lorsque les facteurs sont placés aux niveaux définis précédemment, nous avons choisi d'effectuer un plan complet (voir l'annexe 4). Cependant, ce plan a été construit avec deux niveaux (“-1” et “+1”) afin de réduire le nombre d'expériences à réaliser. Ainsi, le plan complet composé de 4 facteurs et de deux niveaux par facteurs, implique $2^4 = 16$ expériences.

Comme il a été déjà précisé, le point milieu a été choisi afin d'étudier la linéarité des réponses. Pour cela, des essais au point milieu ont été effectués. Ceux-ci ont été répétés 4 fois.

Le nombre d'expériences à effectuer dans le cadre de ce plan complet est donc de 20.

Le tableau V-2 ci-dessous présente la matrice des expériences. La dernière colonne du tableau présente la fraction molaire d'oxygène présent dans le réacteur lors de chaque essai. Cette fraction d'oxygène a été calculée grâce à la loi des gaz parfaits ($PV=nRT$) appliquée à la pression du réacteur (P_r) et à la température du réacteur (T_r).

Tableau V-2. Matrice des expériences pour le plan complet 2⁴ et 4 expériences au point milieu

N° essai	T _r	T _p	P	D	N° essai	T _r	T _p	P	D	χ(O ₂)
1	0	0	0	0	1	335	225	15	6	0,062
2	-1	-1	-1	-1	2	300	200	10	3	0,044
3	-1	-1	-1	1	3	300	200	10	12	0,044
4	-1	-1	1	-1	4	300	200	20	3	0,088
5	-1	-1	1	1	5	300	200	20	12	0,088
6	0	0	0	0	6	335	225	15	6	0,062
7	-1	1	-1	-1	7	300	250	10	3	0,044
8	-1	1	-1	1	8	300	250	10	12	0,044
9	-1	1	1	-1	9	300	250	20	3	0,088
10	-1	1	1	1	10	300	250	20	12	0,088
11	0	0	0	0	11	335	225	15	6	0,062
12	1	-1	-1	-1	12	370	200	10	3	0,039
13	1	-1	-1	1	13	370	200	10	12	0,039
14	1	-1	1	-1	14	370	200	20	3	0,079
15	1	-1	1	1	15	370	200	20	12	0,079
16	0	0	0	0	16	335	225	15	6	0,062
17	1	1	-1	-1	17	370	250	10	3	0,039
18	1	1	-1	1	18	370	250	10	12	0,039
19	1	1	1	-1	19	370	250	20	3	0,079
20	1	1	1	1	20	370	250	20	12	0,079

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence du milieu réactionnel, les expériences ont été réalisées dans des environnements gazeux différents.

En effet, comme nous l'avons rappelé, la composition du gaz de blow-by varie avec le cycle moteur. A l'admission et lors de la phase de compression, le gaz de blow-by a une composition plutôt proche de celle de l'air avec environ 20% d'oxygène. Lors de la combustion et de la détente, sa composition se rapproche plutôt de celle du gaz d'échappement avec environ 4% d'oxygène.

Ainsi pour notre étude, nous avons choisi d'étudier les facteurs sur la dégradation du squalane dans les milieux suivants :

- atmosphère oxydante avec de l'air pur composé d'environ 20% d'oxygène et de 80% d'azote,
- atmosphère moins oxydante avec 10% d'oxygène et de 90% d'azote,
- et atmosphère inerte composée uniquement d'azote pur.

2.3.2. Protocole expérimental

Environ 1 mL de squalane est introduit dans chacune des deux gorges circulaires du creuset porte-échantillon. Le creuset est placé sur le plateau puis introduit dans le réacteur comme présenté sur le schéma de la figure V-4 ci-dessous. Une purge est effectuée en introduisant de l'azote dans le réacteur. Ensuite le gaz choisi (air pur, azote pur, ou mélange constitué de 10% d'oxygène et 90% d'azote) est introduit dans le réacteur initialement à la température ambiante : 25°C.

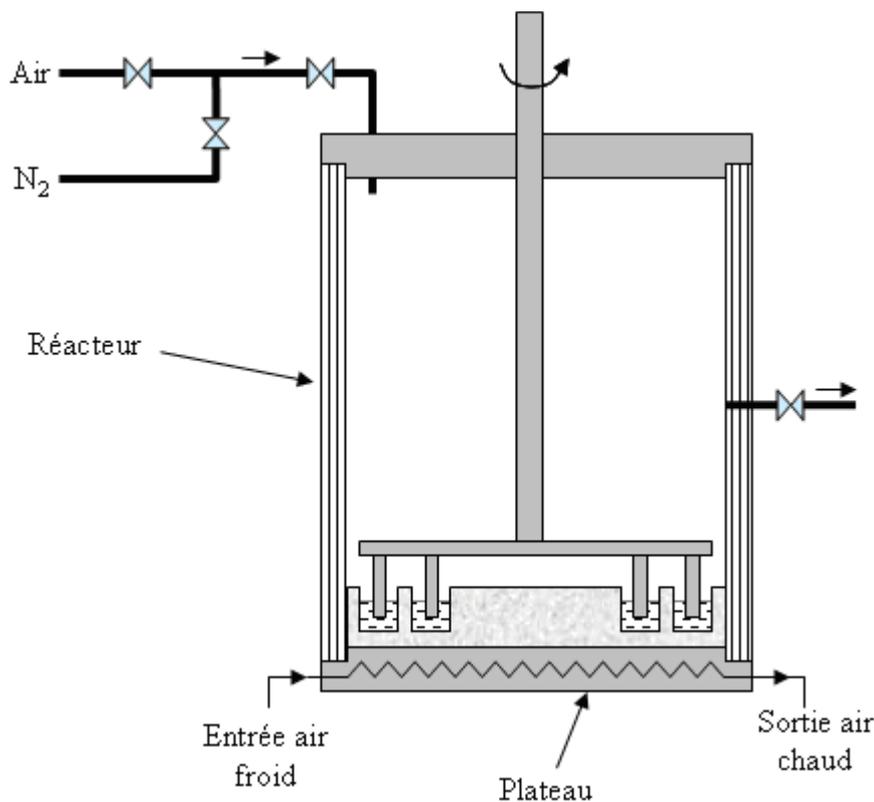


Figure V-4. Schéma de montage expérimental

La pression totale d'admission (P_{adm}) est donnée en fonction de la pression finale voulue à la température T_r de l'expérience en cours. Ainsi, comme indiqué sur le graphe ci-dessous (Figure V-5), pour réaliser l'expérience à 10 bars avec une température de réacteur T_r à 370°C, la pression totale d'admission doit être de 4,8 bars.

Dans le cas des expériences avec de l'air pur ou de l'azote pur, on introduit le gaz directement à la pression totale d'admission.

Mais en ce qui concerne les expériences avec 90% d'azote et 10% d'oxygène, le mélange est obtenu en introduisant l'air et l'azote pur avec une pression partielle égale $\frac{P_{adm}}{2}$.

Ainsi dans le cas d'une expérience à 10 bars avec une température de réacteur T_r à 370°C, la pression totale d'admission étant de 4,8 bars, les pressions partielles de l'air et de l'azote doivent donc être de 2,4 bars.

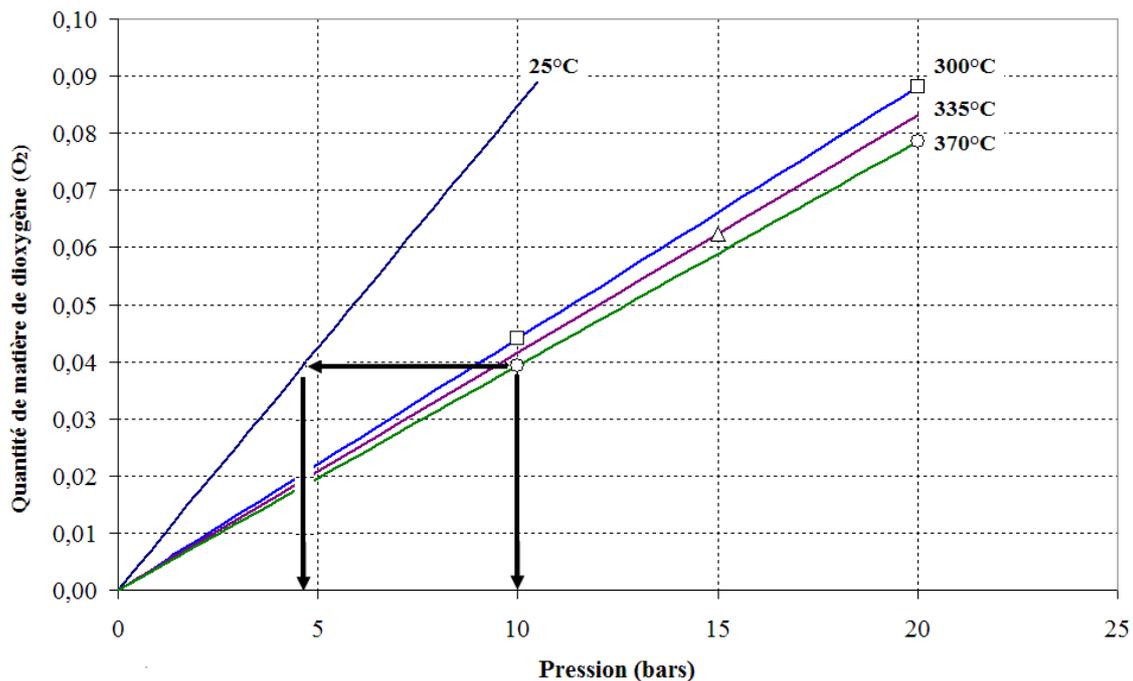


Figure V-5. Graphe permettant de déterminer les pressions d'admission à 25°C en fonction de la température T_r et de la pression P d'expérience

Dans le cas des essais réalisés avec de l'air (20% de dioxygène), le ratio $\frac{O_2}{C_{30}}$ qui correspond à l'excès de dioxygène par rapport au squalane est de 9,75 ; tandis que pour les essais réalisés avec le mélange composé d'air et d'azote pur (soit 10% de dioxygène), ce ratio est de 4,75. Par conséquent, dans nos conditions expérimentales, les simulations de la thermo-oxydation se dérouleront toujours avec une fraction d'oxygène toujours présente dans le milieu réactif. Par exemple, dans l'hypothèse d'une consommation totale du squalane lors des essais avec le mélange air-azote, le milieu réactif devrait contenir encore environ 8% de d'oxygène. Ce taux devrait être de 18% pour les essais avec de l'air pur.

Cette information est importante puisqu'elle permet d'affirmer que quelle que soit la durée des essais, la réaction de thermo-oxydation ne sera pas limitée par le défaut d'oxygène.

Une fois le réacteur chargé avec le gaz réactif, l'Eurotherm 3216 du programme de chauffage est configuré. En effet, une rampe de chauffage de 40°C/min est appliquée. La température palier qui correspond à la température T_r d'expérience (300°C, 335°C ou 370°C) et la durée D de l'essai (3h, 6h ou 12h) sont rentrées. L'agitation est mise en route et réglée à 85 tours/min.

On contrôle la montée en pression dans le réacteur en vérifiant l'indication du manomètre et de l'afficheur Eurotherm 3216. En cas de dépassement de la pression d'expérience P désirée à la température palier (T_r) une vidange est effectuée pour revenir à la pression voulue. Les expériences de mise en route ont montré que la pression de l'enceinte reste stable pendant une durée de plusieurs jours.

Par ailleurs, l'Eurotherm 32h8 qui pilote la température du plateau (T_p) est placée à la consigne de la température T_p . Le refroidissement du plateau se met automatiquement en route par l'ouverture de l'électrovanne d'air de refroidissement, lorsque la température de consigne du plateau T_p est dépassée.

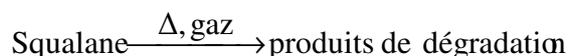
Lorsque tous les paramètres sont réglés, l'expérience est lancée. A la fin de la durée de l'expérience, le programme s'arrête et le refroidissement s'effectue alors automatiquement. Une fois que le réacteur est complètement froid, c'est-à-dire à la température ambiante, le plateau est retiré. Puis le squalane dégradé est récupéré dans un *vial* afin d'effectuer les différentes analyses chimiques (GC/MS et FT-IR).

3. ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS EN PRESENCE D'AIR

3.1. EFFETS ET INTERACTIONS DES FACTEURS

3.1.1. Définition de la réponse

Soumis aux conditions expérimentales (T_r , T_p , P et D), et à l'environnement oxydant (ici de l'air), le squalane se dégrade pour former des produits de dégradation. Le processus qui a lieu dans le réacteur peut être schématisé comme suit :



Partant initialement d'un échantillon de squalane pur à 99%, le suivi de l'influence des paramètres expérimentaux pourra se faire en déterminant dans l'échantillon dégradé le pourcentage de squalane restant. Cette mesure est effectuée grâce à des analyses par GC/MS

en suivant un protocole similaire à celui suivi dans le chapitre IV. En effet, l'intégration du pic correspondant au squalane obtenu par GC/MS, permet d'obtenir le pourcentage de squalane restant.

Appliqué à tous les échantillons dégradés dans le cadre du plan d'expérience défini plus haut, l'ensemble des résultats obtenus correspond à la réponse (Y) qui est nécessaire pour le calcul des effets et des interactions entre les facteurs. Le tableau V-3 donne le pourcentage de squalane, c'est-à-dire la réponse, obtenu pour chaque essai.

Tableau V-3. Matrice d'expériences et réponse obtenue pour chaque expérience

Matrice d'expériences					réponse	
N° essai	T _r (°C)	T _p (°C)	P (bars)	D (heures)	$\chi(\text{O}_2)$	%
1	335	225	15	6	0,062	72
2	300	200	10	3	0,044	84
3	300	200	10	12	0,044	82
4	300	200	20	3	0,088	67
5	300	200	20	12	0,088	78
6	335	225	15	6	0,062	78
7	300	250	10	3	0,044	78
8	300	250	10	12	0,044	83
9	300	250	20	3	0,088	59
10	300	250	20	12	0,088	50
11	335	225	15	6	0,062	76
12	370	200	10	3	0,039	86
13	370	200	10	12	0,039	83
14	370	200	20	3	0,079	77
15	370	200	20	12	0,079	80
16	335	225	15	6	0,062	82
17	370	250	10	3	0,039	87
18	370	250	10	12	0,039	84
19	370	250	20	3	0,079	82
20	370	250	20	12	0,079	71

Les expériences réalisées au point « milieu » ont été répétées 4 fois. Il s'agit des essais 1, 6, 11 et 16. Ainsi, le pourcentage moyen de squalane restant dans l'échantillon dégradé dans les conditions du point « milieu » est de 77% avec un écart-type de ± 3 et une erreur relative de 6%. Cette incertitude étant liée à la répétabilité des essais avec le micro-réacteur,

elle peut donc être considérée identique pour l'ensemble des expériences. Ainsi, une erreur relative de 6% reste acceptable vu le pourcentage minimum de squalane mesuré dans les échantillons dégradés qui est de 50% (essai n°10).

3.1.2. Effets des facteurs

Le calcul des effets a été réalisé comme indiqué en annexe 4. La figure V-6 présente les graphes des effets obtenus pour les quatre facteurs étudiés.

La moyenne de l'ensemble des 20 essais réalisés conformément au plan d'expériences est de 76,95%. Cette moyenne est égale à celle des essais réalisés au point milieu (soit 77%) et confirme la linéarité du processus observé aussi sur les graphes des effets.

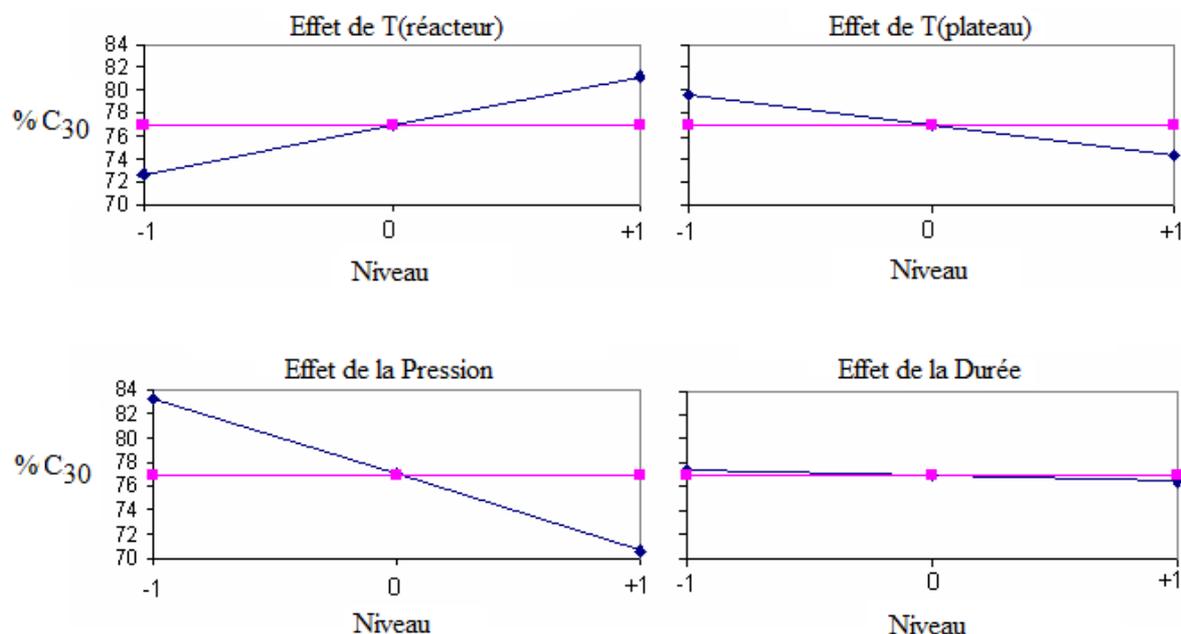


Figure V-6. Graphes des effets de la température T_r du réacteur, T_p du plateau, de la pression et de la durée

Comme le montre le graphe des effets ci-dessus (Figure V-6), dans nos conditions expérimentales, les réponses moyennes varient de 70% à 84% ; ce qui fait un écart absolu de 14, suffisant pour effectuer une analyse des facteurs les plus significatifs puisque l'écart-type lié aux essais est de 3.

Ainsi, d'après les graphes des effets et sans aucun traitement statistique de la variance il apparaît que la pression est le facteur le plus significatif. Cela est un résultat très intéressant puisqu'il souligne l'importance de la prise en compte de la pression dans l'étude des mécanismes de dégradation des huiles et de formation de dépôts en fond de première gorge de piston.

Le deuxième facteur le plus influent est la température réacteur. Ensuite viennent la température du plateau et enfin la durée dont l'effet est négligeable dans les conditions de nos essais. L'étendue de la variation de la durée (de 3 heures à 12 heures) est probablement trop courte pour observer un effet notable.

Par ailleurs, on observe que l'augmentation du niveau de la pression a pour effet la diminution du pourcentage de squalane ; alors que ce dernier diminuerait avec une augmentation du niveau de la température de réacteur. En réalité la température du réacteur et la pression ne doivent pas être étudié indépendamment puisque ces deux facteurs sont liés par l'équation des gaz parfaits ($PV = nRT$).

Si l'on considère que les niveaux à retenir sont ceux qui conduisent à une dégradation plus importante du squalane, c'est-à-dire un pourcentage de squalane plus faible, alors les conditions suivantes doivent être retenues :

Facteurs	T_r	P	T_p	D
Niveaux	-1	+1	+1	+1

Par conséquent, la dégradation du squalane est plus importante lorsque la température du réacteur est basse et la pression forte. Or, d'après l'équation des gaz parfaits, une pression plus forte à une température plus faible dans un volume constant implique une quantité de matière plus élevée. Le milieu est donc plus riche en dioxygène, favorisant ainsi la dégradation oxydante du squalane.

En ce qui concerne les facteurs "Température du plateau" et "Durée", comme on pouvait s'y attendre, ils conduisent à une dégradation plus importante du squalane lorsqu'ils sont plus élevés. En effet, le squalane présent dans le plateau est susceptible de se dégrader thermiquement, et plus le temps de traitement est long plus la dégradation thermique et/ou oxydante est plus importante.

3.1.3. Interactions entre les facteurs

Le calcul des interactions a été réalisé en suivant la méthode indiquée dans l'annexe 4. Nous avons réalisé l'étude avec 4 facteurs ; ce qui conduit à 6 interactions du deuxième ordre. La figure V-7 représente les graphes de ces interactions du premier ordre entre les quatre facteurs étudiés. Pour une meilleure lisibilité, les valeurs numériques calculées pour ces interactions ont été récapitulés sous forme de petits tableaux présentés également dans la figure V-7.

D'après ces résultats, il apparaît clairement que l'interaction entre la durée et la pression, avec une valeur numérique de ± 0.14 , est négligeable. Cela a été indiqué sur la

figure V-7 à l'aide du symbole **. Cela signifie que la pression et la durée ont des effets totalement indépendants sur la dégradation du squalane. Par conséquent il n'est pas indispensable d'effectuer les différents essais en faisant varier instantanément la pression (comme c'est le cas dans les gorges de piston). Les paramètres « durée et pression » peuvent donc être étudiés séparément.

Les effets des interactions $T_r/Durée$ et $T_p/Durée$ (repérés sur la figure V-7 par le symbole *) ne sont certes pas nuls mais ceux-ci sont plus faibles que les interactions T_r/T_p , T_r/P et T_p/P . Pour la simplicité des expériences à venir, on ne considérera pas ces interactions ($T_r/Durée$ et $T_p/Durée$) d'autant plus qu'elles font intervenir la durée qui est un paramètre cinétique dont l'influence sera étudiée indépendamment.

