

167731

1

167731

1

AGARD-AG-108-70

AGARD-AG-108-70

AGARD

ADVISORY GROUP FOR AEROSPACE RESEARCH & DEVELOPMENT

7 RUE ANCELLE 92 NEUILLY-SUR-SEINE FRANCE

AGARDograph No. 108

on

**Combustibles, Lubrifiants et Fluides Auxiliaires
pour Aviation Supersonique et Hypersonique**

par

G. J. Souillard, J. Ducarme et Th. de Menten de Horne

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION



**DISTRIBUTION AND AVAILABILITY
ON BACK COVER**

AGARDograph No. 108

(2)

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION
ADVISORY GROUP FOR AEROSPACE RESEARCH AND DEVELOPMENT
(ORGANISATION DU TRAITE DE L' ATLANTIQUE NORD)

UNLIMITED

(4)

(7a)

COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES
POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE

par

G. J. Souillard, J. Ducarme et Th. de Menten de Horne

(8)

(9)

June 1970

(10)

Emis juin 1970

621.891:629.735:629.7.016.54



*Printed by Technical Editing and Reproduction Ltd
Harford House, 7-9 Charlotte St. London. W1P 1HD*

PREFACE

Les problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides auxiliaires pour l'aviation reprennent une nouvelle actualité en raison des exigences imposées aux avions et autres appareils qui doivent se déplacer à très grande vitesse dans l'atmosphère.

D'abord, il faut situer le problème de l'échauffement cinétique d'un véhicule se déplaçant à grande vitesse - vitesse au moins supersonique - dans l'atmosphère en vue de permettre de définir, en connaissance de cause, les caractéristiques à rechercher pour les combustibles et les différents fluides qui seront utilisés dans ces appareils.

Quant aux combustibles, outre les servitudes qui leur seront imposées par une utilisation comme puits de chaleur et agent de refroidissement du véhicule, les performances poussées demandées aux réacteurs - soit turbo, soit statoréacteurs - impliquent l'emploi de combustibles convenablement choisis et traités.

Le remplacement des carburants liquides classiques par les combustibles liquides cryogéniques tels que l'hydrogène ou le méthane pose des problèmes particuliers mais fait aussi appel à des caractéristiques d'un grand intérêt pour l'aviation super et hypersonique. Par ailleurs, des produits très réactifs tels que plusieurs composés du bore ou de l'aluminium peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de la combustion dans les écoulements à très grande vitesse.

L'accroissement sans cesse recherché des performances des turboréacteurs, notamment en ce qui concerne la consommation spécifique, conduit à une augmentation continue de la température des gaz attaquant la turbine, limitée au premier chef par la résistance thermique des matériaux. Elle amène aussi une élévation du rapport de pression des compresseurs qui entraîne une augmentation générale du niveau de température des machines, y compris les roulements dont la lubrification devient de ce fait plus difficile à assurer d'une manière correcte.

L'industrie sait réaliser des lubrifiants qui donnent satisfaction pour les moteurs actuellement en usage sur les avions commerciaux. Le développement des avions supersoniques aggrave beaucoup le problème de la lubrification, car les températures atteintes dépassent rapidement les possibilités des lubrifiants actuels.

Par ailleurs, les fluides de transmission hydrauliques sont soumis eux aussi à des contraintes thermiques de plus en plus sévères. Ils interviennent dans tous les véhicules supersoniques ou hypersoniques et posent des problèmes assez similaires.

Le travail présenté par AGARD a pour objet de faire le point sur les problèmes posés par les liquides destinés à la combustion, à la lubrification et à la transmission hydraulique que l'on peut appeler conventionnels en attendant l'apparition des techniques tout à fait nouvelles qu'imposeront probablement les machines futures.

J. Surugue
Ancien Président du Groupe de Travail
AGARD pour la Propulsion et l'Energétique

FOREWORD

Problems relating to the fuels, lubricants and other fluids used in aircraft are again becoming a subject of current interest because of the exacting requirements to be met by aircraft and other vehicles which have to fly through the atmosphere at high speeds.

A place must first of all be given to the question of the kinetic heating of a vehicle flying at high speed - at least supersonic speed - through the atmosphere, so that with a full knowledge of the facts the required characteristics of the fuels and various fluids used in such vehicles can be specified.

With regard to fuels, in addition to the services demanded of them as heat sinks or as means of cooling the vehicle, the high performance required from engines, either turbojets or ramjets, necessitates the use of fuels which have been suitably selected and treated.

Replacing conventional liquid fuels with cryogenic liquid fuels, such as hydrogen or methane, raises special problems, but also involves characteristics which are of great interest for supersonic and hypersonic aircraft. Furthermore, very reactive products such as several compounds of boron or aluminium can be used as combustion initiators or stabilisers in very high speed flows.

The continual attempt to improve turbojet engine performance, particularly fuel consumption, leads to higher and higher temperatures for the gases driving the turbine, which are limited primarily by the high temperature strength of the materials used. There is also an increase in the compressor pressure ratio, causing a general increase in the temperature level of the aircraft, including bearings, the correct lubrication of which becomes consequently more difficult.

Industry is capable of producing lubricants which are satisfactory for the engines now being used in commercial aircraft. The development of supersonic aircraft adds greatly to the problem of lubrication, since the temperatures being reached are fast exceeding the capabilities of present day lubricants.

In addition, hydraulic transmission fluids are often subjected to increasingly severe thermal stresses. They are used in all supersonic or hypersonic vehicles and present rather similar problems.

The purpose of the work presented by AGARD is to review the problems raised by the liquids used for combustion, lubrication and hydraulic transmission, which can be termed conventional pending the appearance of the quite new techniques probably required for machines of the future.

J. Surugue
Former Chairman of the AGARD Propulsion
and Energetics Panel

TABLE DES MATIERES

	Page
PREFACE	iii
FOREWORD	iv
A. EXIGENCES POSEES PAR LES VOLS A GRANDE VITESSE	1
1. L'Atmosphère Terrestre	3
2. Eléments d'Ecoulement des Fluides	5
2.1 La Couche Limite	6
2.2 Les Forces de Frottement	7
2.3 Ecoulements Supersoniques	7
2.4 Ecoulements Hypersoniques	9
3. Aspects Thermiques	10
3.1 Equilibre Thermique d'un Engin en Vol	10
3.2 Limitation de l'Echauffement Cinétique	12
3.3 Servitudes Imposées par l'Echauffement Cinétique	15
Stabilité Thermique	17
4. La Propulsion à très Haute Vitesse	18
B. LES COMBUSTIBLES POUR AVIONS SUPERSONIQUES	29
1. Prévisions de Consommation	32
2. Les Exigences Techniques	33
2.1 Le Pouvoir Calorifique	33
2.2 La Volatilité	36
2.3 La Stabilité Thermique du Carburant	36
2.4 Les Caractéristiques de Combustion	38
2.5 Le Comportement des Carburants à Basse Température	41
3. L'Emploi des Additifs en Vue de Corriger Certains Défauts des Carburants	42
3.1 Formation d'Electricité Statique	42
3.2 Stabilité des Carburants Durante le Stockage	42
3.3 L'Activité des Microorganismes dans les Carburants	43
3.4 Additifs Modifiant les Propriétés d'Ecoulement des Kérosènes	44
4. Autres Solutions Proposées pour les Vols Supersoniques et Hypersoniques	44
4.1 Les Carburants Cryogéniques	45
4.2 Les Combustibles Dérivés du Bore	45
C. LUBRIFIANTS ET FLUIDES HYDRAULIQUES	51
I - CONSIDERATIONS SUR LES LUBRIFIANTS ET LES FLUIDES HYDRAULIQUES	53
1. Huile Lubrifiante et Système de Lubrification	55
1.1 Fonctions et Sollicitations de l'Huile Lubrifiante	55
1.2 Classification des Huiles Lubrifiantes	56
1.3 Lubrification des Réacteurs	56
1.4 Lubrification des Auxiliaires	57
2. Incidences Economiques de la Lubrification	63
3. Fluides Hydrauliques et Systeme Hydraulique	64
3.1 Fonctions et Sollicitations des Fluides Hydrauliques	64
3.2 Classification des Fluides Hydrauliques	65
3.3 Systeme Hydrauliques	66
4. Autres Lubrifiants	70
4.1 Graisses Lubrifiantes	70
4.2 Lubrifiants Solides	70
5. Principaux Facteurs d'Influence	72
5.1 Densité	72
5.2 Viscosité	72

	Page
5.3 Dégradation Thermique et Oxydante	73
5.4 Stabilité à l'Hydrolyse	74
5.5 Propriétés Lubrifiantes	74
5.6 Compressibilité	75
5.7 Résistance au Feu	76
5.8 Occlusion d'Air et Moussage	77
6. Solutions pour le Présent et l'Avenir	80
6.1 Candidats Comme Huiles Lubrifiantes	80
6.2 Candidats Comme Fluides Hydrauliques	80
II - PRODUITS DE BASE POUR HUILES LUBRIFIANTES ET FLUIDES HYDRAULIQUES	85
1. Influence de la Structure Chimique sur les Propriétés Physico-Chimiques	85
1.1 Viscosité	85
1.2 Indice de Viscosité	87
1.3 Point de Fusion, de Figeage ou de Congélation	89
1.4 Volatilité	91
1.5 Stabilité à l'Oxydation	94
1.6 Stabilité Thermique	94
1.7 Stabilité à l'Hydrolyse	96
1.8 Résistance au feu	96
1.9 Résistance aux Radiations	96
2. Les Hydrocarbures	99
2.1 Raffinage et Super-Raffinage des Huiles Minérales	100
2.2 Super-Raffinage par Hydrogénation	100
2.3 Déparaffinage Poussé	101
2.4 Propriétés des Huiles Minérales Super-Raffinées	101
2.5 Hydrocarbures de Synthèse	102
2.6 Hydrocarbures Aromatiques	104
3. Esters - Polyesters	116
3.1 Diesters Classiques	116
3.2 Les Diesters Stabilisés par Empêchement Stérique	118
3.3 Esters de Néopentylpolyol	120
4. Les Esters Phosphoriques	130
4.1 Préparation	130
4.2 Propriétés des Esters Phosphoriques	130
5. Dérivés Organiques Halogénés	136
5.1 Dérivés Organiques Fluorés	136
5.2 Diphényles Chlorés	141
6. Dérivés Organiques du Silicium	150
6.1 Nomenclature	150
6.2 Synthèse des Dérivés Organiques du Silicium	150
6.3 Propriétés des Dérivés Organiques du Silicium	152
7. Ethers de Polyphényle	186
7.1 Nomenclature	186
7.2 Préparation	186
7.3 Propriétés Physiques	187
8. Autres Dérivés Chimiques	192
8.1 Dérivés de la Pyrazine	192
8.2 Les Fluoroalkylphosphonitrilates	193
III - ADDITIFS	197
1. Additifs Antioxydants pour les Huiles Opérant à Température Elevée	197
1.1 Mécanisme de l'Autoxydation: Inhibiteurs et Catalyseurs	198
1.2 Antioxydants pour les Huiles Paraffiniques	200
1.3 Antioxydants pour les Esters Aliphatiques	204
1.4 Antioxydants pour les Esters des Fluoroalcools	210
1.5 Antioxydants pour les Ethers de Polyphényle	211
1.6 Antioxydants pour les Silicones	213

	Page
2. Autres Additifs	216
2.1 Additifs Anti-Rouille et Anticorrosifs	216
2.2 Additifs Anti-Usure et Extrême-Pression	217
IV - AUTRES TYPES DE LUBRIFIANTS	223
1. Graisses Lubrifiantes	223
1.1 Constituants des Graisses Lubrifiantes	223
1.2 Fabrication des Graisses	224
1.3 Types de Graisses pour Usage en Aviation	225
2. Lubrifiants Solides	231
2.1 Lubrifiants Solides Inorganiques	232
2.2 Lubrifiants Solides Organiques	233
2.3 Métaux	234
2.4 Lubrifiants Solides Composites	235
2.5 Lubrification par une Poudre Entraînée par un Gaz	237
3. Solutions Futures	244
3.1 Lubrification par les Métaux Fondus	244
3.2 Lubrification par les Sels Fondus	245
3.3 Lubrification par les Gaz	247
APPENDICE I: SPECIFICATIONS	251
I. CARBURANTS	253
II. HUILES LUBRIFIANTES	254
III. FLUIDES HYDRAULIQUES	258
IV. GRAISSES LUBRIFIANTES	262
V. LUBRIFIANTS SOLIDES	266
APPENDICE II: METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI	271
I. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES CARBURANTS	273
1. Méthode d'Analyse	274
2. Méthodes d'Essai	276
3. Contrôle de la Pureté des Carburants	278
II. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES HUILES LUBRIFIANTES ET LES FLUIDES HYDRAULIQUES	281
1. Méthodes d'Analyse	281
2. Méthodes d'Essai	284
3. Méthodes d'Essai s'Appliquant plus Particulièrement aux Fluides Hydrauliques	296
4. Examen des Huiles Lubrifiantes et des Fluides Hydrauliques en Service	300
III. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES GRAISSES LUBRIFIANTES	301
1. Méthodes d'Analyse	305
2. Méthodes d'Essai	305
IV. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES LUBRIFIANTS SOLIDES	307

CHAPITRE A

EXIGENCES POSEES PAR LES
VOLS A GRANDE VITESSE

par

Jacques Ducarme

Professeur à l'Université de Liège

A. EXIGENCES POSEES PAR LES VOLS A GRANDE VITESSE

Jacques Ducarme

1. L'ATMOSPHERE TERRESTRE

L'atmosphère qui nous entoure joue un rôle déterminant dans le vol des avions ou engins qui y évoluent. En effet, le déplacement de l'avion dans l'air crée des réactions aérodynamiques que l'on utilise pour assurer la sustentation, maintenir la stabilité et contrôler la trajectoire.

Par ailleurs, il faut disposer d'un système de propulsion qui, quel qu'il soit, doit, pour fonctionner, disposer d'une source d'énergie. Celle-ci est stockée sous forme chimique dans le combustible mis à bord et sera libérée par la combustion. Pour cela on utilise l'air ambiant et il apparaît immédiatement que la teneur en oxygène de l'atmosphère fixera le niveau des performances du système de propulsion. Le fonctionnement sera limité, notamment, par la possibilité de maintenir une combustion suffisamment efficace malgré la réduction de la pression ambiante avec l'altitude. Précisons qu'un stato-réacteur a pu fonctionner jusqu'à 30 km d'altitude où la pression est réduite à 0,012 kg/cm².

Rappelons que le moteur-fusée n'utilise pas l'atmosphère ambiante car il emporte avec lui les réserves de combustibles et d'oxydants nécessaires à son fonctionnement. C'est donc le moyen de propulsion indispensable pour les engins devant sortir de l'atmosphère terrestre.

La composition normale de l'air sec a été fixée par l'Organisation Mondiale Météorologique Internationale en 1948 (Ref. 1). Cette composition est, en nous limitant au 0,01%, la suivante:

azote:	78,08% en volume
oxygène:	20,95
argon:	0,93
anhydride carbonique:	0,03

Le 0,01% restant comprend les gaz rares: néon, hélium, krypton et d'autres gaz dont l'ensemble est sans intérêt à notre point de vue.

Le poids "moléculaire" de cet air sec normal est de 28,95. Toujours sous cet angle particulier, nous pouvons adopter, avec une approximation largement suffisante, un poids "moléculaire" de l'air sec de 29 et le considérer comme répondant à la "formule" $O_2 + 3,77 N_2$ plus la quantité de vapeur d'eau correspondant au degré hygrométrique. Ce dernier présente de larges variations géographiques ainsi qu'avec la température et l'altitude. Si la teneur minimum en eau est négligeable pour de l'air à très basse température et en provenance des régions sibériennes, elle peut atteindre plus de 48 gr/kg d'air sec pour de l'air saturé d'humidité et à 40°C, comme c'est le cas pour certaines régions équatoriales. En comparaison, la teneur de l'atmosphère en eau liquide est remarquablement basse même pour de très violentes averses: 10% au plus de la teneur en vapeur d'eau.

Notre atmosphère possède une structure c'est-à-dire présente une certaine répartition de la pression et de la température en fonction de l'altitude, répartition résultant de conditions d'équilibre, mécanique (pesanteur) et thermodynamique (évolution adiabatique d'une colonne d'air en mouvement de montée et de descente).

Il en résulte que la pression et la température diminuent quand l'altitude augmente. La densité diminue également, l'influence de la pression l'emportant sur celle de la température. Comme les performances des avions, des engins et des systèmes de propulsion dépendent de la pression et de la température de l'air ambiant, il s'est avéré nécessaire de définir et de faire accepter internationalement les caractéristiques de l'atmosphère normale en fonction de l'altitude. De cette préoccupation est née l'atmosphère "type" de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale publiée en 1964. Elle s'étend jusqu'à 32 km d'altitude et prend comme niveau de référence le niveau moyen de la mer où les conditions de température-pression sont supposées être standard c'est-à-dire de 760 mmHg et 0°C. De là découlent les valeurs de la pression et de la température en altitude. Pour des altitudes supérieures à 32 km et jusqu'à 300 km on dispose des données établies par des groupements scientifiques américains et publiées officiellement en 1958 (Ref. 2).

Cette structure de l'atmosphère subit des fluctuations par suite des phénomènes météorologiques qui peuvent affecter de grandes régions ou au contraire rester très localisés. Tout se passe comme si l'atmosphère type se relevait ou s'abaissait par rapport au niveau considéré. L'existence d'une atmosphère type ou standard, statistiquement proche de l'atmosphère réelle permet de:

- calculer, pour des conditions parfaitement définies, les performances d'un avion ou d'un engin.
- corriger les résultats d'essais en vol exécutés dans des conditions hors standard pour les ramener à l'atmosphère type.
- comparer des résultats d'essais exécutés à différentes époques et pour des conditions météorologiques différentes.

Le tableau 1 reprend les données essentielles de l'atmosphère type mais en limitant le nombre de chiffres significatifs pour tenir compte de l'objet du présent travail.

TABLEAU 1

Principales caractéristiques de l'atmosphère standard

<i>Altitude en m</i>	<i>Pression kg/cm²</i>	<i>Température °K</i>	<i>Poids spécifique kg/m³</i>
0	1,033	288	1,225
2.000	0,816	275	1,007
4.000	0,625	262	0,819
6.000	0,481	249	0,660
8.000	0,366	236	0,526
10.000	0,268	223	0,414
12.000	0,198	216,5	0,312
14.000	0,145	216,5	0,228
16.000	0,105	216,5	0,166
18.000	0,077	216,5	0,122
20.000	0,057	216,5	0,089
25.000	0,025	221,5	0,040
30.000	0,012	224,5	0,018
35.000	0,006	246	0,008
40.000	0,003	261	0,004
45.000	0,002	276	0,002
50.000	0,0009	283	0,001

2. ELEMENTS D'ÉCOULEMENT DES FLUIDES

Le phénomène de l'échauffement cinétique et certains problèmes de combustion dans les systèmes de propulsion sont étroitement liés à des écoulements: écoulement de l'air ambiant autour de l'avion, écoulement interne dans le turbo ou le stato-réacteur. Or l'étude des écoulements met en jeu certaines notions simples qu'il est indispensable de mettre à la disposition des non spécialistes.

Un écoulement gazeux est caractérisé par la connaissance en chaque point de deux des trois variables d'état: pression p , température T , volume spécifique v auxquelles il faut ajouter la vitesse w .

Les relations entre ces différentes variables sont déterminées par les expressions classiques de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie auxquelles s'ajoute l'équation d'état du fluide évoluant. D'une façon générale, il n'est pas tenu compte de l'action de la pesanteur et, le plus souvent, les gaz sont considérés comme parfaits (absence de frottement, chaleurs spécifiques constantes). Lorsqu'il n'en est pas ainsi il faudra tenir compte des propriétés réelles des gaz et utiliser les relations sans simplification. La présence d'un obstacle dans un écoulement gazeux ou, inversement, le déplacement d'un obstacle dans une atmosphère immobile ne présente, à égalité de vitesse relative, aucune différence. Si le mouvement est uniforme et rectiligne, il n'y a, en effet, aucune possibilité, pour un observateur faisant partie du système de décider s'il possède une vitesse propre ou non; il ne peut que mesurer la vitesse relative fluide-obstacle. C'est pourquoi il est possible de déterminer les caractéristiques aérodynamiques d'un avion ou d'un engin en le plaçant dans le courant d'air d'une soufflerie.

Une ligne de courant n'est autre que la trajectoire suivie par une particule déterminée du fluide. L'écoulement est donc formé par l'ensemble des lignes de courant. En présence d'un obstacle, ces lignes de courant se déforment et suivent plus ou moins le contour extérieur de l'obstacle. Les écoulements ou les lignes de courant conservant leur individualité et restant identifiables sont des écoulements laminaires. Dans ce cas, les forces de viscosité l'emportent sur les forces d'inertie. Lorsque la situation est inverse, les lignes de courant se mélangent et perdent leur individualité; l'écoulement est dit turbulent.

Le caractère laminaire ou turbulent d'un écoulement est en corrélation étroite avec le nombre de Reynolds

$$Re = \frac{wl}{\mu/\rho},$$

w étant la vitesse de l'écoulement au point considéré, l une dimension caractéristique de l'obstacle, μ et ρ la viscosité et la masse spécifique du fluide. C'est un nombre sans dimension qui exprime le rapport des forces vives ρw^2 aux forces de viscosité $\mu(w/l)$ dans l'écoulement. Aux faibles nombres de Reynolds, les forces de viscosité l'emportent et l'écoulement est laminaire. Pour les vitesses élevées ce sont, au contraire, les forces vives qui dominent et l'écoulement est turbulent. Ces deux régimes sont séparés par une zone de transition instable, s'étendant autour d'un nombre de Reynolds dit critique:

$$\begin{array}{ccccc} Re_1 & < & Re_{crit} & < & Re_t \\ \text{régime} & & \text{zone de} & & \text{régime} \\ \text{laminaire} & & \text{transition} & & \text{turbulent} \end{array}$$

L'évolution de la pression le long d'un filet fluide peut être connue par l'équation de Bernoulli qui n'est que l'expression de la conservation de l'énergie dans un écoulement incompressible avec évolution à température constante. En négligeant l'action de la pesanteur et des frottements, nous avons

$$\frac{p}{\delta} + \frac{w^2}{2g} = \text{constante},$$

δ étant le poids spécifique du fluide tandis que p et w sont la pression et la vitesse au point considéré.

De cette relation, il ressort immédiatement que la vitesse ne peut augmenter qu'au détriment de la pression et réciproquement. Lorsque la vitesse de l'écoulement est annulée localement, en recevant le filet considéré dans une prise de pression tournée vers l'amont par exemple, on mesurera une pression p_t telle que

$$p_t = p_{st} + \rho \frac{w^2}{2}.$$

C'est cette propriété qui est utilisée dans le tube de Pitot qui mesure, en un même point, la pression statique p_{st} par des orifices disposés tangentiellement à l'écoulement et la pression totale p_t par un orifice normal et opposé à l'écoulement.

La différence $\rho w^2/2$ est la pression dynamique. Il est donc possible grâce au tube de Pitot de connaître la vitesse locale d'un écoulement. Rappelons que cette relation ne tient pas compte de la compressibilité et est donc réservée aux cas où les vitesses sont nettement inférieures à la vitesse du son. En fait, l'influence de la compressibilité est, pour une valeur donnée de w , d'augmenter la différence ($p_t - p_{st}$) observée.

Il est possible, comme nous le verrons, de tenir compte de ces effets de compressibilité.

2.1 La Couche Limite

La couche de fluide qui entoure un obstacle solide plongé dans un écoulement présente un caractère particulier. Il est en effet physiquement impossible d'imaginer que le fluide en contact immédiat avec l'obstacle puisse présenter une différence de vitesse avec celui-ci. Cette situation correspondrait à un gradient de vitesse infini ce qui, compte tenu de l'existence de la viscosité, conduirait à des efforts tangentiels infinis! La couche limite est précisément l'épaisseur de fluide qui assure une transition progressive de la vitesse depuis l'écoulement sain, c'est-à-dire non perturbé jusqu'au fluide immobilisé au contact de la paroi. La couche limite est donc caractérisée par un gradient de vitesse normal à la direction de l'écoulement. Il en résulte une dissipation d'énergie par frottements visqueux. Il est difficile de délimiter pratiquement la fin de la couche limite car la variation de vitesse devient peu perceptible dans la région frontrière. En pratique on limite conventionnellement l'épaisseur de la couche limite à l'endroit où la vitesse des filets fluides atteint une fraction déterminée de la vitesse de l'écoulement sain. On adopte généralement la valeur de $0,98 w_\infty$. L'épaisseur de déplacement δ_d est l'épaisseur d'une couche fictive de fluide à vitesse constante w_∞ et qui aurait le même débit que la couche limite.

L'épaisseur de quantité de mouvement δ_1 serait l'épaisseur d'une couche fictive de fluide à vitesse constante w_∞ et qui posséderait la même quantité de mouvement que la couche limite.

Si δ_1 est l'épaisseur de la couche limite, il est facile de concevoir que l'on a la relation $\delta_d < \delta_1 < \delta_1$. Les valeurs de δ_1 , δ_1 et δ_d sont, en un même point de l'écoulement, étroitement liées et comme les deux dernières peuvent être définies avec plus de précision, elles sont utilisées de préférence à δ_1 , notamment dans les critères de décollement, c'est-à-dire de transition entre les régimes laminaire et turbulent.

La couche limite dont l'épaisseur est nulle au bord d'attaque de l'obstacle, s'épaissit dans le sens de l'écoulement et présente une structure laminaire. Mais cet épaississement combiné au ralentissement du fluide donne à la couche limite un caractère d'instabilité qui finit par l'emporter. La couche limite se décolle de la paroi et devient turbulente. Cependant une sous-couche laminaire, très mince, se maintient au contact immédiat de l'obstacle. L'épaisseur et la structure de la couche limite sont fonction du nombre de Reynolds local obtenu en prenant pour la longueur caractéristique l , la distance x du point considéré à l'origine de la couche limite. Il y a donc lieu de distinguer le nombre de Reynolds local Re_x du nombre de Reynolds considérant l'ensemble de l'écoulement autour de l'obstacle.

La connaissance de la couche limite est importante car elle détermine la valeur des coefficients d'échanges thermiques fluide-obstacle, échanges dont dépend l'équilibre thermique de ce dernier. En effet, le ralentissement de l'écoulement et les frottements visqueux entraînent une dissipation d'énergie avec apparition d'une quantité correspondante d'énergie calorifique. Lorsque le ralentissement est complet, c'est-à-dire lorsqu'il y a arrêt de l'écoulement, toute l'énergie cinétique de la portion de fluide intéressé est transformée en chaleur. Dans ce cas les valeurs caractéristiques du fluide sont appelées valeurs totales de stagnation ou d'arrêt. Prenons le cas de la température: un thermomètre accompagnant le fluide dans son mouvement indique la température statique. Si, au contraire, le thermomètre est immobile, il indiquera une température supérieure, c'est la température totale ou d'arrêt. L'énergie cinétique du gaz heurtant le thermomètre se transforme en énergie calorifique d'où accroissement de la température. Considérons l'évolution de l'unité de poids du gaz, il doit y avoir égalité entre l'énergie cinétique dissipée lors de l'arrêt et l'énergie calorifique apparaissant sous la forme d'un accroissement de température

$$c_p \Delta T = \frac{1}{2} \frac{w^2}{g} \quad (1)$$

relation dont la validité est limitée à l'intervalle de température où c_p peut être considéré comme constant.

Appelons T la température statique et T^* la température d'arrêt, il viendra

$$T^* = T + \Delta T = T + \frac{w^2}{2gc_p} \quad (2)$$

Comme l'enthalpie $H = c_p T$, on peut, partant de (2), écrire

$$H^* = H + \frac{w^2}{2g} \quad (3)$$

L'enthalpie d'arrêt H^* est constante pour un écoulement adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ou l'obstacle qui l'entoure. Enfin, si l'évolution est isentropique, on peut se servir de la relation classique entre pressions et températures

$$\frac{p^*}{p} = \left(\frac{T^*}{T} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (4)$$

et relier entre elles la pression et la température d'arrêt. Dans le cas de l'obstacle, la paroi même si elle est adiabatique, c'est-à-dire imperméable à la chaleur, n'atteindra pas la température d'arrêt car une partie

de la chaleur est diffusée par conductibilité dans la couche limite. En fait, cette couche est le siège de deux processus qui se superposent: un transfert de quantité de mouvement et un transfert d'agitation thermique entre l'écoulement sain et l'obstacle. Les équations qui gouvernent ces deux phénomènes ont la même forme, mais différent par la présence du nombre de Prandtl. Ce dernier n'est autre que le rapport sans dimension

$$\text{Pr} = \frac{c_p \mu}{k},$$

où c_p est la chaleur spécifique à pression constante, μ la viscosité et k la conductibilité thermique du fluide considéré. Si le nombre de Prandtl est égal à 1, les deux expressions de transfert sont identiques et la température pariétale adiabatique sera égale à la température d'arrêt. On définit alors un coefficient de "récupération" r tel que l'on a

$$T_{\text{par}} = T + r(T^* - T).$$

La température pariétale adiabatique est égale à la température statique dans l'écoulement sain, augmentée de la fraction r de l'échauffement cinématique $(T^* - T)$. On en déduit aisément, toujours dans l'hypothèse des gaz parfaits, que l'on a également

$$\frac{H_{\text{par}} - H}{H^* - H} = \frac{T_{\text{par}} - T}{T^* - T} = r,$$

l'indice "par" se référant à la paroi.

La valeur du coefficient de récupération est évidemment liée à l'importance relative du processus de transfert de quantité de mouvement par rapport au processus de transfert d'énergie calorifique, c'est-à-dire au nombre de Prandtl. En régime laminaire, on a: $r = \text{Pr}^{-2}$ et en écoulement turbulent: $r = \text{Pr}^{1/3}$.

2.2 Les Forces de Frottement

La déformation des lignes d'écoulement du fluide, obligé de contourner l'obstacle, entraîne des changements locaux de la vitesse d'où, corrélativement, des modifications de la pression aux endroits correspondants. La résultante de l'ensemble des pressions agissant sur les parois représente l'action aérodynamique de l'écoulement sur l'obstacle. Projetée sur deux axes, l'un parallèle et l'autre perpendiculaire à la direction du mouvement, nous obtiendrons deux composantes qui seront, respectivement, la traînée de forme et la force de portance. Mais les forces de viscosité qui apparaissent dans la couche limite et qui sont tangentes à l'écoulement local ont également une résultante générale qui ne peut que s'opposer au mouvement, c'est la traînée de frottement. Le coefficient de frottement est le rapport de la tension tangentielle locale à la pression dynamique: $c_f = r/\frac{1}{2}\rho w^2$. L'expression du coefficient de frottement a été établie par les essais de Blasius pour la plaque plane en écoulement laminaire: $c_f = 0,664 \text{Re}^{-1/2}$. Dans le cas d'un écoulement turbulent, on peut utiliser la relation de Colburn, $c_f = 0,0592 \text{Re}^{-1/5}$, ou la relation plus précise, mais plus complexe de von Kármán, $c_f^{1/2} \log(c_f \text{Re}) = 0,242$.

2.3 Ecoulements Supersoniques

Les ébranlements provoqués par la présence d'un obstacle dans un écoulement se propagent dans toutes les directions avec la vitesse du son. Il s'ensuit que la partie amont des lignes de courant est "prévenue" de la présence de l'obstacle. Ces lignes sont donc perturbées à l'avance et elles s'adaptent progressivement à l'obstacle qu'elles vont devoir contourner mais cela pour autant que la vitesse de l'écoulement soit inférieure à la vitesse du son. Si, au contraire, l'écoulement se fait à une vitesse plus élevée que celle du son, les ébranlements ne peuvent se propager en amont et les filets fluides arriveront en présence de l'obstacle sans y être préparés. Les pressions, les vitesses et les températures locales seront celles de l'écoulement sain c'est-à-dire non perturbé. Il faudra donc que l'accommodation ait lieu instantanément ce qui entraîne localement la création d'une discontinuité de pression, de température et de vitesse: c'est l'onde de choc. C'est en la traversant que l'écoulement s'adapte à la présence de l'obstacle.

Les écoulements supersoniques sont donc caractérisés par le fait que la zone amont n'est pas influencée par ce qui se passe en aval puisque les signaux ou ébranlements créés par la présence de l'obstacle ne peuvent s'y propager. La vitesse du son étant $a = (g\gamma RT)^{1/2}$, nous voyons qu'elle dépend de la nature du gaz mais aussi de sa température T . Elle aura donc un caractère local puisque cette température peut varier de point en point. On définit le nombre de Mach, M , comme étant le rapport de la vitesse locale w de l'écoulement à la vitesse du son au même point:

$$M = \frac{w}{a} = \frac{w}{(g\gamma RT)^{1/2}}.$$

La valeur de cette quantité sans dimension permet de juger du type d'écoulement: sous-sonique si $M < 1$, sonique pour $M = 1$ et supersonique si $M > 1$. Cette notion de nombre de Mach est largement utilisée en aérodynamique et en dynamique des gaz car elle conduit à des relations non dimensionnelles d'où résultent une simplification des calculs par généralisation et des facilités d'interprétation. C'est notamment le cas pour les relations 2, 3 et 4 dans lesquelles il est facile d'introduire le nombre de Mach de l'écoulement, ce qui donne:

$$\frac{H^*}{H} = \frac{T^*}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \quad (5)$$

$$\frac{p^*}{p} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\gamma / (\gamma - 1)} \quad (6)$$

Si la chaleur spécifique c_p ne peut être considérée comme constante au cours de l'évolution, la relation (5) devient

$$\frac{H^*}{H} = \frac{\int_0^{T^*} c_p dT}{\int_0^T c_p dT} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2$$

et T^* sera la température pour laquelle la valeur tabulée de l'enthalpie est égale à H^* .

La figure 1 représente les rapports p^*/p et T^*/T en fonction du nombre de Mach. Rappelons que l'indication de pression totale p_t donnée par un tube de Pitot correspond à l'écoulement d'un fluide incompressible. Les mesures en sont acceptables à basse vitesse mais l'écart entre p^* et p_t ne cesse de grandir pour atteindre 25% à Mach 1!

La relation (6) qui donne le rapport p^*/p correspond à une transformation réversible, or le passage à travers une onde de choc crée une irréversibilité accompagnée nécessairement d'une certaine dégradation d'énergie. La pression après l'onde de choc est réduite par rapport à celle qui eût été obtenue par une opération réversible. Le calcul des caractéristiques de l'écoulement après le choc se fait à partir des trois équations classiques de conservation: de masse (continuité), d'énergie et de quantité de mouvement. Dans le cas d'une onde de choc droite, c'est-à-dire dont le plan est perpendiculaire à l'axe de l'écoulement, celui-ci devient sous-sonique après le choc.

Une relation univoque lie le nombre de Mach aval M_2 au nombre de Mach amont M_1 :

$$M_2 = \left[\frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2}{\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2}} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Il en ressort que M_2 est d'autant plus faible que M_1 est grand. A la limite, pour $M_1 = \infty$ c'est-à-dire pour de très grandes vitesses, on a

$$M_2 = \left[\frac{\gamma - 1}{2\gamma} \right]^{1/2} \simeq 0,38 \quad \text{pour } \gamma = 1,4.$$

Le rapport des pressions aval sur amont vaut

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1 + \gamma M_1^2}{1 + \gamma M_2^2} = 1 + \frac{2\gamma(M_1^2 - 1)}{\gamma + 1} \quad (8)$$

compte tenu de (7). Et le rapport des températures statiques sera

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_2^2} \quad (9)$$

Un obstacle tel qu'un coin ou un cône de faible angle d'ouverture, placé dans un écoulement, déclenche une onde de choc oblique c'est-à-dire plus ou moins inclinée par rapport à la normale à l'écoulement. Une telle onde de choc présente deux caractéristiques intéressantes:

- l'écoulement reste supersonique après l'onde de choc mais se trouve à un nombre de Mach M_2 tel que l'on a $M_2 < M_1$. La réduction est d'autant moins marquée que l'angle d'ouverture de l'obstacle est plus petit.
- le caractère d'irréversibilité de la transformation énergétique diminue ou, si l'on préfère, l'efficacité du phénomène d'augmentation de pression est d'autant plus grande que l'angle d'ouverture de l'obstacle est plus petit. En fait, l'opération se rapproche d'une évolution isentropique.

Il est donc possible, théoriquement tout au moins, de déterminer un profil curviligne pour un coin ou un cône qui placé dans un canal engendrerait une suite continue d'ondes de choc obliques avec diminution progressive de la vitesse d'écoulement et transformation isentropique de l'énergie cinétique en énergie de pression. Malheureusement sur le plan pratique un tel système ne peut subsister car manquant de stabilité. Cependant il est pratiquement possible d'utiliser un petit nombre, deux ou trois, d'ondes de choc obliques suivies d'une onde de choc normale. Un tel système tout en étant suffisamment stable serait, pour une même décélération, nettement supérieur du point de vue énergétique à l'utilisation d'une seule onde de choc droite.

2.4 Ecoulements Hypersoniques

L'énergie calorifique qui apparaît lors de l'arrêt d'un écoulement se répartit successivement sur les divers degrés de liberté des molécules gazeuses. Après avoir augmenté progressivement l'énergie de translation, le surplus d'énergie encore disponible se répartit sur les divers modes de rotation des molécules. Quand les quanta d'énergie disponible atteignent un niveau suffisant, il y a excitation des vibrations intra-moléculaires et finalement excitation au niveau des électrons.

Un ralentissement important et à plus forte raison l'arrêt d'un écoulement à nombre de Mach élevé peut donc provoquer la dissociation et l'ionisation plus ou moins poussée du fluide évoluant. Cette caractéristique et d'autres qui y sont liées ont fait réserver à ces écoulements la qualification d'hypersoniques. Le caractère continu de la réaction de dissociation ne permet pas de fixer un seuil à partir duquel celle-ci se manifeste. On a choisi conventionnellement Mach 5 comme début des écoulements hypersoniques, car cette valeur correspond, pour l'air, à l'apparition de taux de dissociation significatifs. La réaction de dissociation suit les lois de l'équilibre chimique et la concentration des différents produits de la réaction est fonction de la température, de la pression et de la concentration des réactifs initiaux. Dans le cas de l'air, il s'agit de l'azote et de l'oxygène dont le rapport ne varie pas avec l'altitude et dont la dissociation plus ou moins poussée fera apparaître les différentes espèces: NO, NO₂, N et O. Si les conditions de dissociation sont très sévères, ce qui correspond à de très hautes vitesses d'écoulement, on verra apparaître des atomes ionisés: O⁻, N₂⁺, NO⁺, O₂⁺, N⁺ et O⁺ (Ref.3). L'énergie nécessaire à la dissociation sera fournie par l'échauffement subi par l'air au moment de son passage à travers l'onde de choc qui accompagne l'obstacle. Comme de plus les températures atteintes dépassent largement le domaine où l'on peut considérer que la chaleur spécifique de l'air reste constante il faut encore tenir compte de l'accroissement de celle-ci. En fait, l'enthalpie totale de l'écoulement H* doit se retrouver, après le choc, dans la chaleur consommée par la dissociation Q_{Diss.} et dans l'enthalpie H_T des gaz dissociés:

$$H^* = Q_{Diss.} + H_T.$$

La température réelle T des gaz après dissociation sera donc nettement plus basse que la température totale T* et cela d'autant plus que la dissociation aura été plus prononcée.

L'écoulement autour de l'obstacle se présente suivant la figure 2(a) ou 2(b) selon que le nez du profil est effilé ou émoussé. Comme l'onde de choc est la ligne frontière entre la région perturbée par la présence de l'obstacle et la région non perturbée, on peut établir facilement que l'inclinaison α de cette ligne est telle que $\sin \alpha = 1/M$. Pour les écoulements à Mach élevé, l'inclinaison de l'onde de choc est faible et elle suit d'assez près le profil de l'obstacle; la zone perturbée est donc réduite mais elle est constituée par de l'air dissocié et à haute température. Derrière l'onde de choc se situe une région d'écoulement à vitesse plus ou moins réduite suivant l'obliquité locale de l'onde de choc tandis qu'au contact de l'obstacle nous retrouvons la couche limite.

Lorsque le nez de l'obstacle est émoussé, l'onde de choc est détachée et la zone perturbée sera plus importante. Sur l'axe de l'obstacle l'onde de choc est droite et, par conséquent, l'écoulement sonique subsistant peut être considéré comme négligeable; c'est une zone d'arrêt.

La pression d'arrêt peut s'exprimer dans l'un et l'autre cas par la relation approchée:

$$p^* = p_1 + \sin^2 \theta \rho_1 w_1^2,$$

dans laquelle les indices 1 désignent les valeurs se rapportant à l'écoulement sain et θ est l'angle de la tangente au contour de l'obstacle avec l'axe de l'écoulement.

A la limite nous aurons, d'une part les corps effilés pour lesquels θ est très petit et, d'autre part les corps émoussés pour lesquels $\theta = \pi/2$, d'où

$$p^* = p_1 + 2\theta^2 \rho_1 w_1^2 \quad \text{corps effilés}$$

$$p^* = p_1 + \rho_1 w_1^2 \quad \text{corps émoussés.}$$

Ces relations sont obtenues en supposant que l'écoulement hypersonique est un écoulement Newtonien, c'est-à-dire dans lequel les molécules du fluide en écoulement heurtent la paroi de l'obstacle et s'écoulent tangentiellement à son contour. La pression ainsi créée correspond à la variation de la quantité de mouvement normale à la paroi.

3. ASPECTS THERMIQUES

3.1 Equilibre Thermique d'un Engin en Vol

Les parois d'un engin volant à très grande vitesse dans l'atmosphère sont donc soumises à un flux thermique qui trouve sa source dans l'échauffement de la couche limite. La chaleur reçue diffuse par conductibilité dans la masse de l'engin dont la température va s'élever et se rapprocher plus ou moins vite de la température pariétale. Ce phénomène peut créer des limites à l'utilisation du matériel volant:

- Ce sera le cas si la température atteinte dépasse, en l'un ou l'autre endroit de la structure, le seuil critique au-delà duquel les caractéristiques mécaniques du matériau deviennent insuffisantes. Il y a donc une première limitation imposée par le maintien d'un niveau de sécurité suffisant pour le matériel.
- Le lubrifiant utilisé dans le système de graissage des turbo-réacteurs doit être maintenu en dessous d'une certaine température. Il faut donc pouvoir évacuer non seulement les calories dégagées par les frottements mécaniques mais encore celles reçues par conductibilité des parties chaudes des réacteurs.
- Par ailleurs il existe des équipements dont le fonctionnement n'est assuré que pour autant qu'ils soient maintenus en dessous d'une certaine température. Comme fréquemment ce fonctionnement est accompagné d'un dégagement de chaleur il faudra également assurer l'évacuation des calories produites. C'est le cas, par exemple, des systèmes hydrauliques assurant les servitudes de bord.
- Enfin, il est nécessaire d'assurer à l'équipage des conditions de travail biologiquement acceptables. S'il s'agit de passagers, leur séjour à bord suppose un certain niveau de confort et par conséquent l'installation d'un dispositif de conditionnement d'air en pression, température et humidité.

Mais l'évacuation des calories dégagées à bord de l'avion ou de l'engin présente un aspect particulier du fait que le niveau de température à laquelle elles se trouvent est inférieur à la température d'arrêt de l'écoulement extérieur. Un cycle thermodynamique ad hoc doit donc être prévu pour permettre l'évacuation de ces calories.

Par ailleurs, la capacité calorifique de la masse de la structure joue le rôle d'un puits de chaleur. Il en est de même de la masse du combustible emporté.

La chaleur reçue par les parois extérieures s'écoule dans la structure d'autant plus rapidement que le coefficient de conductibilité thermique k du métal, du matériau ou du milieu rencontré est plus élevé. Une partie de cette chaleur élève progressivement la température du milieu dans lequel elle s'écoule. Les calories absorbées de cette façon au cours du "mouvement" de la chaleur sont proportionnelles à la chaleur spécifique c et au poids spécifique δ du volume considéré. La chaleur due à l'échauffement cinétique diffusera plus ou moins rapidement dans la masse suivant que le rapport $(k/c)\delta = \alpha$ sera plus ou moins grand. Ce nombre est la diffusivité thermique et a d'ailleurs les mêmes dimensions (L^2T^{-1}) que le coefficient D de diffusion mécanique.

La répartition des températures dans la structure est donc une fonction du temps et ce n'est, théoriquement, qu'après un temps infini que l'on atteindra l'équilibre thermique. La solution pratique consiste à s'imposer une condition: rechercher, par exemple, le temps nécessaire pour atteindre en un point ou une région de la structure une température limite. Il est évident que si cette température est inférieure à la température pariétale, le temps correspondant sera fini.

S'il n'est pas concevable dans l'état actuel des choses d'empêcher l'échauffement cinétique, il est cependant possible de ralentir la diffusion thermique et par là de retarder le moment où des températures dangereuses pour la sécurité ou le confort seraient atteintes dans une zone à protéger. Le choix du matériau à utiliser pour la structure étant déterminé avant tout par des conditions de résistance, d'endurance à la fatigue, de poids, de possibilité de mise en oeuvre..., il ne reste quasi pas de marge pour tenir pleinement compte de la variable diffusivité thermique. En fait il n'y a, à l'heure actuelle, que deux classes de matériaux possibles: les alliages légers et les aciers.

La comparaison des avantages et inconvénients respectifs de ces deux sortes de matériaux n'a pas sa place dans le cadre de ce travail mais précisons que les alliages légers permettent de réaliser des structures pouvant être utilisées jusqu'à $M=2,5$ tandis que les aciers et alliages à base de titane doivent pouvoir être utilisés jusqu'à des nombres de Mach de 3,5 à 3,8. Quant au rapport des diffusivités thermiques, celle de l'acier et plus spécialement des aciers inoxydables est en moyenne cinq fois plus faible que celle des alliages légers.

L'installation de liaisons ou de joints thermiquement résistants dans la structure est une solution intéressante car elle permet de retarder très fortement la propagation de la chaleur tout en assurant la transmission des efforts mécaniques.

La masse du combustible emporté réalise un puits de chaleur important et des plus intéressants, par sa capacité et par ses possibilités d'utilisation. Les avions et les engins supersoniques sont, en effet, de gros consommateurs de combustibles par suite des puissances élevées mises en jeu. C'est ainsi que le T.S.S. "Concorde" peut emporter 84 tonnes de combustibles soit 55% du poids total au décollage (154 tonnes) alors que la capacité utile, du point de vue thermique, de la structure est représentée par ± 30 tonnes d'alliages légers. Les chaleurs spécifiques étant respectivement de 0,5 cal/deg kg et 0,21 cal/deg kg, les calories qui pourraient donc être

stockées seront, pour une même élévation de température dans le rapport

$$\frac{80 \times 0,5}{30 \times 0,21} = 6,4$$

à l'avantage du combustible. Mais l'état liquide de ce dernier est une qualité supplémentaire particulièrement précieuse. La capacité de refroidissement que représente cette masse peut être aisément mobilisée et amenée là où le besoin s'en fait sentir, qu'il s'agisse de refroidir une paroi, un organe mécanique ou un fluide.

De plus, ce potentiel de refroidissement peut être accru de façon sensible si le combustible est refroidi artificiellement avant le ravitaillement.

De tout ce qui précède, il ressort que l'échauffement cinétique développe dans la structure de l'avion ou de l'engin qui y est soumis une évolution température-temps, déterminée d'une part par les caractéristiques thermiques de la masse intéressée (étendue des surfaces soumises à l'échauffement, géométrie des sections offertes à l'écoulement calorifique, répartition des masses, nature du matériau, puits de chaleur, etc...) et d'autre part par les conditions initiales (répartition des températures au commencement du vol) et les conditions d'échauffement (vitesse et altitude, genre d'écoulement) fonctions du plan de vol.

Il est encore possible de faire intervenir un autre puits de chaleur dans l'équilibre thermique de l'avion ou de l'engin: le rayonnement. Il s'agit d'un phénomène apparemment simple, mais en fait fort complexe dans sa réalité. Rappelons que tout corps rayonne de l'énergie par sa surface, énergie émise aux dépens de son énergie interne. Inversement, tout corps exposé à un rayonnement, absorbe celui-ci et le transforme en énergie calorifique.

La nature du solide intervient à l'émission pour fixer l'intensité et la répartition spectrale du rayonnement émis, à la réception pour déterminer l'énergie absorbée. Ce n'est que pour les corps dits "noirs" que l'émission et l'absorption seront indépendantes de la nature de la surface. Un corps parfaitement noir l'est pour n'importe quelle longueur d'onde et par conséquent, pour le spectre visible également. Il paraîtra donc physiquement noir, mais cette qualité n'est pas en elle-même suffisante. Il existe d'ailleurs des corps qui présentent la propriété de n'être thermodynamiquement noir que sur une étendue limitée de longueurs d'ondes.

Le rayonnement d'un corps noir obéit à la loi de Stefan:

$$\Phi_E = \sigma AT^4,$$

Φ_E étant le flux d'énergie rayonnée, A la surface du corps considéré, T sa température et σ la constante de Boltzmann dont la valeur est de $4,96 \times 10^{-8}$ cal/hm²deg⁴ ou $5,77$ watts $\times 10^{-8}$ /hm²deg⁴.

Dans le cas d'un corps non noir, l'énergie émise ou absorbée par radiation est inférieure à celle d'un corps noir mais la loi de Stefan est applicable à condition de faire intervenir un coefficient d'émissivité ou d'absorption inférieur à l'unité. Ce coefficient est fonction de la nature du corps, de l'état de surface, et de la structure, c'est-à-dire du spectre des longueurs d'ondes du rayonnement à absorber. On peut d'ailleurs montrer que les coefficients d'émissivité et d'absorption sont égaux pour des conditions identiques: même corps, même état de surface et même spectre de longueurs d'ondes à l'absorption qu'à l'émission. La loi de Stefan devient alors pour un corps non noir

$$\Phi_E = \epsilon \sigma AT^4,$$

ϵ étant le coefficient d'émissivité, toujours inférieur à l'unité. Les recherches entreprises ces dernières années ont fourni des valeurs nouvelles et parfois inattendues sur les valeurs du coefficient ϵ et montrent l'importance et l'intérêt de la préparation de l'état de surface.

Le cas de deux ou plusieurs corps qui se "voient" et qui par conséquent échangent de l'énergie par radiation est plus complexe. Le corps que l'on considère prendra, s'il est isolé, une température fonction des conditions à l'origine, du temps écoulé et du bilan énergétique, c'est-à-dire de la différence entre l'énergie qu'il aura perdue par rayonnement et celle qu'il aura gagnée par absorption de l'énergie rayonnée par les autres corps.

En fait deux problèmes de rayonnement peuvent intervenir dans le cas de vols à très grande vitesse. Le premier est celui de l'équilibre thermique d'une surface radiante soumise à un échauffement cinétique (Ref.4). Le flux calorifique de convection reçu par la surface diffuse dans la structure mais est aussi partiellement dissipé par le rayonnement de cette même surface. La part prise par ce dernier dépend évidemment des possibilités d'écoulement vers les puits de chaleur et de l'utilisation de systèmes de refroidissement tels l'ablation ou la transpiration. Il s'agit donc chaque fois de cas d'espèces, mais il est intéressant de voir ce qui se passe à la limite, c'est-à-dire lorsque la seule possibilité de refroidissement est la dissipation par rayonnement. Dans ces conditions, l'équilibre est atteint lorsque l'apport calorifique convectif est égal à l'énergie radiée, ce qui, pour une surface unitaire se déplaçant à la vitesse V dans un milieu ambiant de poids spécifique δ_a et de chaleur spécifique c_p s'exprime par

$$(St)V\delta_a c_p (T_{rec} - T_{surf}) = \epsilon \sigma T_{surf}^4. \quad (10)$$

$T_{\text{réc}}$ étant la température de l'écoulement au contact de la surface dont la température est T_{surf} . Quant au nombre de Stanton, nous verrons dans le paragraphe suivant comment il peut être déterminé.