Les trois interactions les plus prépondérantes qui seront considérées pour la suite de l'étude sont donc les interactions suivantes : T_r/T_p , T_r/P et T_p/P .

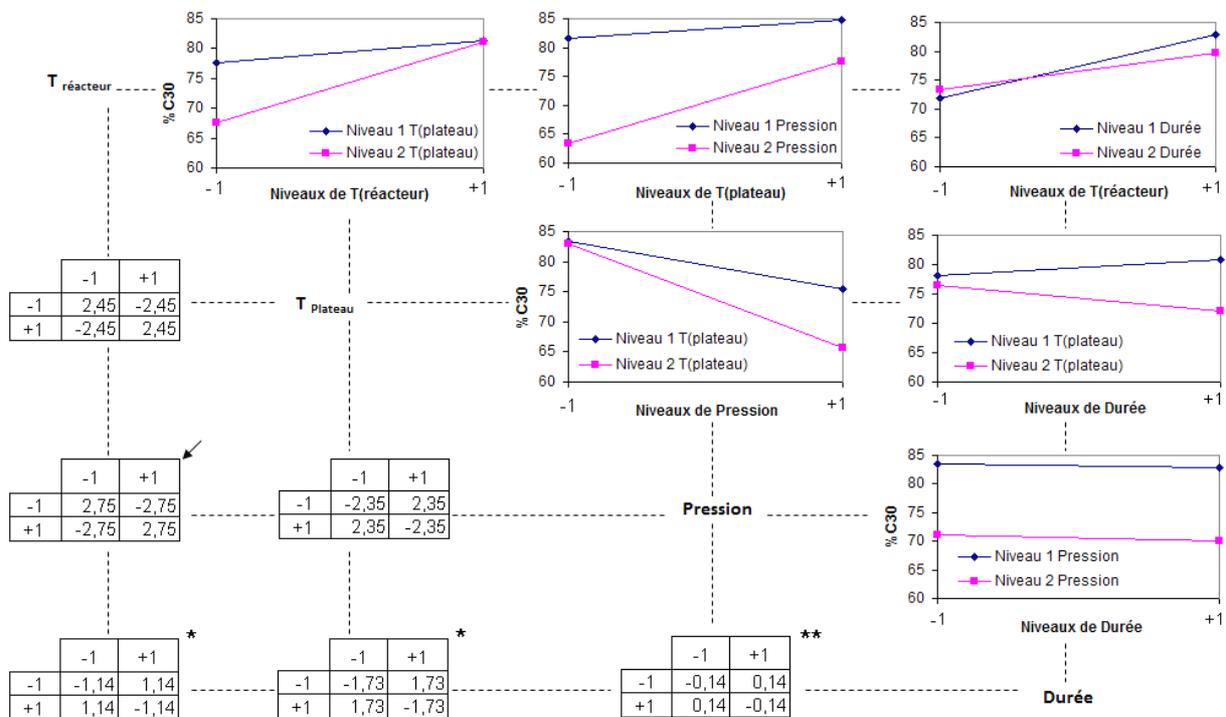


Figure V-7. Graphes des interactions du deuxième ordre entre la température T_r du réacteur, T_p du plateau, la pression P et la durée D

3.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DEGRADÉS SOUS AIR

Les échantillons de squalane dégradés dans le micro-réacteur en présence d'air, ont été récupérés dans les deux gorges du creuset porte-échantillon, puis caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG), par spectroscopie infra-rouge (FT-IR), et par chromatographie en phase gazeuse couplé avec la spectrométrie de masse (GC/MS).

3.2.1. Caractérisation des échantillons par ATG

Les analyses ATG des échantillons dégradés ont été réalisées sous atmosphère inerte. Environ 40 mg de squalane dégradé ont été placés dans la thermobalance Linzeis L81, sous flux d'azote. La température de la thermobalance est portée de la température ambiante à 600°C avec une vitesse de chauffe de 6°C/min.

La figure V-8 représente la perte de masse observée en fonction de la température pour (a) le squalane pur et (b-e) pour les échantillons dégradés dans le micro-réacteur dans les conditions suivantes :

	Température réacteur (°C)	Température plateau (°C)	Pression (bars)	Durée (heures)
(b)	300	200	10	3
(c)	370	200	10	12
(d)	300	200	20	12
(e)	300	250	20	3

Nous rappelons que les analyses ATG réalisées sur les échantillons d'huile dégradés dans le four tubulaire à pression atmosphérique (chapitre III), avaient révélé une augmentation de la viscosité des échantillons dégradés mise en évidence par l'augmentation de la température correspondant au point d'inflexion des courbe d'ATG.

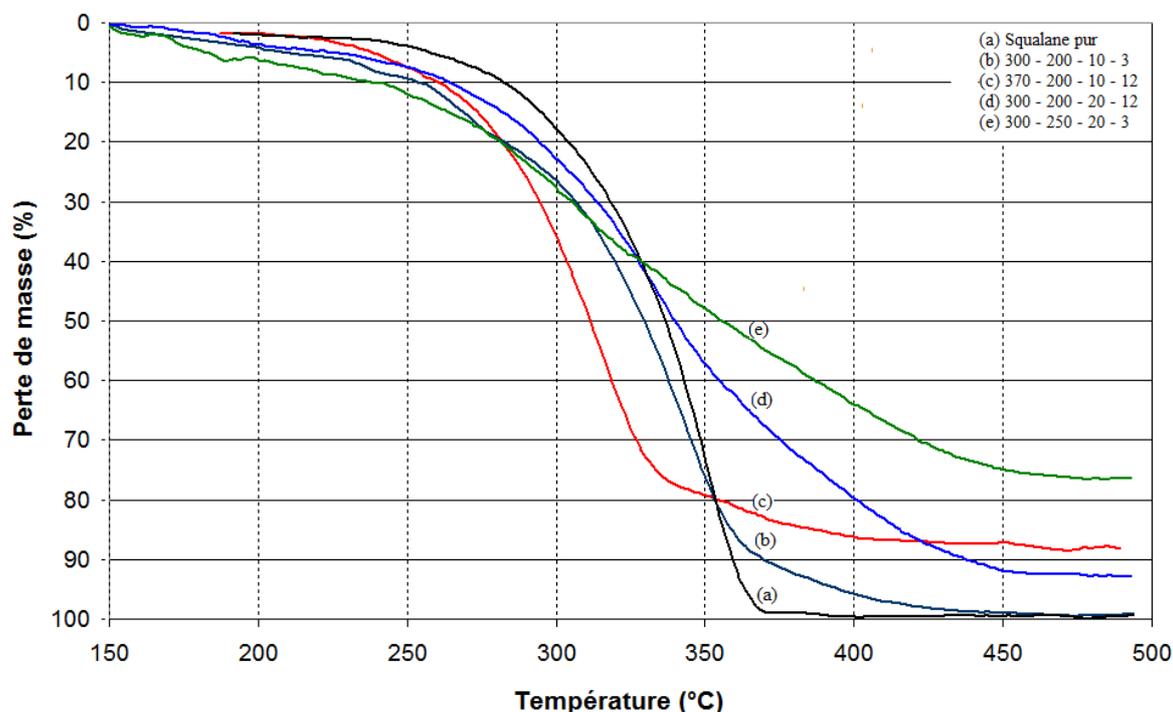


Figure V-8. Courbes ATG (a) du squalane pur, et (b, c, d, e) des échantillons dégradés suivant différentes conditions expérimentales

Dans le cas le présent, pour les essais réalisés sous pression, on observe un étalement des courbes ATG autour de celle du squalane pur (a). En effet, sous l'effet de la pression, il se forme des produits plus légers qui sont évaporés rapidement ; ce qui explique que pour toutes les courbes d'ATG des échantillons dégradés, la perte de masse commence avant celle du squalane pur. Dans des conditions modérées de température et de pression (b), à la fin de l'analyse, tout l'échantillon a été évaporé. Toutefois, la totalité de l'échantillon est évaporée à une température plus haute ; ce qui témoigne aussi de la formation de produits lourds. Une augmentation de la température du réacteur (c) tend à la fois à provoquer une décomposition plus importante de l'échantillon pour former des produits plus légers, et à entraîner la formation de produits plus lourds. On observe la présence d'un résidu solide en fin d'analyse. Par ailleurs, l'augmentation de la pression (d), et aussi de la température du plateau (e), conduit à la formation de produits encore plus légers, et de produits de plus en plus lourds formant un résidu plus important à la fin de l'analyse.

Ces résultats laissent entendre que la pression joue un rôle important dans la dégradation thermo-oxydante des échantillons ; l'influence de la température ayant déjà été prouvée dans les expériences menées dans les chapitres II à IV.

3.2.2. Caractérisation des échantillons par FT-IR

Les analyses par spectroscopie infra-rouge ont été réalisées à l'aide de l'appareil Perkin Elmer Paragon 1000 comme décrit dans les chapitres précédents. L'attribution des bandes infra-rouges a été réalisée en se servant des tables disponibles dans la littérature⁸⁷.

La figure V-9 ci-dessous montre le spectre du squalane pur (a) et ceux des échantillons dégradés (b), (c) et (d). Sur cette figure, la légende présente au niveau des spectres (b), (c) et (d) indiquent les conditions expérimentales, respectivement température du réacteur (T_r en °C), température du plateau (T_p en °C), pression (P en bars), et durée (D en heures).

Le spectre infra-rouge du squalane pur fait apparaître uniquement les fréquences de vibration d'élongation de la liaison C-H entre 2800 et 3100 cm^{-1} et les fréquences de vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H vers 1450 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} . Une bande peu intense apparaît aussi vers 730 cm^{-1} ; elle correspond à la vibration de déformation hors du plan des CH_2 .

La présence des bandes d'élongation des liaisons O-H comprises entre 3200 et 3600 cm^{-1} , et celles d'élongation des liaisons C=O comprises entre 1650 et 1800 cm^{-1} , dans les

échantillons dégradés confirment qu'il y a bien eu oxydation du squalane lors des essais réalisés dans le micro-réacteur.

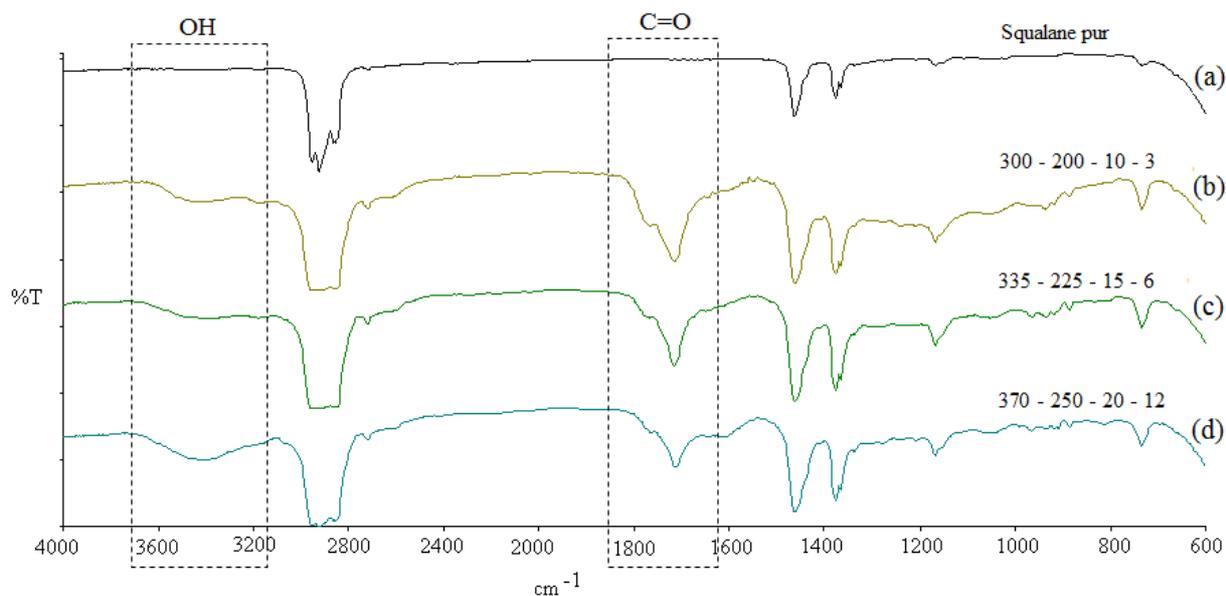


Figure V-9. Spectres infra-rouges (a) du squalane pur, et (b), (c), (d) des échantillons dégradés suivant différentes conditions expérimentales

Par ailleurs, lors du prélèvement des échantillons dégradés, nous nous sommes aperçus que certains échantillons présentaient deux phases : une première phase plus colorée qui a le même aspect que celui des échantillons ne présentant qu'une seule phase, et une deuxième phase plus limpide.

La figure V-10 ci-dessous, montre les spectres des deux phases ((a) pour la phase colorée et (b) pour la phase limpide) obtenues pour l'essai réalisé dans les conditions : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 250^\circ\text{C}$, $P = 20$ bars et $D = 3$ heures. Ces deux spectres ont été comparés à celui de l'eau pure (c).

Le spectre (a) de la première phase a une allure semblable aux spectres des échantillons dégradés présentés sur la figure V-9. Cependant la bande de vibration qui apparaît entre 3200 et 3600 cm^{-1} est assez large et ressemble fortement à celle observée sur les spectres de la deuxième phase et de l'eau pure. De plus, il y a une bande très peu intense qui apparaît vers 2200 cm^{-1} .

Quant au spectre de la phase limpide (b), celui-ci est assez comparable à celui de l'eau pure (c). On retrouve exactement les mêmes bandes de vibration. En effet, le spectre de l'eau pure possède trois bandes d'absorption caractéristiques : une bande de déformation observée

vers 1600 cm^{-1} , une bande d'élongation symétrique qui apparaît vers 2200 cm^{-1} et une large bande d'élongation asymétrique vers 3400 cm^{-1} .

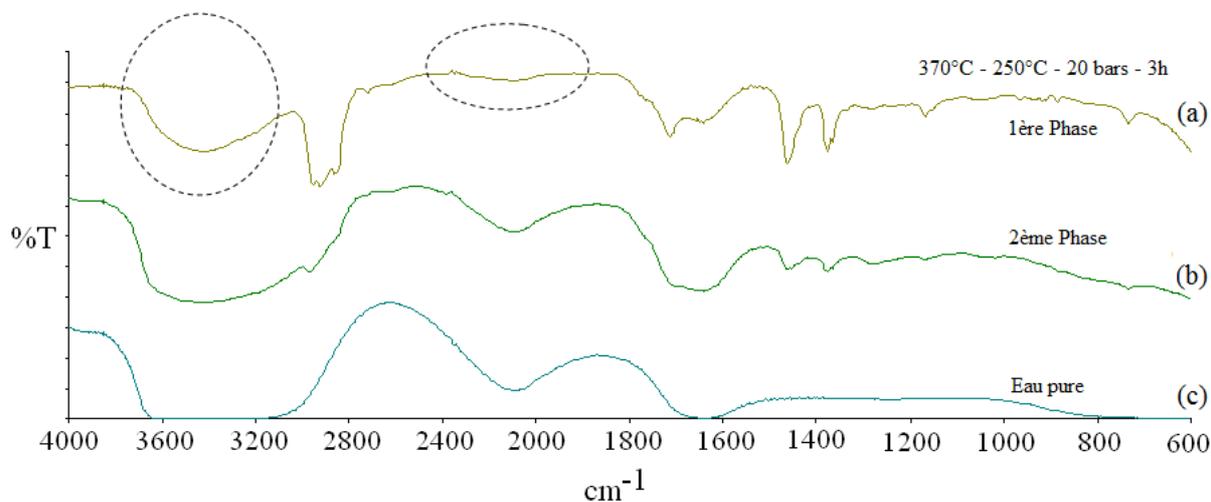


Figure V-10. Spectres infra-rouge (a) et (b) des deux phases récupérées pour le squalane dégradé à $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 250^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ bars}$ et $D = 3\text{ h}$, et (c) de l'eau pure

On peut donc conclure que dans certaines conditions expérimentales, il y a formation d'eau. Le mécanisme de formation de cette eau n'est pas clairement élucidé. Toutefois, on peut noter que sa formation est liée aux conditions expérimentales.

En outre, nous avons réalisé des expériences complémentaires en faisant varier la durée des essais de 3 heures à 48 heures, pour une température du plateau de 200, 225 et 250°C , tout en maintenant fixe la température du réacteur à 370°C et la pression à 10 bars. Les échantillons dégradés ont ensuite été analysés par FT-IR.

La figure V-11 montre les spectres infra-rouges des échantillons dégradés pendant 3h et 48h aux températures plateau de 200, 225 et 250°C .

Cette figure montre également la présence des bandes de vibration d'élongation des fonctions carbonyles vers 1700 cm^{-1} . On observe aussi les vibrations correspondant aux doubles liaisons C=C vers 1600 cm^{-1} . Cette bande a tendance à augmenter lorsque la durée devient très longue.

Par ailleurs, l'expérience (f) réalisée pendant 48 heures à la température plateau de 250°C montre la présence des bandes de vibrations caractéristiques de l'eau. D'après ce spectre les molécules d'eau se trouvent mélangées à une phase comportant des liaisons $-\text{CH}_3$; cela est caractérisé par la présence des bandes de vibration d'élongation de la liaison C-H entre 2800 et 3100 cm^{-1} et les bandes de vibration de déformation dans le plan des C-H vers 1450 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} .

La formation de l'eau même dans des conditions de pression modérée, à des temps plus longs, nous laisse supposer que les produits d'oxydation formés pourraient subir des mécanismes de dégradation qui conduiraient à leur désoxygénation et déshydrogénation et formeraient ainsi ces molécules d'eau^{143,144,145,146}. Il faut souligner aussi l'importance de la pression dans le processus puisque les expériences similaires réalisées dans le four tubulaire qui fonctionne à pression atmosphérique n'avaient pas permis d'effectuer de telles observations.

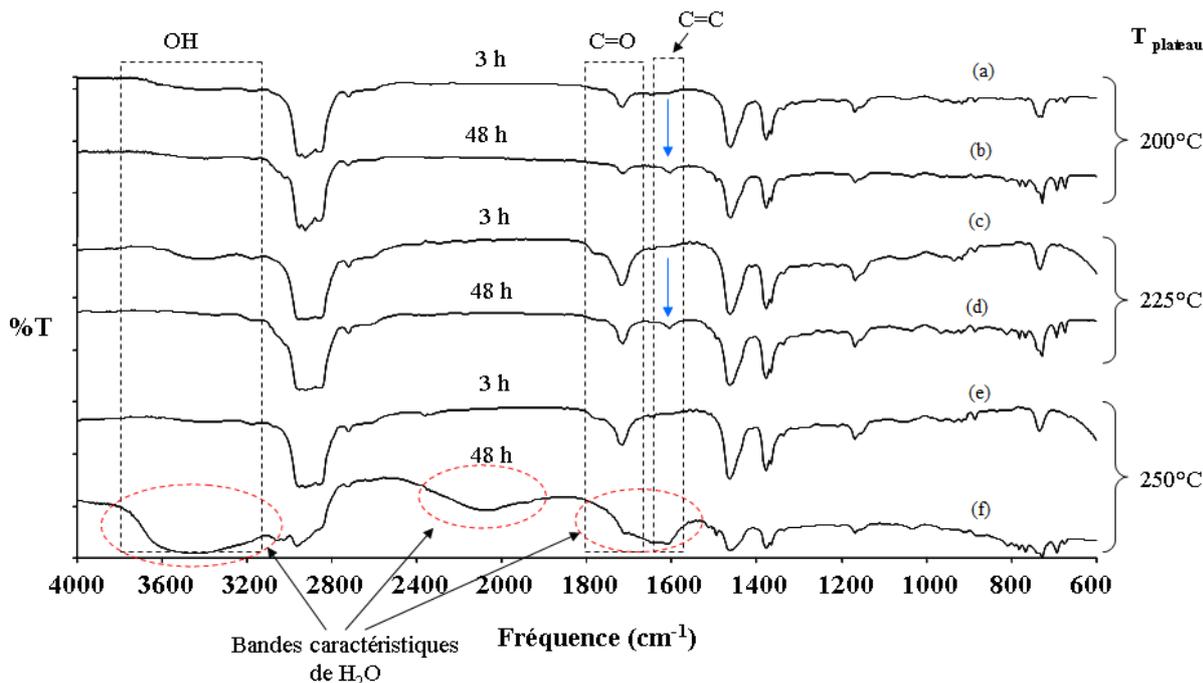


Figure V-11. Spectres infra-rouge des échantillons dégradés à 10 bars et à $T_r = 370^\circ\text{C}$ en faisant varier la durée D et la température T_p

Si nous soupçonnons des réactions de désoxygénation et de déshydrogénation conduisant à la formation des molécules d'eau, alors dans ce cas, de tels mécanismes devraient théoriquement conduire aussi à la formation de produits aromatiques. Nous reviendrons sur cet aspect lors de la caractérisation des échantillons par GC/MS.

3.2.3. Caractérisation des échantillons par GC/MS

Afin de mieux caractériser les produits formés lors de la dégradation en présence d'air, les échantillons dégradés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplé avec le spectromètre de masse en utilisant l'appareil de GC/MS (Varian) déjà décrit précédemment. L'identification des produits a été réalisée grâce aux spectres de masse ; en se servant à la fois de la librairie du National Institute of Standards and Technology (NIST), et de la masse

moléculaire déduite grâce aux spectres de masse obtenus par ionisation chimique ; et enfin en comparant les temps de rétention à ceux de produits standards lorsque des incertitudes demeuraient au niveau des attributions.

La figure V-12 montre les chromatogrammes des échantillons de squalane dégradés dans les conditions suivantes : (a) $T_r = 300^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars, $D = 12$ h et (b) $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars, $D = 12$ h.