Comme le revêtement de la structure rayonne vers l'espace infini, il n'y a lieu de tenir compte que de l'apport éventuel du rayonnement solaire. Celui-ci varie entre 0,12 cal/cm²h à la limite de l'atmosphère et 0,04 cal/cm²h au niveau du sol, la différence étant due à l'absorption atmosphérique. L'apport de calories dû à ce rayonnement éventuel doit figurer dans le premier membre de la relation ci-dessus. La forme implicite de la relation (10) oblige à recourir à des tâtonnements pour trouver la valeur exacte de T_{surf} . Pour éviter cette difficulté, il peut être fait appel à une solution approchée qui consiste à admettre que la température de surface est nettement plus petite que la température de récupération, ce qui conduit à la relation

$$T_{\text{surf}} = \left[\frac{(St) V \delta_a c_p}{\epsilon \sigma} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

Une autre possibilité est de recourir à une représentation graphique susceptible de guider les tâtonnements. C'est l'objet de la figure 3. Pour utiliser ce graphique, il faut se donner une température T_{par} qui, de toute évidence, est inférieure à la température de récupération. A partir de cette donnée un premier cheminement figuré en traits légers permet de reporter sur l'axe I une longueur proportionnelle à la chaleur indice q_r . Un second cheminement, également figuré, permet de reporter, à partir du rapport $T_{\text{par}}/T_{\infty}$ (déterminé par la T_{par} supputée) et toujours sur l'axe I, une longueur proportionnelle à la chaleur reçue par échauffement cinétique q_c . Au cours de ce cheminement interviennent, successivement, le nombre de Mach, l'altitude et le nombre de Stanton. Si les extrémités A et B de ces cheminements coïncident, la T_{par} supputée est correcte. S'il n'en était pas ainsi, la discordance constatée permet de voir immédiatement le sens et l'ordre de grandeur de la correction à apporter dans l'estimation de T_{par} . Pour tenir compte de l'apport éventuel du rayonnement solaire, il suffira de retrancher sur l'axe OI, à partir du point R, la longueur représentative de l'énergie reçue compte tenu de l'inclinaison de la surface par rapport à la direction du soleil. On obtient de la sorte le point R', et la correspondance à réaliser n'est plus entre les points R et C, mais entre R' et C.

Le diagramme de la figure 3 a été établi en prenant, pour le nombre de Reynolds intervenant dans le nombre de Stanton, une longueur caractéristique fixée arbitrairement à 1 m.

Le second problème évoqué précédemment est celui du rayonnement de la masse gazeuse portée à haute température par suite de son passage à travers l'onde de choc (Ref.5). Nous avons vu que celle-ci suit sensiblement le contour de la paroi et nous avons donc affaire, du point de vue rayonnement, à une géométrie simple de deux surfaces parallèles et à faible distance l'une de l'autre. La difficulté se trouve dans la détermination de l'émissivité de la masse gazeuse ce qui nécessite la connaissance de son état de dissociation.

3.2 Limitation de l'échauffement cinétique

Le problème essentiel est, comme nous venons de le voir, de limiter les effets de l'échauffement cinétique sur l'avion ou l'engin en vol à haute vitesse. A cet effet, trois voies s'offrent à nous: la limitation du flux thermique, l'augmentation de la résistance à la diffusion de la chaleur et, enfin, l'utilisation du facteur temps.

Le flux de chaleur dû à l'échauffement cinétique de la couche limite et s'écoulant vers la paroi vaut:

$$q = (St) V \delta_a c_p (T - T_{\text{par}}) \quad (10a)$$

q étant le flux de chaleur;
 V la vitesse de l'engin par rapport à l'atmosphère ambiante;
 δ_a le poids spécifique du milieu ambiant;
 c_p la chaleur spécifique à pression constante du milieu ambiant;
 T la température de récupération;
 T_{par} la température de paroi;
 St le nombre de Stanton;
 T_{∞} la température de l'écoulement non perturbé.

Le nombre de Stanton exprime le rapport du flux de chaleur local dans la paroi au flux de chaleur transporté par le fluide qui s'écoule le long de cette paroi:

$$St = \frac{q}{V \delta_a c_p \Delta T} \quad (11a)$$

ΔT étant l'écart de température entre le fluide et la paroi.

Par analogie avec ce qui se passe entre deux solides à températures différents et mis en contact, on peut écrire:

$$q = h \Delta T,$$

h étant un coefficient de conductibilité thermique ad hoc. Dans le cas présent, nous aurons donc

$$St = \frac{h}{V \delta_a c_p} \quad (12)$$

Le nombre de Stanton est donc une quantité sans dimension reliée au coefficient de conductibilité thermique gaz-parois en régime de convection forcée. La valeur du nombre de Stanton dépend du type d'écoulement (nombre de Reynolds), des caractéristiques physiques du fluide (nombre de Prandtl), des effets de compressibilité dans l'écoulement (nombre de Mach) et de l'influence des variations de température dans la couche limite sur les caractéristiques physiques du fluide par le rapport T_{par}/T . Nous aurons donc

$$\text{St} = f(\text{Re}, \text{Pr}, \text{M}, T_{\text{par}}/T).$$

D'autre part, le parallélisme que nous avons signalé entre les mécanismes de transfert de la quantité de mouvement et de transfert de chaleur lie le coefficient de frottement pariétal au nombre de Stanton

$$\text{St} = \frac{c_f}{2(\text{Pr})^{2/3}}. \quad (13)$$

C'est l'analogie de Reynolds. Celle-ci est applicable aux couches limites laminaires ou turbulentes, aux écoulements incompressibles et compressibles et s'étend jusqu'au domaine hypersonique. Il faut, évidemment, pour ces divers cas utiliser l'expression correspondante du coefficient de frottement c_f et tenir compte de ce que le fluide dans la couche limite est à une température de référence $T_{\text{réf}}$ comprise entre celle de la paroi et celle de l'écoulement sain. La valeur de $T_{\text{réf}}$ est accessible au calcul. Dans le cas d'une couche limite laminaire et en écoulement compressible, elle s'exprime par l'expression:

$$T_{\text{réf}} = T_{\infty} \left[1 + 0,032 \text{M}^2 + 0,58 \left(\frac{T_{\text{par}}}{T_{\infty}} - 1 \right) \right]. \quad (14)$$

Appliquant ceci à la formule de Blasius en écoulement laminaire, nous écrivons, si l'écoulement est du type incompressible,

$$c_f = 0,664 \text{Re}^{-1/2} = 0,664 \frac{\rho^{-1/2} \omega x}{\mu}. \quad (15)$$

Mais, s'il est du type compressible, il faut tenir compte de l'action de la température et de la pression sur ρ et sur μ . L'action de la pression n'est pas à retenir puisqu'elle reste constante dans la couche limite. Quant à la température, nous avons la relation immédiate $\rho_{\text{comp}} = \rho(T/T_{\text{réf}})$. La viscosité d'un gaz augmente avec la température et l'on peut écrire

$$\mu_{\text{comp}} = \mu \left(\frac{T_{\text{réf}}}{T} \right)^{0,76}.$$

Finalement, le coefficient de frottement pariétal en écoulement laminaire compressible répondra à la relation:

$$c_{f,\text{comp}} = c_f (T_{\text{réf}}/T)^{-0,12} = 0,664 \text{Re}^{-1/2} (T_{\text{réf}}/T)^{-0,12}, \quad (16)$$

le nombre de Reynolds utilisé étant fixé par les valeurs de ρ et de T dans l'écoulement sain; la dimension caractéristique étant la distance x , à partir du bord d'attaque, de l'endroit où l'on désire connaître la valeur de $c_{f,\text{comp}}$. Le nombre de Prandtl varie très peu dans le domaine qui nous intéresse et sa valeur peut être prise égale à 0,72. Dans ces conditions l'analogie de Reynolds nous conduit finalement à la relation

$$\text{St} = 0,414 (T_{\text{réf}}/T)^{-0,12} \text{Re}^{-0,5} \quad (17)$$

en écoulement laminaire compressible.

Dans le cas d'une couche limite turbulente, la température de référence devient

$$T_{\text{réf}} = T_{\infty} \left[1 + 0,035 \text{M}^2 + 0,45 \left(\frac{T_{\text{par}}}{T_{\infty}} - 1 \right) \right], \quad (18)$$

tandis que le coefficient de frottement sur une plaque plane est donné, en écoulement turbulent incompressible par la formule de Colburn,

$$c_f = 0,0592 \text{Re}^{-0,2}, \quad (19)$$

ou par la relation de von Kármán,

$$c_f^{1/2} \log(c_f \text{Re}) = 0,24, \quad (20)$$

plus difficile à exploiter puisque nécessitant des tâtonnements pour trouver la valeur explicite de c_f . En utilisant pour c_f la valeur donnée par Colburn et en appliquant la correction de température comme précédemment, le nombre de Stanton en écoulement turbulent compressible vaudra

$$\text{St} = 0,037 \text{Re}^{-0,2} (T/T_{\text{réf}})^{0,65}. \quad (21)$$

L'examen des formules (16) et (21) montre que le nombre de Stanton décroît avec la vitesse de l'engin et que, pour un même nombre de Reynolds, il est plus élevé d'un ordre de grandeur en écoulement turbulent qu'en écoulement laminaire (fig.4). Cela signifie que la fraction des calories contenue dans la couche limite et qui passe dans la paroi diminue avec la vitesse. Mais comme l'échauffement cinétique croît avec le carré de la vitesse et que ce facteur l'emporte largement sur la décroissance du nombre de Stanton, le résultat final est une augmentation rapide du flux thermique de la couche limite vers l'engin (fig.5).

Revenant à l'équation (10a), nous pouvons constater que si nous gardons la liberté du choix de la température pariétale, il reste encore trois variables pouvant influencer le flux thermique: la vitesse de l'engin, le poids spécifique du milieu ambiant et la température de récupération.

La vitesse de l'engin exerce une double influence; l'une directe en accroissant l'énergie cinétique qui sera transformée en énergie calorifique, l'autre, indirecte, en modifiant le nombre de Stanton. Le résultat de ces deux actions opposées est, comme nous l'avons dit précédemment, une augmentation rapide du flux thermique passant dans la paroi en fonction du nombre de Mach. Par conséquent toute diminution de la vitesse de vol aura une action bénéfique quant aux températures pariétales qui risquent d'être atteintes.

Le flux calorifique est proportionnel à la densité du milieu ambiant de même que le nombre de Reynolds. Son action sera donc parallèle à celle de la vitesse de l'engin et toute diminution de la densité entraînera une réduction du flux thermique transféré.

Enfin, il est clair que la sollicitation thermique de l'engin sera d'autant plus forte que la température de récupération ou, ce qui revient pratiquement au même, que la température d'arrêt sera élevée. Mais cette dernière est égale à la température ambiante augmentée de l'échauffement cinétique ΔT . Il y a donc intérêt à voler dans une atmosphère dont la température sera la plus basse possible. Fort heureusement la température et la densité de l'atmosphère varient dans le même sens avec l'altitude: elles décroissent quand l'altitude augmente. Il apparaît finalement que, pour une température pariétale donnée, il y aura pour chaque altitude une vitesse limite de vol et que cette limite sera d'autant plus élevée que l'on vole plus haut. Cependant, il faut que la vitesse limite d'échauffement cinétique soit supérieure à la vitesse limite de sustentation et de contrôlabilité aérodynamique de l'avion. Il y a là une limite inférieure à respecter si bien que finalement la vitesse du vol devra rester inscrite, en fonction de l'altitude, dans une zone plus ou moins large que l'on appelle le "couloir de chaleur" (fig.6).

Il est encore possible d'étaler un flux thermique anormalement élevé si le temps d'exposition est limité. Suivant que la zone critique à préserver est localisée dans la structure ou bien est constituée par la paroi elle-même, il y aura lieu de retarder la diffusion thermique ou, au contraire, la faciliter. La température de la paroi est en effet fixée par l'équilibre qui doit s'établir entre la chaleur reçue de la couche limite d'une part et celle diffusée vers la structure et les puits de chaleur d'autre part. Dans les cas extrêmes et pour des durées courtes, il reste encore la possibilité de recourir à un bouclier thermique. Il s'agit d'une fort belle application de plusieurs phénomènes physiques et chimiques. Le bouclier est appliqué sur l'extérieur de la paroi qu'il s'agit de protéger et est donc directement exposé à l'échauffement cinétique. Sous l'effet de la chaleur, le matériau qui le compose peut être l'objet des manifestations suivantes: modifications allotropiques, fusion, vaporisation et réaction de décomposition plus ou moins prononcée, tandis que la matière des couches sous-jacentes oppose ses qualités d'isolation thermique à l'écoulement de la chaleur. Il y a donc, à la fois, consommation de calories et résistance à l'écoulement de celles qui restent. Evidemment, il y a consommation progressive du bouclier par ablation de la matière qui le compose.

Le bouclier thermique n'a été utilisé jusqu'à présent que comme dispositif de protection lors de la rentrée des satellites dans l'atmosphère. Il n'est pas interdit de penser qu'il puisse trouver une utilisation, plus modeste, sur les engins de transport hypersoniques qui sont envisagés.

Le vol d'engins à des régimes hypersoniques introduit un mode d'échauffement supplémentaire, l'échauffement par radiation. La haute température de la mince couche d'air dissocié par l'onde de choc rayonne de la chaleur, vers l'espace en amont, vers la structure en aval. L'importance de ce rayonnement grandit rapidement avec la vitesse puisque l'énergie calorifique mise en jeu croît comme le carré du nombre de Mach et le rayonnement comme la 4ème puissance de la température. Pour les corps émoussés, qui sont les plus avantageux à ce point de vue, le flux de chaleur transmis par radiation est

$$q_r = k_r R \rho^{3/2} w_\infty^{10},$$

R étant le rayon de courbure du nez et l'indice ∞ se rapportant à l'écoulement sain. Dans les mêmes conditions, le flux de chaleur convectif est

$$q_c = k_c \frac{1}{R^{1/2}} \rho^{1/2} w^{3,26} \left(1 - \frac{T_{par}}{T} \right).$$

Si la température d'arrêt est suffisamment grande par rapport à la température de paroi, le dernier terme peut être négligé. La zone d'arrêt d'un corps émoussé est donc soumise à un flux thermique $q = q_c + q_r$, dont les termes convectif et radiatif, fonctions du rayon de courbure, varient en sens inverse l'un de l'autre. Il y a donc un rayon optimum à choisir en vue de minimiser le flux total et ce, suivant le plan de vol.

3.3 Servitudes Imposées par l'Echauffement Cinétique

En dehors de son action sur la structure, l'échauffement cinétique impose certaines servitudes au combustible surtout s'il est utilisé comme agent de refroidissement et aux fluides auxiliaires employés dans certains équipements.

Le combustible est contenu dans des réservoirs intégraux ou structuraux car formés par l'espace compris entre deux longerons, deux nervures terminales et les revêtements de l'intrados et de l'extrados de l'aile. Pour étanchéifier un tel réservoir, on peut soit recouvrir les parois intérieures d'un enduit ad hoc, soit disposer à l'intérieur du volume d'une sorte de sac-valise en toile forte recouverte de caoutchouc synthétique. Dans ce dernier cas le liquide contenu est séparé de la structure par une enveloppe thermiquement isolante. Lors de l'échauffement cinétique de la structure, il y aura écoulement de chaleur vers le combustible, écoulement rapide dans le cas du réservoir étanchéifié par enduit, nettement plus lent dans le cas du sac-valise. La situation sera la même pour les réservoirs de fuselage devenus nécessaires par suite des quantités accrues de combustible que doivent emporter les avions supersoniques et du volume réduit disponible dans les profils minces utilisés pour les ailes de ces appareils.

Aux calories provenant de l'échauffement cinétique viennent s'ajouter celles collectées lors du passage du combustible dans les échangeurs de chaleur où il joue le rôle de source froide. Il en résulte une augmentation progressive de la température du combustible d'où possibilités accrues d'ébullition en altitude, des dangers d'explosion et enfin d'accélération des réactions de vieillissement. La situation est donc totalement différente de celle qui se présente pour les avions volant à des vitesses sous-soniques. Dans ce dernier cas, la température du combustible diminue au cours du vol et atteint plus ou moins rapidement des valeurs suffisamment basses pour congeler l'eau toujours présente, ne fût-ce qu'à l'état dissous. Les micro-cristaux ainsi formés pouvant obstruer les filtres, un système de réchauffage, d'injection d'alcool et même de by-pass doit être mis en action pour pallier cette difficulté. De plus, les spécifications relatives à ces combustibles imposent que le point de congélation soit inférieur à une température maximum de -40 à -50°C pour le point de congélation. Or il faut envisager qu'un avion supersonique puisse être obligé, pour l'une ou l'autre raison, de voler à des vitesses sous-soniques. Le combustible dont il dispose doit donc répondre aux spécifications déjà en vigueur quant au point de congélation, à la teneur en eau et à la solubilité de celle-ci dans le combustible.

L'évaporation en altitude est liée à la tension de vapeur et à la température du combustible d'une part et à la pression ambiante, c'est-à-dire l'altitude, d'autre part. Comme les avions supersoniques évolueront suivant leur vitesse à des altitudes allant de 18.000 à 30.000 m, la pression ambiante se situera entre $0,076 \text{ kg/cm}^2$ et $0,012 \text{ kg/cm}^2$. Du côté du combustible, la tension de vapeur est, jusqu'à présent, mesurée à 100°F (37°C) et indiquée en lb/in^2 (pounds/square inch) par l'appareil Reid. La corrélation entre la tension de vapeur Reid et les possibilités d'évaporation en altitude a donné satisfaction tant qu'il ne s'est agi que d'avions classiques dont le combustible n'était pas soumis à un échauffement cinétique significatif ou n'était pas utilisé en tant que puits de chaleur. C'est ainsi que la tension de vapeur Reid a été limitée à 7 lb/in^2 pour les essences destinées aux avions à moteurs à piston et à $2-3 \text{ lb/in}^2$ pour les carburants utilisés par les turbo-réacteurs; ce qui a été généralement satisfaisant. Remarquons cependant que dans ce dernier cas des pertes par évaporation-ébullition ont été observées au cours de certains vols. Elles sont dues à la présence d'une quantité sensible d'air dissous dans le combustible qui, lui-même avait une température de ravitaillement plus élevée que d'habitude. Une montée rapide provoquait un dégazage soudain avec entraînement des fractions les plus volatiles. Les réservoirs équipés d'un sac-valise favorisent évidemment ce phénomène d'évaporation puisqu'en isolant thermiquement le combustible de la structure on maintient plus longtemps la température qu'avait celui-ci lors du ravitaillement. Dans le cas d'un avion supersonique la situation serait au contraire améliorée puisque l'influence de l'échauffement cinétique serait diminuée et retardée. Quoiqu'il en soit, la connaissance et la limitation de vapeur Reid à 38°C est insuffisante puisque le combustible dépassera nettement cette température dans le réservoir. Il n'y a d'ailleurs aucune difficulté à utiliser l'appareil de Reid à des températures supérieures, au moins jusqu'à 100°C (212°F). La difficulté est de trouver un combustible ayant à la fois une tension de vapeur suffisamment faible à des températures de 80° à 100°C tout en conservant un point de congélation inférieur à la valeur limite de -40 à -50°C . En outre, les autres caractéristiques doivent rester comparables à celles qu'offrent les combustibles actuellement sur le marché tandis que le prix doit être économiquement acceptable.

Ce dernier point est d'autant plus sensible que la part des dépenses de combustible dans les frais directs d'exploitation des avions supersoniques sera sensiblement doublée par rapport à ce qu'elle est pour les avions sous-soniques, 50% contre 25 à 27%. Il y a donc un intérêt certain à essayer d'adapter un carburant représentant une coupe suffisamment abondante du pétrole brut. Or le kérosène ou JP-1 a déjà une tension de vapeur Reid minimum de 2 lb/in^2 , soit $0,14 \text{ kg/cm}^2$, pression existant normalement à 14.000 m d'altitude d'où ébullition certaine au-dessus de ce niveau de vol. Si l'on tient compte de ce que le combustible atteindra, dans les réservoirs, une température de 80 à 100°C , il est évident que la situation est intenable du point de vue des pertes par évaporation. Même la réduction de la tension de vapeur à un maximum de 1 lb/in^2 ($0,07 \text{ kg/cm}^2$) ne résoudrait pas le problème; elle le retarderait jusqu'à $\pm 18.000 \text{ m}$ si la température du combustible ne dépassait pas 30°C , ce qui ne sera certainement pas le cas. Pour pallier ces difficultés, il faudrait maintenir une pression suffisante dans les réservoirs pour éviter l'ébullition. Cette solution entraîne une sujétion supplémentaire pour la structure car les parois des réservoirs devront être aptes à supporter la différence de pression créée entre l'atmosphère du réservoir et l'atmosphère ambiante. Or, à une différence de pression de $0,1 \text{ kg/cm}^2$ correspond une charge de 1.000 kg/m^2 de surface de paroi alors que dans le cas du "Concorde" la charge aérodynamique au décollage est de $\pm 2.000 \text{ kg/m}^2$ (poids total maximum 157.500 kg - surface portante 78 m^2). La surcharge à prévoir au droit des réservoirs est donc de l'ordre de 50%. Pour éviter une pénalisation de poids trop sévère, il convient de rechercher un combustible à tension de vapeur réduite à la température réellement atteinte

dans les réservoirs et de maintenir ceux-ci sous pression à partir d'un certain niveau de vol. En résumé, il y a un compromis à trouver entre une augmentation de poids de la structure et donc une réduction de la charge utile et une augmentation du coût du combustible par des exigences plus sévères sur la tension de vapeur.

La présence de combustible a bord d'un avion entraîne des risques d'incendie et même d'explosion. Ces risques sont évidemment liés à la possibilité de formation d'un mélange combustible et à l'existence d'une source d'inflammation. Etant donné l'objet de ce travail, l'oxydant nécessaire à la formation du mélange combustible ne peut être que l'oxygène fourni par l'atmosphère extérieure.

Nous pouvons écarter l'examen des risques d'incendie résultant d'une fuite de combustible consécutive à l'avarie d'un équipement car la situation est foncièrement la même pour un vol supersonique que pour un vol sous-sonique, seul le niveau des risques est accru par suite de la température plus élevée du combustible (Ref.6). Les dispositifs de sécurité utilisés actuellement doivent donc pouvoir suffire. Restent alors les risques d'explosion dans les réservoirs. Ceux-ci étant mis à l'air, l'atmosphère située au-dessus du liquide est constituée par un mélange d'air et de vapeur de combustible. La pression partielle de cette vapeur dans le mélange est, à l'équilibre, égale à la tension de vapeur saturante du liquide et est donc avant tout fonction de la température de ce dernier. La pression totale dans le réservoir étant normalement celle de l'atmosphère extérieure, il est possible, connaissant la tension de vapeur du combustible en fonction de la température, de calculer la concentration de celui-ci dans l'atmosphère du réservoir. Elle dépendra de l'altitude et de la température du liquide. Si de plus les limites d'inflammabilité sont connues, on peut, sur un diagramme altitude-température du réservoir, relier les points correspondants aux concentrations limites d'inflammabilité et définir ainsi les zones à l'intérieur desquelles l'explosion est possible. Le contour d'une telle zone a la forme d'une boucle car les limites des mélanges inflammables se rapprochent lorsque la pression diminue et finissent par se confondre. La figure 7 montre les zones d'explosion possible pour deux carburants typiques: essence pour moteurs à pistons et kérosène pour turbo-réacteurs ainsi que la courbe de la température ambiante en fonction de l'altitude. Il est aisé d'en tirer plusieurs enseignements:

- (1) Si la température du combustible logé dans les réservoirs suit la variation de la température en altitude, c'est-à-dire s'il y a équilibre de température entre l'ambiance et le contenu du réservoir, il n'y aura jamais de risque d'explosion s'il s'agit de kérosène; le mélange étant trop pauvre. Par contre, il y aurait possibilité d'explosion entre une altitude minimum et une altitude maximum s'il s'agit d'essence: l'atmosphère gazeuse contenue dans le réservoir étant trop riche en-dessous de l'altitude minimum et trop pauvre au-dessus de l'altitude maximum.
- (2) La zone d'explosion possible se déplace vers la gauche ou vers la droite selon que la tension de vapeur du combustible considéré est, pour une même température, plus ou moins élevée.
- (3) Pour que le danger d'une zone d'explosion possible ait un caractère réel, il faut encore que, à l'altitude de vol, le point figuratif de la température du combustible se trouve à l'intérieur de la zone. Il s'agira chaque fois d'un cas d'espèce. C'est ainsi que les réservoirs équipés d'un sac-valise retardent fortement la mise en équilibre thermique du combustible et de l'ambiance. Cette action sera favorable à la sécurité s'il s'agit d'essence et défavorable s'il s'agit de kérosène. L'échauffement du combustible à haute vitesse, combustible peu volatil, entraînera la formation d'une atmosphère combustible qui pourra se maintenir pendant un temps plus ou moins long selon la vitesse d'échauffement. En effet, la courbe des températures du combustible débute, au sol, à une valeur égale ou inférieure à celle de l'ambiance et atteindra plus ou moins rapidement la température limite d'utilisation du puits de chaleur soit 80° à 100° et même plus. Cette courbe passera donc à travers la zone d'explosion possible en allant de la région des mélanges trop pauvres que pour brûler à la région des mélanges trop riches.

Les conditions décrites ci-dessus créent une situation qui n'est malgré tout qu'un état potentiel d'explosion. Pour qu'il y ait réalisation il faut une source d'allumage qui, dans le cas d'un réservoir ne peut être qu'une décharge d'électricité statique éclatant entre les parois métalliques et le liquide. Les charges statiques sont dues au phénomène de tribo-électricité ou électrisation par frottement lors des mouvements du combustible, non seulement lors du remplissage mais aussi pendant le ballottage dans le réservoir même. Les charges électriques induites de la sorte se dissipent d'autant plus lentement que le combustible contient moins d'eau et d'impuretés. Les manifestations tribo-électriques sont habituellement réduites par une limitation de la vitesse de circulation du combustible lors du ravitaillement ce qui allonge le temps nécessaire à l'opération, et l'ajoute d'un additif anti-statique au combustible.

Il existe un dispositif permettant de couper court à toute possibilité d'explosion et qui consiste à rendre l'atmosphère du réservoir inerte du point de vue de la combustion. Pour cela le réservoir n'est pas mis à l'air mais est relié à une source d'azote sous pression qui, débitant à travers un régulateur de pression, maintient l'atmosphère du réservoir soit à une pression égale à la pression ambiante soit à une pression choisie. Une variante utilise en lieu et place de l'azote des gaz d'échappement préalablement refroidis.

Ce système de protection des réservoirs de combustible contre les risques d'explosions a été développé aux Etats-Unis sous le nom de "inerting system" et sert également, en cas d'écrasement, à noyer la prise d'air et la tuyère d'un turbo-réacteur de façon à éviter toute propagation d'incendie à l'extérieur.

STABILITE THERMIQUE

Parmi les divers hydrocarbures dont l'ensemble constitue les combustibles qui sont ou seront utilisés, il en est qui présentent une instabilité à évolution lente. Certains de ces hydrocarbures ou dérivés subissent une oxydation lente ou sont l'objet de réactions de polymérisation. Les produits formés sont des gommes, terme générique désignant des substances résineuses plus ou moins collantes et qui se déposent sur les organes des pompes d'injection, les injecteurs, les soupapes et les tuyauteries métalliques. Ce phénomène qui a toujours existé prend évidemment plus d'ampleur dans le cas d'avions supersoniques, la température inhabituelle du carburant des avions à haute vitesse accélérant et amplifiant les diverses réactions chimiques mises en jeu. Celles-ci mettent principalement en jeu des dérivés sulfurés et sont catalysées par des traces, inévitables, de métaux comme le cuivre.

L'appréciation de la plus ou moins grande stabilité thermique d'un combustible est obtenue par un essai qui met précisément en oeuvre des sollicitations thermiques semblables à celles résultant des vols à très haute vitesse. Un volume déterminé du combustible à essayer est échauffé par passage dans un échangeur de chaleur et renvoyé au réservoir d'alimentation d'où il est recyclé. La durée prolongée de l'essai permet la formation des produits d'oxydation et leur dépôt sur la paroi du tube de l'échangeur. L'augmentation de la perte de charge entre l'entrée et la sortie de l'échangeur, à débit et température constants, est une mesure des dépôts et donc du degré d'instabilité thermique du combustible.

Les fluides hydrauliques sont également soumis à certaines sujétions supplémentaires. Utilisés dans toutes les commandes hydrauliques et dans les systèmes d'entraînement à vitesse constante des alternateurs de bord, ils subissent des cycles de compression entre 0 et une pression maximum pouvant atteindre 500 kg/cm^2 et la tendance est à l'augmentation de cette pression. La compressibilité de ces fluides n'étant pas négligeable et l'évolution étant pratiquement adiabatique, il y a échauffement du fluide à quoi vient encore s'ajouter l'apport des calories correspondant aux pertes mécaniques du système. Or il n'est pas possible de compter sur l'ambiance, bien au contraire, pour espérer réduire ne fût-ce que partiellement la température du fluide hydraulique. D'autre part, il est nécessaire que ce fluide ait une viscosité telle qu'il puisse assurer, aussi bien à chaud qu'à froid, une lubrification certaine et sans risque de grippage de mécanismes de précision et à jeux réduits comme les pompes et moteurs hydrauliques. Cette condition sera d'autant plus difficile à satisfaire que la plage des températures de fonctionnement à envisager est plus étendue. Par ailleurs, il est tout aussi nécessaire que, quelle que soit la température atteinte par le fluide il ne puisse y avoir formation de bulles de vapeur qui, par l'augmentation de la compressibilité apparente du liquide pourraient troubler gravement le fonctionnement du système hydraulique. Il y a là un problème nouveau que la seule limitation de la tension de vapeur et le placement d'un dispositif de dégazage ne peuvent suffire à résoudre. En effet, l'évacuation ou l'isolement des vapeurs dégagées modifie nécessairement la composition du liquide restant et ses caractéristiques physico-chimiques. Il faudra donc s'orienter non seulement vers une limitation de la tension de vapeur des liquides utilisés, mais relever en même temps les pressions de fonctionnement du circuit hydraulique de façon à ce que la pression minimum soit suffisante pour empêcher tout dégagement intempestif de vapeur. Le poids de ces nouveaux équipements sera donc quelque peu plus élevé.

4. LA PROPULSION A TRES HAUTE VITESSE

Les systèmes de propulsion utilisant l'air ambiant et destinés à des engins ou véhicules se déplaçant à très haute vitesse, soulèvent bon nombre de problèmes et notamment le choix du système à utiliser. Ce choix est limité entre le turbo-réacteur, le stato-réacteur et une combinaison des deux. Le cycle de fonctionnement est d'ailleurs le même, qu'il s'agisse d'un turbo ou d'un stato-réacteur. Il consiste, dans une première phase, à capter l'air ambiant et à le comprimer ce qui en élève à la fois la température et la pression. Dans cet air chaud et sous pression est injecté de façon continue du combustible qui brûle sous pression constante et augmente la température de l'air évoluant. Après cette seconde phase, les gaz brûlés sont détendus jusqu'à la pression ambiante et donnent naissance à un jet gazeux à grande vitesse, jet dont on dirige l'éjection en sens inverse du mouvement cherché. Une telle disposition crée une force, dans ce cas une poussée, dont la grandeur est égale à la variation de la quantité de mouvement du système pendant l'unité de temps et dont l'orientation est de sens opposé à cette variation. Suivant le cycle de fonctionnement que nous venons de voir, la captation de l'air utilisé apporte une quantité de mouvement MV , M étant le débit masse d'air et V la vitesse de vol. Dans le même temps, le système perd une quantité de mouvement

$$(\dot{M} + \dot{m}_c)w,$$

\dot{m}_c étant le débit masse de combustible et w la vitesse d'éjection des gaz brûlés. La poussée P est alors telle que l'on a

$$P = (\dot{M} + \dot{m}_c)w - \dot{M}V,$$

ce qui donne pour la poussée par unité de débit masse d'air

$$\frac{P}{\dot{M}} = 1 + \frac{\dot{m}_c}{\dot{M}} w - V. \quad (22)$$

\dot{m}_c/\dot{M} n'est autre que le dosage et, pour un hydrocarbure brûlant dans de l'air suivant les proportions stoechiométriques, ce rapport reste proche de 0,07; mais la réduction de la poussée étant obtenue par diminution de la température des gaz brûlés, cette valeur est un maximum.

La différence entre un turbo- et un stato-réacteur se trouve dans la façon dont est réalisée la compression de l'air utilisé. Le turbo-réacteur assure cette compression grâce à un compresseur centrifuge ou axial entraîné par une turbine. Cette dernière est située entre les chambres de combustion et la tuyère de détente et est donc traversée par les gaz brûlés. Dans le stato-réacteur la compression est purement dynamique et a lieu par transformation de l'énergie cinétique de l'air capté en énergie de pression. Cette différence essentielle fait comprendre que le fonctionnement d'un stato-réacteur n'est possible que pour autant qu'il soit en mouvement et à une vitesse suffisamment élevée pour que la pression de compression obtenue atteigne le niveau voulu. Il faudra donc qu'un système auxiliaire de propulsion assure le décollage de l'avion et lui communique une vitesse suffisante pour permettre au stato-réacteur, non seulement de fonctionner, mais aussi d'atteindre un rendement suffisant. De là l'intérêt d'une formule turbo-stato combinés.

Quelle que soit la solution utilisée, la question se pose: quelle va être l'influence des très hautes vitesses de vol sur le fonctionnement de ces deux systèmes de propulsion?

Rappelons que la valeur élevée de l'énergie cinétique contenue dans chaque unité de masse d'air entrant dans le système de propulsion n'est pas gratuite puisqu'elle a été empruntée à l'énergie cinétique de l'avion et devra donc être restituée sous la forme d'une poussée correspondante. Par conséquent, toute perte subie par ce contenu énergétique au cours de son évolution dans le système de propulsion hypothéquera sérieusement le rendement du cycle. De toute façon la diffusion, c'est-à-dire le ralentissement de l'air capté, sera accompagnée par une forte augmentation de température et de pression. L'efficacité de la transformation n'affecte pas le rapport des températures, mais bien celui des pressions c'est-à-dire que pour un rapport de pression donné, l'augmentation de température sera d'autant plus grande que l'on s'écarte plus de la transformation isentropique. Pour un vol à Mach 5 à une altitude de 24.000 m ($T = 216^{\circ}\text{K}$, pression 0,03 kg/cm², volume spécifique 21,3 m³/kg) les conditions, après une onde de choc droite, seront les suivantes: écoulement sous-sonique à $M = 0,41$, rapport des pressions 29,5, rapport des températures 5,8 ce qui, pour les conditions prévalant à cette altitude, correspond à une pression de 0,88 kg/cm², une température de 1.260^oK et un volume spécifique de 4,2 m³/kg. Il ressort de ces chiffres que, dans le cas d'un turbo-réacteur, une telle température à l'entrée du compresseur est à tout point de vue inacceptable. En effet, il en résulterait, pour une même vitesse de rotation du compresseur, une réduction du rapport de pression puisque l'on peut écrire avec une approximation suffisante que le rapport de pression r_p dans un compresseur est lié au rapport de l'accroissement d'enthalpie ΔH à l'enthalpie H_0 de l'unité de poids du fluide entrant par la relation

$$r_p = \left(1 + \frac{\Delta H}{H_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

D'autre part, à la sortie du compresseur la température de l'air a encore augmenté, si bien que la marge entre cette température et la température maximum admissible pour les aubages de la turbine n'est plus suffisante, pour autant qu'elle existe encore, pour laisser place à une combustion. Dans ces conditions le cycle n'est évidemment plus réalisable. Cette courte étude montre que les performances d'un turbo-réacteur se détériorent aux vitesses de vol supersonique au point d'en limiter l'emploi à des nombres de Mach inférieurs à 3,5-4.

<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J.Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>	<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J.Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>
<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J.Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>	<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J.Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbo-réacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbo-réacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbo-réacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbo-réacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbofacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbofacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbofacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

qui doivent en outre pouvoir servir de moyen de refroidissement de la machine ou du véhicule soumis à l'échauffement cinétique, d'introduction des combustibles liquides cryogéniques, tels que l'hydrogène ou le méthane, pose des problèmes particuliers, mais implique également des caractéristiques qui présentent un grand intérêt pour les avions supersoniques et hypersoniques. De plus, des produits très réactifs, tels que plusieurs composés de bore ou d'aluminium, peuvent servir d'initiateurs ou de stabilisateurs de combustion dans les écoulements à très grande vitesse. L'accroissement des performances des turbofacteurs conduit à l'augmentation de la température des gaz, limitée par la résistance thermique des matériaux utilisés, et l'élévation des rapports de pression des compresseurs, entraînant une augmentation globale de la température de la machine, rend plus difficile la lubrification des roulements de manière correcte. Les fluides hydrauliques sont souvent soumis à des contraintes thermiques sévères.

La présente AGARDographie est publiée sous l'égide de la Commission "Propulsion et Energétique" de l'AGARD - OTAN.

<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J. Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>	<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J. Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>
<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J. Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>	<p>AGARDographie No. 108 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord COMBUSTIBLES, LUBRIFIANTS ET FLUIDES AUXILIAIRES POUR AVIATION SUPERSONIQUE ET HYPERSONIQUE G.J.Souillard, J. Ducarme et Th. de Menten de Horne Emis juin 1970 328 pages</p> <p>Rappel des problèmes relatifs aux combustibles, lubrifiants et fluides de transmission hydraulique utilisés dans l'aviation, posés par les exigences sévères du vol à grande vitesse (supersonique). Les réacteurs à performances élevées nécessaires au vol supersonique impliquent l'utilisation de combustibles convenablement choisis et traités,</p> <p>T. S. V. P.</p>	<p>621.891:629.735: 629.7.016.54</p>

Le stato-réacteur au contraire s'accommode bien des hautes vitesses de vol puisque c'est précisément l'énergie cinétique de l'air capté qui assurera la compression, première phase du cycle de fonctionnement. Un autre avantage du stato-réacteur est l'absence de limitation de température. Il n'y a, en effet, pas grande difficulté, comparativement aux aubages de turbine, à maintenir l'intégrité du stato-réacteur qui ne comporte que des pièces fixes et modérément sollicitées.

La difficulté, inhérente à toute combustion, et à laquelle on vient se heurter, est due à la dissociation. L'élévation de la température favorisant la dissociation, celle-ci sera d'autant plus prononcée que la température avant combustion est grande, c'est-à-dire pour les vols à très haute vitesse. L'effet de la pression qui pour les réactions de combustion tend à limiter la dissociation sera malheureusement peu marqué, car si le rapport des pressions à la compression est grand, la pression ambiante est très faible si bien que la pression finale reste petite en valeur absolue. L'influence de la dissociation va se traduire par une réduction de la température maximum atteinte puisque les calories libérées par la combustion ne seront utilisées que partiellement à élever la température des gaz brûlés, tandis que le reste sera emmagasiné sous forme d'énergie de vibration et même d'énergie d'excitation électronique. Or la formation du jet gazeux qui assure la propulsion ne mobilise que l'enthalpie sensible. Il y aura donc, pour une même dépense de combustible, une réduction de la vitesse du jet et par suite de la poussée. Quoiqu'une recombinaison partielle des éléments dissociés ait lieu dans la tuyère de détente par suite de la diminution de la température, le phénomène reste cependant très incomplet et l'efficacité de cette recombinaison est d'autant plus faible qu'elle se produit plus tardivement dans la détente. De plus, les vitesses d'écoulement dans la tuyère sont nécessairement élevées puisque d'après (22), il n'y a de poussée que pour autant que l'on ait $w > V$. Le temps de séjour des gaz sera donc très court et comparable au temps de relaxation, c'est-à-dire au temps nécessaire pour que l'équi-partition de l'énergie sur les divers degrés de liberté des molécules puisse jouer. Ce délai va reculer le moment où se produiront effectivement les recombinaisons et en réduira l'intérêt.

Cet accroissement rapide de la dissociation avec la vitesse de vol limite l'utilisation du stato-réacteur à des nombres de Mach inférieures à 6-6,5. Pour aller plus loin, on peut chercher à utiliser le puits de chaleur potentiel que présentent certains combustibles plus ou moins cryoscopiques. La vaporisation du combustible puis le mélange de sa vapeur, à basse température, avec l'air abaisserait la température de ce dernier. Un bilan thermique simple permet d'estimer la température du mélange. Il est établi en supposant que le combustible est introduit à l'état liquide, en proportions stoechiométriques et à sa température d'ébullition sous 1 atmosphère ce qui conduit à la relation

$$T_f = T_a \frac{1}{1 + (C_{p,c}/C_{p,a})d} - \frac{L}{C_{p,a} \frac{1}{d} + C_{p,c}} + T_E \frac{(C_{p,c}/C_{p,a})d}{1 + (C_{p,c}/C_{p,a})d}$$

dans laquelle on a

- T_a température de l'air avant injection du combustible
 T_E température d'ébullition du combustible
 T_f température finale du mélange
 $C_{p,a}$ chaleur spécifique de l'air
 $C_{p,c}$ chaleur spécifique du combustible à l'état gazeux
 L chaleur latente de vaporisation du combustible
 d rapport combustible/air.

Pour situer l'abaissement de température que l'on peut espérer, nous allons considérer le cas d'un combustible fortement cryoscopique, l'hydrogène, celui d'un combustible qui l'est moyennement, le méthane et enfin celui de l'ammoniac qui est à la limite. Les caractéristiques utiles de ces combustibles sont groupées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Caractéristiques utiles de quelques combustibles gazeux

		T_E °K	$C_{p,c}$ (cal/gr deg)	L (cal/gr)	1/d
Hydrogène	H ₂	20	3	108	34,4
Méthane	CH ₄	100	0,8	127	17,2
Ammoniac	NH ₃	240	0,7	330	6,1

Le $C_{p,a}$ est pris égal à 0,26 cal/gr deg. Les chaleurs spécifiques de l'air et des combustibles sont évidemment des valeurs moyennes dans la gamme des températures considérées.

Si nous considérons de l'air à 1.500°K, la température du mélange combustible sera de 1.125°K avec de l'hydrogène, 1.288°K avec du méthane et 878°K avec l'ammoniac. Il ressort de ces chiffres que la réduction de température due à l'utilisation de l'hydrogène liquide, soit 375°, est modeste. Ce n'est qu'un palliatif dont l'usage nécessite des réservoirs volumineux (faible poids spécifique du combustible) et une isolation thermique très poussée. L'emploi du méthane n'apporte qu'une diminution de 212°, sans portée pratique et sans supprimer la sujétion d'un isolement thermique important.

Le cas de l'ammoniac est très différent. La réduction de température que l'on peut en obtenir atteint 622° à partir de 1.500 °K ce qui permet de passer de Mach 5 à Mach 6,5 tout en conservant sensiblement la même température à l'entrée de la chambre de combustion. La nécessité de procéder à l'isolement thermique est très atténuée du fait de la température d'ébullition plus élevée de l'ammoniac, -33°C. Par contre la valeur du pouvoir calorifique de l'ammoniac est très défavorable puisqu'il n'atteint que 8.000 cal/gr au lieu de 10.200 et 10.800 pour les hydrocarbures.

Enfin, pour être complet, il faut signaler que le démarrage de la combustion de l'ammoniac exige des moyens plus puissants que l'étincelle électrique habituelle. Il est habituellement fait usage d'un combustible auxiliaire, plus réactif, injecté en même temps que l'ammoniac.

En vue de réduire la dissociation, il reste encore à envisager l'influence directe du choix du combustible. Puisque la dissociation détermine un certain taux d'équilibre entre les produits de la combustion d'une part et les éléments dissociés d'autre part, il y a lieu d'examiner les constantes d'équilibre de ces produits.

Dans le cas le plus répandu où le combustible est un mélange d'hydrocarbures, les produits finals de la combustion sont un mélange d'anhydride carbonique, de vapeur d'eau et d'azote.

La dissociation de ces produits de combustion se fait suivant des schémas classiques dont les constantes d'équilibre sont connues avec précision. Nous reproduisons dans le tableau 3 ces différentes réactions en indiquant la fraction dissociée, pour deux pressions du système considéré et aux températures de 3.000° et 4.000 °K.

TABLEAU 3

Fractions dissociées de CO_2 , H_2O , O_2 et H_2
à 3.000 °K et 4.000 °K sous 1 atm et 10 atm

p \ T	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$		$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$		$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}$		$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}$		$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$	
	1 atm	10 atm	1 atm	10 atm	1 atm	10 atm	1 atm	10 atm	1 atm	10 atm	1 atm	10 atm
3.000 °K	0,43	0,23	0,14	0,07	0,15	0,07	0,736		0,06	0,02	0,08	0,02
4.000 °K	0,89	0,74	0,55	0,32	0,63	0,39	0,92		0,61	0,15	0,62	0,24

"tiré de l'ouvrage de Mauras"⁷

Quant à l'azote, même à 4.000 °K et sous 1 atm son taux de dissociation n'atteint que 0,02.

La comparaison des chiffres du tableau montre, qu'à égalité de température, la dissociation du CO_2 est nettement plus prononcée que celle de H_2O . Le rapport des taux de dissociation varie entre 2 et 3 et va évidemment diminuant lorsque le taux de dissociation approche de 1. De plus, la présence d'hydrogène déclenche la réaction de Boudouard qui accroît rapidement le taux de dissociation de CO_2 . Il conviendrait donc de rechercher les combustibles destinés aux stato-réacteurs à très haute vitesse parmi ceux qui ne contiennent pas ou que peu de carbone.

Il est encore possible d'envisager la combustion de certains métaux et metalloïdes réagissant facilement avec l'oxygène et dont les oxydes sont particulièrement stables à haute température. C'est le cas de l'aluminium, du magnésium et du bore (Réf.8). L'utilisation pratique de ces combustibles repose sur leur mise en suspension dans un combustible liquide que l'on injecte dans le foyer. La stabilité du mélange et le rendement de combustion augmentent avec la dimension des particules, dimension qui devrait être de l'ordre du micron. La manipulation d'une telle suspension et notamment des opérations de pompage et d'injection sont facilitées par le caractère thixotropique du mélange, caractère d'autant plus accentué que la proportion de solide dans le liquide est plus élevée. Si des rendements de combustion de 80% ont été atteints avec des suspensions contenant 50% à 60% de métal, il subsiste une difficulté sérieuse due à la formation de dépôts d'oxyde sur les parois de la tuyère d'éjection, d'une part et à la difficulté de réaliser l'équilibre thermique, au cours de l'écoulement, entre les oxydes liquides ou solides et la phase gazeuse, d'autre part.

Les dépôts sur les parois sont liés à l'état des oxydes: gazeux ou solides, il ne peut y avoir de dépôt ou, s'il commence à s'en former, ils sont balayés par l'écoulement. Par contre, à l'état liquide ou semi-liquide les particules arrivant à la paroi peuvent s'y agglomérer. Le phénomène est donc lié au couple température de fusion-température de vaporisation des oxydes concernés.

La réalisation de l'équilibre thermique entre les particules d'oxydes et l'écoulement permet de récupérer les chaleurs latentes de vaporisation d'abord, de fusion ensuite. La première est évidemment plus importante que la seconde mais l'ensemble représente une partie non négligeable de la chaleur de réaction, d'où l'intérêt de réaliser l'équilibre thermique entre les deux phases. Les grandes vitesses de détente et la formation d'une croûte solide à la surface des particules en évolution sont de sérieux obstacles à vaincre avant de pouvoir résoudre la difficulté. Les mêmes problèmes se retrouvent d'ailleurs dans la combustion de propergols chargés en particules métalliques et utilisés dans les moteurs fusées.

Si la température élevée de l'air à l'entrée de la chambre de combustion est le facteur limitant l'utilisation du stato-réacteur à de très hautes vitesses de vol, l'origine de cette limite est due à l'utilisation d'une combustion en écoulement sous-sonique. Le remplacement de cette dernière par une combustion dans un écoulement supersonique permet de réduire le degré de ralentissement de l'écoulement capté et par suite l'élévation de température de l'air. Si nous nous fixons, à titre d'exemple, de réaliser un ralentissement tel que le rapport des pressions atteigne 100, nous pourrions voler à une altitude de 31.000 m ($T = 235 \text{ }^\circ\text{K}$) où, la pression étant de $0,010 \text{ kg/cm}^2$, il sera possible d'alimenter la chambre de combustion en air à 1 kg/cm^2 .

La vitesse de vol et le degré de ralentissement de l'air capté dépendent de la température finale imposée et de la perfection plus ou moins grande atteinte dans la transformation énergie cinétique-pression. Pour une transformation isentropique, nous avons la relation

$$\frac{T_f}{T_0} = \left[\frac{p_f}{p_0} \right]^{(\gamma-1)/\gamma} = 100^{0,286} = 3,73$$

et

$$T_f = 3,73 \times 235 \text{ }^\circ\text{K} = 876 \text{ }^\circ\text{K} .$$

L'accroissement de température serait, dans ce cas, de $T = 876^\circ - 235^\circ = 541^\circ$. Dans la réalité, la transformation s'écarte plus ou moins de l'isentropie et le rendement peut en être défini comme le rapport de l'accroissement de température isentropique à l'accroissement réel: $\eta_{\text{isent}} = \Delta T_{\text{isent}} / \Delta T_{\text{réel}}$. La température limite à l'entrée de la chambre de combustion étant supposée fixée à $1.500 \text{ }^\circ\text{K}$, nous pourrions donc accepter un rendement de la transformation égal à $541 / (1.500 - 235) = 0,43$. D'autre part, l'accroissement de température dû au ralentissement de l'écoulement de M_0 à M_1 étant $T = \gamma - 1/2 T_0 (M_0^2 - M_1^2)$ on aura, dans le cas étudié,

$$1.265 = 0,2 \times 235 (M_0^2 - M_1^2) .$$

ce qui donne pour $M_0 = 10$, $M_1 = 8,6$ et pour $M_0 = 8$, $M_1 = 6,1$, tandis que pour $M_0 = 5$, l'opération n'est plus possible, le gaspillage d'énergie cinétique ne permettant pas, même pour $M_1 = 0$, d'atteindre le rapport de pression de 100.

Cet exemple montre l'intérêt puissant qu'il y a à réaliser la combustion supersonique même lorsque le rendement de la transformation énergie cinétique-pression est très bas (Réf.9-10). Il serait abusif d'en conclure que l'influence de ce rendement est secondaire alors qu'il intervient avec un poids élevé dans le rendement énergétique global du stato-réacteur.

D'un autre côté, la réalisation d'une combustion dans un écoulement supersonique soulève une difficulté de principe. Si cet écoulement a lieu dans un canal à section constante (chambre cylindrique), l'apport des calories dues à la combustion provoque un ralentissement de l'écoulement avec blocage lorsqu'il atteint $M = 1$. Il arrivera donc, qu'en dessous d'une certaine vitesse de vol, la marge restante après diffusion ne permettra plus un apport de calories suffisant pour obtenir une poussée nette positive. Le remplacement de la chambre de combustion de section constante par une chambre à parois divergentes permet de réaliser une évolution à pression constante et sans limitation de l'apport calorifique autre que le respect des conditions d'ordre chimique. Dans ce cas, la section transversale de la chambre doit évoluer comme le degré d'avancement de la réaction.