Les résultats de ces analyses ont permis de montrer la présence de plusieurs familles de produits tels que des hydrocarbures légers (alcanes, alcènes), des produits d'oxydation (alcools, aldéhydes, cétones, acides), des produits plus lourds qui apparaissent à des temps de rétention supérieurs à celui de la molécule de squalane, mettant ainsi en évidence l'existence d'un processus de polymérisation durant la dégradation thermo-oxydante.

Par ailleurs, une interprétation plus fine des chromatogrammes par la recherche d'ions caractéristiques de différents produits a permis aussi de mettre en évidence la présence de composés aromatiques dans certains échantillons de squalane dégradés.

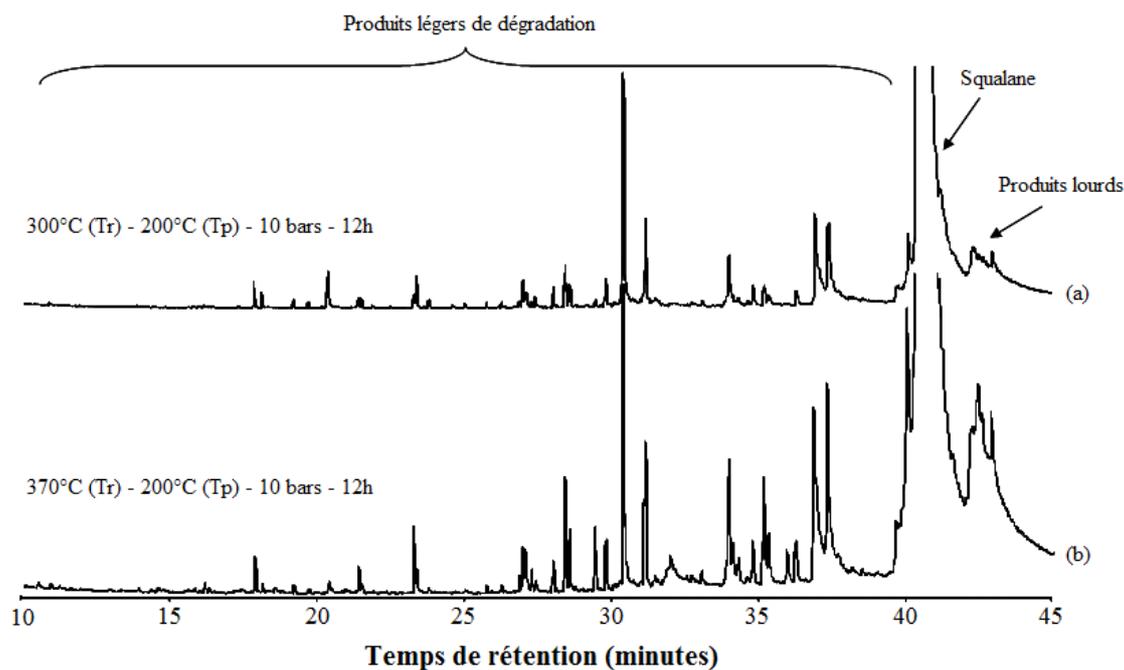


Figure V-12. Chromatogrammes des échantillons dégradés à : (a) $T_r = 300^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h, et (b) $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h

La figure V-13 montre quelques extraits du chromatogramme de la figure 18b correspondant à l'échantillon dégradé dans les conditions : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars, $D = 12$ h et les figures V-14, V-15 et V-16 montrent les spectres de masse expérimentaux de quelques composés aromatiques et leur identification grâce à leur concordance avec les spectres de masse théoriques répertoriés dans la librairie NIST.

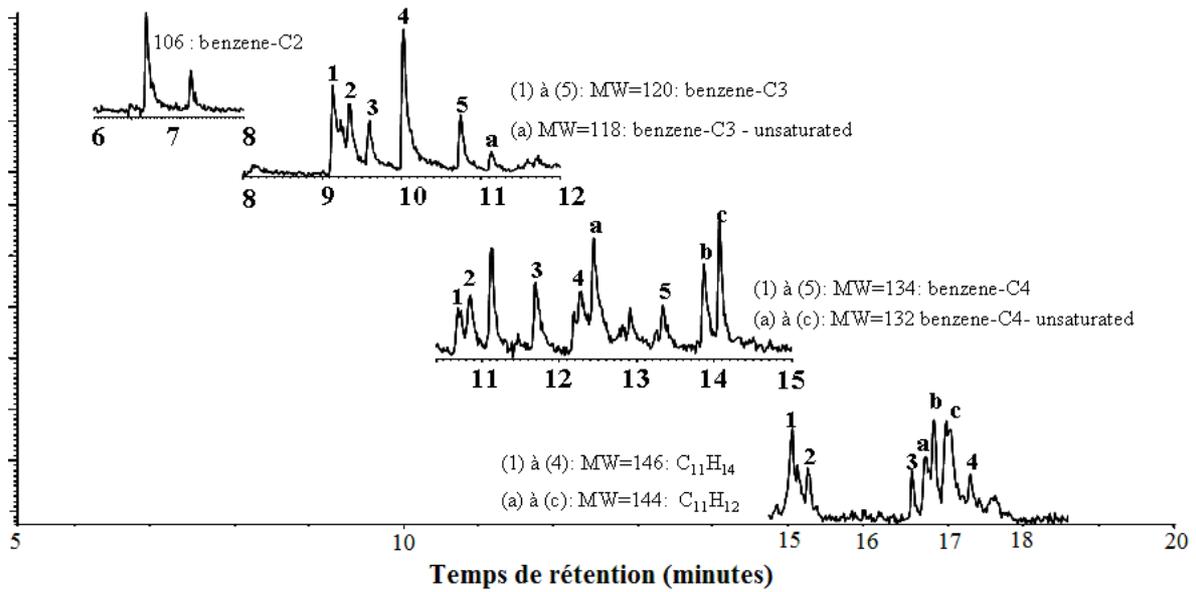


Figure V-13. Extraits du chromatogramme de l'échantillon dégradé à $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h mettant en évidence certains produits aromatiques détectés

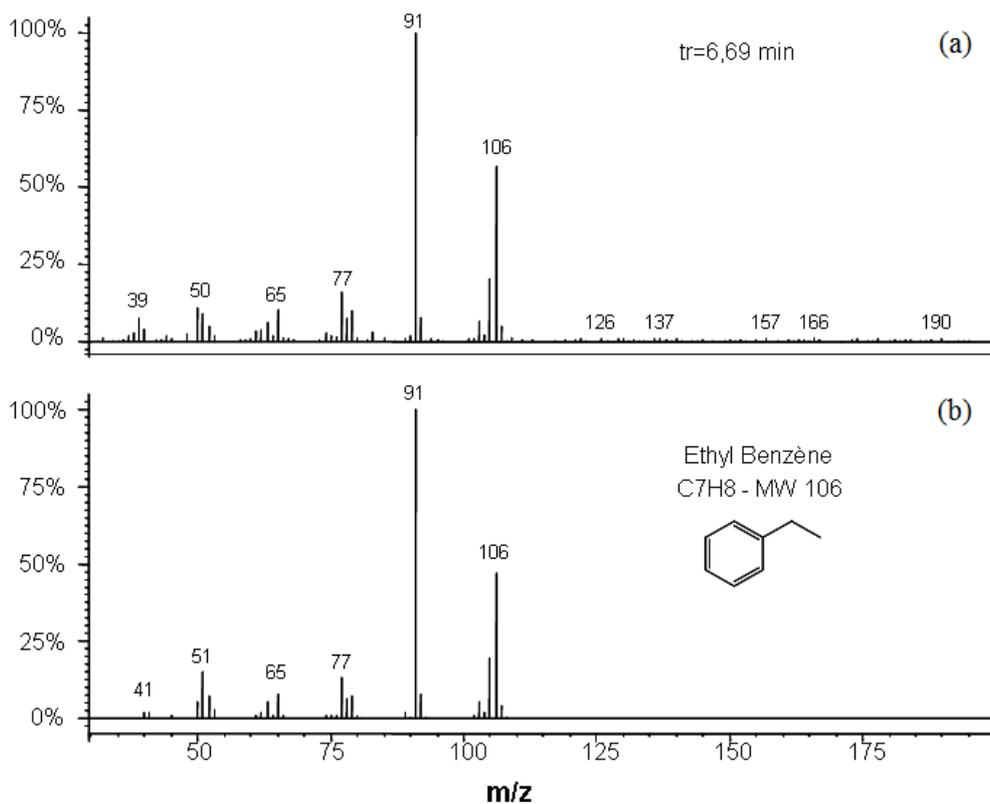


Figure V-14. Spectre de masse (a) expérimental et (b) théorique du produit élué à 6,69 min dans le chromatogramme de l'échantillon : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h

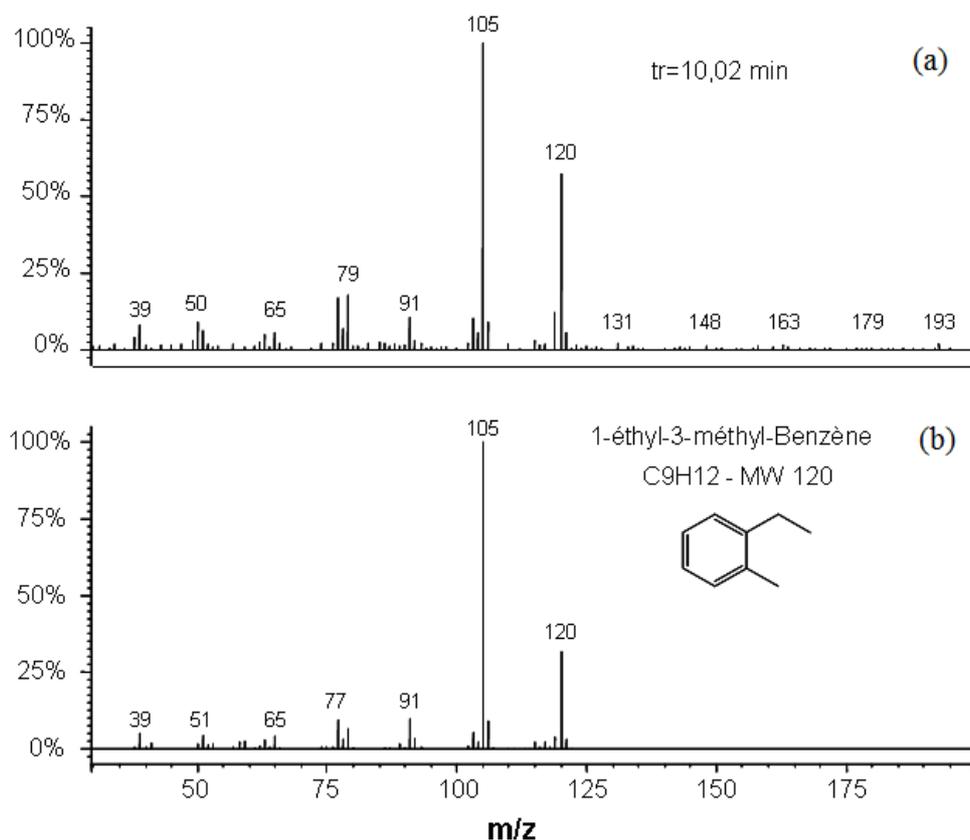


Figure V-15. Spectre de masse (a) expérimental et (b) théorique du produit élué à 10,02 min dans le chromatogramme de l'échantillon : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h

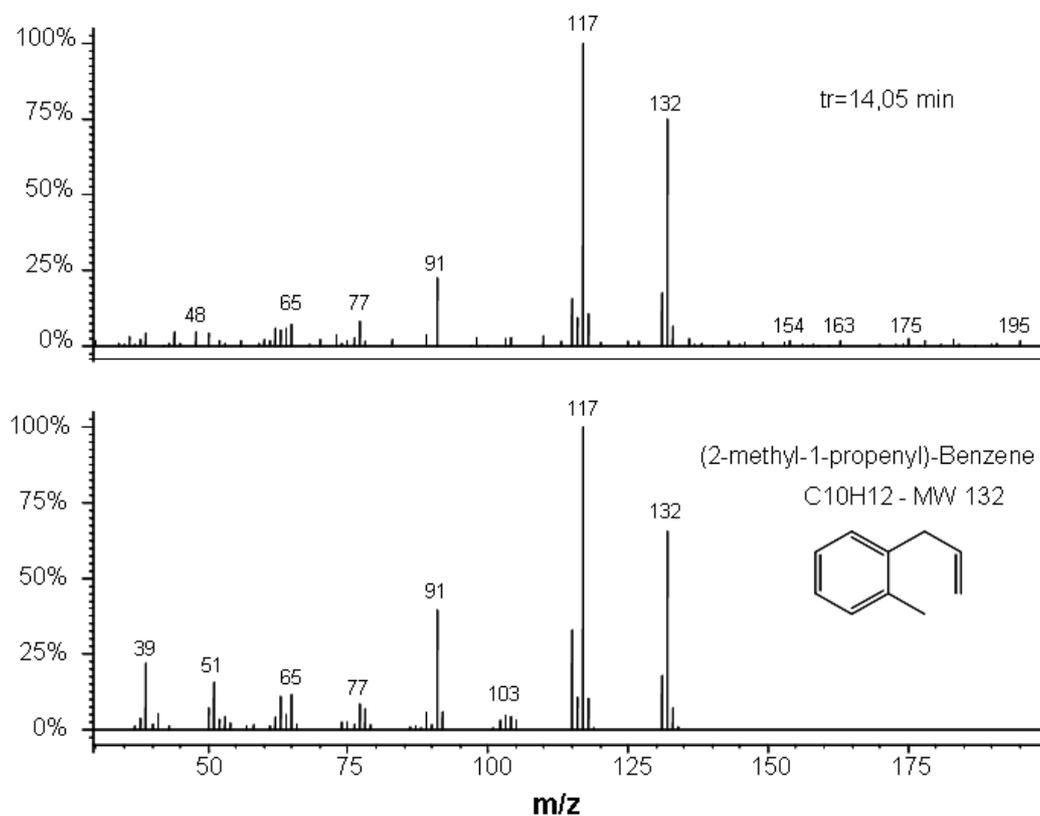


Figure V-16. Spectre de masse (a) expérimental et (b) théorique du produit élué à 14,05 min dans le chromatogramme de l'échantillon : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h

On rappelle que des essais analogues réalisés à haute température à pression atmosphérique (chapitre IV) n'avaient pas conduit à la formation de composés aromatiques dans de telles proportions. Par conséquent, on peut affirmer que la pression est le principal paramètre qui explique la formation des aromatiques. En effet, l'analyse de l'échantillon issu de l'essai réalisé en maintenant identique tous les paramètres et en augmentant la pression de 10 bars à 20 bars a permis de mettre en évidence la présence de nombreux composés aromatiques dérivés du benzène et du naphthalène.

La figure V-17 ci-dessous montre, pour l'échantillon obtenu dans les conditions : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 20$ bars et $D = 12$ h, le spectre de masse théorique du produit élué à 15,11 minutes et la comparaison avec le spectre théorique disponible dans la librairie NIST correspondant au naphthalène.

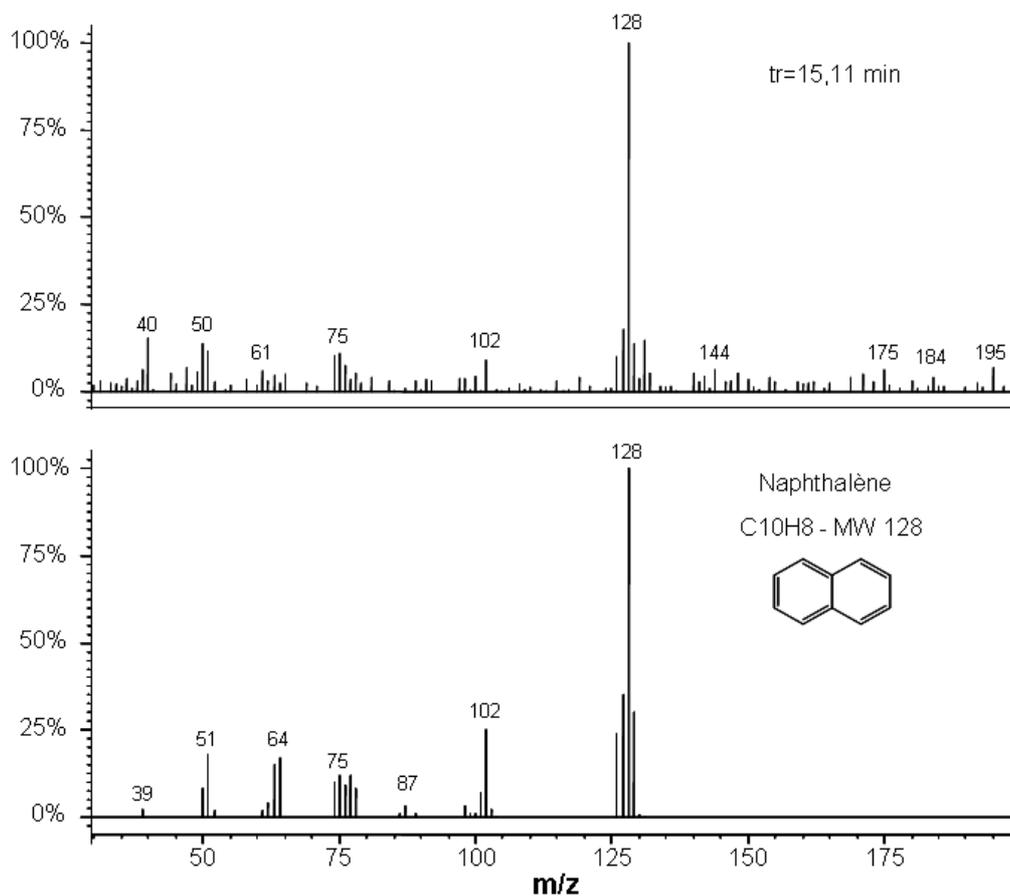


Figure V-17. Spectre de masse (a) expérimental et (b) théorique du produit élué à 15,11 min dans le chromatogramme de l'échantillon : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 20$ bars et $D = 12$ h

Cette analyse montre qu'une augmentation de la pression entraînerait une possible croissance du nombre de substituant présent sur le noyau benzénique, voire du nombre de noyau aromatique.

La formation d'eau, caractérisée précédemment par FT-IR, et l'identification de produits aromatiques dérivés du benzène et/ou naphthalènes, confortent l'idée selon laquelle dans nos conditions expérimentales, le mécanisme qui expliquerait la formation de l'eau et des composés aromatiques est une dégradation des produits d'oxydation par désoxygénation et déshydrogénation, comme cela a été rapporté par certains auteurs ¹⁴³⁻¹⁴⁶.

3.2.4. Sévérisation des conditions expérimentales

Afin de vérifier l'effet de la pression sur l'augmentation des produits aromatiques et du nombre de noyaux aromatiques formés, un essai a été réalisé en augmentant la température réacteur de 370 à 400°C et la pression de 20 à 40 bars. La température plateau a été maintenue à 200°C. Et l'essai a été réalisé pendant 6 heures. L'échantillon dégradé a été ensuite analysé par GC/MS.

A titre d'exemple, la figure V-18 montre les spectres de masse expérimentaux du produit élué à 35,23 minutes obtenus en mode « impact électronique », et en mode « ionisation chimique » et le spectre de masse théorique disponible dans la librairie NIST.

Le spectre d'ionisation chimique montre que le produit élué a bien une masse moléculaire de 216 g.mol⁻¹, et qu'il correspondait au méthylpyrène dont le spectre théorique est bien en accord avec le spectre expérimental.

Le tableau 4 récapitule l'ensemble des composés aromatiques qu'on a pu identifier dans cet échantillon.

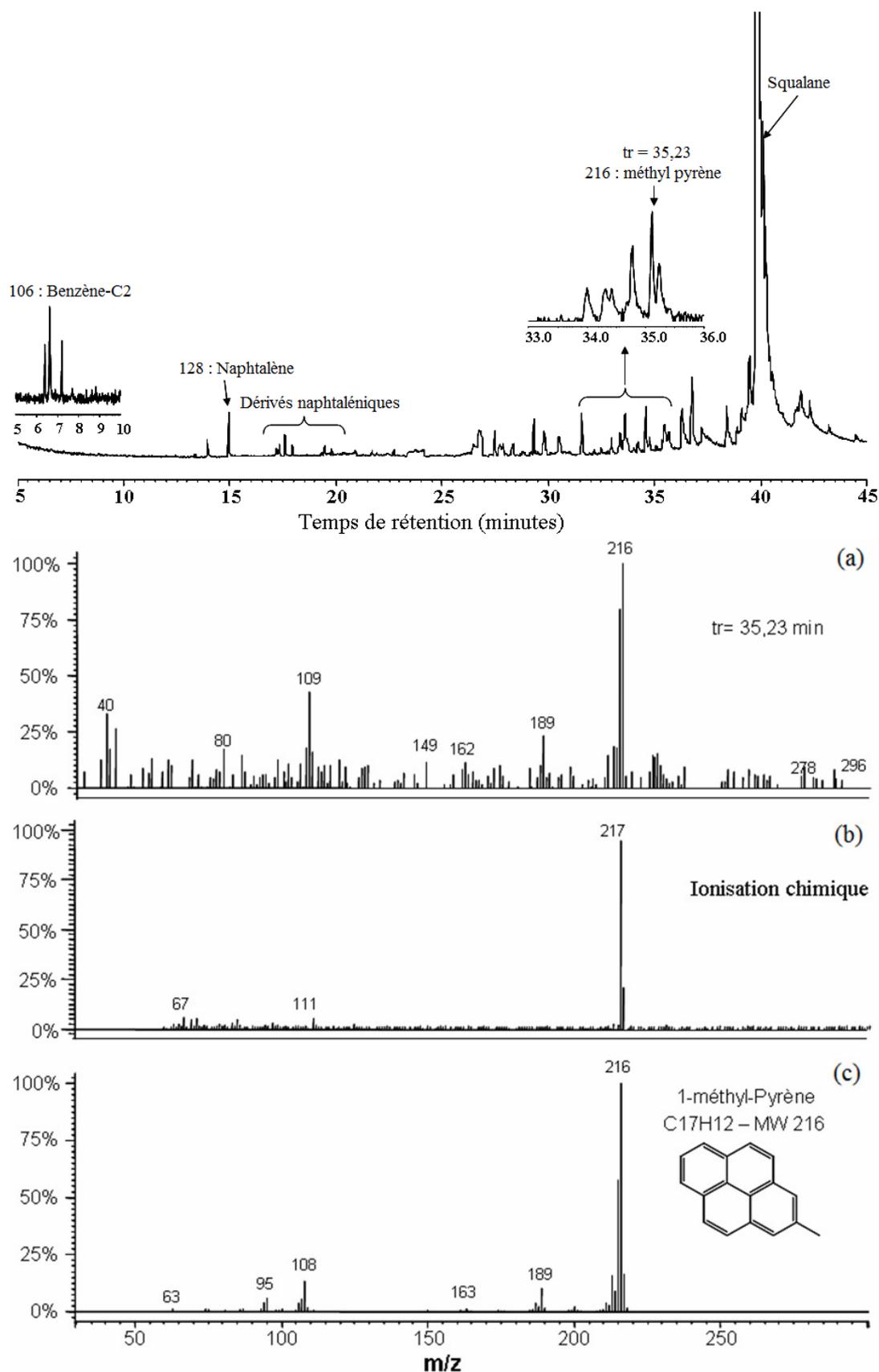
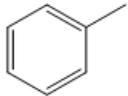
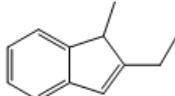
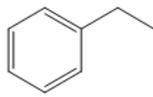
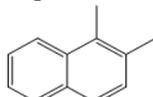
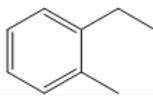
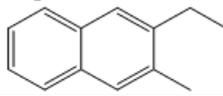
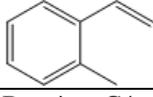
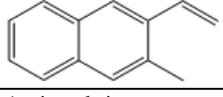
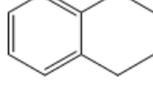
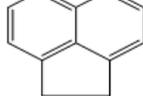
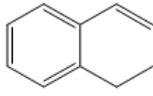
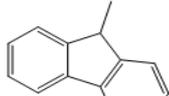
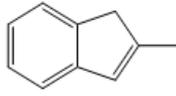
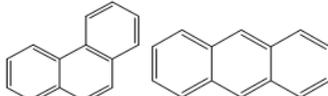
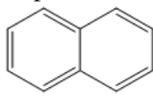
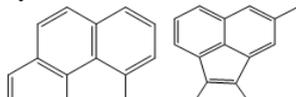
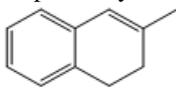
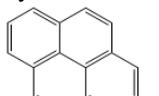
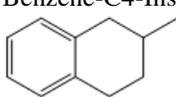
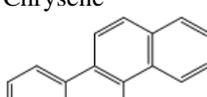
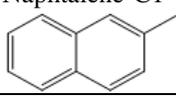


Figure V-18. Spectres de masse expérimentaux obtenus (a) en mode « impact électronique » et (b) en mode « ionisation chimique », et (c) spectre théorique, du produit élué à 35,23 min dans le chromatogramme de l'échantillon : $T_r = 400^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 40$ bars et $D = 6$ h

Tableau V-4. Liste des composés aromatiques identifiés dans l'échantillon de squalane dégradé dans les conditions : $T_r = 400^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 40$ bars et $D = 6$ h

MW	Formule	identification	MW	Formule	identification
92	C ₇ H ₈	Benzène-C1 	158	C ₁₂ H ₁₄	1H-Indène-C3 
106	C ₈ H ₁₀	Benzène-C2 	156	C ₁₂ H ₁₂	Naphtalène-C2 
120	C ₉ H ₁₂	Benzène-C3 	170	C ₁₃ H ₁₄	Naphtalène-C3 
118	C ₉ H ₁₀	Benzène-C3-Insat. 	168	C ₁₃ H ₁₂	Naphtalène-C3-Insaturé 
134	C ₁₀ H ₁₄	Benzène-C4 	154	C ₁₂ H ₁₀	Acénaphtène 
132	C ₁₀ H ₁₂	Benzène-C4-Insat. 	180	C ₁₄ H ₁₂	Fluorène-C1 
130	C ₁₀ H ₁₀	1H-Indène-C1 	178	C ₁₄ H ₁₀	Phénanthrène / Anthracène 
128	C ₁₀ H ₈	Naphtalène 	202	C ₁₆ H ₁₀	Pyrène / Fluoranthène 
144	C ₁₁ H ₁₂	Napht.-dihydro-C1 	216	C ₁₇ H ₁₂	Pyrène-C1 
146	C ₁₁ H ₁₄	Benzène-C4-Insaturé 	228	C ₁₈ H ₁₂	Chrysène 
142	C ₁₁ H ₁₀	Naphtalène-C1 			

On constate que dans ces conditions expérimentales, il y a formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (*HAP*). Les mécanismes de formation des *HAP* fait l'objet de nombreuses études^{40, 137, 147,148,149,150}, et plusieurs voies de réaction ont été proposées.

En effet à la suite de la formation des premiers noyaux aromatiques par les mécanismes de désoxygénation et de déshydrogénation évoqués précédemment¹⁴³⁻¹⁴⁶, la croissance des aromatiques en produits aromatiques polycycliques peut se produire par combinaison directe des noyaux aromatiques suivant l'élimination d'hydrogène¹⁴⁵.

En outre, certains auteurs^{151,152} ont suggéré que les mécanismes de réaction de type Diels-Alder peuvent aussi être responsables de la formation de ces composés. Ils ont émis pour cela comme hypothèse que sous l'effet de la température, la pyrolyse des longues chaînes alcanes peut se produire, entraînant ainsi la formation d'alcènes et de diènes par des réactions de déshydrogénation. Ensuite par des mécanismes de cyclisation (réaction de type Diels-Alder), puis d'aromatisation^{143,144}, ces produits pourraient conduire à la formation de ces composés aromatiques. La croissance des aromatiques en produits aromatiques polycycliques peut aussi se produire grâce à ce même mécanisme.

Dans notre présente étude, nous pensons que ces deux réactions peuvent être considérées et on peut même supposer qu'elles se produiraient tous les deux lors de nos expériences avec le micro-réacteur.

En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, la formation de molécules d'eau et d'aromatiques dans nos conditions expérimentales conforte l'idée de mécanismes de désoxygénation et de déshydrogénation.

Par ailleurs, nous avons aussi noté la formation d'hydrocarbures légers saturés (alcanes) et insaturés (alcènes, naphènes). Ces deux familles de composés, sous l'effet de la température et de la pression, sont susceptibles de subir des réactions de type Diels-Alder pour former aussi les premiers aromatiques, qui réagiraient aussi de la même façon pour former des *HAP* dans des conditions extrêmes d'expérience.

Si cette deuxième voie de réaction se produit, alors elle ne devrait donc pas dépendre de la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel ; plus précisément elle devrait aussi avoir lieu dans des conditions réactionnelles pauvres en oxygène, voire en atmosphère inerte.

C'est ce que nous étudierons dans la suite de ce chapitre.

4. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT GAZEUX

L'étude précédente réalisée en présence d'air en utilisant la méthode par plan d'expériences avec les quatre paramètres (température réacteur " T_r ", température plateau " T_p ", pression " P " et durée " D ") avait permis de montrer que seulement trois interactions pouvaient être considérées. Il s'agit des interactions : T_r/T_p , T_r/P et T_p/P . Par conséquent, un plan complet, avec $2^4 = 16$ expériences, n'était pas nécessaire pour connaître les effets des différents paramètres.

Dans l'approche par plan d'expériences, il existe plusieurs techniques qui permettent de réduire le nombre d'expérience. Elles permettent de construire des plans fractionnaires. Pour la suite de notre étude nous avons choisi d'effectuer le plan fractionnaire par la méthode de Taguchi car elle permet de réduire de façon importante le nombre d'essais tout en gardant une bonne précision. ^{141,153}.

4.1. PLAN D'EXPERIENCES PAR LA METHODE DE TAGUCHI

Dans notre étude, les quatre facteurs (température réacteur " T_r ", température plateau " T_p ", pression " P " et durée " D ") que nous avons choisis d'étudier varient entre sur deux niveaux : +1 et -1. En plus de ces 4 facteurs, nous nous intéressons uniquement à trois interactions (T_r/T_p , T_r/P et T_p/P).

Ainsi, l'expression linéaire du modèle peut s'écrire de manière symbolique de la façon suivante : $Y = \bar{Y} + T_r + T_p + P + D + T_r \bullet T_p + T_r \bullet P + T_p \bullet P$

Cette expression traduit la mise en évidence des effets des facteurs propres (T_r , T_p , P et D) et des interactions (T_r/T_p , T_r/P et T_p/P) ; les autres interactions étant supposés négligeables. Y représente la réponse mesurée. Comme dans le cas de l'étude en présence d'air, on choisira comme réponse, le pourcentage de squalane restant dans l'échantillon après l'expérience réalisée dans le micro-réacteur. \bar{Y} correspond à la moyenne de l'ensemble des réponses.

Le nombre de degré de liberté calculé est de 8 (annexe 4). En appliquant les conditions d'orthogonalité décrite dans l'annexe 4, on obtient aussi que la table de Taguchi (ou matrice d'expérience) à choisir comporte 8 lignes ; c'est-à-dire que huit expériences seront suffisantes pour décrire le système considéré. Le tableau V-5 présente la matrice d'expérience correspondante.

Tableau V-5. Matrice d'expérience correspondant à la table L8 de Taguchi

N° essai	T _r	T _p	P	D	N° essai	T _r	T _p	P	D
1	-1	-1	-1	-1	1	300	200	10	3
2	-1	-1	1	1	2	300	200	20	12
3	-1	1	-1	1	3	300	250	10	12
4	-1	1	1	-1	4	300	250	20	3
5	1	-1	-1	1	5	370	200	10	12
6	1	-1	1	-1	6	370	200	20	3
7	1	1	-1	-1	7	370	250	10	3
8	1	1	1	1	8	370	250	20	12

Les expériences ont été réalisées dans les conditions présentées dans le tableau précédent (tableau V-5) à la fois en présence d'azote pur et en présence d'un mélange pauvre en oxygène (10% d'oxygène contre 90% d'azote).

4.2. EXPERIENCES REALISES AVEC UN MELANGE AIR – AZOTE

Nous rappelons que le mélange 90% d'azote et 10% d'oxygène est formé en introduisant l'air et l'azote pur avec une pression partielle égale à $\frac{P_{adm}}{2}$. Par exemple, pour une expérience à 10 bars et une température de réacteur T_r à 370°C, la pression totale d'admission étant de 4,8 bars, les pressions partielles de l'air et de l'azote doivent être de 2,4 bars. Le tableau V-6 donne les réponses obtenues (pourcentage de squalane) pour chaque essai, ainsi que la fraction d'oxygène initialement admis dans la chambre de réaction pour chacun des essais.

Tableau V-6. Matrice d'expérience et réponse obtenue pour chaque expérience

Matrice d'expériences					Réponse	
N° essai	T _r (°C)	T _p (°C)	P (bars)	D (heures)	χ(O ₂)	Y (%)
1	300	200	10	3	0,021	83
2	300	200	20	12	0,042	82
3	300	250	10	12	0,021	84
4	300	250	20	3	0,042	71
5	370	200	10	12	0,019	87
6	370	200	20	3	0,038	83
7	370	250	10	3	0,019	89
8	370	250	20	12	0,038	72

La moyenne \bar{Y} de l'ensemble des 8 essais réalisés conformément au plan d'expériences est de 80,32%. Cette moyenne est plus élevée que dans celle des essais réalisés en présence d'air pour lesquelles la moyenne était de 76,95%. Cela s'explique par le fait que comme le mélange est pauvre en oxygène, les réactions d'oxydations qui se produisent sont moins importantes.

Le calcul des effets réalisé comme indiqué en annexe 4 a permis de montrer que l'ordre de significativité des facteurs est le même que celui des essais réalisés en présence d'air, c'est-à-dire que la pression reste le paramètre le plus influent, ensuite la température réacteur puis la température plateau sont significatifs, et enfin la durée des essais. Cet ordre semble assez logique conformément aux explications que nous avons données précédemment.

Par ailleurs, les analyses réalisées par GC/MS, ne fournissent pas plus d'informations que celles déjà présentées pour les expériences en présence d'air. Il y a formation de produits d'oxydation, et aussi de composés aromatiques dérivés benzéniques et naphthaléniques.

Cependant, les analyses par FT-IR n'ont pas permis de révéler la formation de molécules d'eau ; ce qui montrerait que lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, autrement dit, dans le cas d'un milieu réactif pauvre en oxygène, même s'il peut exister des processus d'oxydation, la formation des produits aromatiques serait favorisée par des mécanismes de type Diels-Alder.

C'est ce que nous allons vérifier dans le cas d'un mélange inerte (pas d'oxygène).

4.3. EXPERIENCES REALISEES SOUS AZOTE

4.3.1. Effet des différents facteurs

Le tableau V-7 donne les réponses obtenues (pourcentage de squalane) pour chaque essai.

Tableau V-7. Matrice d'expérience et réponse obtenue pour chaque expérience

Matrice d'expériences					Réponse
N° essai	T _r (°C)	T _p (°C)	P (bars)	D (heures)	Y (%)
1	300	200	10	3	94
2	300	200	20	12	93
3	300	250	10	12	89
4	300	250	20	3	89
5	370	200	10	12	91
6	370	200	20	3	93
7	370	250	10	3	89
8	370	250	20	12	72

La moyenne \bar{Y} de l'ensemble des 8 essais réalisés conformément au plan d'expériences est de 88,81%. Cette moyenne est plus élevée que dans celle des essais réalisés en présence d'air pour lesquelles la moyenne était de 76,95%. Cela s'explique par le fait que sous atmosphère inerte, le squalane ne réagit pas. La seule dégradation possible dans ce cas est une décomposition thermique.

Le calcul des effets a été réalisé comme indiqué en annexe 4. La figure V-19 présente les graphes des effets obtenus pour les quatre facteurs étudiés.

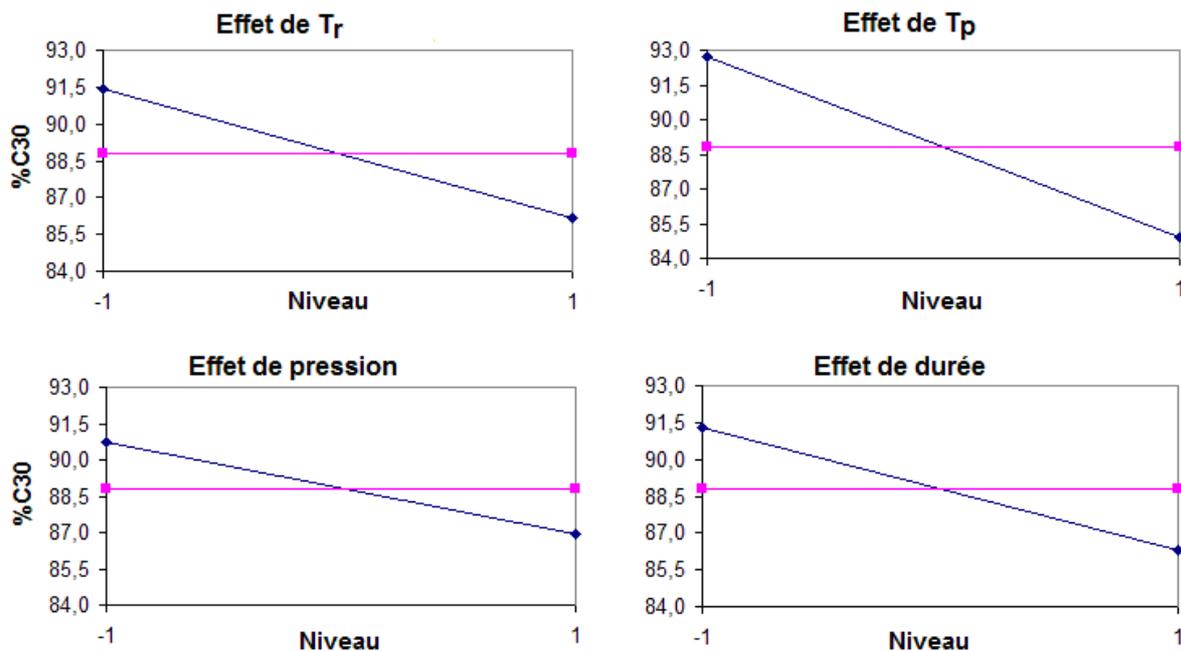


Figure V-19. Graphes des effets de la température T_r du réacteur, T_p du plateau, de la pression et de la durée

Dans nos conditions expérimentales, le pourcentage de squalane varie en moyenne de 84% à 93% ; ce qui fait un écart absolu de 14, suffisant pour effectuer une analyse des facteurs significatifs puisque l'écart-type lié aux essais avait été mesuré précédemment et estimé à 3.

Malgré tout il est très difficile de discriminer à partir des graphes des effets, les facteurs qui sont les plus influents sur le processus de dégradation en atmosphère inerte. On remarque toutefois que l'augmentation de chaque facteur conduit à une dégradation plus importante du squalane. En effet, la dégradation thermique que subit le squalane présent dans le plateau, peut être influencée aussi bien par la température du plateau que par celle des gaz. D'ailleurs, les effets associés à ces deux facteurs sont légèrement les plus importants. D'autre part, l'influence de la pression se justifie par le fait que lorsque la pression augmente, la quantité de gaz inerte chaud présente dans le réacteur augmente ; par conséquent, la dégradation thermique est aussi plus importante.

4.3.2. Analyse des échantillons par GC/MS

Les échantillons dégradés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplé avec le spectromètre de masse en utilisant l'appareil de GC/MS (Varian) déjà décrit précédemment. L'identification des produits a été réalisée suivant les méthodes déjà explicitées.

Les résultats de ces analyses ont permis de montrer la présence de plusieurs familles de produits tels que des hydrocarbures légers (alcane, alcènes). Aucun produit d'oxydation (comme les alcools, aldéhydes, cétones ou acides) n'a été observé. Ce qui confirme que toutes les traces résiduelles d'air avaient bien été retirées de la chambre de réaction lors de la purge du réacteur effectuée avant le remplissage à l'azote pour l'essai.

L'interprétation fine des chromatogrammes par recherche d'ions caractéristiques a permis de mettre aussi en évidence la présence de composés aromatiques.

La figure V-27 montre une partie du chromatogramme obtenu à partir de l'échantillon de squalane dégradé dans les conditions suivantes : $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 250^\circ\text{C}$, $P = 20$ bars, $D = 12$ h sous atmosphère inerte. Les pics présents dans le chromatogramme de cette figure correspondent à des appels d'ions caractéristiques de composés aromatiques.

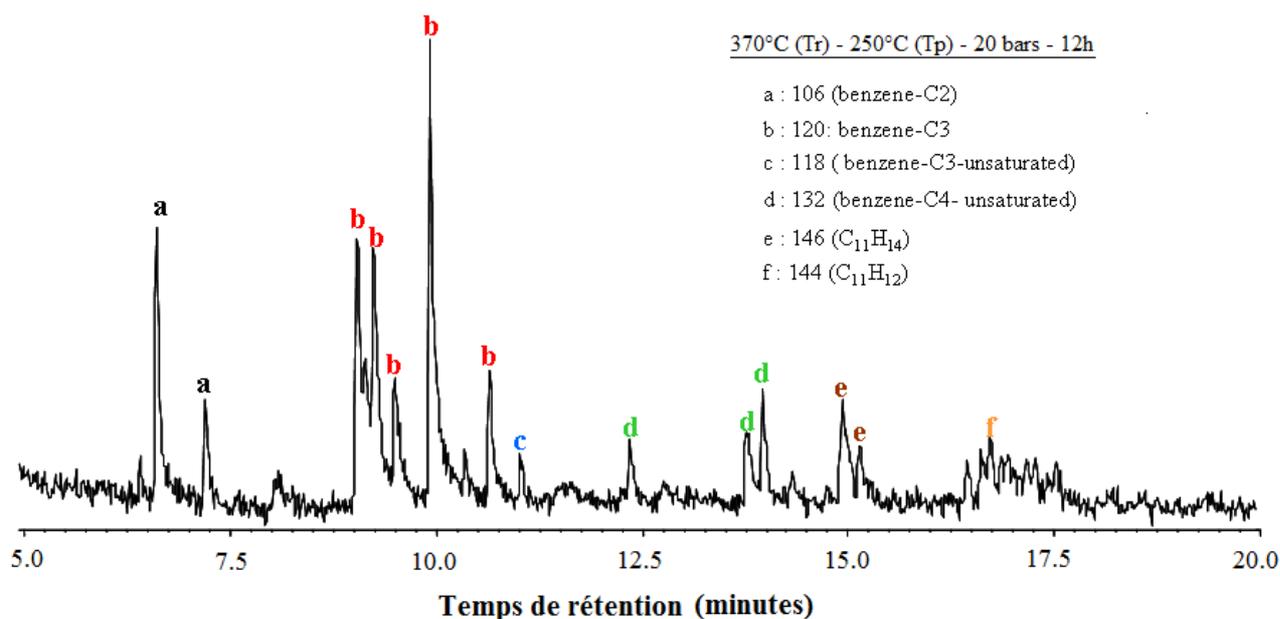


Figure V-27. Chromatogramme de l'échantillon dégradé à $T_r = 370^\circ\text{C}$, $T_p = 200^\circ\text{C}$, $P = 10$ bars et $D = 12$ h : appel d'ions caractéristiques de produits aromatiques

Il se forme bien des produits aromatiques lors d'expériences réalisées sous atmosphère inerte. Cela montre bien que lors de la dégradation thermique du squalane, sous l'effet de la température et de la pression, il se produirait bien des réactions de type Diels-Alder à l'origine des composés aromatiques observés ; eux-mêmes précurseurs des hydrocarbures aromatiques polycycliques dont la polymérisation conduit aussi à la formation de produits carbonés.