La question suivante est la façon d'organiser et de maintenir la combustion dans un écoulement à très grande vitesse. Pour cela il est nécessaire que le temps de résidence des gaz dans la chambre couvre:

- (1) la réalisation du mélange air-combustible (pulvérisation, dispersion, évaporation et diffusion),
- (2) l'intervention du délai d'inflammation chimique,
- (3) la durée de la réaction.

Il y a un intérêt évident à réduire la somme de ces trois temps pour pouvoir ramener la chambre à des dimensions acceptables.

Le maintien de la combustion, c'est-à-dire la stabilisation de la flamme, ne peut plus être obtenu par le simple emploi d'un accroche-flamme car la présence d'un obstacle dans l'écoulement va créer une onde de choc derrière laquelle le régime sera sous-sonique. La seule possibilité restante consiste à porter le mélange combustible à une température dépassant la température d'auto-inflammation et à l'y maintenir pendant un temps supérieur au délai d'allumage. Le système d'ondes de choc obliques prévu pour créer une pression suffisante de l'air à l'entrée de la chambre de combustion devra donc porter cet air à une température répondant à la condition ci-dessus et cela pour toutes les vitesses de vol où l'utilisation du stato-réacteur est envisagée. Rappelons encore que, si d'une part température et pression de recompression dépendent de la vitesse de vol M_0 et du

rendement isentropique de la transformation, d'autre part le délai d'allumage est fonction de la pression, de la richesse et de l'excès de température du mélange par rapport à sa température d'auto-allumage.

Enfin, il faut encore tenir compte des limites d'inflammabilité dont l'action est spécialement importante dans le cas d'une combustion homogène. Ces limites sont d'autant plus rapprochées que la pression est basse ce qui sera nécessairement le cas puisqu'il ne peut s'agir que de vols à très haute altitude. En vue d'éviter des difficultés lorsque les conditions sont trop proches des valeurs limites, il a été proposé d'utiliser, conjointement au combustible, un additif pyrophorique tels le triméthyl et le triéthyl-aluminium voire même le tétraéthyl-diborane. Ce sont des composés organo-métalliques qui s'enflamment spontanément en présence de l'air, ce qui réduit le délai d'inflammation du combustible principal, élargit sensiblement les limites d'inflammabilité et abaisse la pression critique d'allumage. Les difficultés d'emploi de ces additifs sont liées à leur caractère pyrophorique qui précisément les a fait choisir: difficultés de manipulation et risques d'incendie. De plus, ils présentent un certain degré de toxicité.

Dans l'état actuel des choses, il apparaît que si le stato-réacteur s'impose comme moyen de propulsion pour les hautes vitesses de vol, l'accès aux très hautes vitesses, c'est-à-dire à des nombres de Mach supérieurs à 6-8, nécessitera la mise en oeuvre de combustion en écoulements supersoniques. Si des résultats expérimentaux intéressants ont déjà été enregistrés, il reste de nombreux points à explorer et encore plus de mises au point technologiques à faire. C'est ainsi qu'en dehors du problème aérodynamique de l'adoption de la prise d'air aux différents régimes de vol se pose le problème de la limitation des températures atteintes par les surfaces intervenant dans la captation. Ce problème est d'autant plus ardu à résoudre que les dimensions de la prise d'air deviennent fort importantes aux grandes altitudes imposées par les très hautes vitesses. Cette situation est de nature à donner un regain d'intérêt à l'ammoniac considéré non plus comme un combustible immédiat, mais comme une sorte d'hydrogène liquide. Dans ce cas, on pourrait distinguer trois phases au cours de la mise en oeuvre de NH_3 :

- (1) Utilisation des capacités de refroidissement de NH_3 : chaleur latente de vaporisation + chaleur d'échauffement de NH_3 gazeux.
- (2) Utilisation de la réalisation endothermique de décomposition:

$$2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 - 21,96 \text{ cal.}$$
- (3) Combustion de l'hydrogène formé.

Les deux premières phases peuvent être utilisées pour le refroidissement des parois et la réduction de la température de l'air pendant et après la recompression.

Au terme de cette revue des divers moyens utilisables pour augmenter les performances des stato-réacteurs, il apparaît que la limitation finale est imposée par l'échauffement cinétique des parois du système. Cet échauffement est inséparable de l'existence de la couche limite et ne peut être réduit puisque l'on est bien obligé de rétablir par compression une densité suffisante de l'air pour pouvoir entretenir la combustion. Les conditions deviendront donc d'autant plus critiques pour les parois internes que l'on aura trouvé le moyen de faire fonctionner le stato à des nombres de Mach plus élevés.

La figure 8 illustre bien cette difficulté. Elle donne la température adiabatique pariétale T_r atteinte, en fonction du nombre de Mach de l'écoulement et pour un facteur de récupération r de 0,85. Cette température étant proportionnelle à la température ambiante T_z à l'altitude Z du vol sera comprise entre une valeur maximum correspondant à un vol au niveau de la mer ($T_{z,\text{max}} = +15^\circ\text{C}$) et un minimum correspondant à des vols exécutés entre 12.000 et 20.000 m ($T_{z,\text{min}} = -56,5^\circ\text{C}$). Cette situation conduit à des températures pariétales minima de 533°C pour $M = 4$, 1270°C pour $M = 6$ et 2300°C pour $M = 8$. Or il faut se représenter la structure de la partie chaude du système de propulsion. Qu'il s'agisse d'un turbo ou d'un stato-réacteur, la chambre de combustion est soumise à l'action de la flamme et donc à des températures élevées mais doit encore contenir les gaz en écoulement, c'est-à-dire supporter la contrainte mécanique due à la pression de ces gaz par rapport à l'atmosphère ambiante. Cette double servitude est réalisée grâce à l'utilisation de deux enceintes dont l'une, qui sert d'enveloppe extérieure, résiste à la pression mais est maintenue à des températures très modérées tandis que l'autre, le tube de flamme, sert d'enveloppe à la combustion mais n'est pas soumise à la pression. La limitation de la température de l'enveloppe extérieure est obtenue grâce à un écoulement d'air frais entre les deux enceintes, écoulement servant ensuite à la dilution des produits de la combustion. Cette circulation d'air sert aussi à réduire la température du tube de flamme.

Dans le cas de vols à nombre de Mach élevé un tel écoulement à faible température n'est plus disponible; il suffit de se reporter aux températures citées plus avant pour s'en rendre compte. Il est évident que dès que l'on arrive dans les régions de Mach 5 à 6, des solutions nouvelles doivent être envisagées; refroidissement par film liquide ou par transpiration par exemple. Le combustible pourrait peut-être remplir ce rôle mais il ne faut pas perdre de vue qu'il remplit déjà par ailleurs un rôle important de puits de chaleur.

La même situation critique va se retrouver, mais à des vitesses plus élevées, pour les surfaces des prises d'air d'alimentation du système de propulsion.

Il faudra dans ce cas non seulement tenir compte de la température de récupération de la couche limite au contact de la paroi mais aussi de l'échauffement adiabatique de la masse d'air captée dont l'énergie cinétique doit être transformée en pression.

D'autre part la captation de masses d'air importantes et à haute altitude met en jeu de larges sections de passage tandis que la diminution des pressions dans les chambres de combustion provoque une réduction de l'intensité de combustion (calories dégagées par unité de volume et de pression) et un allongement de flammes. Il faudra donc augmenter le volume de combustion.

La conséquence de ces faits est un accroissement important de l'étendue des parois et donc une aggravation des difficultés à les maintenir à une température compatible avec leur intégrité matérielle.

Une solution extrême à cette difficulté consisterait à supprimer les parois ou, au moins, à les réduire à un strict minimum. Théoriquement, cette possibilité existe et serait utilisable, précisément dans le domaine hypersonique.

Schématiquement, il s'agit d'entretenir une combustion dans la zone comprise entre la face centrale d'un profil et l'aval d'une onde de choc déclenchée par ce profil. La combustion provoquerait une augmentation de pression ce qui créerait une sorte de "coin" de pression dont la résultante assurerait la portance et la poussée nécessaire au vol. Quelques essais exploratoires ont été réalisés sur un tel dispositif dont les perspectives sont cependant encore lointaines.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Manuel de l'atmosphère type de l'O.A.C.I. élargie jusqu'à 32 kilomètres.* Doc. 7488/2, 1964.
2. *U.S. Extension to the I.C.A.O. Standard Geopotential Kilometer.* Washington, DC, 1958.
3. Bloem, M.H.
Pohle, F.V. *AGARD - Heat Temperature Effects in Aircraft Structure, 1958.*
External Sources of Heat, p.17.
Heat Transmission in the Structure, p.41.
4. Rossner, D.E. *AGARD - Radiation Cooling of Aerodynamically Heated Surfaces at High Mach Numbers, 1964.*
5. Meyerroot, R.E. *AGARD - Radiation Heat Transfer to Hypersonic Vehicles, 1968.*
6. Goodall, D.G.
Ingle, R. *The Ignition of Inflammable Fluids by Hot Surfaces.* Aircraft Engineering, April, 1966.
7. Mauras, H. *Tables pour le Calcul Direct des Constantes d'Equilibre des Systèmes Chimiques aux Hautes Températures.*
8. - *AGARD - The Chemistry of Propellants, 1960.*
9. Stull, F.D. *Scramjet Combustion Prospects.* Astronautics and Aeronautics, Dec. 1965.
10. Viaud, L.
Mestre, A. *Application of Supersonic Combustion to Ramjets.* Aircraft Engineering, Feb. 1965.

OUVRAGES A CONSULTER

- Cambel, A.B.
Jennings, B.H. *Gas Dynamics.*
- Zucrow, M.J. *Aircraft and Missile Propulsion.*
- von Kármán, Th. *From Low Speed Aerodynamics to Astronautics.*
- Surrage, J.
Barrière, M. *Combustion.*
- AGARD *High Mach Number Air Breathing Engines - 1961.*

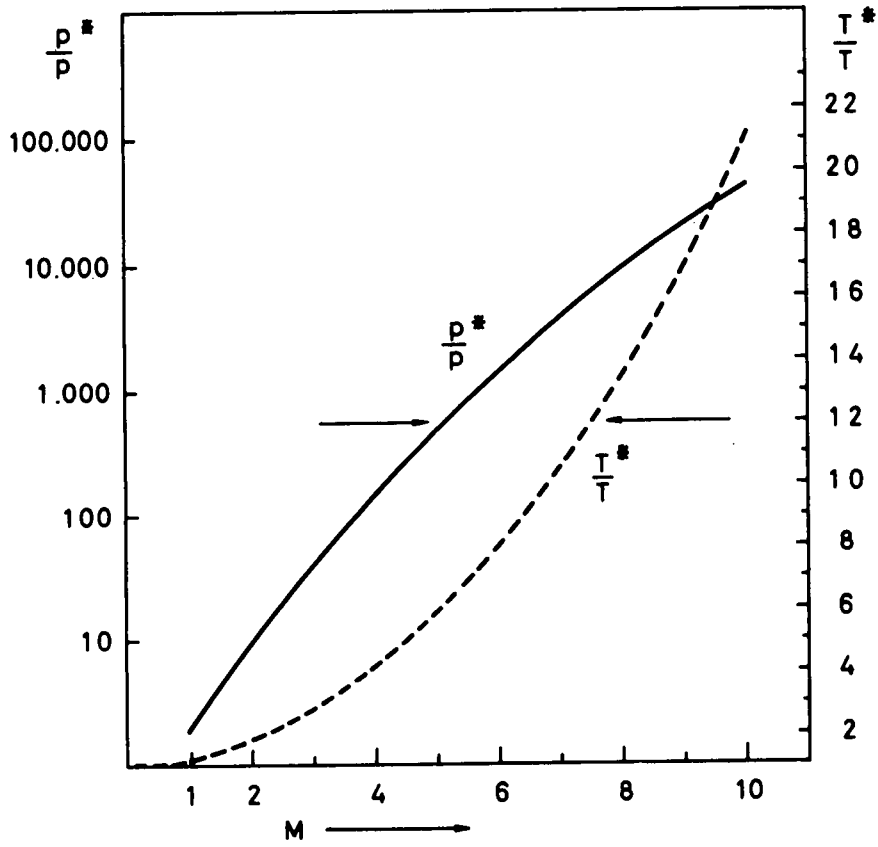


Fig. 1 $\frac{p^*}{p}$ et $\frac{T^*}{T}$ en fonction de M

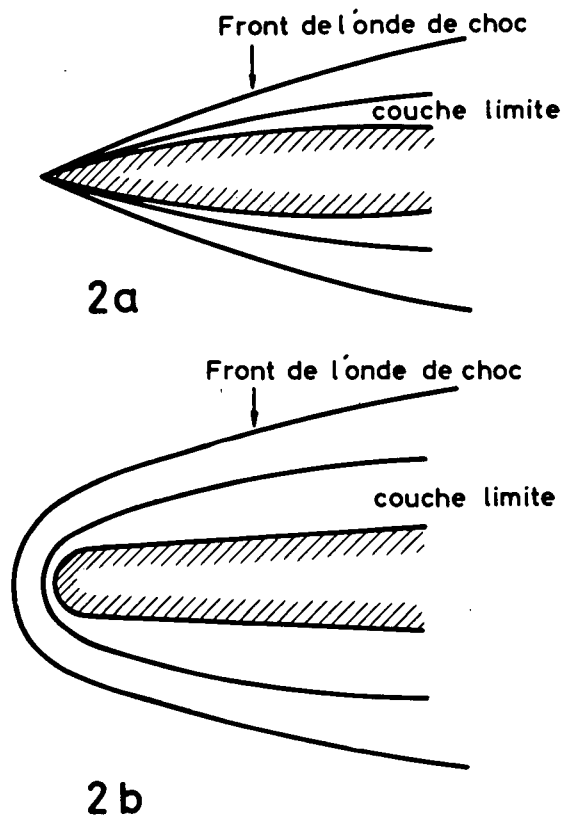


Fig. 2 Aspects comparés d'un écoulement supersonique sur un corps effilé (2a) et sur un corps émoussé (2b)

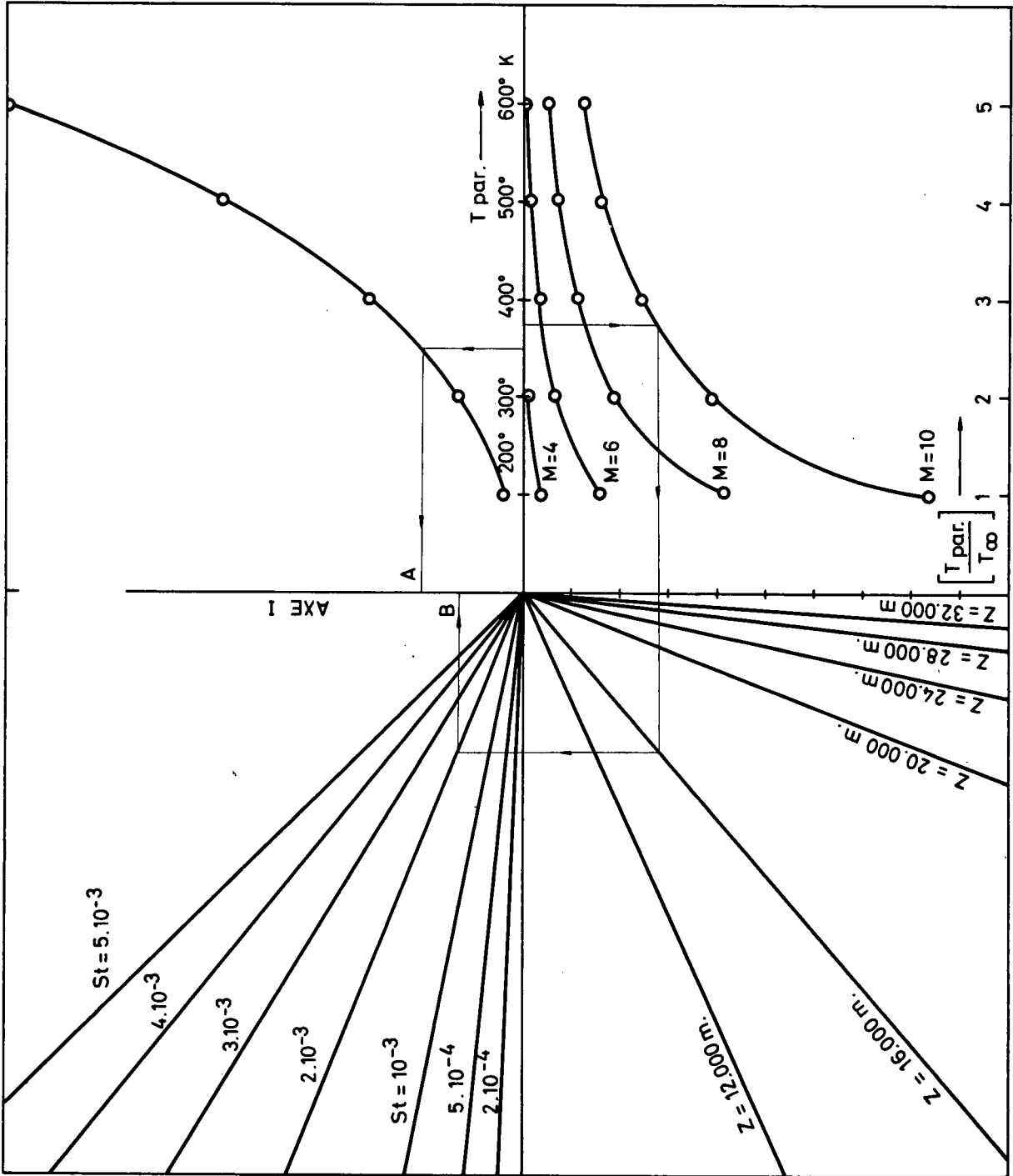


Fig. 3 Equilibre radiatif d'une surface

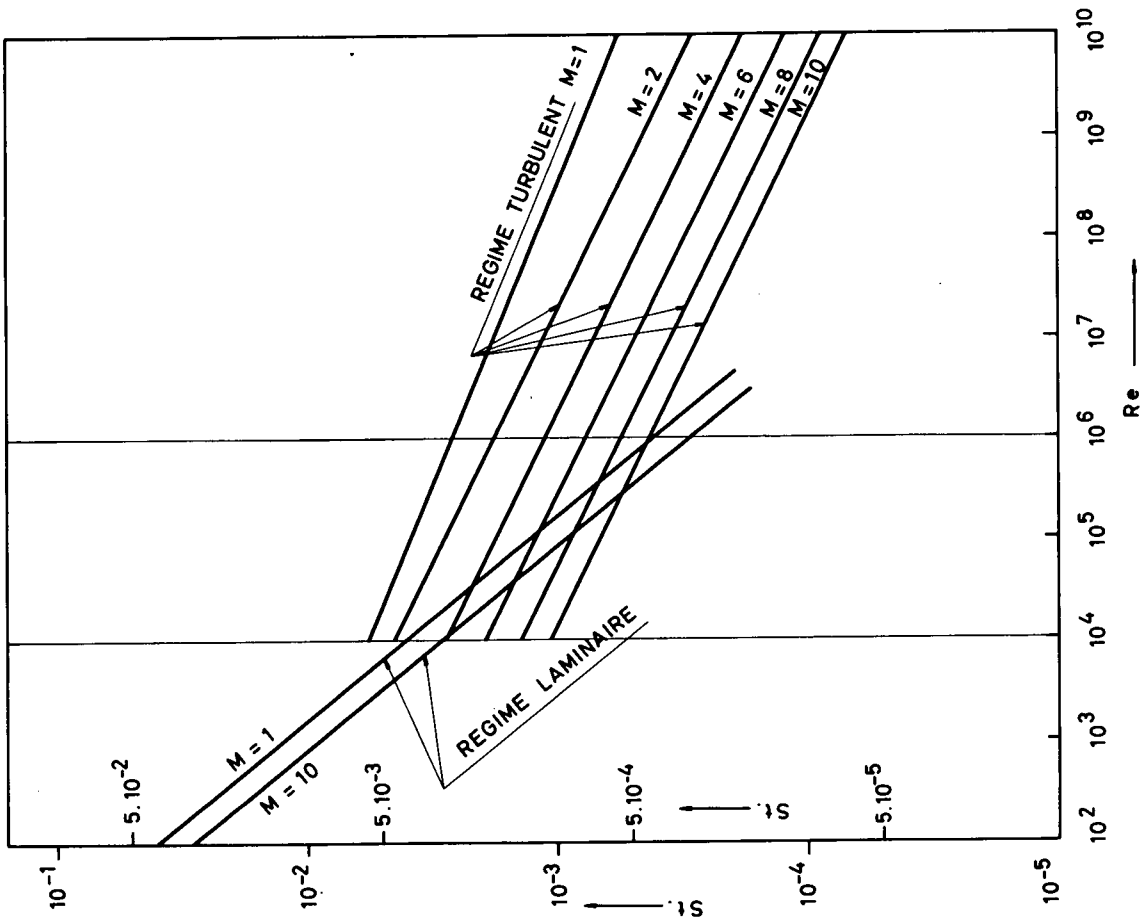


Figure 4

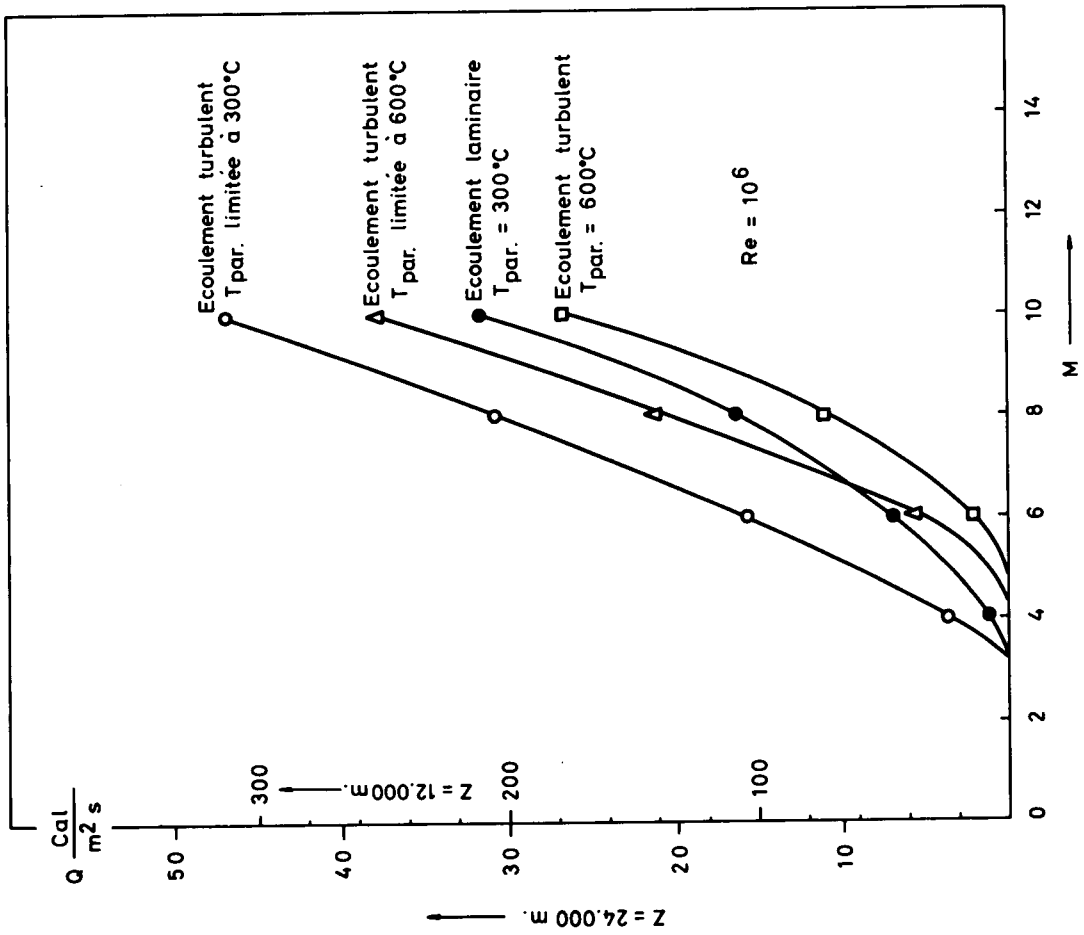


Fig. 5 Flux thermique à absorber pour maintenir une plaque à une température fixée

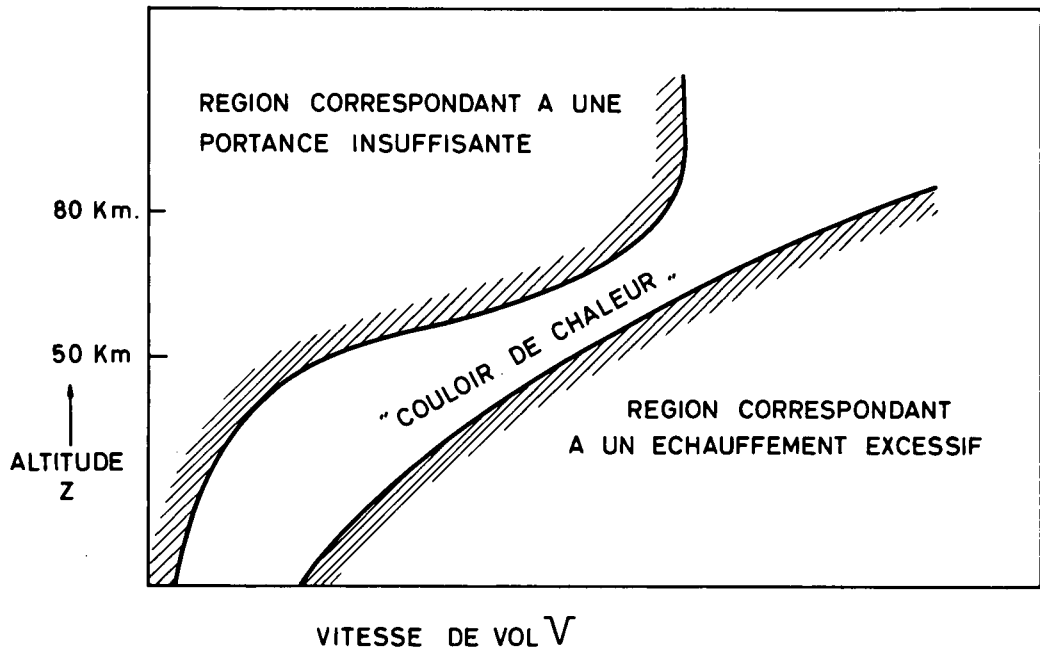


Fig.6 Limitations de la vitesse de vol. (manoeuvrabilité/échauffement cinétique)