5. CONCLUSION

Ce chapitre sur la thermo-oxydation du squalane (C₃₀H₆₂) en condition de première gorge de piston, a permis de montrer le rôle très important de la pression sur le processus de dégradation de l'hydrocarbure. Nous avons mis en évidence qu'il existe aussi des interactions entre certains paramètres : la température réacteur, la température plateau et la pression. Le nombre d'interaction ayant été réduite, nous avons pu réduire le nombre d'expériences en utilisant la méthode de Taguchi.

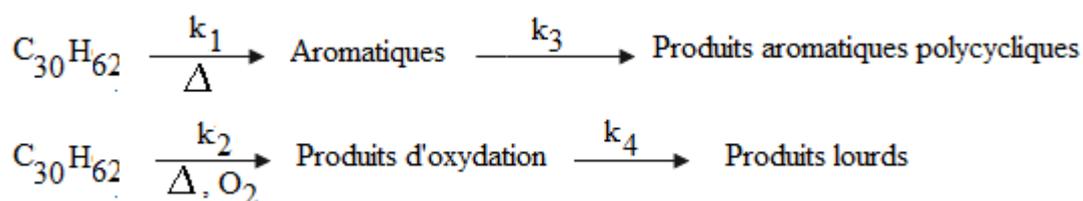
Les essais réalisés en milieu oxydant (20% ou 10%) d'oxygène ont mis en évidence la formation de produits d'oxydation. Cette observation est la même que pour les expériences réalisées avec le squalane dans le four tubulaire.

Les analyses de thermogravimétrie ont permis aussi de mettre en évidence la formation de produits lourds formant un résidu solide. Elles ont également permis de mettre en évidence la formation de produits plus légers, caractérisés par GC/MS comme étant des hydrocarbures saturés (alcanes, naphènes), insaturés (alcènes), des hydrocarbures aromatiques. Dans certains cas de sévérité des essais, on a pu observer la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, précurseurs potentiels de la formation de particules carbonées.

En outre, la détection de molécules d'eau dans les essais réalisés en présence d'air, nous a conduit à considérer que des mécanismes de désoxygénation puis de déshydrogénation étaient responsables de la formation d'eau et de produits aromatiques.

Par ailleurs, les essais réalisés sous atmosphère inerte ont confirmé que, même si la dégradation du squalane est certes moins importante, il y a aussi formation d'hydrocarbures légers et d'aromatiques. Par conséquent, l'intervention d'un second mécanisme de dégradation a été proposée pour expliquer la formation de ces produits. Il s'agit vraisemblablement d'un mécanisme impliquant des réactions de type Diels-Alder qui ont lieu en raison de la décomposition thermique du squalane.

Il devient donc possible de considérer que ces deux mécanismes ont lieu lors de la dégradation thermo-oxydante des échantillons dans le micro-réacteur. Ainsi le modèle cinétique suivant peut être proposé dans le cadre des expériences conduites dans le micro-réacteur.



Toutefois, cette hypothèse nécessitera une confirmation en étudiant expérimentalement les cinétiques de ces différentes voies de réaction et en comparant les valeurs des énergies d'activation associées à ces réactions à celles disponibles dans la littérature.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude bibliographique, portant sur le fonctionnement des moteurs Diesel, la technologie de la lubrification et le vieillissement des huiles moteurs, présentée dans le premier chapitre de ce mémoire de thèse a montré que les émissions d'oxydes d'azote et de particules qui sont inhérentes aux conditions de fonctionnement des moteurs Diesel, ont conduit le législateur à modifier la réglementation relative à ces émissions. Face au durcissement des normes environnementales, les constructeurs automobiles ont été amenés à faire entrer les motorisations Diesel dans une nouvelle ère technologique : suralimentation, injection directe haute pression, filtres à particules, recirculation de gaz d'échappement (*EGR* pour "*Exhaust Gas Recirculation*") se sont peu à peu généralisés sur le marché.

Ces profonds changements des motorisations diesel ont eu pour conséquence directe le bouleversement des conditions de vie du lubrifiant moteur : des conditions de fonctionnement plus sévères avec une augmentation générale de la thermique et des pressions cylindre ; un accroissement de la pollution du lubrifiant par les particules de suies lié à l'usage généralisé de l'EGR. Dans cet environnement plus propice à l'altération des propriétés physico-chimiques du lubrifiant (hausse de la viscosité) et à l'usure du moteur, les motoristes ont constaté un accroissement conséquent de dysfonctionnements moteur liés à la formation de dépôts dans le fond des premières gorges de piston. Ces dépôts, lorsque leur quantité devient importante, perturbent le fonctionnement normal de la segmentation en limitant le mouvement du segment dans sa gorge pouvant conduire à l'extrême à un blocage du segment et une casse du moteur.

C'est dans ce contexte que s'est inscrite cette thèse qui a porté sur la compréhension des mécanismes responsables de la formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel.

La caractérisation des dépôts formés en fond de première gorge de piston de moteurs Diesel issus d'essais moteurs réalisés en faisant varier la température de l'huile et la durée des essais, a permis de montrer qu'il s'agit principalement de dépôts carbonés, formés à partir de la dégradation thermo-oxydante des huiles. Ils contiennent une quantité importante de particules métalliques issues de l'usure du moteur, et une proposition de classement a été effectuée de dépôts « gras » à dépôts « secs », que l'on a directement lié à la sévérité des

essais moteurs (temps et température d'huile). Pour l'évaluation de la sévérité d'un essai vis-à-vis de la formation des dépôts, une échelle de correspondance pourrait être mise en place à l'avenir dans la définition des tests de roulage et d'endurance^{*}. La caractérisation de ces dépôts nous a amené à développer une méthode originale d'analyse basée sur l'utilisation d'un système d'introduction directe des échantillons, la ChromatoProbe, couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse[†]. Cette nouvelle méthode, appliquée à l'analyse des fractions volatiles des dépôts, nous a permis de démontrer que la contribution du gazole dans le processus de formation des dépôts pouvait être considérée comme minime.

Les essais de thermo-oxydation du lubrifiant de même grade que celui utilisé pour les essais moteurs (SAE 5W-30) conduits dans un four tubulaire à pression atmosphérique, en faisant varier les différents paramètres que sont la température du four, la durée des essais et la teneur en particules métalliques, ont montré que lors de la dégradation de l'huile, les additifs anti-oxydants sont consommés et que simultanément, les produits d'oxydation issus de la dégradation thermo-oxydante sont formés. Ce processus de dégradation est clairement accéléré avec la température et la durée des essais. Par ailleurs, la présence d'éléments métalliques est déterminante puisque ces éléments jouent un rôle de catalyseur en accélérant le processus de dégradation à des temps de fonctionnement plus longs^{*}.

On sait que lors du fonctionnement du moteur, le carter d'huile, le cylindre et les gorges de piston communiquent grâce à une circulation perpétuelle du lubrifiant issu du carter. Par conséquent, lorsque le lubrifiant atteint un état de dégradation avancé dans le carter en raison de l'interaction entre le temps de séjour et l'augmentation de la composition en éléments d'usure, des produits d'oxydation puis de polymérisation se forment, entraînant une augmentation de la viscosité de l'huile. Cette huile devenue visqueuse pourrait stagner dans la gorge et se dégrader beaucoup plus vite pour former des dépôts, en raison de la température qui y est plus importante.

D'ailleurs, les essais de dégradation thermo-oxydante de l'huile, réalisés à des températures proches de celles de la première gorge, ont donné des dépôts comparables à ceux des gorges de piston. Leur formation résulte vraisemblablement de réactions de cyclisation des chaînes hydrocarbures et de formation de noyaux aromatiques. Une étude plus approfondie des mécanismes supposés de dégradation s'est donc révélée nécessaire.

^{*} Carbon, 2009, 47(2), pp. 335-366 : (Référence 19)

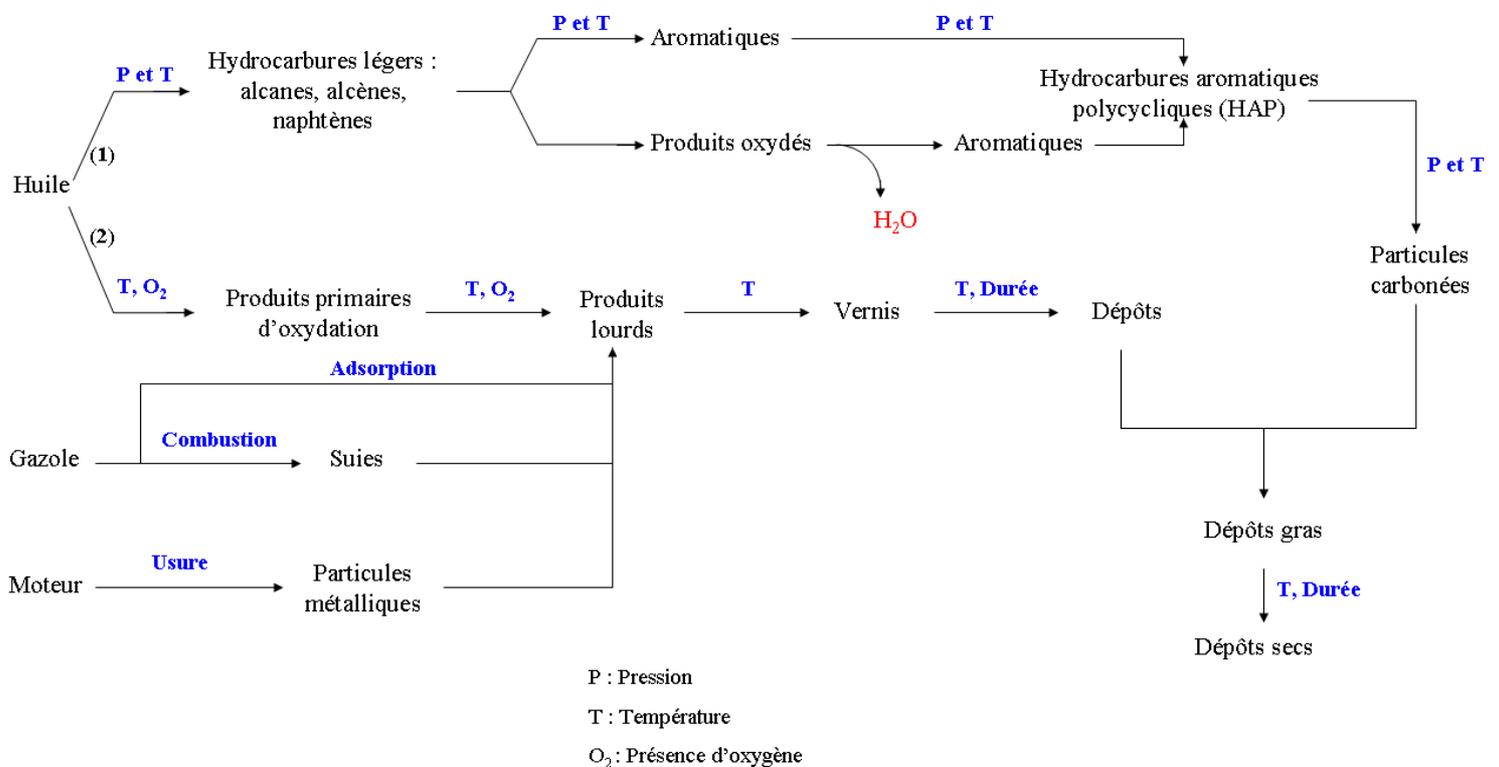
[†] Résultats soumis et acceptés dans « *Analytical Chemistry* » (Référence 20)

Par suite, le processus de dégradation thermo-oxydante a été réalisée avec le squalane ($C_{30}H_{62}$), modèle simplifié d'hydrocarbure choisi pour simuler la base de l'huile SAE 5W-30 ce, en faisant varier la température, la durée, et le type d'anti-oxydants. Cette étude a confirmé d'une part l'accélération du processus de dégradation de l'hydrocarbure en fonction du temps et de la température et d'autre part l'existence d'une période d'induction (en présence d'anti-oxydants) au cours de laquelle l'oxydation n'est pas observée. Cependant il existe une température seuil, dépendant de la structure de l'antioxydant utilisé, à partir de laquelle la réactivité s'inverse et conduit à une dégradation plus importante de l'hydrocarbure en présence de ces mêmes anti-oxydants. La complexité du système étudié est donc clairement apparue au terme de cette étape du travail expérimental. Toutefois, à l'aide d'un modèle cinétique simplifié, adapté aux conditions expérimentales, nous avons pu calculer les constantes de vitesse et les énergies d'activation des principales étapes du processus de dégradation de l'hydrocarbure en absence d'anti-oxydant. Ce modèle cinétique constitue un outil d'estimation intéressant pour suivre la dégradation thermique du squalane et de façon plus générale, celle des hydrocarbures* et pourra être utilisé comme tel dans la mesure où le rôle de la température seuil associé aux éventuels additifs anti-oxydants sera préalablement caractérisé.

Enfin, afin de prendre en compte la complexité du fonctionnement des moteurs Diesel, un micro-réacteur permettant de reproduire toutes les conditions physico-chimiques de la première gorge de piston a été conçu pour intégrer le paramètre « pression » comme paramètre expérimental. Les expériences avec ce micro-réacteur ont montré le rôle prépondérant de ce paramètre dans la dégradation du squalane. Sous l'effet conjugué de la pression et de la température, il se produit vraisemblablement une voie supplémentaire de dégradation du squalane : c'est la dégradation thermique donnant lieu à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques proposée comme résultant de mécanismes de type Diels-Alder, suivis de réactions de déshydrogénation et de désoxygénation.

* Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2009, Vol. 131 (Référence 21)

En somme, lors de ce travail de thèse, nous nous sommes surtout intéressés à la compréhension des mécanismes de formation des dépôts en fond de première gorge. Une attention particulière a été portée sur l'étude de l'influence de la température, de la durée, de la présence d'éléments métalliques et de la pression dans le processus de formation de ces dépôts. Des modélisations expérimentales ont donc été réalisées afin de reproduire les conditions réelles de fonctionnement des moteurs Diesel. Et les résultats obtenus sont très intéressants puisqu'ils nous permettent à présent de proposer le schéma ci-dessous pour répondre à la question portant sur la compréhension des mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston.



On peut voir sur cette figure que l'huile se dégrade par deux mécanismes possibles :

- (1) le craquage thermique pour former des composés aromatiques puis des particules carbonées, sous l'effet de la pression et de la température ;
- (2) et l'oxydation puis polymérisation pour former des produits lourds puis du vernis, sous l'effet de la température et du taux d'oxygène.

En effet, le deuxième processus (2) est favorisé à la fois par la température et la présence d'oxygène dans le milieu. Un tel mécanisme couramment rapporté dans la littérature pour la formation des dépôts, est plus adapté aux conditions du carter d'huile, où il n'y a pas l'effet de la pression. Alors que les conditions de la première gorge font intervenir la pression. Alors, le processus de dégradation (1) par craquage peut avoir lieu.

Les dépôts formés peuvent être gras ou secs et refléter de ce fait la sévérité des essais. Le passage des dépôts gras aux dépôts secs se fait, sous l'action de la température et de la durée, par la décomposition des fractions lourdes d'hydrocarbures polymérisés encore présents et la formation de composés aromatiques.

Les particules métalliques issues de l'usure du moteur et les particules de suies formées lors de la combustion Diesel sont également susceptibles de se retrouver dans la composition finale des dépôts formés.

Il faut remarquer que les essais ont été réalisés dans des conditions de simulation très sévères et que même si les expériences avec le micro-réacteur se rapprochent plus des conditions de la première gorge de piston par rapport aux expériences avec le four tubulaire, celles-ci ne reproduisent pas exactement les conditions de la première gorge. En effet, pour ce faire, il aurait fallu simuler les variations de pression dans la gorge lors du cycle de fonctionnement du moteur ; ce qui n'a pas pu être modélisé lors de ce travail de thèse.

De plus, s'il faut reconnaître que le squalane est un hydrocarbure qui simule bien la base de l'huile SAE 5W-30, huile de référence de ce travail de thèse, les résultats obtenus avec cet hydrocarbure modèle ne peuvent pas à mon sens être directement extrapolés aux huiles moteurs.

Des essais complémentaires devront donc être réalisés.

On peut évoquer notamment l'utilisation d'un mélange d'hydrocarbures de poids moléculaires distribués autour de celui du squalane afin de mieux représenter la composition réelle des hydrocarbures de la base d'huile étudiée.

Des essais avec ce mélange permettront d'avoir des informations plus représentatives du comportement des bases d'huile non additivées.

A la suite de ceux-ci, d'autres essais pourront être réalisés avec des échantillons graduellement plus complexes pour arriver à une étude expérimentale de la formulation complète de l'huile. Ces études pourraient ainsi permettre de vérifier l'existence d'effets de synergies entre les différents additifs.

L'ensemble de ces essais pourra être réalisé dans un environnement oxydant, en présence d'un taux variable d'oxygène. L'étude de la nitro-oxydation, c'est-à-dire l'oxydation provoquée par les NO_x , pourra aussi être entreprise lors de ces essais complémentaires.

Du point de vue des expérimentations à mener, il est apparu que dans notre cas, l'utilisation de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle avait permis d'apporter une

réponse claire et rapide sur la composition de l'huile de référence. L'extension de son application à la caractérisation du comportement des échantillons de formulation plus complexe se pose, bien que certaines réserves peuvent être apportées dès maintenant sur le bénéfice réel à attendre de son utilisation puisque la le couplage chromatographie gazeuse mono-dimensionnelle / spectrométrie de masse utilisé au cours de cette thèse a permis de séparer correctement les différents marqueurs de l'évolution chimique du système qui présentent des caractéristiques chimiques (notamment des polarités) notablement différentes.

Indéniablement l'utilisation conjointe de la microscopie électronique à balayage, de la thermogravimétrie, de la spectroscopie infra-rouge et du couplage GC/MS a permis de suivre de façon satisfaisante les systèmes chimiques étudiés.

Dans la mesure où les quantités de produits seront compatibles avec l'utilisation de cette technique, l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN) pourrait être envisagée pour affiner les informations structurales sur les produits dégradés.

A notre sens, le développement instrumental le plus important à envisager concerne la mise au point d'une analyse en ligne par un couplage de la GC/MS avec le micro-réacteur afin d'analyser les composés volatiles formés lors des expériences effectués à température et à pression variable (même si les résultats obtenus au cours de cette thèse ont montré que l'analyse des phases condensées apportait un maximum d'informations sur les systèmes étudiés). Ce développement instrumental nécessitera certainement d'être optimisé pour le suivi de la composition en gaz légers des systèmes étudiés.

En conclusion, mon travail de thèse a permis d'une part de mieux comprendre les mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteur Diesel, et d'autre part d'ouvrir de nouvelles perspectives de développement expérimental vers une simulation plus complète des conditions de la première gorge de piston.

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de ces trois années de thèse ont pu être reportés dans plusieurs publications scientifiques et au cours de communications orales dans des congrès internationaux dont la liste est donnée en annexe 5.

ANNEXES

ANNEXE I : LE PYROLYSEUR

La pyrolyse est une méthode utilisée pour décomposer thermiquement les matériaux organiques de masses moléculaires élevées en produits volatils (en général, réalisée en l'absence d'oxygène). Ainsi, le rôle du pyrolyseur consiste à évaporer l'échantillon à analyser en fonction de la température programmée.

Dans le cadre de cette thèse, les expériences par pyrolyse ont été réalisées à l'aide de l'appareil Pyroprobe CDS 2000 (figure 1). Il se compose d'un tiroir électronique de régulation et d'une canne avec un filament en platine qui permet la combustion de l'échantillon.



Figure 1. Pyrolyseur PYROPROBE 2000

L'avantage de la pyrolyse comme méthode d'introduction des analytes dans les instruments d'analyse, est qu'elle ne nécessite une préparation préalable de l'échantillon. Dans le cas du pyrolyseur Pyroprobe CDS 2000, l'échantillon est placé dans un tube en quartz après y avoir insérer préalablement une petite quantité de laine de quartz. Cette laisse forme un petit « tampon ». C'est un filtre qui est nécessaire pour éviter que l'échantillon ne passe à travers le tube et ne contamine la chambre de pyrolyse et aussi il sert à limiter les discriminations en masse entre produits lourds et légers.

L'échantillon est positionné au centre du filament afin que le chauffage soit le plus homogène possible. Dans le cas d'une réaction catalysée, on rajoute le catalyseur entre la laine de verre et l'échantillon (figure 2).

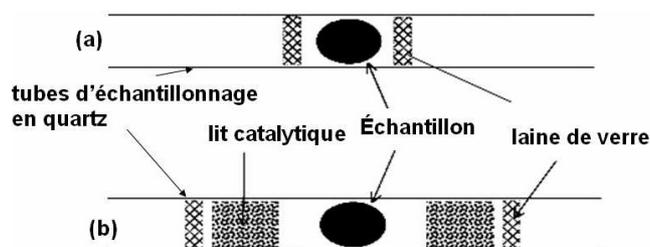


Figure 2. Préparation de l'échantillon

Le tube de quartz refermant l'échantillon est introduit dans la canne de pyrolyse à travers le filament de platine qui sert à chauffer l'échantillon (figure 3).