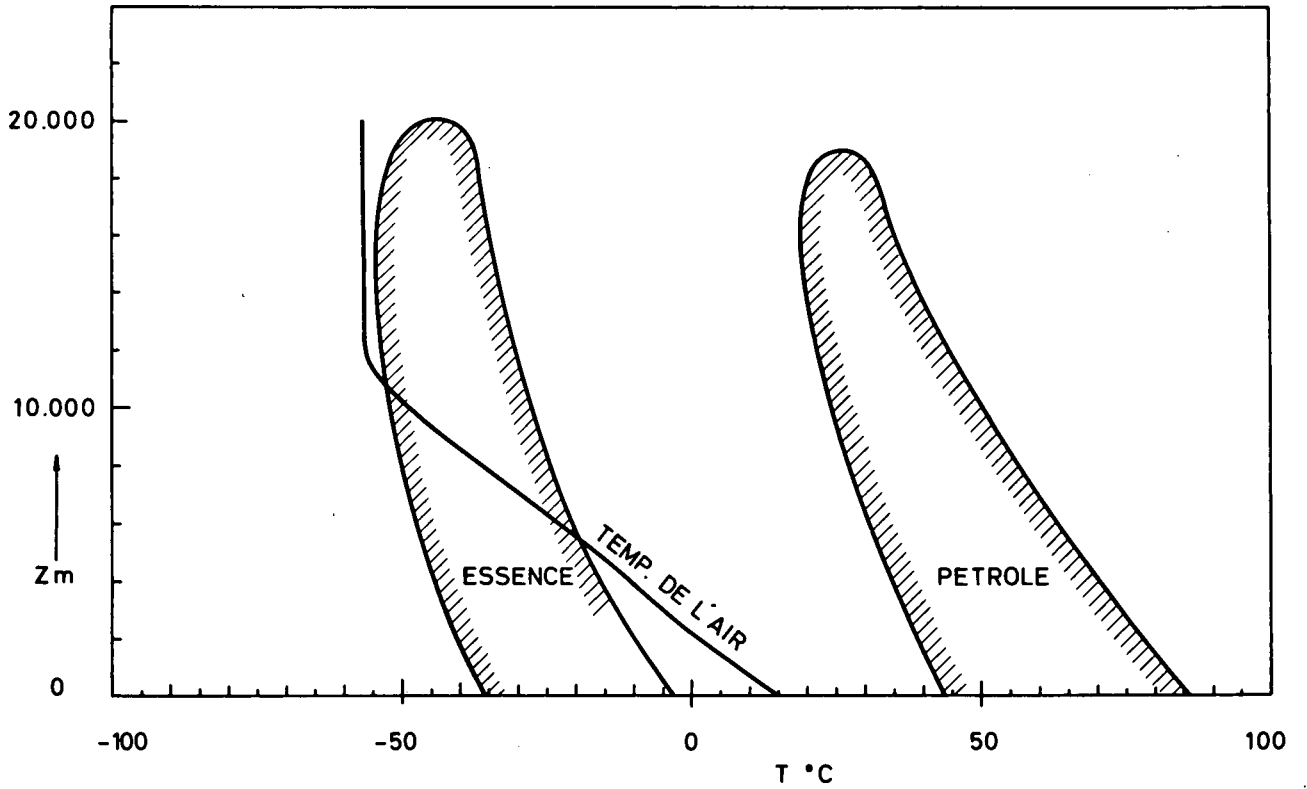


Fig.7 Zone d'explosibilité en fonction de la température et de l'altitude

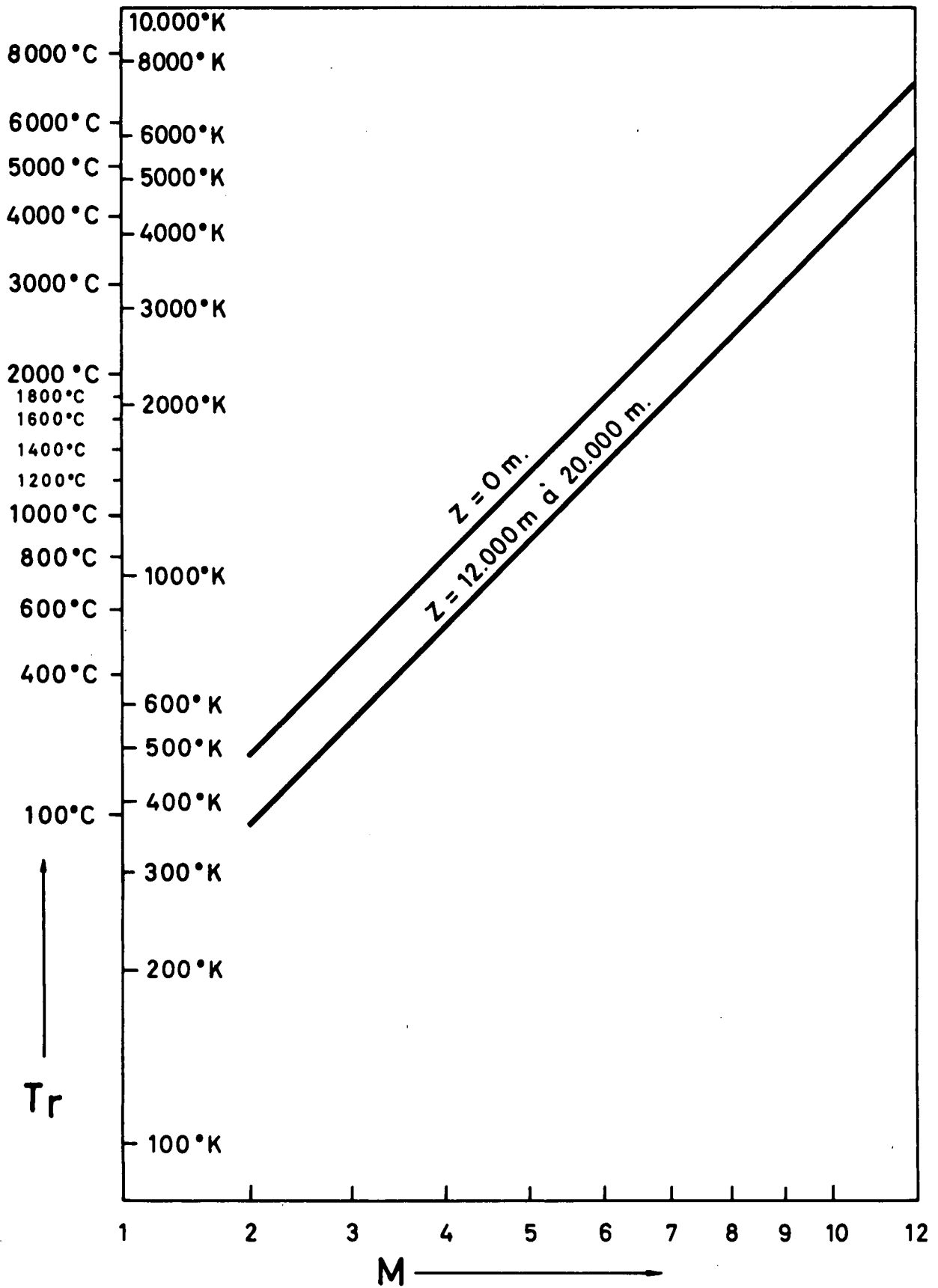


Fig.8 $T_r = T_z \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \times 0.85 \right)$ en fonction de M

CHAPITRE B

LES COMBUSTIBLES POUR AVIONS SUPERSONIQUE

par

Thierry de Menten de Horne

Administrateur - Directeur de Labofina S.A.
Bruxelles

B. LES COMBUSTIBLES POUR AVIONS SUPERSONIQUES

Thierry de Menten de Horne

Avant de procéder à un examen détaillé des propriétés requises d'un carburant pour SST telles qu'elles sont actuellement envisagées, il est intéressant de faire un retour en arrière et de suivre le fil des idées depuis que le projet de faire voler des avions commerciaux à plus de Mach 1 a pris naissance.

Il est apparu dès le départ que les carburants classiques utilisés dans les avions commerciaux subsoniques devraient subir certaines modifications imposées par les conditions particulières des vols supersoniques, les plus évidentes de ces conditions nouvelles étant la vitesse qui passe de 950 km/h à 3.200 km/h et l'altitude qui passe de 6.000 à quelques 20.000 mètres.

Il en résulte immédiatement que le carburant doit être peu volatil afin d'éviter que, sous l'action combinée de l'altitude et de l'échauffement provoqué par la vitesse, il ne développe dans le réservoir une pression exagérée. En effet, à l'altitude de 20.000 mètres, la pression atmosphérique est réduite à 41 mm de mercure.

Le frottement de l'air le long des parois engendre un échauffement de la structure qui va se transmettre en partie au carburant. Quand les hydrocarbures sont chauffés en présence d'oxygène et au contact de métaux divers ils forment des produits d'oxydation et de polymérisation qui se déposent sur les parois et peuvent obstruer les filtres et les vannes ou encrasser les échangeurs de chaleur.

Afin de réduire la résistance aérodynamique des SST il faut prévoir des profils aussi fins que possible et par conséquent limiter l'épaisseur des ailes au minimum. Il apparaît donc qu'un carburant à haute énergie volumique est particulièrement souhaitable.

Jusqu'à présent les carburants pour réacteurs ont été progressivement modifiés pour tenir compte des exigences des réacteurs eux-mêmes. Bien qu'au début certains aient pu croire qu'on se trouvait en présence d'un type de moteur qui pourrait être alimenté par une très large gamme d'hydrocarbures liquides, on en est arrivé à resserrer les spécifications initiales et à en ajouter de nouvelles au fur et à mesure du développement des avions à turbine.

Avec le transport supersonique on voit apparaître une série d'exigences imposées non plus par le moteur mais par la structure même de l'avion. Il faut de plus maintenir les anciennes spécifications correspondant au vol subsonique puisque les SST seront amenés à se déplacer en dessous de Mach 1 pendant une partie importante de leur temps de vol. Le décollage et l'atterrissage se feront évidemment à vitesse réduite mais il faut aussi tenir compte du problème important et non encore clairement résolu du boom supersonique dû au passage de l'onde de choc à la surface du sol. La question des dégâts causés aux habitations par les boom supersoniques a été examinée expérimentalement par l'ASTM (Réf. 1).

Les dimensions importantes des SST provoqueront un problème très sérieux de ce côté. On voit donc que les carburants devront satisfaire simultanément aux exigences des vols subsoniques et supersoniques. L'impression générale tend d'ailleurs de plus en plus à se répandre que, pour d'autres motifs, les carburants subsoniques et supersoniques devront tôt ou tard être identiques ou tout au moins interchangeable. L'installation d'un double système de distribution pour hydrants sur les aérodromes, la duplication de tous les réservoirs de stockage dans les raffineries et les dépôts et la nécessité de transporter séparément deux types de carburant augmenteraient certainement les frais de distribution, sans compter les risques toujours possibles de pollution du carburant le plus noble par l'autre, d'où résulteraient des frais supplémentaires de contrôle.

On voit que, dans la mise au point d'un carburant pour avions supersoniques il faut considérer et s'efforcer de concilier plusieurs points de vue qui obligent le plus souvent à choisir des solutions de compromis. Les parties en présence sont les constructeurs de turbines, les constructeurs des cellules, les fournisseurs de carburant et finalement les compagnies de transport aérien sans l'accord desquelles le projet ne peut valablement aboutir puisque ce sont elles qui devront être persuadées de la rentabilité de toute l'entreprise.

Une collaboration étroite entre les diverses industries concernées est indispensable pour déterminer à quels stades il faudra introduire ces compromis pour que l'exploitation finale soit économiquement possible tout en garantissant à chacun des participants une rentabilité pour son activité propre sous peine de les voir se désintéresser du problème.

On en arrive immédiatement à la conclusion que le problème du carburant doit être résolu en base de critères plus nombreux et par conséquent plus compliqués que dans le cas de la propulsion spatiale par exemple où seules les considérations techniques sont intervenues, sans limitations économiques.

Etant admis que tout l'avenir du projet repose sur la possibilité de transporter avec profit des passagers et plus tard des marchandises à des vitesses supersoniques, il est peut-être plus aisé de sélectionner le carburant d'après ces critères économiques plutôt que de commencer par l'aspect technique. Bien sûr la technique évolue et rien ne dit que la solution de l'avenir plus lointain ne sera pas très différente de celle choisie maintenant mais il faut être prêt à fournir rapidement une première génération de carburant supersonique.

D'après les estimations les plus récentes, on admet que les dépenses de carburant pourront atteindre 50% des coûts directs d'opération des SST alors qu'elles ne représentent que 27% pour les avions subsoniques (2) (3).

Le coût du carburant dépend avant toutes choses des quantités disponibles sans devoir recourir à des procédés compliqués de synthèse. Il est donc utile de commencer par un examen des prévisions de consommation non seulement des SST mais également des avions subsoniques car il est déjà plus ou moins clair dès à présent que ces deux catégories d'engins devront se partager des carburants fort semblables sinon identiques. On verra dans la suite que les exigences imposées par la technique conduisent à des coupes d'hydrocarbures qui sont sensiblement les mêmes que celles qui ont été utilisées jusqu'à présent par les avions subsoniques.

1. PREVISIONS DE CONSOMMATION

Pour ce qui concerne l'aviation commerciale dans le monde libre (à l'exclusion de l'URSS, de la Chine populaire et des autres états non membres de l'International Civil Aviation Organization), le ICAO a établi des prévisions pour la période 1965-1975 suivant trois taux de croissance, à savoir 10-12 et 16% par an pour les transports de personnes et 10-15 et 20% pour le transport de fret (Réf. 2).

Ces taux de croissance très élevés ne sont pas admis par la majorité qui préfère un taux de 6 à 8% par an. A.H. Batchelder a établi des prévisions d'accroissement du trafic aérien en passagers-miles et en tonnes-miles pour le monde libre et pour les US séparément. Compte tenu d'un coefficient de charge (load factor) aux environs de 55%, il en déduit le nombre des avions subsoniques "Jumbo" et SST qui seront utilisés pour le transport civil aux Etats-Unis entre 1965 et 1985 (Réf. 2). Connaissant la consommation propre de chaque catégorie d'avions (Réf. 2), il est possible de déduire les consommations totales à prévoir (Réf. 2). La consommation (payload fuel consumption) est exprimée en gallons par tonne disponible et par mile (USG/ATM). Ce paramètre relie la consommation horaire à la charge utile maximum et à la vitesse. Dans ses calculs, Batchelder a pris une valeur moyenne de la "payload fuel consumption" de 0,28 USG/ATM pour 1965 et il prévoit une réduction progressive jusque 0,22 pour 1985. Il en résulte pour les USA les prévisions reprises au tableau 1.

TABLEAU 1

Prévisions de consommation aux USA

1960	97.000 bbl/jour		
1965	333.000	→	soit 15.000.000 TM/an
1970	742.000		
1975	1.198.000		
1980	1.825.000		
1985	2.485.000		

En se basant sur les prévisions de Batchelder pour l'accroissement du trafic aérien dans le monde libre, on pourrait, en suivant un raisonnement parallèle à celui qu'il a utilisé pour les USA, arriver aux prévisions reprises dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Prévisions des consommations civiles de carburant pour réacteur pour le monde libre

1960	153.000 bbl/jour		
1965	506.000		
1970	1.230.000		
1975	1.950.000	→	soit 90.000.000 TM/an
1980	2.910.000		
1985	4.240.000	→	soit 191.000.000 T/an

Ces prévisions ne tiennent pas compte des consommations militaires mais il est possible de se faire une idée de leur importance en notant que pour 1966, l'aviation américaine a consommé un total de 162.000 bbl/jour soit 20.700 TM/jour dont une partie importante au Viet Nam (Réf. 4).

Si le développement des SST devait suivre les prévisions, ils représenteraient en 1985 6 à 7% de la flotte civile américaine, ils consommeraient 23% du carburant total et ils assureraient 21% du transport aérien civil américain. Il en ressort que la consommation propre des SST dans le monde libre en 1985 se situerait aux environs de 44.000.000 T/an.

Devant l'importance de ces chiffres, on se rend compte qu'il est peu probable qu'on puisse trouver un carburant de synthèse dont le prix et la disponibilité soient comparables à ceux du kérosène actuellement utilisé. On a vu que la moitié du coût direct d'opération des SST serait due aux dépenses de carburant. Le kérosène se vend actuellement 10 ¢/USG soit 0,165 FF/kg. Il serait difficilement admissible de proposer un carburant dont le prix s'écarte sensiblement de 0,20 FF/kg.

En conclusion, les tonnages requis et le bas prix exigé imposent que le carburant soit tiré d'une matière première abondante et bon marché, pétrole, charbon ou gaz naturel et ne subisse que des transformations peu coûteuses.

2. LES EXIGENCES TECHNIQUES

On pourrait commencer par énoncer les caractéristiques du carburant idéal que les constructeurs de turbines et de cellules souhaiteraient avoir pour passer ensuite, au prix de quelques concessions, à un carburant réel dont on puisse disposer en quantité suffisante au prix le plus bas possible.

Ces caractéristiques idéales peuvent s'énumérer comme suit:

1. Haute énergie massique avec densité suffisante.
2. Faible volatilité.
 - Bas point de congélation.
 - Inertie chimique vis-à-vis des métaux et des polymères.
3. Stabilité thermique.
4. Combustion sans résidus solides.
 - Gaz de combustion non corrosifs.
 - Dissipation minimum de l'énergie de combustion sous forme de rayonnement.

2.1 Le pouvoir calorifique

La plus importante des propriétés d'un carburant est de fournir de l'énergie; il est donc logique de rechercher un carburant qui fournisse le maximum de calories lors de la combustion. La question se pose toutefois de savoir si on choisira un carburant à haute énergie massique ou à haute énergie volumique. Est-on limité par le poids ou par le volume?

Pour le Concorde, le poids du carburant représente 54% du poids total en vol tandis que la charge payante n'atteint que 8%. Une réduction de 1% du poids du carburant correspond à une augmentation de 20% de la charge payante (Réf. 2).

On verra cependant plus loin qu'une augmentation de l'énergie massique d'un hydrocarbure est accompagnée d'une diminution quasi équivalente de son énergie volumique. Les caractéristiques du Concorde reprises dans le tableau 3 (Réf. 5) montrent qu'il a été construit pour utiliser un carburant de densité 0,800 (6,65 lb/USG), comme le JP-1 par exemple. C'est à cette densité que, compte tenu des limitations en poids et en volume, on arrive à emporter le maximum d'énergie dans les réservoirs du Concorde.

Le fait est que les deux facteurs sont limitatifs et qu'on ne peut pas éviter de les prendre simultanément en considération.

Breguet a établi une formule qui relie le rayon d'action d'un avion aux caractéristiques de la cellule, du moteur et du carburant:

TABLEAU 3

Avion Supersonique Concorde - Caractéristiques générales

Longueur, m	58,8
Envergure, m	25,6
Surface de référence, m ²	358
Poids maximum, kg	157.500
Charge utile max., kg	12.600
Nombre de sièges max.	136
Poids maximum de carburant, kg	83.900
USG	27.800
Rapport poids/poussée	0,41
Rapport carburant/poids	0,54
Rapport charge utile/poids	0,08
Vitesse de croisière, km/h	2.320
Altitude de croisière	22.000
Consommation approximative de carburant en croisière,	
gal/mile/passager	0,024
Productivité ou utilisation, passager/mile/heure	197.000

Groupe turbo-réacteurs: Bristol Siddeley Ltd., type Olympus 593.

Entrée d'air à géométrie variable bi-dimensionnelle avec rampes mobiles et trappes auxiliaires.

Poussée totale, avec rechauffe, au niveau de la mer et aux conditions ISA, par réacteur = 17.040 daN

Système combustible

Type de combustible = kérosène aviation:

Réservoir n°	Capacité		Fonction
	lb	kg	
1	19.500	8.850	Transfert d'équilibrage
2	25.600	11.600	
3 gauche et droit	chacun 9.050 4.100		Nourrice
4 gauche et droit	chacun 15.700 7.150		Réservoirs principaux
5 gauche et droit	chacun 16.500 7.500		
6 gauche et droit	chacun 10.250 4.650		Nourrice
7 gauche et droit	chacun 4.650 2.125		Réservoir principal spécial
8	12.500	5.700	Réservoirs principaux
9	9.100	4.150	
10	18.000	8.150	Transfert d'équilibrage

$$R = \frac{P}{T} \eta \frac{\Delta H_c}{g} \log \left(1 + \frac{S\gamma}{M_0} \right)$$

où R est le rayon d'action
 P le coefficient de portance
 T le coefficient de traînée
 η le rendement global du moteur
 S le poids spécifique du carburant
 ΔH_c le pouvoir calorifique inférieur du carburant par kg
 γ le volume des réservoirs
 M_0 la masse à vide.

Le terme $S\gamma$ n'est autre que le poids total du carburant au départ. On voit donc que le rayon d'action est directement proportionnel à ΔH_c et au logarithme de S. Le tableau n° 4 donne les caractéristiques de quelques carburants.

TABLEAU 4 (Réf. 7)

Caractéristiques de quelques carburants

	Poids spécifique S	Chaleur de combustion par kg, ΔH_c	Chaleur de combustion par litre	gr H_2 /litre
Hydrogène	0,070 (liq.)	28.620	2.004	70
Méthane	0,300	11,920	3.580	75
Pentane normal	0,631	10.830	6.840	106
Dodécane normal	0,753	10,530	7.940	115
Benzène	0,884	9.590	8.580	
Cyclohexane	0,784	10.370	8.140	

Le pouvoir calorifique d'un hydrocarbure est directement lié à sa teneur en hydrogène et il est amusant de constater qu'il y a plus d'hydrogène en poids dans un litre de n'importe quelle paraffine que dans un litre d'hydrogène liquide.

La chaleur de combustion massique est assez bien donnée par la formule simple suivante:

$$\Delta H_c = (8660 + 12240 x) \text{kcal/kg}$$

où x est la fraction massique d'hydrogène.

Du point de vue de l'énergie massique, on a intérêt à prendre les hydrocarbures les plus riches en hydrogène, c'est-à-dire ceux dont le rapport H/C est maximum.

Ce rapport H/C est donné pour les paraffines ($C_n H_{2n+2}$) par la formule

$$\frac{H}{C} = 2 + \frac{2}{n}$$

Il est maximum pour $n = 1$ (CH_4) et tend vers 2 à mesure que la molécule devient plus longue.

Pour les cycloparaffines, le rapport vaut, au maximum, 2 pour les monocycliques alkylés ou non et passe à moins de 2 pour les polycycliques.

Pour les aromatiques, le rapport est toujours inférieur à 2.

Il en va autrement pour l'énergie volumique car la densité augmente d'une part avec le poids moléculaire et d'autre part en passant des paraffines aux cycloparaffines et aux aromatiques (tableau 4).

En résumé, l'énergie massique maximum est donnée par les paraffines les plus légères et tend vers 10.400 kcal/kg quand le poids moléculaire augmente.

L'énergie volumique maximum est donnée par les aromatiques polycycliques condensés, grâce à leur haute densité.

L'énergie massique des cycloparaffines se rapproche de celle des paraffines de même poids moléculaire mais leur énergie volumique est toujours supérieure.

En conclusion, le carburant le plus attrayant devrait être constitué de paraffines et/ou de cycloparaffines.

Plusieurs auteurs sont arrivés à la conclusion que les cycloparaffines polycycliques constitueraient un carburant intéressant (Ref.8). On verra cependant que les propriétés de combustion de ces hydrocarbures ne sont pas toujours idéales.

2.2 La volatilité

Le carburant sera soumis à une élévation de température en cours de vol, il exercera une pression sur les réservoirs qui dépendra directement de sa tension de vapeur. Trois moyens se présentent pour résoudre ce problème:

1. Isoler thermiquement les réservoirs, au prix d'une augmentation du poids total.
2. Construire des réservoirs capables de supporter cette pression avec le même inconvénient qu'en 1.
3. Utiliser un carburant peu volatil.

W.G. Dukek (Ref.9) dans son étude "Fuels and lubricants for the next generation aircraft, the SST" a supposé que la masse du carburant pourrait atteindre, en croisière, une température de 70°C à Mach 2,2 et de 110°C à Mach 3,0 et qu'une augmentation de pression de 0,6 à 0,75 kg/cm² était tolérable dans les réservoirs. Dans ces conditions le carburant classique JP 1 de point initial 160°C serait satisfaisant, le JP 4 étant manifestement trop volatil.

L'auteur examine également les conditions d'alimentation des brûleurs et suppose que si l'alimentation est contrôlée par variation de pression, l'augmentation de pression maximum admissible à l'injecteur serait de 3,5 kg/cm². Le JP 1 serait encore satisfaisant à Mach 2,2 mais pour Mach 3,0, il faudrait imposer au carburant un point initial minimum de 200°C. La figure n° 1 donnant la pression de vapeur des hydrocarbures permet, pour une différence de pression et une température données, de déterminer le point initial minimum tolérable pour le carburant.

Dans l'étude présentée par J.D. Davis et R.Q.E. Eden (Ref.5) sur les exigences du Concorde, les auteurs arrivent à des conclusions très semblables. La température maximum du carburateur dans les réservoirs ne dépasserait pas 85°C. Le JP 1 commencerait de bouillir à une altitude comprise entre 60.000 et 65.000 pieds. Il semble que la solution la plus économique serait de maintenir les réservoirs sous une légère pression de 2,2 lb/in² abs. correspondant à une altitude de 44.000 pieds.