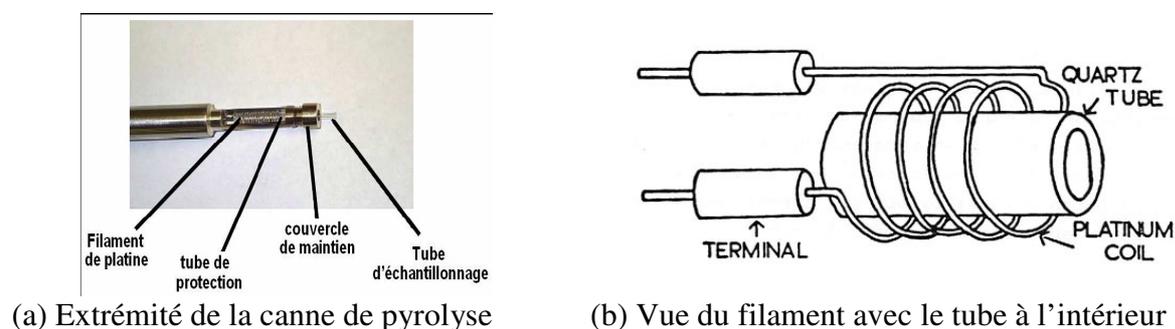


Figure 3. Présentation du mode d'introduction de l'échantillon dans la canne de pyrolyse

Un choix important de programmation des paramètres de pyrolyse est possible. Les principaux paramètres de pyrolyse à choisir sont le temps, la température (jusqu'à 1400 °C) et la programmation de la pyrolyse en température (de 0,01 °C/min à 1000 °C/s).

En effet, sous l'effet de la température, les échantillons de masses moléculaires élevées se fractionnent en plusieurs fragments de masses moléculaires plus faibles. Ces fragments sont ensuite caractérisés par divers moyens analytiques comme la spectroscopie infra-rouge (FTIR), la chromatographie gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC/MS)

Dans le cas d'un couplage avec la GC/MS, une interface de type CDS 1500 (figure 4) est généralement utilisée. Elle sert d'injecteur, faisant la jonction avec la canne de pyrolyse et permettant l'introduction immédiate en GC des produits formés après la pyrolyse.

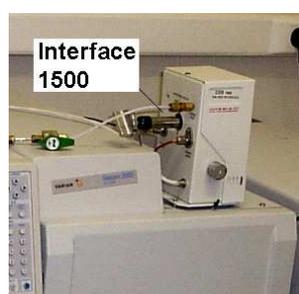


Figure 4. Interface d'injection des produits de pyrolyse dans la GC

L'interface est chauffée à 280°C pour que son inertie ait le moins d'influence possible sur la pyrolyse.

ANNEXE II : LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC)

La chromatographie en phase gazeuse repose sur le principe de la séparation des constituants d'un mélange. En effet, en chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon vaporisé puis injecté en tête de colonne, est séparé en ses différents constituants en fonction de leur polarité et de leur point d'ébullition.

Le déplacement des analytes est assuré par un flux de gaz vecteur qui sert de phase mobile. Il n'y a aucune interaction entre les analytes et la phase mobile dont le rôle est seulement de transporter les échantillons dans la colonne.

Un chromatographe en phase gazeuse (figure 1) se compose de trois parties distinctes : (1) l'injecteur, (2) le four et la colonne capillaire, et (3) la ligne de transfert.

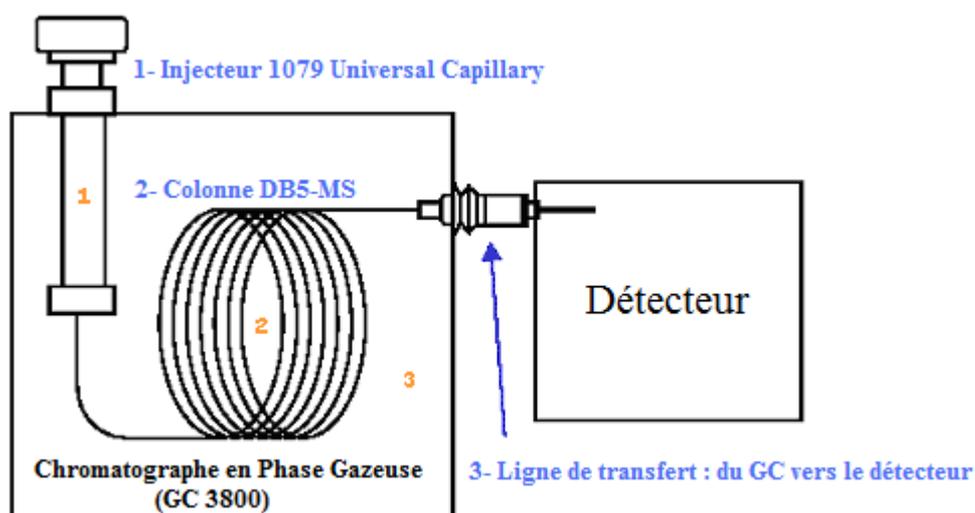


Figure 1. Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

1. L'injecteur

L'injecteur est une zone chauffée où l'échantillon est introduit en solution au moyen d'une seringue, puis vaporisé et mélangé au gaz vecteur. C'est une sorte de vanne qui règle la quantité de composés volatiles à admettre dans la colonne capillaire ce qui a comme avantage de ne pas surcharger le détecteur à l'étape suivante du processus d'analyse.

En effet, il existe deux modes d'injection : l'injection avec division de flux (mode « *split* ») généralement utilisée pour les échantillons de concentration élevée ; et l'injection sans division de flux (mode « *splitless* ») pour des échantillons faiblement concentrés.

2. Le four et la colonne capillaire

Le four contient l'élément clé de la séparation chromatographique : la colonne analytique. De nos jours, les colonnes utilisées en GC-MS sont des colonnes dites « capillaires ».

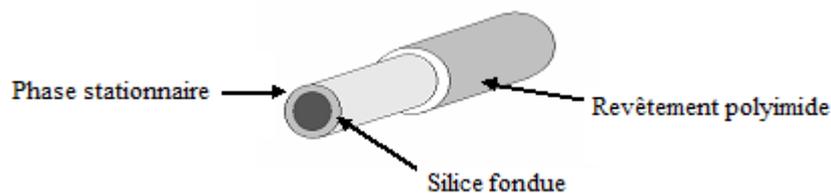


Figure 2 : Représentation schématique d'une colonne capillaire

La colonne capillaire est constituée d'un tube de silice fondue dont la paroi interne est couverte d'un film chimique qui constitue la phase stationnaire. La paroi externe est gainée d'un revêtement en polyimide qui confère à la colonne une certaine souplesse et une robustesse, pour palier à la fragilité de la silice.

La colonne est caractérisée par trois paramètres géométriques : sa longueur (10 à 100 mètres), son diamètre interne (quelques dixièmes de millimètre), et l'épaisseur de sa phase stationnaire (quelques dixièmes de micromètre).

Lorsque la phase stationnaire est constituée de composés peu polaires (chaînes alcanes ou groupements phényles, par exemple), elle est dite peu polaire. En revanche, elle est dite polaire si elle est constituée de composés polaires (polyéthylènes glycols, par exemple).

Les constituants d'un mélange injecté sont séparés en fonction de leur polarité et de leur volatilité. En effet, un composé est d'autant mieux retenu dans la colonne que sa polarité est proche de celle de la phase stationnaire ; la séparation chromatographique est d'autant meilleure. En pratique, on utilise des colonnes polaires pour séparer des composés polaires, et des colonnes peu polaires pour séparer des composés peu polaires.

Lorsque le mélange à séparer est mixte, on privilégie, généralement, des colonnes peu polaires car elles sont plus robustes et plus stables thermiquement. Ainsi les points d'ébullition des analytes sont pris en compte dans le processus de séparation.

Nous utilisons une colonne Chrompack de type CP-Sil 8 de 0,25 mm de diamètre et dont l'épaisseur de la phase stationnaire est de 0,25 μm . Elle est constituée de 95% de groupements méthyle et de 5% de groupements phényle.

La colonne capillaire est placée dans un four programmable en température. Les interactions entre les composés et la phase stationnaire sont aussi fonction de la température. Ainsi, un composé migre d'autant plus vite que sa volatilité est grande. Si on augmente la programmation de la température, les temps d'analyse diminuent.

3. La ligne de transfert

Les produits séparés dans la colonne sont conduit vers le détecteur à travers une ligne de transfert.

Une ligne de transfert est un cylindre au travers duquel passe l'extrémité de la colonne et qui est intensément chauffé de manière à éviter que les molécules éluées ne se condensent.

Parmi les différents types de détecteur existants, le spectromètre de masse s'impose comme l'un des plus efficaces car il est le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés par chromatographie.

ANNEXE III : LA SPECTROMETRIE DE MASSE (MS)

Parmi les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse occupe une place privilégiée grâce à sa bonne sensibilité et sa limite de détection inégalée.

Le spectromètre de masse est un appareil qui permet de transformer des molécules dans leur état naturel en ions à l'état gazeux afin de mesurer le rapport masse/charge. Ils permettent ainsi d'identifier et de quantifier les analytes.

Il existe de nombreux types de spectromètres de masse qui ont tous, trois éléments communs : une source, un analyseur et un détecteur.

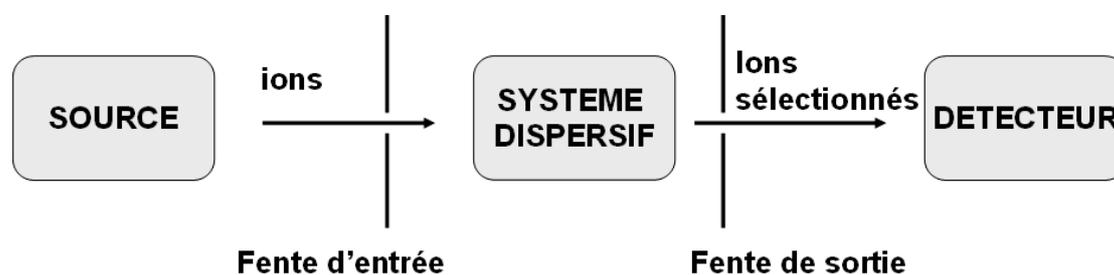


Figure 1. Schéma de principe d'un spectromètre de masse

Les spectromètres de masse sont équipés de systèmes de pompage assurant un vide de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. La qualité du vide est un facteur déterminant pour l'analyse. Il permet d'évacuer les molécules résiduelles telles que l'azote, l'oxygène et l'eau atmosphérique ainsi que les résidus du mélange qui peuvent polluer le spectromètre de masse. Il permet aussi de garantir le bon fonctionnement du filament et du multiplicateur d'électrons qui sont extrêmement fragilisés par une pression trop élevée.

1. La source

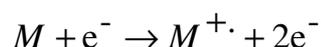
La première partie constitutive d'un spectromètre de masse est la source d'ions dans laquelle se produit le passage en phase gazeuse (vaporisation, désorption) de l'échantillon à analyser, l'ionisation des molécules et la fragmentation de ces ions. Elle est maintenue à des températures élevées (entre 100 et 300°C) afin d'éviter la condensation des analytes.

La nature de la source dépend de l'état physique de la substance à analyser. On utilise donc une source d'ionisation-désorption lorsque l'analyte est solide, ou une source d'ionisation-désolvation lorsqu'il s'agit d'un liquide.

Lors d'un couplage avec un chromatographe en phase gazeuse, où les composés arrivent au spectromètre à l'état gazeux, les sources utilisées sont dites à ionisation électronique (*EI*) ou à ionisation chimique (*CI*).

a) Impact électronique

L'impact électronique est le mode d'ionisation le plus courant. Il conduit par bombardement électronique à l'arrachement d'un électron d'une molécule neutre, c'est-à-dire à la formation d'un cation radicalaire noté $M^{\cdot+}$. L'ion $M^{\cdot+}$ est appelé ion moléculaire.



L'ionisation électronique est possible lorsque l'énergie fournie lors de la réaction d'ionisation est supérieure à l'énergie d'ionisation du composé. L'énergie des électrons incidents est telle que l'ion $M^{\cdot+}$ acquiert une grande quantité d'énergie interne qui l'amène généralement à se fragmenter spontanément en ions fragments à nombre impair d'électrons $F^{\cdot+}$ ou en ions fragments à nombre pair d'électrons F^+ .

Ces électrons sont produits par le chauffage d'un filament métallique et accélérés par une différence de potentiel de 70 V, ce qui leur confère une énergie cinétique de 70 eV.

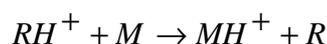
Le fait de disposer d'un standard mondial pour l'énergie des électrons ionisants permet de comparer les spectres de masse réalisés sur différents appareils et d'avoir recours à des bases de données permettant d'interpréter les spectres obtenus pour identifier les analytes (sous réserve que les spectres aient été répertoriés).

b) Ionisation chimique

L'ionisation par impact électronique provoque très souvent la fragmentation de l'ion moléculaire. L'ionisation chimique est dans ce cas employé afin d'obtenir des spectres où l'ion moléculaire, plus intense, est plus facilement identifiable.

L'ionisation chimique positive est, de très loin, la plus utilisée. Elle nécessite le même type de source que l'ionisation électronique, mais l'analyte n'est plus directement ionisé par les électrons. C'est un gaz R , dit gaz réactant, introduit dans la source, qui subit l'ionisation électronique.

Ce gaz est placé à une pression qui permet aux ions $R^{\cdot+}$ formés de réagir immédiatement avec les molécules R non ionisées pour former des ions RH^+ à nombre pair d'électrons. Ce sont eux qui réagissent avec l'analyte M en lui transférant un proton pour former ainsi des ions MH^+ .



Le transfert n'est évidemment possible que si l'affinité protonique de l'analyte (enthalpie de la réaction de transfert de proton $MH^+ \rightarrow M + H^+$) est supérieure en valeur absolue à celle du gaz réactant.

Cette méthode est très complémentaire de l'ionisation électronique parce qu'elle est plus sélective (toutes les molécules ne sont pas systématiquement ionisées) et plus douce (les ions MH^+ obtenus en CI ont beaucoup moins d'énergie interne que les ions $M^{\cdot+}$ produits par EI et se fragmentent donc beaucoup moins que ces derniers).

Généralement, le spectre d'ionisation chimique informe toujours sur le poids moléculaire de l'analyte, tandis que celui de l'impact électronique fournit plus d'informations structurales mais est plus incertain sur le poids moléculaire.

2. L'analyseur

L'analyseur permet de trier les ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Quatre paramètres caractérisent un analyseur :

- la résolution qui traduit la précision sur la mesure des rapports m/z d'ions de masses voisines,
- la vitesse de balayage très élevée permet l'enregistrement de plusieurs spectres par seconde et permet un tracé très précis des pics chromatographiques. Ainsi, on améliore la sensibilité et la résolution de l'appareil de GC/MS, ainsi que la précision sur les dosages.
- la gamme de rapports masse/charge balayée est généralement limitée à un rapport m/z = 650 en couplage GC/MS, pour un analyseur quadripolaire comme les trappes ioniques (ou pièges ioniques).
- et la transmission caractérise la capacité de l'analyseur à conserver les ions entre leur formation et leur détection.

Le spectromètre de masse Varian Saturn 2000 est un appareil quadripolaire de type trappe ionique.

En couplage GC/MS, il existe deux types de trappes ioniques. Lorsque les ions sont produits dans la source avant d'être introduits dans la trappe, on parle de trappe ionique à source externe. En revanche lorsque les ions sont produits directement dans la trappe, la

trappe joue alternativement le rôle de source et d'analyseur. On parle alors de trappe ionique à ionisation interne. Le modèle Varian Saturn 2000 est une trappe ionique à ionisation interne.

Une trappe ionique est constituée de trois électrodes métalliques : une électrode annulaire et deux autres dites de « chapeaux ». Des séparateurs en quartz désactivé (ou « *spacers* ») en forme d'anneau sont insérés entre chaque électrode afin de les isoler électriquement. Les deux électrodes chapeaux sont percées en leur centre ; l'une pour permettre l'introduction séquentielle d'électrons provenant du filament ou d'ions (selon que l'ionisation est interne ou non) et l'autre pour permettre l'éjection des ions vers le détecteur.

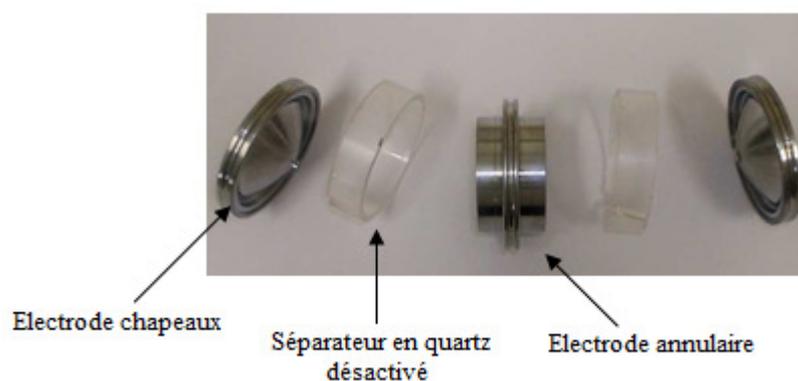


Figure 2. Eléments constitutifs d'une trappe à ions

La trappe ionique a la capacité de stocker les ions. L'application d'une radiofréquence RF de type $V(t)=V_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$ sur l'électrode annulaire produit un champ quadripolaire où, chaque ion acquiert un mouvement oscillant dont l'amplitude et la fréquence dépendent du rapport m/z de l'ion et de la valeur de V_0 appliquée. Le champ quadripolaire est homogène uniquement au centre de la trappe ionique.

Pendant le temps d'ionisation (de l'ordre de $10 \mu s$ à $65 ms$), la lentille d'entrée des électrons (appelée « *gate* ») est portée à un potentiel positif permettant d'injecter les électrons dans la trappe ionique. Il faut éviter que les ions ne s'approchent des électrodes sinon leurs trajectoires deviennent instables et ils ne sont plus piégés. Pour cela, on introduit une pression partielle d'hélium dans l'analyseur de l'ordre de 10^{-3} Torr. Les ions entrent alors en collision avec les atomes d'hélium, ce qui diminue l'amplitude des trajectoires et les confine au centre de la trappe.

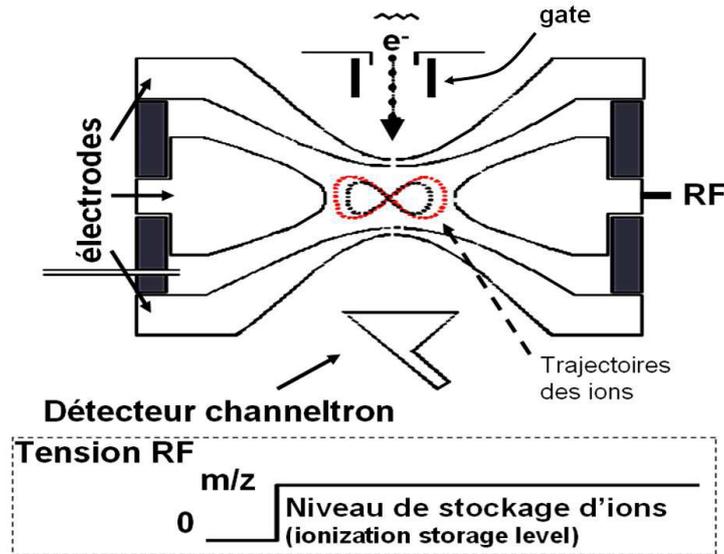


Figure 3. Trajectoire des ions dans la trappe

La tension de radiofréquence RF est ajustée à la valeur correspondant au rapport m/z fixé (masse de départ). Lors de la phase d'éjection et donc de détection des ions, on augmente progressivement sa valeur pour éjecter en fonction de leur rapport m/z tous les ions formés (vitesse de balayage de l'ordre de 5600 m/z par seconde). Au même instant, une radiofréquence supplémentaire de type $V_2 \cdot \cos(\omega_2 t)$, appelée modulation axiale, est appliquée entre les électrodes chapeaux. Elle permet d'assurer une meilleure résolution au moment de l'éjection et d'avoir une distribution en énergie cinétique des ions aussi faible que possible. D'un point de vue pratique, en mode automatique d'utilisation, une courte séquence (ionisation pendant 0.1 ms et balayage rapide de la gamme de masse) est ajoutée à la séquence précédente pour déterminer la quantité d'ions susceptible d'être formée et définir ainsi le temps d'ionisation optimum pour obtenir le meilleur spectre. (AGC = Automate Gain Control).

Le balayage de V amène tous les ions, tour à tour et par m/z croissant, en résonance avec $V_0 \cdot \cos(\omega t)$. L'amplitude de la trajectoire de l'ion augmente alors brutalement et il est éjecté vers le détecteur.

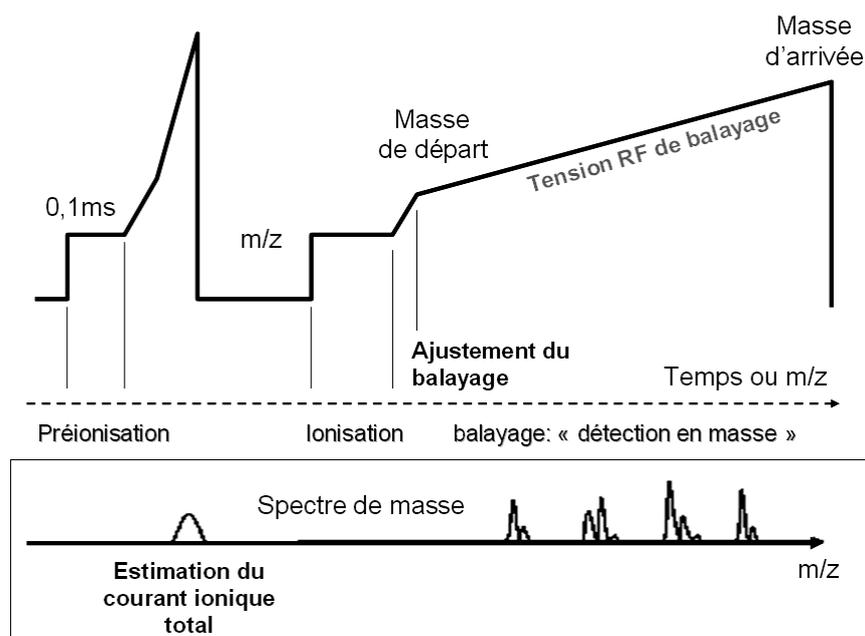


Figure 4. Evolution de la valeur de la tension de radiofréquence en impact électronique

3. Le détecteur

Le détecteur a un double rôle :

- détecter les ions proportionnellement à leur nombre
- amplifier le courant correspondant (de l'ordre de 10^{-12} A) pour le rendre détectable par l'électronique du système.

La plupart des appareils de GC/MS sont équipés de détecteur de type « *channeltron* ». Un *channeltron* a la forme d'un entonnoir courbe. L'intérieur est enduit d'un alliage plomb/oxyde de plomb qui a la propriété d'émettre des électrons sous l'effet d'un choc. Entre l'entrée et la sortie du *channeltron*, on applique une différence de potentiel de 1000 à 3000 V. Lorsqu'un ion vient heurter la paroi interne, il y a émission d'électrons qui, accélérés par la différence de potentiel rebondissent de part et d'autre de la paroi. Il y a création de nouveaux électrons, à partir de ces chocs, qui seront eux aussi accélérés. On parle alors de cascade électronique. Un *channeltron* fournit un gain de 10^5 , c'est-à-dire que la détection d'un ion est traduite par un courant de 10^5 électrons.

ANNEXES IV : LES PLANS D'EXPERIENCES

L'étude d'un phénomène peut, le plus souvent, être schématisée de la manière suivante: on s'intéresse à une grandeur, Y que nous appellerons par la suite **réponse** qui dépend d'un grand nombre de variables, X_1, X_2, \dots, X_n , que nous appellerons par la suite **facteurs**.

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Une **méthode classique** d'étude consiste en la mesure de la réponse Y pour plusieurs valeurs de la variable X_i tout en laissant fixe la valeur des $(n - 1)$ autres variables. On itère alors cette méthode pour chacune des variables.

Ainsi, par exemple, si nous avons 4 variables et si l'on décide de donner 5 valeurs expérimentales à chacune d'elles, nous sommes conduits à effectuer $5^4 = 625$ expériences. Ce nombre élevé dépasse les limites de faisabilité tant en temps qu'en coût.

Il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés.

L'utilisation d'un « **plan d'expériences** » donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation.

1. Calcul des effets

On considère une expérience avec 3 facteurs (A, B, C) et deux niveaux par facteurs (appelés -1 et +1). Il s'agit donc d'un plan 2^3 . On s'intéresse à la mesure de la réponse Y .

Le plan complet consistera à réaliser 8 expériences. La matrice d'expériences et le vecteur réponse sont donnés dans le tableau suivant :

N° essai	A	B	C	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

La moyenne de tous les essais est égale à : $\bar{Y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{8}$

L'**effet moyen** de A est toujours la demi-variation de la réponse lorsque A passe du niveau -1 au niveau +1. Or, pour chacun des niveaux de A, il y a 4 expériences. Nous devons alors envisager des réponses moyennes.

Quand A est au niveau -1, nous avons la réponse moyenne :

$$a_{-1} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4}$$

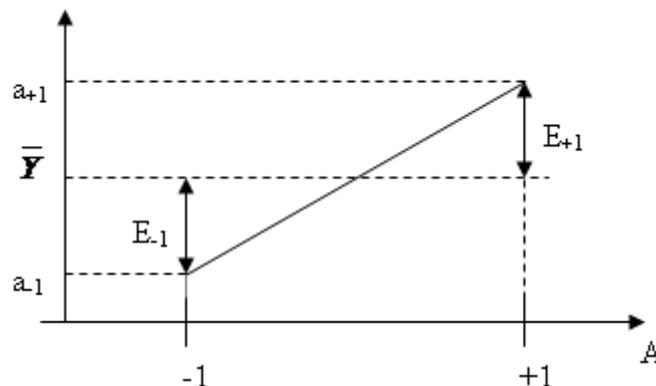
Ce qui donne un effet moyen de : $E_{-1} = a_{-1} - \bar{Y}$

De même, quand A est au niveau +1, nous avons la réponse moyenne :

$$a_{+1} = \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{4}$$

Ce qui donne un effet moyen de : $E_{+1} = a_{+1} - \bar{Y}$

Il est possible de tracer le graphe des effets. Supposons pour cela que $E_{-1} < E_{+1}$. Le graphe des effets obtenu est donc de la forme suivante :



Le calcul identique s'effectue pour les facteurs B et C. Le facteur le plus significatif est celui dont la valeur absolue de la valeur numérique de l'effet sera la plus grande.

2. Calcul des interactions

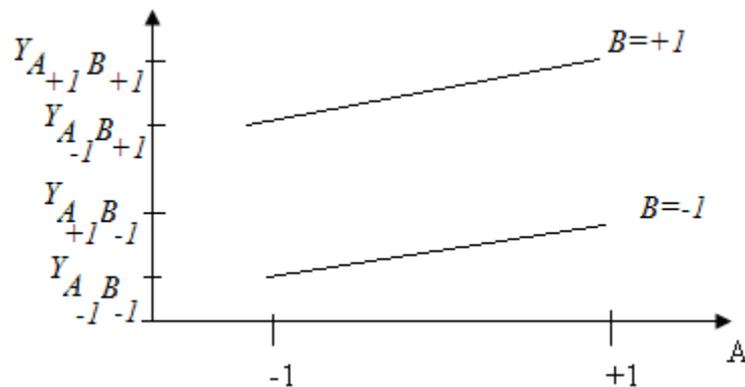
Nous avons considéré 3 facteurs A, B et C. Pour ces trois facteurs il existe 3 interactions d'ordre 2 (A.B ; A.C ; B.C) et une interaction d'ordre 3 (A.B.C). On s'intéresse le plus souvent aux interactions du second ordre.

On dit qu'il y a interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre.

Le tableau ci-dessous reporte les réponses moyennes pour le cas des interactions entre A et B.

		Facteur A	
		-1	+1
Facteur B	-1	$\overline{Y_{A_{-1}B_{-1}}}$	$\overline{Y_{A_{+1}B_{-1}}}$
	+1	$\overline{Y_{A_{-1}B_{+1}}}$	$\overline{Y_{A_{+1}B_{+1}}}$

Dans ce tableau $\overline{Y_{A_i B_j}}$ représente la moyenne des réponses lorsque A est au niveau i et B au niveau j. Ce tableau permet de tracer le graphe des interactions ci-dessous :



L'interaction entre deux facteurs n'est pas significative, lorsque les deux droites sont parallèles, c'est-à-dire que le passage de A du niveau -1 au niveau +1 n'a aucun effet d'accroissement ou de diminution de la réponse quand B passe du niveau -1 au niveau +1.

Deux facteurs seront donc considérés en interactions lorsque ces deux droites ne sont pas parallèles.

3. Méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi a pour but de réduire significativement le nombre d'essais à réaliser.

Elle demande la connaissance préalable du système et des paramètres les plus significatifs ainsi que les interactions négligeables. Si aucune interaction n'est négligeable, alors le plan complet s'impose.

Considérons pour notre exemple un plan avec 4 facteurs (A, B, C, D) et deux niveaux par facteur (-1 et +1). Il s'agit d'un plan complet $2^4 = 16$ expériences. Mais si l'on sait que

seules trois interactions du premier ordre sont significatives (AB, AC et BC par exemple), alors un plan réduit peut être construit suivant la méthode de Taguchi.

Le modèle mathématique symbolique s'écrit :

$$Y = y_0 + A + B + C + D + AB + AC + BC$$

a) Nombre de degré de liberté du modèle (d.d.l)

	Moyenne	A	B	C	D	AB	AC	BC
Nombre de niveaux	1	2	2	2	2	*	*	*
d.d.l	1	1	1	1	1	1	1	1

Il y a au total 8 degrés de liberté pour ce modèle, ce qui impose un nombre minimum de 8 essais.

b) Condition d'orthogonalité

Un plan d'expériences est orthogonal vis à vis d'un modèle si toutes les actions disjointes du modèle sont orthogonales dans le plan. La vérification de l'orthogonalité se fait grâce au tableau des incidences ci-dessous :

A	2	*						
B	2	2x2	*					
C	2	2x2	2x2	*				
D	2	2x2	2x2	2x2	*			
AB	4	*	*	4x2	4x2	*		
AC	4	*	4x2	*	4x2	*	*	
BC	4	4x2	*	*	4x2	*	*	*
	Nombre de niveaux	2	2	2	2	4	4	4
		A	B	C	D	AB	AC	BC

Le plus petit commun multiple des valeurs présentes dans le tableau d'incidence est égal à 8. Par conséquent, nombre d'expériences à réaliser est 8 et les multiples de 8.

c) *Table de Taguchi correspondant*

Pour un plan à huit expériences avec 4 facteurs à étudier, la table de Taguchi adaptée est une table L8 qui comporte 8 lignes, c'est-à-dire 8 expériences à réalisées. La table de Taguchi L8 est présentée ci-dessous avec pour chaque essai, le réglage des paramètres correspondant.

N° essai	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	1
4	-1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	-1
8	1	1	1	1

Après l'expérimentation avec la table de Taguchi choisie, le calcul des effets et des interactions s'effectue de la même façon que présentée pour le plan complet.

ANNEXE V : LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES**Publications :**

- 1) “Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation”, *Carbon, Volume 47, Issue 2, February 2009, Pages 355-366*
- 2) “Kinetic study of the thermo-oxidative degradation of squalane (C₃₀H₆₂) modelling the base oil of engine lubricants”, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, November 2009, Vol.131*
- 3) “Analysis of the Volatile Organic Matter of Engine Piston Deposits by Direct Sample Introduction Thermal Desorption GC/MS”, *Analytical Chemistry, Accepté Septembre 2009*

Communications orales (avec articles publiés dans des actes de congrès)

- 1) “Characterization of the deposits of the first ring grooves of diesel engine pistons / Thermo-oxidative degradation of an engine oil”, *LubMAT 2008, San Sebastian, Espagne*
- 2) “Kinetic study of the thermo-oxidative degradation of squalane (C₃₀H₆₂) modelling the base oil of engine lubricants”, *Proceedings of the ASME Internal Combustion Engine Division 2009 Spring Technical Conference, May 03-06, 2009, Milwaukee, Wisconsin, USA.*

Poster

- 1) “Caractérisation de la fraction organique volatile des dépôts de piston de moteurs Diesel”, *Congrès de la Société Française de Spectrométrie de Masse (SFSM), Dijon, 2009.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ GAMBIN F., Etude de la consommation d'huile par évaporation dans de combustion des moteurs thermiques, Université de Poitiers, Thèse, 2006.
- ² DREYER B., Modélisation des échanges thermiques par blow-by et détermination de HTC/T, Note interne PSA AMMT_MVAM03_3044.
- ³ SEINFELD J.H., PANDIS S.N., Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: Wiley; 1998, p. 1326
- ⁴ ZIELINSKA B., Atmospheric transformation of diesel emissions, *Experimental and Toxicologic Pathology*, 2005, 57, pp. 31-42.
- ⁵ REED M.D., MONSKE M., LAUER F., MESEROLE S., BORN J., BURCHIEL S., Benzo[a]pyrene diones are produced by photochemical and enzymatic oxidation and induce concentration-dependent decreases in the proliferative state of human pulmonary epithelial cells, *Journal of Toxicology Environmental Health A*, 2003, 66, pp. 1189-1205.
- ⁶ RIEDL M., DIAZ-SANCHEZ D., Biology of diesel exhaust effects on respiratory function, *Journal of Allergy and Clinical Immunology.*, 2005, 115(2), pp. 221-228.
- ⁷ Source ADEME, Mai 1997.
- ⁸ LADOMMATOS N., ABDELHAIM S.M., ZHAO H., The effect of EGR on combustion and NO_x emissions in a high-speed direct-injection diesel engine, SAE Paper 1996, N°96-0840.
- ⁹ NEEDHAM J.R., DOYLE D.M., NICOL A.J., The Low NO_x Truck Engine, SAE paper, 1991, N°91-0731.
- ¹⁰ TRUJILLO G., Resetting Oil Analysis Parameters for Changing Diesel Engines, *Practicing Oil Analysis*, 2004.
- ¹¹ SPRING P., ONDER C.H., GUZZELLA L., EGR control of pressure-wave supercharged IC engines, *Control Engineering Practice*, 2007, 15(12), pp. 1520-1532.
- ¹² NOZAWA R., MORITA Y., SHIMIZU M., Effects of engine downsizing on friction losses and fuel economy, *Tribology International*, 1994, 27(1), pp. 31-37.
- ¹³ MESSERER A., NIESSNER R., PÖSCHL U., Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen and oxygen under engine exhaust conditions: measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters, *Carbon*, 2006, 44, pp. 307-324.
- ¹⁴ SU D.S., JENTOFT R.E., JACOB E., NIESSNER R., Microstructure and oxidation behaviour of Euro IV diesel engine soot: a comparative study with synthetic model soot substances, *Catalysis today*, 2004, 90, pp. 127-132.
- ¹⁵ WATTASON A.Y., Carbon black and soot: two different substances, *AIHAJ*, 2001, 62, pp. 218-228.
- ¹⁶ ZERDA T.W., Affect of fuel additives on the microstructure of combustion engine deposits, *Carbon*, 2001, 39, pp. 1589-1597.
- ¹⁷ SMITH G.C., HOPWOOD A.B., TITCHENER K.J., Microcharacterization of heavy-duty diesel engine piston deposits, *Surface and Interface Analysis*, 2002, 33, pp. 259-268.
- ¹⁸ LEE P.M., PRIEST M., STARK M.S., TAYLOR R.I., Extraction and tribological investigation of top piston ring zone oil from a gasoline engine, *Proceedings IMechE Vol 220, Part J: Engineering tribology*.

-
- ¹⁹ DIABY M., SABLIER M., LE NEGRATE A., EL FASSI M., BOCQUET J., Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation, *Carbon*, 2009, 47(2), pp. 335-366.
- ²⁰ DIABY M., KINANI S., SABLIER M., GENTY C., BOUCHONNET S., LE NEGRATE A., EL FASSI M., Use of ChromatoProbe / Gas Chromatography / Mass Spectrometry for characterization of volatile organic matter of engine piston deposits, *Analytical Chemistry*, Accepté en Septembre 2009.
- ²¹ DIABY M., SABLIER M., LE NEGRATE A., EL FASSI M., Kinetic study of the thermo-oxidative degradation of squalane (C₃₀H₆₂) modelling the base oil of engine lubricants, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2009, Vol. 131.
- ²² MARTIN A., L'automobile : La technique automobile de l'apprentissage à la maîtrise, Edition Livre total Lausanne, 1995.
- ²³ Source : Le Dictionnaire Visuel : <http://www.ledictionnairevisuel.com>
- ²⁴ BORGHI R., DESTRIAU M., Combustion and flames: Chemical and physical principles, Edition Technip, 1998.
- ²⁵ GUIBET J.-C., Carburants et Moteurs - Tome 1, Edition Technip, 1997.
- ²⁶ BRUN R., Science et technique du moteur Diesel industriel et de transport, Tome 1, Edition Technip, 1981.
- ²⁷ PERRIN R., SCHARFF J.-P., Chimie Industrielle, Edition Masson, 2002.
- ²⁸ MARTIN M., Les nouveaux modes de combustion, Lycée Albert Claveile, Périgueux, http://www.educauto.org/Documents/Infotech/HCCI_1.pdf, 2005.
- ²⁹ RAYNAL B., Moteurs thermiques et pollution atmosphérique : origine et réduction des polluants, Edition Techniques de l'Ingénieur, 1982, B378.
- ³⁰ HIRAO O., PEFLEY R.K., Present and future automotive fuels: Performance and exhaust clarification, J, Wiley, New York, 1988, p. 570.
- ³¹ PIRES DA CRUZ A., Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuse, ENSPM, 2002.
- ³² GUIBET J.-C., Carburant et Moteurs - Tome 2, Edition Technip, 1997.
- ³³ HEYWOOD J.B., Internal Combustion engine fundamentals, McGraw Hill Book Co, New York, 1988, p. 930.
- ³⁴ HAUPAIS A., Combustion dans les moteurs Diesel, Edition Techniques de l'ingénieur, 1992, B2700.
- ³⁵ PISCHINGER F., SCHUTLE H., HANSEN J., The Diesel engine's future, VDI-Congress, Wolfsburg, 1988.
- ³⁶ DE SOETE G., FEUGIER A., Aspects physiques et chimiques de la combustion, Edition Technip, 1976.
- ³⁷ FRENKLACH M., CLARY D.W., GARDINER J., STEIN S.E., Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene, The 20th Inter, Symp, on Combustion, The combustion Institute, Pittsburgh, USA, 1984, pp. 887-901.
- ³⁸ STEIN S.E., WALKER A.J., SURYAN M.M., FAHR A., A New Pathway to Benzene in Flames, The 23rd Intern, Symp, on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, USA, 1990, pp. 85-90.
- ³⁹ HOWARD J.B., LONGWELL J.P., Formation mechanisms of PAH and soot in flames - in M, COOKE et coll., "Polynuclear Aromatic hydrocarbons: Formation, Metabolism, and measurement", 7th intern, Symp, 1983, pp. 27-62.
- ⁴⁰ BOCKHORN H., Soot formation in combustion: mechanisms and models, Springer, 1994, Berlin.

-
- ⁴¹ CHEVRIER M., Toxicité comparée des gaz d'échappement Diesel et essence, Congrès SIA, « Moteurs Diesel pour véhicules automobiles et utilitaires », Lyon, 1987, pp. 36-42.
- ⁴² DONATI S.-Y., Intoxication au monoxyde de carbone, EMC Anesthésie-Réanimation, 2005, 2(1), pp. 46-67.
- ⁴³ BORRAS L., CONSTANT E., Long-term psychiatric consequences of carbon monoxide poisoning: a case report and literature review, *La Revue de Médecine Interne*, 2009, 30(1), pp. 43-48.
- ⁴⁴ MAYRON L.W., WINTERHALTER J.J., Carbon monoxide: a danger to the driver?, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1976, 26(11), pp. 1085-1088.
- ⁴⁵ BERGLUND P.M., PETERSSON G., Hazardous petrol hydrocarbons from refuelling with and without vapour recovery, *The Science of the Total Environment*, 1990, 91, pp. 49-57.
- ⁴⁶ DESCHAMPS F., DESCHAMPS-BOULANGER S., L'asthme professionnel en 1997, *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique*, 1997, 37(3), pp. 279-285.
- ⁴⁷ GRIMMER G., Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro derivatives to the carcinogenic impact of diesel engine exhaust condensate evaluated by implantation into the lungs of rats, *Cancer Letters*, 1987, 37, pp. 173-180.
- ⁴⁸ MUSTAFA M.G., Effects of nitrogen dioxide on lung metabolism, in "Nitrogenous Air Pollutants: Chemical and biological implications", (Ed. GROSJEAN D.), Ann Arbor Science, 1979, pp. 165-178.
- ⁴⁹ VOISIN C., Approche 'in vitro' de l'action des polluants gazeux d'origine automobile sur la défense phagocytaire de l'appareil respiratoire, *Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique, revue n° 85*, 1980, pp. 44-49.
- ⁵⁰ VENINGA T., Comparison of biological effects of NO₂, O₃ and combinations of both oxidants, in "Air pollution by nitrogen oxides", Ed. SCHNEIDER T., GRANT L., Elsevier Amsterdam, 1982, pp. 441-445.
- ⁵¹ DOCKERY D.W., POPE C.A., XU X., An association between air pollution and mortality in six US cities, *The New England Journal of Medicine*, 1993, 329, pp. 1753-1759.
- ⁵² POUILLE J.-P., Combustion Diesel, ENSPM, 2002.
- ⁵³ NIDAL H., Effect of cooling the recirculated exhaust gases on diesel engine emissions, *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(19), pp. 3113-3124.
- ⁵⁴ AYEL J., BORN M., Lubrifiants et fluides pour l'automobile, Edition Technip, 1998.
- ⁵⁵ LECOMPTE M., Etude expérimentale des sprays d'huile dans un moteur à combustion interne : Influence de l'écoulement de blow-by et participation à la consommation d'huile, Université de Rouen, Thèse, 2007.
- ⁵⁶ AYEL J., Lubrifiants : Constitution, Edition Techniques de l'ingénieur, 1997, B5341.
- ⁵⁷ AYEL J., Lubrifiants : Additifs à action chimique, Edition Techniques de l'ingénieur, 2001, B5343.
- ⁵⁸ AYEL J., Lubrifiants : Additifs à action physique ou physiologique, Edition Techniques de l'ingénieur, 2002, B5344.
- ⁵⁹ DUREL J.Y., Code SPC du MIT : Documentation générale, 2003, Société GIST.
- ⁶⁰ TAYLOR C.M., Engine tribology – Tribology series 26, Elsevier, 1993, Amsterdam.
- ⁶¹ SCHILLING A., Automobile engine lubrication, Scientific publication (GB), Broseley, Shropshire, England, 1972.
- ⁶² AYEL J., Usure dans les moteurs : Formes fondamentales, Edition Techniques de l'ingénieur, 2004, B2753.