On a préféré, pour le Concorde, ne pas isoler thermiquement les réservoirs afin de ne pas alourdir l'appareil. L'ordre d'utilisation des réservoirs est conçu de façon à vider en premier lieu ceux qui sont les moins bien isolés.

En conclusion on peut dire que le point initial du carburant devra se situer entre 160 et 200°C. Pour éclairer les idées, les paraffines, dont les points d'ébullition sont compris dans ces limites, sont les C₁₀ et C₁₁.

2.3 La stabilité thermique du carburant

Le problème de la stabilité thermique du carburant est certainement un de ceux qui ont le plus préoccupé les constructeurs et les raffineurs depuis que les projets SST sont nés.

Le nombre des articles publiés à ce sujet et les divers appareils de laboratoire imaginés pour mesurer le comportement des hydrocarbures en sont une preuve suffisante.

La figure 2 donne une indication des températures de surface (skin temperature) en différents points d'un avion supersonique volant à Mach 3 à l'altitude de 21.000 mètres. Le débit des calories absorbées par la structure a été à environ 2 kcal/heure cm² de surface. Le carburant absorbera de la chaleur venant de différentes sources. Tout d'abord, celle transmise par les parois des réservoirs mais on lui demandera, en outre, de servir de fluide de refroidissement dans une série d'échangeurs thermiques: conditionneur d'air de la cabine, refroidissement du fluide hydraulique des commandes, refroidissement du lubrifiant des moteurs.

La figure 3 (Ref.10) établie en 1962 indiquait une pointe de température de 260°C (500°F). Cette pointe est due à la réduction considérable de la consommation pendant la descente avec, pour conséquence, la diminution du débit de carburant à travers les échangeurs.

En 1965, les ingénieurs avaient pu ramener cette pointe de 260°C à 180°C en modifiant les circuits et l'ordre d'utilisation des divers réservoirs. Il faut noter que le carburant n'est pas soumis longtemps à cette température de pointe qui est atteinte entre le moment où il entre dans le moteur et celui où il passe dans les gicleurs de pulvérisation.

Il est connu que les hydrocarbures soumis aux influences de la température, de l'oxygène et des métaux donnent naissance à des produits insolubles (gommes) qui peuvent se déposer sur les parois en contact avec eux ou obstruer les filtres et les canalisations fines.

Ces insolubles résultent de phénomènes d'oxydation, de cracking et de polymérisation.

Des particules insolubles et des dépôts solides peuvent se former en plusieurs endroits:

1. Dans les réservoirs: les parois situées au-dessus du niveau du liquide ne sont plus refroidies par la masse du carburant et la température intérieure de la paroi approchera la température extérieure. Des résidus peuvent se former et éventuellement se détacher au cours des remplissages suivants;
2. Dans les échangeurs: la formation de dépôts va réduire les coefficients de transfert de chaleur des surfaces;
3. Les insolubles transportés par le carburant risquent d'obstruer les filtres et les orifices de petit diamètre situés sur le parcours du carburant depuis les réservoirs jusqu'à la chambre de combustion.

Il est donc normal de se préoccuper de la manière dont les carburants peuvent être affectés par un séjour plus ou moins prolongé à des températures élevées.

Les moyens de mesurer la dégradation des carburants peuvent aller de systèmes compliqués qui reproduisent le plus fidèlement possible l'installation réelle d'un avion supersonique jusqu'à des tests très simplifiés dont on essaye de prouver l'équivalence avec les systèmes plus compliqués.

Parmi ces derniers on trouve le simulateur à grande échelle du CRC SS Fuel Group et celui réalisé par Shell Research Ltd. à Thornton en collaboration avec les constructeurs du Concorde. Le Coordinating Research Council a mis au point le CFR Fuel Coker, le CRC Research Coker et le CRC Modified (SSF) Coker qui sont des appareils simplifiés de laboratoire.

General Electric propose le "Minex Rig" (Réf. 11) qu'elle estime plus représentatif de la réalité que le CRC Coker et Phillips Petroleum a développé le "5 ml Bomb Test" (Réf. 12) dont les résultats correspondent assez bien avec ceux du "Minex" de General Electric. Esso Research Engineering a mis au point le "Esso heat transfer unit" (Réf. 13).

Sans entrer dans une description détaillée de ces divers tests pour lesquels nous renvoyons le lecteur aux références, et à l'appendice n° 2, disons qu'ils consistent à mesurer la quantité d'insolubles formés après chauffage du carburant:

- soit par des méthodes optiques [Cities Service (Réf. 15), Caterpillar Tractor (Réf. 16), Naval Research Laboratory (Réf. 17, 18), Phillips Petroleum Company (Réf. 12)];
- soit par pesée d'un filtre ou mesure de la perte de charge provoquée par le filtre,
- soit encore par mesure de la variation du coefficient de transmission de chaleur d'un élément métallique sur lequel le dépôt s'est formé [Esso Research (Réf. 13), General Electric (Réf. 14)]:

Ces méthodes permettent de définir une température maximum au-delà de laquelle le carburant se détériore.

Dans le Coker Test classique, la "threshold failure temperature" ou "break point temperature" est la température du carburant à la sortie du préchauffeur quand ce dernier est recouvert d'un dépôt d'importance Code 3.

On y renseigne également la température à laquelle la perte de charge à travers le filtre atteint une valeur donnée.

Dans l'essai Minex de General Electric, on mesure la température à laquelle le coefficient de transmission de chaleur d'un tube commence à diminuer.

L'essai "5 ml Bomb" de Phillips définit comme température limite d'utilisation (threshold failure temperature) celle à laquelle le coefficient initial de transmission de la lumière (light transmittance) est diminué de 25%.

Les spécifications imposent aux carburants actuels (JP-4 et JP-5) un Coker Break point de 400°F (204°C) et on prévoit de passer à 550°F (288°C) et 650°F (343°C) pour les carburants militaires américains pour avions supersoniques au-dessus de Mach 3.

Les nombreux essais effectués peuvent être résumés comme suit:

1. La nature des hydrocarbures joue un rôle important: les paraffines et les cycloparaffines donnent beaucoup moins de dépôts que les aromatiques. La quantité d'insoluble formé par les aromatiques augmente avec le poids moléculaire et le nombre de cycles condensés.

2. L'oxygène dissous dans le carburant diminue la stabilité. L. Bagnetto (Réf. 12) a montré que dans le test "5 ml Bomb" fait sous pression d'azote, on améliorerait sensiblement la stabilité en réduisant l'oxygène dissous dans le carburant à moins de 1 ppm.

La présence d'oxygène dissous en plus ou moins grande quantité pourrait expliquer le manque de reproductibilité de certaines méthodes d'essai.

Pour le cas particulier des cycloparaffines, T.H. Henderson et A.C. Nixon (Réf. 34) ont effectué une série de mesures de stabilité thermique en présence d'oxygène dissous. Les teneurs en oxygène étaient comprises entre 1 ppm et 300 ppm (0,03%). Notons que pour la décaline en présence d'air, on obtient à l'équilibre une teneur de 63 ppm d'oxygène, tandis qu'en présence d'oxygène pur, la teneur monte à 300 ppm. Inutile de dire que pour descendre aux basses teneurs de quelques ppm, il a fallu prendre des précautions très spéciales.

Les auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes:

- (a) La stabilité thermique des cycloparaffines est indépendante de la teneur en oxygène dissous pour des teneurs très basses (inférieures à 1 ppm) et pour les teneurs élevées (supérieures à 20 ppm). Aux teneurs intermédiaires la stabilité diminue avec l'augmentation de la concentration en oxygène.
- (b) L'enlèvement total de l'oxygène dissous augmente la "break point temperature" d'environ 100°C.
- (c) Pour une teneur donnée en oxygène, la stabilité thermique augmente avec le poids moléculaire de l'hydrocarbure.
- (d) Les mélanges sont plus stables que les hydrocarbures purs.

L'élimination aussi complète que possible de l'oxygène des carburants avant le décollage serait très intéressante pour les avions hypersoniques et même pour les avions supersoniques.

3. Parmi les impuretés qui peuvent être présentes dans les carburants, le Fe_3O_4 , le cuivre dissous, les traces de thiophénol sont particulièrement nuisibles. Par contre, le zinc et le plomb dissous, le Fe_2O_3 , l'eau dissoute et le SiO_2 sont sans effet pratique (Réf. 12).

La présence simultanée de soufre et d'aromatiques est nuisible. Esso Research a proposé un "deposit forming coefficient" (DFC) égal au produit du % vol. en aromatiques par la teneur en soufre en ppm

$$DFC = \text{arom. \% vol.} \times S \text{ ppm (Réf. 13) .}$$

Les produits azotés sont également nuisibles; l'analyse des dépôts formés indique des teneurs élevées en S, N et O.

En conclusion, le carburéacteur sera de préférence paraffinique ou cycloparaffinique. On cherchera à réduire au minimum les teneurs en aromatiques, en soufre, en azote et en oxygène. Pour les experts de la Shell et les constructeurs du Concorde, le carburant JP 1 actuel sera utilisable à condition d'en améliorer légèrement la stabilité thermique. Les procédés de raffinage existent dès maintenant pour atteindre ce but: extraction ou hydrogénation partielles des aromatiques, désulfuration et élimination des composés azotés.

L'opinion américaine est très semblable: A.H. Batchelder conclut son exposé (Réf. 2) au Congrès de Mexico (1967) en disant que les températures auxquelles le carburant sera exposé ont été sérieusement réduites grâce aux modifications apportées par les constructeurs et que, s'il faut améliorer la stabilité thermique des carburéacteurs actuels, ces modifications seront modestes et facilement réalisables.

Notons qu'en 1963, au 6ème Congrès du Pétrole à Francfort (Réf. 19), Droegemuller (Pratt & Whitney) concluait qu'il était évident qu'aucun des carburants commerciaux de l'époque ne pouvait convenir pour les SST, leur stabilité thermique étant nettement insuffisante!

On peut donc dire que les modifications apportées par les constructeurs et les progrès de l'industrie du raffinage ont résolu le problème de la stabilité thermique pour la prochaine décennie.

2.4 Les caractéristiques de combustion

Une autre caractéristique importante des carburants pour turbines est le "Luminometer Number (cf. annexe n° 2)". Les carburants dont la flamme est très lumineuse (par suite de la formation de carbone) ont de faibles "Luminometer Numbers". Ces carburants exposent les parois des chambres de combustion à des températures élevées susceptibles d'en raccourcir la vie utile.

L'échelle du "Luminometer Number" se situe à peu près comme suit:

aromatiques	0 à 50
cycloparaffines	50 à 100
paraffines	100 à 240 (n heptane).

On n'est malheureusement pas encore arrivé à se mettre d'accord sur les valeurs exactes à préconiser pour ce "Luminometer Number" (Réf.5). Cela tient au fait que le dessin de la chambre de combustion joue un rôle important et en particulier la manière dont les parois sont refroidies par un écoulement approprié d'air frais.

La quantité de carbone formé dépend également du degré d'atomisation du carburant et du rapport air/carburant.

Il est toutefois certain que plus on augmente l'intensité de combustion, plus l'émission de chaleur par radiation s'accroît.

Les constructeurs de la turbine Olympus 593 tolèrent un carburant de "Luminometer Number" minimum égal à 45 (point de fumée minimum: 20 mm), ce qui est le cas des carburants actuels pour avions subsoniques.

Alors que Droegemuller (Pratt & Whitney) (Réf.19) considérait en 1963 qu'il faudrait dépasser considérablement la valeur de 50 pour le "Luminometer Number", en 1965, R.P. Foster (Réf.20) affirme que les exploitants d'avions à réaction n'ont pas constaté de différence significative dans la durée de vie des chambres de combustion en utilisant des carburants de "Luminometer Number" 40 ou 60. Par contre, l'auteur hésite à affirmer qu'il n'y aurait pas de différence de durée de vie en passant de "Luminometer Number" 40 à 90. Droegemuller affirmait en 1963 qu'une augmentation d'un peu moins de 15°C de la température des parois réduirait leur durée de vie de 50%.

J.D. Davis et R.Q.E. Eden (Réf.5) indiquent les solutions envisagées pour protéger les chambres de combustion contre le rayonnement de la flamme:

1. Refroidir les parois par un écoulement d'air frais. L'efficacité de ce procédé diminue avec l'augmentation de la vitesse qui provoque l'échauffement de l'air frais utilisé.
2. Réduire la luminosité de la flamme
 - (a) en améliorant les conditions de la combustion
 - (b) en modifiant la composition du carburant.

Il est certain que l'augmentation des intensités de combustion obligera de modifier la composition des carburants pour en améliorer le "Luminometer Number".

Les procédés nécessaires existent mais, une fois de plus, on se trouve devant des exigences qui sont en partie contradictoires: les meilleurs "Luminometers Numbers" correspondent aux paraffines mais on est limité d'une part par la volatilité qui impose un poids moléculaire minimum et d'autre part par les points de congélation qui fixent un maximum.

L'extraction ou mieux l'hydrogénation des aromatiques présents dans les kérosènes permettrait d'obtenir un carburant qui satisferait simultanément aux spécifications de volatilité, de point de congélation, de luminosité et de teneur réduite en soufre.

L'hydrocracking simple n'est pas capable de donner des kérosènes à basse teneur en aromatiques (inférieure à 3% volume). Or on a vu plus haut que Esso Research considérait la présence des aromatiques comme très peu souhaitable du point de vue de la formation des dépôts.

Les kérosènes contiennent généralement de 15 à 25% de molécules aromatiques. Afin de réduire ces teneurs, il y a deux voies possibles: les extraire ou les transformer en cycloparaffines.

Les inconvénients principaux des procédés d'extraction sont de réduire la quantité de kérosène disponible et de laisser aux raffineurs un extrait aromatique sans grande valeur.

Le procédé le plus ancien utilise l'anhydride sulfureux (SO²) liquide comme solvant sélectif des aromatiques. Il est encore employé aujourd'hui dans quelques raffineries mais il y a longtemps qu'on n'a plus installé d'unités nouvelles. On lui reproche d'être coûteux à construire et à opérer. Le solvant doit être parfaitement anhydre pour réduire au minimum les effets corrosifs de l'anhydride sulfureux.

On a également cherché à extraire les aromatiques par adsorption sur une phase solide. Par percolation à travers une colonne de gel de silice, on peut obtenir un kérosène désaromatisé. Le gel de silice saturé est périodiquement élué par un solvant polaire qui chasse les aromatiques et l'on peut ainsi, par un procédé cyclique, traiter des quantités importantes de kérosène avec une charge de gel. Ce procédé n'a cependant jamais été réalisé qu'en deux exemplaires car il s'est révélé trop coûteux à l'usage. Le gel de silice est empoisonné par les dérivés sulfurés et les oléfines qui ne sont pas éluées au cours du cycle de régénération.

La seconde voie possible consiste à hydrogéner les aromatiques en cycloparaffines; cette voie permet d'obtenir des rendements élevés et ne donne pas de sous-produits difficiles à valoriser. Depuis que les raffineries disposent de quantités importantes d'hydrogène en provenance des reforming catalytiques, le problème principal, à savoir celui de l'approvisionnement en hydrogène, est résolu.

Les catalyseurs d'hydrogénation les plus actifs, nickel, platine, palladium, sont très sensibles au soufre, mais en compensation ils travaillent à des pressions raisonnables.

Les procédés proposés se divisent en deux catégories, ceux qui nécessitent une désulfuration plus ou moins poussée avant l'étape d'hydrogénation et ceux qui opèrent simultanément l'hydrogénation et la désulfuration. Ces derniers nécessitent de travailler à des conditions opératoires plus sévères, pression supérieure à 70 kg/cm² et température proche de 400°C.

Les procédés de la 1ère catégorie utilisent des catalyseurs au nickel ou au platine. Le nickel étant très sensible à l'empoisonnement par le soufre, il y a lieu de pousser très loin la désulfuration préalable de la charge.

Une unité faisant usage d'un catalyseur au platine est actuellement en construction pour une nouvelle raffinerie franco-belge située en Angleterre.

Des kérosènes issus de ces divers procédés sont profondément désulfurés et ne contiennent généralement que quelques pourcents d'aromatiques (2 à 4).

Un autre aspect qui a préoccupé les constructeurs au début des projets de transport supersonique est celui de l'inflammation spontanée des mélanges d'air et de kérosène. Cette inflammation est provoquée au contact de gouttes ou de vapeurs de carburant avec des surfaces chaudes en présence d'air. La mesure de la température d'autoignition se fait en mesurant la température du mélange air/carburant près d'une surface chaude sur laquelle tombent des gouttes de carburant. D'après Ragozin (Réf. 21), on trouve les températures suivantes:

JP 1B	228°C
JP 3	238°C
JP 4B	242°C

J.D. Davis (Réf. 5) cite comme température minimum d'autoignition 200°C pour le kérosène; cette température est bien supérieure à celle qui est prévue pour les parois des réservoirs du Concorde. Bien entendu cette température est dépassée près des moteurs et il faut donc veiller à empêcher la formation de poches de vapeurs stagnantes à ces endroits.

Les températures d'autoignition augmentent quand la pression d'air diminue; ainsi à 5650 mètres (pression 370 mm Hg), les kérosènes cités plus haut ne s'enflamment pas en-dessous de 440°C (Réf. 22).

K.H. Strauss (Réf. 23) indique que les essais effectués par divers auteurs ont montré de façon assez surprenante le peu d'influence de la volatilité sur les températures d'inflammation spontanée.

Il semble qu'à Mach 3 et au-dessus de 9.000 mètres on n'atteint jamais des températures de surface supérieures aux points d'autoignition des kérosènes.

Il reste cependant un risque au cas où un avion serait obligé de descendre rapidement au-dessous de 10.000 mètres sans avoir le temps de refroidir suffisamment. Ce problème serait plus facilement résolu par les constructeurs que par les raffineurs.

Le Coordinating Research Council a publié un rapport (Réf. 24) (Réf. 25) dans lequel il est dit que tous les types de carburants (essence avion, kérosène, JP 4) peuvent donner lieu à autoinflammation dès qu'un volume important de mélange d'air et de vapeur est porté à une température supérieure à 230°C malgré l'absence de flamme ou d'étincelle.

2.4.1 Vitesse de propagation de la flamme

La vitesse de propagation de la flamme est également une caractéristique importante du carburant. C'est la vitesse au sein d'une flamme turbulente qui nous intéresse.

Dans l'ouvrage "Fuels for Jet Engines" de Y.B. Chertkov, G.F. Bolshakov et Y.I. Gulin (1964) traduit du russe par la Foreign Technology Division de W.P. Air Force Base Ohio (p. 177 et suivantes) il est dit que les travaux sur la combustion des mélanges à deux phases (liquide-gaz) sont peu nombreux et qu'aucune théorie définitive n'a encore été développée. Les facteurs qui influencent la vitesse de combustion de carburants atomisés en écoulement turbulent sont:

1. la composition chimique du carburant. Les vitesses augmentent dans le sens paraffines < oléfines < dioléfines < acétyléniques. Les aromatiques et les cycloparaffines se rapprochent des paraffines à l'exception du benzène dont la vitesse est un peu plus élevée;
2. l'élévation de la température du mélange qui accroît la vitesse de combustion;
3. l'effet de la pression qui est discuté. Il est connu que l'augmentation de la pression diminue la vitesse de propagation d'une flamme laminaire. L'augmentation de la densité du mélange accroît d'autre part les processus d'oxydation et de transmission de chaleur. Au total, la vitesse augmente suivant une loi exponentielle du type

$$V_{\text{turb}} = p^k$$

où k est < 1 et vaut environ 0,25;

4. le degré de turbulence joue par l'accroissement des transferts de chaleur et de matière qu'il provoque

$$V_{\text{turb}} = (V_0)^m (V')^n$$

où V_0 = vitesse du front de flamme dans une flamme de diffusion en cm/sec.

et V' = vitesse d'injection du mélange, cm/sec.

Si $V' > V_0$, $m = 0,2$ à $0,4$

$n = 0,6$ à $0,8$.

5. la qualité de la pulvérisation du carburant influence la vitesse d'évaporation des gouttelettes et accroît la surface totale de celles-ci.

6. Le rapport air/carburant. La vitesse maximum se situe dans la région des mélanges plus riches que la rapport stoechiométrique. L'influence du rapport est cependant assez faible pour les mélanges à 2 phases puisque c'est surtout la distance entre gouttelettes qui varie et non le rapport air/carburant près de la surface des gouttes.

2.5 Le comportement des carburants à basse température

En conclusion des chapitres précédents il est possible d'établir la composition que devrait avoir le carburant pour satisfaire aux diverses exigences qui ont déjà été examinées.

Pour satisfaire aux spécifications de volatilité, il suffit de prendre des hydrocarbures de poids moléculaire supérieur à 155.

La chaleur de combustion maximum par unité de poids est obtenue avec les paraffines tandis que les cycloparaffines donnent la plus forte chaleur de combustion par unité de volume.

Pour obtenir une bonne stabilité thermique on a vu que le carburant devait contenir des paraffines et des cycloparaffines et qu'il devait en outre être débarrassé des composés soufrés et azotés.

Les caractéristiques de combustion les plus favorables sont celles des paraffines légères.

On voit donc que les oléfines ne sont pas souhaitables, leur tendance à polymériser et à s'oxyder sont d'ailleurs nuisibles à la stabilité thermique.

Quant aux aromatiques on leur reproche de donner des flammes trop rayonnantes et de former des résidus solides.

Il paraît donc clairement que le carburant idéal serait formé uniquement d'hydrocarbures saturés de préférence aliphatiques.

Il reste cependant une propriété qui n'a pas encore été examinée et dont les exigences viennent troubler ces conclusions. Quel doit être le comportement du carburant aux basses températures? et quelles températures faut-il considérer?

Même en supposant que le carburant prévu pour les SST sera différent du carburant pour avions subsoniques, il faut bien admettre que les SST seront amenés à voler pendant une partie du temps à des vitesses subsoniques.

La température minimum que le carburant pourra subir dépend de la température de l'air (température statique), de la vitesse de l'avion et de la durée du vol subsonique.

Dans une communication présentée en janvier 1965 par US Air Force Aero Propulsion Laboratory (Réf.26), Hager estime que des températures de -47°C peuvent être atteintes en cours de vol. De telles températures sont inférieures au point de cristallisation de la plupart des carburants spéciaux proposés pour les SST (tension de vapeur inférieure à 3 lb/in^2 et Luminometer Number de 100).

Dès que la vitesse dépasse Mach 1,0, la température de stagnation de la cellule augmente suffisamment pour éliminer le risque de congélation du carburant:

$$T_0 = T_{\text{amb}} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right),$$

où T_0 = température de stagnation

T_{amb} = température statique de l'air

γ = rapport des chaleurs spécifiques de l'air

M = nombre de Mach

Pour abaisser le point de congélation, il faut soit éliminer les paraffines droites du carburant au détriment du "Luminometer Number", soit incorporer des isoparaffines en quantité suffisante. Les expériences effectuées sur des systèmes complets d'alimentation comprenant les canalisations, les pompes et les filtres ont montré que le risque d'obstruction existait dès l'apparition des premiers cristaux dans le carburant (point de trouble). Ces cristaux se forment à des températures plus élevées que la point de congélation du carburant, l'écart pouvant aller de 0,5°C à 2°C. De plus, pour fondre les cristaux une fois formés, il faut remonter la température du carburant de plusieurs degrés au-dessus du point de trouble.

Le bouchage du circuit d'alimentation se fait sans que le pilote soit prévenu par une variation du débit ou un accroissement de la puissance consommée par la pompe. Il y a donc risque d'extinction du réacteur en cours de vol sans avertissement.

Il existe actuellement deux procédés qui peuvent éliminer sélectivement les paraffines droites des kérosènes. Le plus ancien consiste à former un complexe d'addition (adduct) entre les paraffines droites et l'urée. Les chaînes de paraffine sont engagées dans les tunnels formés par les cristaux d'urée. Ces paraffines peuvent être libérées par mise en solution des cristaux (clathrates) dans l'eau. Il faut noter que les paraffines ainsi obtenues peuvent être utilisées comme matière première pour la production de détergents synthétiques biodégradables.

Le deuxième procédé utilise les propriétés particulières des tamis moléculaires ou réseaux cristallins dont les diamètres des pores sont juste suffisants pour admettre le passage des paraffines linéaires mais trop petits pour laisser entrer les paraffines branchées. Dans ce cas la récupération des paraffines est obtenue par chauffage ou par mise sous vide partiel des réseaux.

3. L'EMPLOI DES ADDITIFS EN VUE DE CORRIGER CERTAINS DEFATS DES CARBURANTS

3.1 Formation d'électricité statique

Les carburants en général sont tous susceptibles de se charger d'électricité statique quand ils sont agités. Ce sera notamment le cas lors des chargements. L'importance de la charge est déterminée par la vitesse d'écoulement (les débits pouvant atteindre 2000 litres/minute), la nature du carburant, la présence de certaines impuretés, la température et le dessin de l'équipement utilisé pour effectuer les transferts. Les divers aspects de la formation d'électricité statique dans les fluides faiblement conducteurs en mouvement rapide sont examinés en détail par Gichel (Réf. 29).

Les décharges d'électricité statique accumulée dans les hydrocarbures au cours du remplissage de réservoirs ont provoqué des explosions en raffinerie. Ces explosions sont favorisées par la formation de brouillards dus à l'agitation mécanique.

La seule propriété physique directement liée à la formation d'électricité statique est la conductivité électrique de l'hydrocarbure. La mise à la terre des réservoirs et des tuyauteries de décharge n'est pas suffisante pour empêcher l'accumulation d'électricité statique dans les carburants.

L'emploi d'additifs pour accroître la conductivité des hydrocarbures paraît actuellement une solution valable. La force aérienne canadienne a été la première à utiliser cette voie.

D'après une enquête faite par le CRC en 1963 (Réf. 27), 13% des échantillons de carburéacteur prélevés sur les aérodromes présentent une conductivité inférieure à 1 picomho/m et 70% ont une conductivité inférieure à 5 picomho/m.