-
- ⁶³ AYEL J., *Usure dans les moteurs : Formes complexes*, Edition Techniques de l'ingénieur, 2004, BM2754.
- ⁶⁴ SASAKI A., TOBISU T., KAWASAKI M., GPC Analysis of oil insoluble oxidation products of mineral oil, *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, 1990, 47(7), pp. 525-527.
- ⁶⁵ AYEL J., *Lubrification des groupes motopropulseurs d'automobiles*, Société des Ingénieurs de l'Automobile (SIA).
- ⁶⁶ CHEN C.I., HSU S.M., A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a Diesel engine, Part I : Simulation methodology, *Tribology Letters*, 2003, 14(2), pp. 83-90.
- ⁶⁷ WILKINSON J.J., *Understanding piston assembly lubricant degradation in gasoline engine*, University of York, PhD Thesis, 2004.
- ⁶⁸ LAKATOS L.K., JONES R.N., ROBY S.H., SUKYS D.J., Modeling ASTM sequence IIIE piston ring land deposit formation, The Lubrizol Corporation., SAE paper, 1992, n°92-2293.
- ⁶⁹ OWRANG F., Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil, *Thermochimica Acta*, 2004, 413(1&2), pp. 241-248.
- ⁷⁰ SINGH S.K., AGARWAL A.K., SHARMA M., Experimental investigation of the effect of EGR on lubricating oil degradation and wear of a compression ignition engine, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Powers*, 2006, 128(4), pp. 921-926.
- ⁷¹ AYEL J., *Lubrifiants : Propriétés et caractéristiques*, Edition Techniques de l'ingénieur B5340, 1996.
- ⁷² GEORGE S., Effect of Diesel soot on lubricant oil viscosity, *Tribology International*, 2007, 40(5), pp. 809-818.
- ⁷³ PHILLIPS W.D., The high temperature degradation of hydraulic oils and fluids, *Journal of Synthetic Lubrication*, 2006, 23(1), pp. 39-70.
- ⁷⁴ HSU S.M., CHEN C.I., A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a Diesel engine, Part II: Bench-test procedures, *Tribology Letters*, 2003, 14 (2), pp. 91-97.
- ⁷⁵ ABD-ALLA G.H., Using EGR in internal combustion Engine: A review, *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(8), pp.1027-1042.
- ⁷⁶ DOYLE D., EGR system and lubricating oil in Diesel engines, *Practicing Oil Analysis Magazine* (2002).
- ⁷⁷ SINGH S.K., AGARWAL A.K., SHARMA M., Experimental investigation of heavy metal addition in lubricating oil and soot deposition in an EGR operated engine, *Applied Thermal Engineering*, 2006, 26(2&3), pp. 259-266.
- ⁷⁸ TOKURA N., TERASAKA K., YASUHARA S., Process through which soot intermixes into lubricating oil of a Diesel engine with EGR, SAE Paper, 1991, n°1982-0082.
- ⁷⁹ DENIS A.J., The effect of EGR on Diesel engine wear, SAE Paper, 1999, n°1999-01-0839.
- ⁸⁰ MAINWARING R., Soot and wear in heavy duty Diesel engines, SAE Paper, 1997, n°1997-1631
- ⁸¹ ISHIKI X., A study of abnormal wear in power cylinder of Diesel engines with EGR – Wear mechanism and soot contaminated in lubricating oil, SAE Paper, 2000, n°2000-01-0925.
- ⁸² MORITAMI H., NOGAWA Y., Oil degradation in second land region of gasoline piston, R&D review of Toyota CRDL Vol, 38 N°3.

-
- ⁸³ SII H.S., MASJUKI H., ZAKI A.M., Dynamometer evaluation and engine wear characteristics of palm oil diesel emulsions, *Journal of the American Oil chemists' Society*, 1995, 72(8), pp.905-909.
- ⁸⁴ COLLURA S., CHAOUI N., KOCH A., WEBER J.V., On the composition of the soluble organic fraction and its influence during the combustion of exhaust diesel soot, *Carbon*, 2002, 40, pp. 2263-2284.
- ⁸⁵ JUNG H., KITTELSON D.B., ZACHARIAH M.R., The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation, *Combustion and Flame*, 2005, 142, pp. 276-288.
- ⁸⁶ FUKUI M., SATO T., FUJITA N., KITANO M., Examination of lubricant oil components affecting the formation of combustion chamber deposit in two-stroke engine, *JSAE*, 2001, 22, pp. 281-285.
- ⁸⁷ LIN-VIEN D., COLTHUP N.B., FATELEY W.G., GRASSELLI J.G., *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*, New York: Academic Press, 1991.
- ⁸⁸ BARNAM BN., Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation, *Tribology international*, 2002, 35, pp. 15-26.
- ⁸⁹ BERTRAND D., DUFOUR E., *La spectroscopie infra-rouge et ses applications analytiques*, Edition Lavoisier, 2006.
- ⁹⁰ LEVERMORE D.M., JOSOWICZ M., REES W.S. JANATA J., Headspace Analysis of Engine Oil by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 2001, 73, pp. 1361-1365.
- ⁹¹ BRANDENBERGER S., MOHR M., GROB K., NEUKOM H.P., Contribution of unburned lubricating oil and diesel fuel to particulate emission from passenger cars, *Atmospheric Environment*, 2005, 39, pp. 6985-6994.
- ⁹² MARICQ M., Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review, *Journal of Aerosol Science*, 2007, 38, pp. 1079-1118.
- ⁹³ LUQUE-GARCIA J.L., LUQUE de CASTRO M.D., Focused microwave-assisted Soxhlet extraction: devices and applications, *Talanta*, 2004, 64, pp. 571-577.
- ⁹⁴ GARCIA-AYUSO L.E., SANCHEZ M., FERNANDEZ de ALBA A., LUQUE de CASTRO M.D., Focused microwave-assisted soxhlet: an advantageous tool for sample extraction, *Analytical Chemistry*, 1998, 70, pp. 2426-2431.
- ⁹⁵ WAMPLER P., Introduction to pyrolysis–capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1999, 842, pp. 207-220.
- ⁹⁶ AMIRAV A., DAGAN S., A direct sample introduction device for mass spectrometry studies and gas chromatography mass spectrometry analyses, *European Journal of Mass Spectrometry*, 1997, 3, pp. 105-111.
- ⁹⁷ LEHOTAY S.J., LIGHTFIELD A.R., HARMAN-FETCHO J.A., DONOGHUE D.J., Analysis of pesticide residues in eggs by direct sample introduction/gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49, pp. 4589-4596.
- ⁹⁸ MASTOVSKA K., LEHOTAY S.J., Rapid sample preparation method for LC-MS/MS or GC-MS analysis of acrylamide in various food matrices, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54, pp. 7001-7008.
- ⁹⁹ DING W.-H., TSAI P.-C., Determination of alkyltrimethylammonium chlorides in river water by gas chromatography/ion trap mass spectrometry with electron impact and chemical ionization, *Analytical Chemistry*, 2003, 75, pp. 1792-1797.
- ¹⁰⁰ JING H., AMIRAV A., Pesticide analysis with the pulsed-flame photometer detector and a direct sample introduction device, *Analytical Chemistry* 1997, 69, pp. 1426-1435.
- ¹⁰¹ GALLEGOS E.J., GREEN J.W., LINDERMAN L.P., LE TOURNEAU R.L., TEETER R.M., Petroleum group-type analysis by high resolution mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 1967, 39, pp. 1833-1838.

-
- ¹⁰² WANG Z., FINGAS M., PAGE D.S., Oil spill identification, *Journal of Chromatography A*, 1999, 843, pp. 369-411.
- ¹⁰³ DANKERS J., GROENENBOOM M., SCHOLTIS L.H.A., VAN DER HEIDEN C., High speed supercritical fluid extraction method for routine measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental soils with dichloromethane as a static modifier, *Journal of Chromatography A*, 1993, 641(2), pp. 357-362.
- ¹⁰⁴ SUN P., WEAVERS L.K., TAERAKUL P., WALKER H.W., Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods, *Chemosphere*, 2006, 62(2), pp. 265-274.
- ¹⁰⁵ SUN Q., ALEXANDROVA O.A., HERCKES P., ALLEN J.O., Qualitative extraction of organic tracer compounds from ambient particulate matter collected on polymer substrates, *Talanta*, 2009, 78(3), pp. 1115-1121
- ¹⁰⁶ PALMER H.B., CULLIS C.F., The formation of carbon from gases; In: Walker PL, Editor. *Chemistry and physics of carbon*, vol.1, New York, Ed. Marcel Dekker, 1965, pp. 265-325.
- ¹⁰⁷ MACKO J.A., ISHIDA H., Structural effects of phenols on the photo-oxidative degradation of polybenzoxazines, *Polymer*, 2001, 42(1), pp. 227-240.
- ¹⁰⁸ ADAHCHOUR M., BEENS J., VREULS R.J.J., BRINKMAN A.A., Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) : I. Introduction and instrumental set-up, *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(5), pp. 438-454.
- ¹⁰⁹ ADAHCHOUR M., BEENS J., VREULS R.J.J., BRINKMAN A.A., Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) : II. Modulation and detection, *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(6), pp. 540-553.
- ¹¹⁰ ADAHCHOUR M., BEENS J., VREULS R.J.J., BRINKMAN A.A., Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) : III. Applications for petrochemicals and organohalogenes, *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(7), pp. 726-741.
- ¹¹¹ MONDELLO L., TRANCHIDA P.Q., DUGO P., DUGO G., Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: a review, *Mass Spectrometry Reviews*, 2008, 27, pp. 101-124.
- ¹¹² STARK M.S., WILKINSON J.J., LEE P.M., SMITH L.J.R., PRIEST M., TAYLOR R.I., CHUNG S., The degradation of lubricants in gasoline engines: Lubricant flow and degradation in the piston assembly, *Tribology and Interface Engineering Series*, 2005, 48, pp. 779-786.
- ¹¹³ ZYMLA V., HONNART F., Coke oven carbon deposits growth and their burning off, *ISIJ International*, 2007, 47(10), pp. 1422-1431.
- ¹¹⁴ ABOU EL NAGA H.H., SALEM A.E.M., Effect of worn metals on the oxidation of lubricating oils, *Wear*, 1984, 96(3), pp. 267-283.
- ¹¹⁵ STARK M.S., GAMBLE R.J., SMITH J.R.L., PRIEST M., TAYLOR C.M., TAYLOR R.I., Measurement of lubricant flow in gasoline engine, *Tribology letters*, 2005, 19(3), pp. 163-168.
- ¹¹⁶ GAMBLE R.J., PRIEST M., TAYLOR C.M., Detailed analysis of oil transport in the piston assembly of a gasoline engine, *Tribology letters*, 2003, 14(2), 147-156.
- ¹¹⁷ BLAINE S., SAVAGE P.E., Reaction Pathways in Lubricant Degradation: 2. n-hexadecane autoxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, 30, pp. 2185-2191.
- ¹¹⁸ BLAINE S., SAVAGE P.E., Reaction Pathways in Lubricant Degradation: 3. Reaction Model for n-hexadecane autoxidation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1992, 31, pp. 69-75.

-
- ¹¹⁹ PFAENDTNER J., BROADBELT L.J., Mechanistic Modeling of Lubricant Degradation. 2. The Autoxidation of Decane and Octane, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47, pp. 2897-2904.
- ¹²⁰ GARCIA-OCHOA F., ROMERO A., QUEROL J., Modeling of the Thermal normal-octane oxidation in the liquid phase, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989, 28, pp. 43-48.
- ¹²¹ BOUNACEUR R., WARTH V., MARQUAIRE P.-M., SCACCHI G., DOMINE F., DESSORT D., PRADIER B., BREVART O., Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature and high pressure. Automatic generation of free radicals mechanisms, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 64, pp. 103-122.
- ¹²² DAHM K.D., VIRK P.S., BOUNACEUR R., BATTIN-LECLERC F., MARQUAIRE P.-M., FOURNET R., DANIAU E., BOUCHEZ M., Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71, pp. 865-881.
- ¹²³ COATES J.P., SETTI L.C., Infrared spectroscopic methods for the study of lubricant oxidation products, *ASLE Transactions*, 1986, 29(3), pp. 394-401.
- ¹²⁴ CRISOSTOMO R., LIMA D.O., PINHEIRO T.D.S., ALMEIDA R.F., AZEVEDO D.C.S., Thermo-Oxidative Stability of Mineral Naphthenic Insulating Oils: Combined Effect of Antioxidants and Metal Passivator, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43, pp. 7428-7434.
- ¹²⁵ ADHVARYU A., PEREZ J.M., SINGH I.D., TYAGI O.S., SHARMAN Y.K., Spectroscopic Studies of Oxidative Degradation of Base Oils, *Energy Fuels*, 1998, 12, pp. 1369.
- ¹²⁶ KOH C.S., BUTT J.B., Experimental and Modeling Study of Kinetics and Selectivity in the Oxidation of a Poly(R-Olefin). *Lubricant Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1995, 34, pp. 524.
- ¹²⁷ KRISHNAMOORTHY P.R., VIJAYAKUMARI S., THOMAS P., Effect of benzotriazole and 2,6 ditertiary butyl paracresol on the accelerated of new reclaimed transformer oils a comparative study. *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1991, pp. 732.
- ¹²⁸ NATARAJAN S., OLSON W.W., ABRAHAM M.A., Reaction Pathways and Kinetics in the Degradation of Forging Lubricants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39, pp. 2837.
- ¹²⁹ JIAN-QIANG H., XIAN-YONG W., JUN-BING Y., "Evaluation of molybdate ester as a synergist for arylamine antioxidant in lubricants", *Tribology International*, 2006, 39(11), pp. 1469-1473.
- ¹³⁰ GUGUMUS F., Critical stabilizer concentrations in oxidizing polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 46, pp. 123-140.
- ¹³¹ MASON L.R., PO R., REYNOLDS A.B., "Oxidation induction time correlations with radiation dose and antioxidant concentration in EPR and XLPE polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 50(9), pp. 1493-1500.
- ¹³² ZABARNICK S., MICK M.S., Inhibition of Jet Fuel Oxidation by Addition of Hydroperoxyde-Decomposing Specing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, 38, pp. 3557-3563.
- ¹³³ ZABARNICK S., Pseudo-Detailed Chemical Kinetic Modeling of Antioxidant Chemistry for Jet Fuel Applications, *Energy & Fuels*, 1998, 12, pp. 547-553.
- ¹³⁴ MOUSAVI P., WANG D., GRANT C.S., OXENHAM W., HAUSER P.J., Effects of Antioxidants on the Thermal Degradation of a Polyol Ester Lubricant using GPC, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, pp. 15-22.
- ¹³⁵ ZABARNICK S., Chemical Kinetic Modeling of Jet Fuel Autoxidation and Antioxidant Chemistry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(6), pp. 1012-1017.

-
- ¹³⁶ KUPROWICZ N.J., ERVIN J.S., ZABARNICK S., Modeling the Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons over a range of Temperatures and dissolved Oxygen Concentrations with Pseudo-detailed Chemical Kinetics, *Fuel*, 2004, 83, pp. 1795-1801.
- ¹³⁷ HERBINET O., MARQUAIRE P.M., BATTIN-LECLERC F., FOURNET R., Thermal stability of n-dodecane: Experiments and kinetic modeling, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2), pp. 419-429.
- ¹³⁸ NAIDU S.K., KLAUS E., DUDA J.L., Evaluation of liquid phase oxidation products of ester and mineral oil lubricants. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1984, 23(4), pp. 613-619.
- ¹³⁹ MASCOLO G., RAUSSA R., et al, Thermal degradation of synthetic lubricants under oxidative pyrolytic conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 75(2), pp. 167-173.
- ¹⁴⁰ SANTOS J.C.O., DOS SANTOS I.M.G., SOUZA A.G., Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation, *Fuel*, 2004, 83(17-18), pp. 2393-2399.
- ¹⁴¹ PILLET M., *Les plans d'expériences par la méthode de Taguchi*, Editions d'Organisation, 1997.
- ¹⁴² HAMADA M., WU C.F.J., "A critical look at accumulation analysis and related methods", *Technometrics*, 1990, 32(2), pp. 110-162.
- ¹⁴³ CYPRES R., Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 1987, 15, pp. 1-15.
- ¹⁴⁴ FAIRBURN J.A., BEHIE L.A., SVRCEK W.Y., Ultrapyrolysis of n-hexadecane in a novel micro-reactor, *Fuel*, 1990, 69, pp. 1537-1545.
- ¹⁴⁵ MORF P., HASLER P., NUSSBAUMER T., Mechanism and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, *Fuel*, 2002, 81, pp. 843-853.
- ¹⁴⁶ RHODES B.N., MAMMEL P., LANDIS P., ERIKSON F.L., Water rejection of vegetable oil base stocks for tractor/hydraulic fluids, *SAE Paper*, 1995, pp. 1-4.
- ¹⁴⁷ LAHAYE J., PRADO G., editors. *Soot in combustion systems and its toxic properties*, Plenum Press, New York, 1981.
- ¹⁴⁸ SIEGLA D.C., SMITH G.W., editors. *Particulate carbon formation during combustion*, Plenum Press, New York, 1981.
- ¹⁴⁹ JANDER H., WAGNER H.G., Ed., *Soot formation in combustion*, Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1990.
- ¹⁵⁰ RICHTER H., HOWARD J.B., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot : a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26, pp. 565-608.
- ¹⁵¹ CUNLIFFE A.M., WILLIAMS P.T., Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1988, 44, pp.131-152.
- ¹⁵² WILLIAMS P.T., BESLER S., Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste derived pyrolytic oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1994, 30, 17-33.
- ¹⁵³ SABRE R., *Plan d'expériences : Méthode de Taguchi*, Editions Techniques de l'ingénieur, 2007, F1006.

RESUME

La dégradation rapide des huiles moteurs et la formation accrue de dépôts dans les moteurs Diesel sont une des conséquences majeures de l'utilisation de la technologie de Recirculation des Gaz d'Echappement (*EGR*, pour "*Exhaust Gas Recirculation*") et de la sévérité des conditions de marche (température et pression) des moteurs Diesel.

Ce travail de thèse avait pour objectif de comprendre les mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston des moteurs Diesel.

Dans cette optique, les dépôts formés dans les gorges de piston à l'issu d'essais d'endurance réalisés sur bancs-moteurs ont été analysés. Ces analyses ont montré que les dépôts, de types « gras » ou « secs » selon la sévérité des tests, provenaient principalement de la dégradation des lubrifiants.

Des essais de thermo-oxydation du lubrifiant SAE 5W-30 utilisé pour les essais « moteurs », réalisés dans un four tubulaire fonctionnant à pression atmosphérique, ont mis en évidence la consommation d'additifs anti-oxydants simultanément avec la carbonisation du lubrifiant. De plus, la température a été identifiée comme le facteur le plus influent dans le processus de dégradation.

Une étude analogue réalisée avec le squalane ($C_{30}H_{62}$), hydrocarbure modèle, choisi pour simuler la base de l'huile, a permis de construire un modèle cinétique qui peut être utilisé comme un outil prédictif pour le suivi du vieillissement du lubrifiant.

L'adaptation de cette étude aux conditions de la première gorge de piston des moteurs Diesel, par le biais d'un micro-réacteur spécialement conçu à cet effet, a permis de montrer l'influence de la pression dans le processus de dégradation. Deux voies réactionnelles compétitives ont donc été proposées : (1) l'oxydation de la base d'huile et polymérisation des produits d'oxydation conduisant à la formation de vernis ; et (2) le craquage thermique des hydrocarbures de la base d'huile formant des intermédiaires réactionnels propices à des réactions de type Diels-Alder associées à des réactions de désoxygénation et de déshydrogénation qui conduisent à la formation de composés aromatiques polycycliques, précurseurs des particules carbonées.

Mots clés : Lubrifiant, moteur Diesel, gorge de piston, thermo-oxydation, craquage.

ABSTRACT

The fast degradation of engine oils and the increased formation of deposits in diesel engines are consequences of the use of Exhaust Gas Recirculation (EGR) process associated with increased temperature and pressure in Diesel engines combustion chambers.

This thesis was aimed at understanding the formation processes of these deposits in the first piston ring grooves.

In this purpose, deposits generated during endurance tests on engine bench, have been analysed. The analyses showed that the deposits mainly resulted from the degradation of lubricants into 'oily' and 'dry' deposits, strongly depending on the severity of the tests.

A thermo-oxidative degradation of a lubricant (SAE 5W-30) carried out in a tubular furnace at atmospheric pressure, revealed the consumption of antioxidant additives simultaneously with the lubricant carbonization. In addition, temperature level was identified as the most influential parameter during the degradation process.

The same study conducted with squalane ($C_{30}H_{62}$) chosen to simulate the base stock of the lubricant enables the formulation of a kinetic model which provides a practical analytical tool to follow the thermal degradation processes, useful for prediction of lubricants ageing.

The adaptation of these tests in the piston first grooves conditions *via* a reactor specially designed for this application, allowed us to show the influence of pressure in such degradation. Two competitive mechanism pathways were then proposed: (i) oxidation of the base stock followed by polymerisation to form varnishes, and (ii) thermal cracking leading to Diels-Alder reaction associated to deoxygenation and dehydrogenation for formation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, precursors of carbon particulates.

Keywords: Lubricant, diesel engine, ring groove, thermal oxidation, cracking.