Il n'y aurait aucune corrélation entre la conductivité et l'origine du pétrole brut. Les enquêteurs n'ont pas décelé de différences systématiques entre les mesures faites sur JP 1 et sur JP 4.

Les laboratoires de la Shell ont mis au point un additif antistatique à employer au niveau du ppm qui accroît la conductivité. Il s'agit de sels organiques de chrome.

3.2 Stabilité des carburants durant le stockage

Le Southwest Research Institute a examiné, en 1964, 50 additifs expérimentaux (Réf. 28) parmi lesquels trois se sont révélés particulièrement intéressants:

1. Ashland TSA-1
2. Ionol combiné avec un métal deactivator
3. Ethyl AN-702.

Ces additifs sont actifs au niveau de 90 à 100 gr/m³ de carburant.

Toutefois des conclusions quelque peu différentes ont été publiées par ce même Institut (Réf.30) à la suite d'essais de stockage prolongés pendant 4 mois. S'il est exact que la stabilité thermique des mélanges fraîchement préparés est en général nettement meilleure que celle du carburant pur, les essais ont montré qu'après 4 mois, les additifs avaient tendance à détériorer la stabilité du carburant.

Il se pourrait que les expériences aient été faussées par le choix malencontreux d'un carburant de base particulièrement stable, l'auteur ayant observé une amélioration de la stabilité de ce carburant au cours du stockage.

Les additifs employés rentrent dans la catégorie des antioxydants et des dispersants, ces derniers s'opposant à l'agglomération des insolubles formés au cours du vieillissement.

L'emploi de ces additifs n'est pas sans inconvénients par suite de leurs propriétés émulsifiantes qui s'opposent à la décantation de l'eau éventuellement rencontrée au cours des transferts. L'existence de ce problème a nécessité la mise au point d'un appareil capable de mesurer la capacité de rétention de l'eau par les carburants (CRC - Water Separometer). Il faut noter que les additifs anti-rouille présentent très souvent ces mêmes inconvénients.

3.3 L'activité des microorganismes dans les carburants pour réacteurs et les phénomènes de corrosion qui en résultent

Peu de temps après la mise en service des avions à turbines les utilisateurs ont constaté l'existence d'un phénomène qui ne s'était jamais présenté avec les avions propulsés par des moteurs à essence. Les réservoirs des avions à turbine subissaient des attaques par corrosion qui étaient liées à la présence de dépôts visqueux sur les parois. Bien que ces parois étaient recouvertes d'un enduit protecteur à base de caoutchouc nitrile et de résines phénoliques, elles étaient piquées en plusieurs endroits et plus particulièrement là où les dépôts sédimentaient au cours des périodes de repos des avions.

Des examens microscopiques de ces dépôts visqueux ont rapidement révélé la présence de nombreux microorganismes comprenant des bactéries, des moisissures et des levures. Ces organismes se sont révélés capables de se développer sur des hydrocarbures comme seule source de carbone. Ce malencontreux phénomène de corrosion a suscité des recherches nombreuses en vue de mettre à profit cette particularité pour tenter de résoudre le problème de la faim dans le monde. La production de protéines alimentaires par l'assimilation bactérienne de suspensions aqueuses d'hydrocarbures paraffiniques est actuellement étudiée par plusieurs grandes sociétés pétrolières suite aux résultats obtenus par une équipe de chercheurs français.

Un kérosène pur et sec est incapable de supporter la vie des microorganismes. L'eau en excès de la quantité qui peut être dissoute dans le kérosène est appelée "eau libre"; elle se trouve généralement dispersée uniformément dans le carburant sous forme de très fines gouttelettes. Elle peut provenir de plusieurs sources: condensation de l'humidité atmosphérique lors d'un abaissement de la température, contamination par l'eau présente au fond des réservoirs de stockage, ou par l'eau utilisée pour le ballastage des navires ou encore par les bouchons d'eau utilisés pour séparer des produits différents au cours de leur transport par pipe-lines. L'emploi d'additifs tensio-actifs comme antigivre ou anti-rouille favorise la mise en suspension de l'eau dans les carburants. Ces tensioactifs peuvent également provenir des traitements subis par les kérosènes au cours du raffinage (naphténates ou sulfonates) ou encore de l'oxydation de certains composants du carburant. La présence de substances tensio-actives même à très faibles doses (0,5 ppm) rend difficile la décantation de l'eau libre au cours du stockage et sa séparation au cours des filtrations car ils ont tendance à s'accumuler à la surface des matières filtrantes.

On a constaté que l'interface eau-hydrocarbure des fonds de réservoirs constituait un endroit préférentiel pour le développement des microorganismes dont on a catalogué plusieurs centaines d'espèces différentes.

La présence de particules de rouille autour desquelles l'eau est facilement retenue constitue également un facteur important pour le développement des levures et des bactéries.

Les produits formés au cours de l'attaque des hydrocarbures par les bactéries comprennent des acides organiques qui sont responsables des phénomènes de corrosion observés. La présence de dépôts solides sur les fonds de réservoir peut créer des piles de concentration d'oxygène qui provoquent l'attaque des métaux par électrolyse.

On s'est évidemment intéressé à savoir pourquoi les kérosènes étaient tellement plus favorables que les essences au développement microbien. Une étude poussée a été en 1966 faite par Gordon C. Blanchard (Réf.31) sur le mécanisme des contaminations biologiques dans les carburateurs. Sans vouloir entrer dans les détails de cette publication de 200 pages, il est cependant intéressant de remarquer que des hydrocarbures comme le 1-hexane, le 1-heptène, les trois xylènes sont toxiques pour E.Coli et certaines pseudomonas. Par contre, les oléfines plus longues sont parfaitement assimilées par ces mêmes bactéries.

Il est certain que la présence de plomb tétraéthyle et de fortes concentrations d'oléfines légères n'est pas favorable au développement bactérien. De plus l'eau libre décante beaucoup plus facilement dans les produits légers comme les essences que dans les produits plus lourds.

Les remèdes proposés pour empêcher ces corrosions consistent à maintenir les carburateurs aussi "secs" que possible, à éviter l'introduction de substances tensio-actives favorisant le maintien de l'eau en suspension et à recourir à l'emploi de substances bactéricides suffisamment solubles dans les hydrocarbures et dans l'eau pour agir efficacement aux interfaces. On a préconisé l'emploi de dérivés organiques du bore qui fonctionnent simultanément comme antigivre et comme bactéricide.

Le rôle important joué par l'eau dans ces problèmes a justifié la mise au point de méthodes de dosage rapides de l'eau dans les hydrocarbures. M. Salkowski (Réf. 32) du IIT Research Institute préconise la spectrographie I.R. basée sur le coefficient d'absorption de l'eau à la longueur d'onde de $2,8 \mu$.

Une société pétrolière américaine a mis au point un appareil simple et léger (2,5 kg) qui est capable de détecter en moins de 5 minutes des quantités d'eau libre inférieures à 1 ppm. (Rappelons que les spécifications militaires et commerciales imposent des teneurs maxima en eau libre allant de 5 à 30 ppm suivant les types de carburant.)

3.4 Additifs modifiant les propriétés d'écoulement des kérosènes

En cas d'atterrissage brutal, il arrive fréquemment que le carburant se répande à la suite de ruptures des réservoirs ou des canalisations en provoquant des incendies qui compliquent ou rendent impossible le sauvetage des occupants.

Pour éviter ces accidents on a pensé à gélifier le carburant. Sur les hélicoptères on a essayé des systèmes qui provoquaient la gélification quasi instantanée du carburant par l'injection d'un agent gélifiant quelques instants avant le contact avec le sol. Ces systèmes se sont révélés trop compliqués sur les avions dont les réservoirs sont nombreux et dispersés.

On essaye également l'emploi de carburants pré-gélifiés obtenus en dissolvant à 55°C , 1,5% d'un agent gélifiant (N-coco- γ -hydroxybutylamine ou NHBA). Par refroidissement à 45°C , le carburant prend en une masse de consistance crémeuse.

Des essais au cours desquels on laissait tomber d'une hauteur de 12 mètres des réservoirs de 450 l ont montré que le carburant normal était projeté dans un rayon de 10 m, alors que le carburant gélifié restait sur place.

L'utilisation de carburants gélifiés nécessiterait toutefois des modifications dans le système d'alimentation. On a pensé à installer dans les réservoirs des outres gonflables pour pousser la masse vers une pompe qui provoquerait mécaniquement la liquéfaction du gel.

On pourrait également recourir à un échangeur de chaleur pour liquéfier le gel par réchauffage au-dessus de 55°C .

Les experts estiment que l'emploi de carburants gélifiés réduirait les risques d'incendie d'environ 90%.

4. AUTRES SOLUTIONS PROPOSEES POUR LES VOLS SUPERSONIQUES ET HYPERSONIQUES

La capacité d'absorption de la chaleur requise pour un carburant est directement liée à la vitesse de déplacement de l'avion, comme illustré à la figure 4.

Jusqu'à Mach 4 il est possible d'utiliser les carburants conventionnels avec une capacité d'absorption située entre 344 et 490 kcal/kg. Au-delà de cette vitesse, l'échauffement aérodynamique de la couche d'air limite ne permet plus de refroidir les moteurs à l'air. On peut accroître la capacité de refroidissement du carburant en utilisant sa chaleur de vaporisation, ce qui permet de gagner environ 55 kcal/kg. Toutefois, cette opération doit se faire sans formation de coke ou d'autres dépôts solides, ce qui ne va pas sans difficultés.

En vue d'atteindre des capacités de refroidissement nettement plus élevées on a proposé d'utiliser des gaz liquéfiés tels que l'hydrogène et le méthane ou de recourir à des réactions endothermiques qui transformeraient un hydrocarbure liquide en un mélange de produits combustibles. On peut imaginer plusieurs types de réactions endothermiques qui présentent un intérêt théorique: citons la déshydrogénation de paraffines ou de cycloparaffines, le cracking ou la dépolymérisation et la déshydrocyclisation.

On peut ainsi montrer que par déshydrocyclisation à 725°C , le n-octane serait capable d'absorber 800 kcal/kg par voie chimique en plus des 570 kcal absorbées physiquement, soit 1370 kcal au total, alors que le méthane liquide ne pourrait en absorber que 810 dans les mêmes conditions de température et de pression. Mais il ne faut pas perdre de vue que la validité de ces propositions théoriquement intéressantes repose sur une série d'hypothèses pour le moins hardies. On suppose que la réaction se ferait avec 100% de conversion alors qu'elle n'est même pas appliquée industriellement à ce jour! La déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques avec production d'hydrogène serait pourtant d'un haut intérêt, mais jusqu'à présent les conversions sont faibles et les catalyseurs se désactivent très rapidement par suite de la formation de carbone. Pratiquement la réaction la plus réalisable dans l'état actuel des connaissances est la déshydrogénation des cycloparaffines qui constitue la réaction

principale du reforming catalytique pratiqué dans les raffineries. Pour qui connaît les conditions de marche d'un reforming catalytique il peut paraître audacieux, sinon chimérique, de vouloir effectuer cette opération à bord d'un SST. Le catalyseur à base de platine ne travaille bien que sous une forte pression partielle d'hydrogène (35 kg généralement) qui nécessite des recyclages importants de l'hydrogène produit par la réaction. Cette réaction nécessite un volume de catalyseur qui est fonction de la vitesse spatiale (liquid hourly space velocity) ou rapport du volume d'hydrocarbure passé par heure à l'unité de volume de catalyseur.

D'après H.R. Lander, Jr., (Réf.37) on atteindrait un pouvoir de refroidissement de 1110 kcal/kg en deshydrogénant sur platine le méthylcyclohexane en toluène à 725°C à une vitesse spatiale de 100, alors qu'en raffinerie on travaille à une vitesse spatiale de 1,5 à 2, c.à.d. avec une quantité de catalyseur 50 fois plus importante.

La mise en route d'un réacteur de reforming nécessite une procédure de réchauffage du lit catalytique sous pression d'hydrogène en provenance d'une source extérieure.

Mais l'objection la plus grave qui peut être opposée à cette proposition est d'amener finalement dans le réacteur un combustible purement aromatique alors qu'on a vu précédemment les inconvénients que cela présente du point de vue de la combustion. L'utilisation simultanée d'aromatiques et d'hydrogène comme carburant présentera probablement des problèmes.

Les autres réactions catalytiques proposées paraissent encore plus difficiles à réaliser à bord d'un avion.

4.1 Les carburants cryogéniques

Le tableau n° 5 suivant donne les caractéristiques de quelques gaz liquéfiés. La colonne de droite indique la capacité de refroidissement par kg de carburant.

TABLEAU 5

Caractéristiques de quelques gaz liquéfiés

	Température initiale	T° finale	Chaleur absorbée/kg
Méthane	-162°C (pt. ébul.)	650	706 kcal.
Propane	-187°C (pt. congél.)	650	566 kcal.
Hydrogène	-252°C (pt. ébul.)	650	3.340 kcal.

Rappelons que le kérosène pourrait absorber environ 400 kcal/kg en utilisation normale.

L'hydrogène liquide est très attrayant du point de vue de l'énergie massique et de la capacité d'absorption calorifique. Sa faible énergie volumique par contre imposerait des réservoirs de grand volume peu souhaitables du point de vue de l'aérodynamique. Les problèmes de manipulation et d'isolement thermique à résoudre sont très importants. Quant au méthane liquide il bénéficie d'une densité six fois plus élevée que celle de l'hydrogène et d'une énergie volumique deux fois plus grande.

Dans une étude récente, faite au Lewis Research Center (Réf.35), les auteurs comparent les prix d'exploitation d'un SST alimenté en méthane et en kérosène. Les conclusions de cette étude sont très optimistes puisque les auteurs indiquent que l'emploi du méthane pourrait réduire les coûts directs d'opération de près de 30% à condition de trouver un moyen de réduire les pertes par évaporation et de ne pas alourdir le SST exagérément. Jusqu'à présent les coûts de production de l'hydrogène liquide sont beaucoup trop élevés; on a estimé qu'il faudrait diviser ces coûts par 3 ou 4 pour rendre les vols hypersoniques compétitifs vis-à-vis des transports subsoniques ou supersoniques (Réf.36).

4.2 Les combustibles dérivés du bore

Si l'hydrogène est le corps qui a la plus forte chaleur de combustion par unité de poids, le bore est le métal qui a la plus grande chaleur de combustion par unité de volume. Ces propriétés ont attiré l'attention des chimistes à la recherche de carburants à haute énergie pour la propulsion des fusées.

C'est principalement au cours de la décade 1950-60 que le plus grand nombre de travaux sur les dérivés du bore ont été publiés.

Le composé le plus simple de la série est le gaz diborane B_2H_6 . Mais ce sont les pentaborane B_5H_9 , et décaborane $B_{10}H_{14}$ (obtenus par polymérisation thermique du diborane) qui ont fait l'objet des études les plus avancées (par Olin Mathieson entre autres).

A côté de propriétés intéressantes comme la grande vitesse de propagation de flamme qui permet d'utiliser des chambres de combustion courtes, la facilité d'inflammation, et la chaleur de combustion élevée tant par unité de volume que par unité de poids, les dérivés du bore présentent de graves inconvénients: beaucoup de ces produits s'enflamment spontanément à l'air; leur prix de revient est très élevé, enfin les produits de combustion, bore libre et oxyde de bore (B_2O_3) donnent lieu à des phénomènes d'érosion des tuyères, de corrosion des chambres de combustion et d'encrassement par formation de dépôts solides. La corrosion observée semble due à l'action combinée sur les métaux de l'atmosphère oxydante et de l'oxyde de bore (liquide à haute température) qui joue le rôle de "fondant".

Les inconvénients l'ont emporté sur les avantages entrevus et actuellement, même les fusées spatiales pour lesquelles la question du prix du combustible n'intervient que faiblement, ne les utilisent pas.

Notons en passant que les alkyle - boranes, où l'hydrogène est partiellement remplacé par des groupes méthyle, éthyle, (ou C_nH_m en général) présentent les mêmes inconvénients et ont des chaleurs de combustion plus basses que celles des boranes.

Avant de quitter ces composés "exotiques" il est intéressant de signaler les essais qui ont été faits avec un autre dérivé du bore, à savoir le borohydrure d'aluminium.

Ce composé brûle facilement dans l'air, même à des conditions extrêmes de température et de pression (Réf.38). On a montré que ce composé et ses mélanges avec le JP-4 peuvent brûler dans un courant d'air à Mach 2 (température statique - $100^\circ C$, pression statique 14 mmHg), sans accroche flamme alors que le JP-4 seul était incapable d'entretenir la combustion dans ces conditions.

BIBLIOGRAPHIE

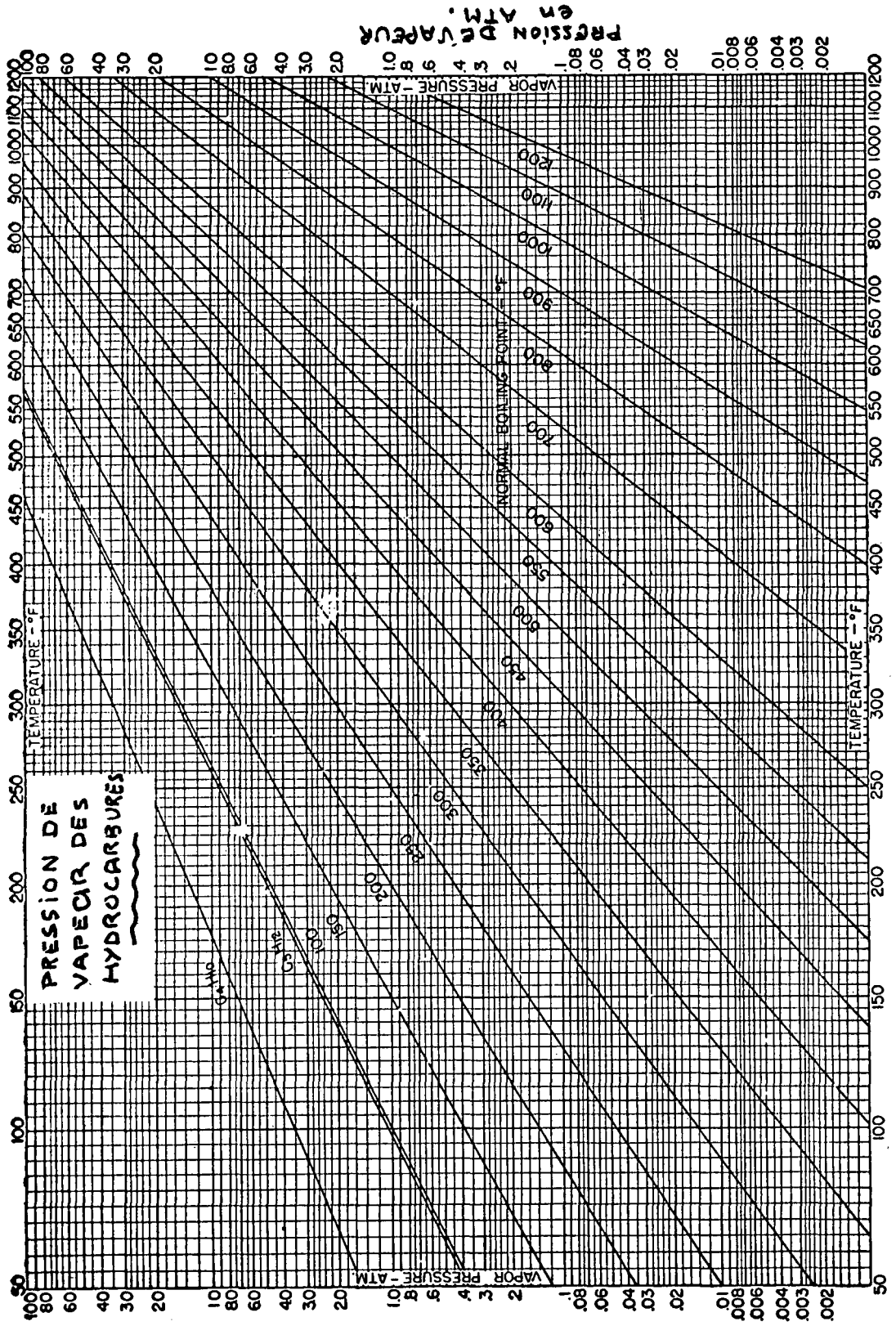
1. *Materials Research and Standard* - ASTM, June, 1967, p. 235.
2. Batchelder, A.H. *Supersonic Air Transport Engine Development and Fuel Requirements*. USA Panel Discuss. 29, paper 4-7th W.P.C. Mexico, 1967.
3. *Supersonic Transport - Rapport n° 143 - Long Range Planning Service*. Stanford Research Institute. Août, 1962.
4. Kinney, G.T. *O. & G. Journal*, Vol.65, n° 22, May 29, 1967, p. 31.
5. Davis, J.D.
Eden, R.Q.E. Panel Discussion 29 - Paper 5-7th W.P.C. Mexico, 1967. *Supersonic Air Transport Engine Developments and Fuel Requirements Europe*.
6. Salé, B. *Carburéacteurs à haute énergie volumique d'origine pétrolière*. Revue I.F.P., octobre, 1962, p. 1260.
7. Hibbard, R.R.
Olson, W.T. *Fuels for Turbojets and Ramjets*. AGARD, Vol.17, 1964, p. 220.
8. *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn.* Vol.28, 1962, p.370-7.
9. Dukek, W.G. *J. Inst. Petrol*, Vol.50, 1964, p. 273-296.
10. Strauss, K.H. S.A.E. Publ. No.650297, March 8, 1965.
11. Burggraf, F.
Shayeson, M. S.A.E. Publ. Vol.74, Feb. 1966, p. 82.
12. Bagnetto, L. *Thermal Stability of Hydrocarbon Fuels*. Air Force Aero Propulsion Laboratory Wright-Patterson Air Force Base APL-TDR-64-89, Part III.
13. Bachman, K.C. S.A.E. Pub. Vol.74, No.4, April 1966, p. 48-52.
14. Burggraf, F.
Shayeson, M. S.A.E. Pub. No.987 A, Janv. 1965.
15. Armstrong, W.H.
et al. *Petrol. Process* Vol.12, Feb. 1957.
16. Landen, E.W. *Oxidation and Color Formation in Diesel Fuels*. Proceedings of the 5th Annual Diesel Fuel Conference of the US Bureau of Mines, Bartlesville (Okla.), May 17-18, 1951.

17. Johnson, J.E.
et al. Ind. Eng. Chem. Vol.47, June 1955, p.1226-1230.
18. Sheiler, R.
et al. *A Study by Light Scattering of the Effect of High Temperature on the Formation of Insolubles in Jet Fuels.* Naval Research Lab. Report 5553, Oct. 4, 1960.
19. DroegemueLLer, E.A. *Fuel Requirements for Supersonic Transports.* 6th W.P.C. Frankfurt, June 19-26, 1963, Section 7, Paper 20.
20. Foster, R.P.
Sutphin, E.M. *National Aeronautic and Space Engineering and Manufacturing Meeting.* Los Angeles (Cal.). S.A.E. 650805, Oct. 4-8, 1965.
21. Ragozin, N.A. *International Series on Aeronautics and Astronautics.* Division III, Vol.3. *Jet Propulsion Fuels.* Pergamon Press, 1961.
22. Industr. Eng. Chem. Vol.46, No.10, 1954.
23. Comm. 650297 - S.A.E. Section South California, March 8, 1965.
24. C.R.C. Report No.380.
25. Harris, D.N. *Aviation Fuel Safety.* International Automotive Engineering Congress, Detroit (Mich.), Jan. 11-15, 1965.
26. Hager, J.A. *High Temperature Hydrocarbon Fuels and Subsonic Flight Environments.* International Automotive Engineering Congress, Detroit (Mich.), Jan. 11-15, 1965.
27. S.A.E. Journ. Vol.71, No.11, Nov. 1963, p.75.
28. Johnson, R.K.
Anderson, E.L. *Effects of Additives on the Storage Stability of High Temperature Fuels.* Southwest Research Institute, Tech. Report AF APL-TR-64-142, Dec. 1964.
29. Gichel, F.G. Chemical Engineering, March 13, 1967, p.153.
30. Johnston, R.K. *Improving the Storage Stability of Jet Fuels by the Use of Additives.* S.A.E. Paper G. 393 (Mid. Continent Section), Feb. 1964.
31. Blanchard, G.C. *Mechanism of Microbiological Contamination of Jet Fuel and Development of Techniques for Detection of Microbiological Contamination.* Defense Documentation Center Report A.D. 637876, Part 3, Sept. 1966.
32. Salkowski, M. *Detection of Water in Jet Fuel and Residual Fuels.* Item 1 and 2. Defense Documentation Center Reports A.D. 638223, A.D. 638224, Sept. 1966.
33. Oil and Gas Journal, Janv. 30, 1967, p.120.
34. Henderson, H.T.
Nixon, A.C. *Effect of Oxygen Concentration on the Thermal Stability of Naphtenes.* ACS, Miami Beach Florida. Preprints Vol.12, No.1, April 1967, p.119.
35. Oil and Gas Journal, July 3, 1967, p.60.
36. Oil, Paint and Drugs R. May 1, 1967, p.7.
37. Lander, Jr., H.R.
Lengel, A.E. *Hydrocarbon Fuels for Hypersonic Vehicles.* Air Force Aero Propulsion Laboratory, Rep. A.D. 642764.
38. Fletcher, E.A.
et al. A.C.S. Meeting. *Combustion of Highly Reactive Fuels in Supersonic Airstreams.* Lewis Research Center, NASA, Cleveland (Ohio), April 5-10, 1959.

D'autres informations sur les composés du bore ont été publiées dans les revues ci-dessous:

- W.A.B., Next Jet Fuel, *Hydroborons, in place of 'Hydrocarbons'?* Petroleum Processing, Vol.12, No.1, January 1957, p.15-16.
- Weillmeunster, Earl A. *Utilization of High Energy Fuel Elements.* Industrial and Engineering Chemistry, Vol.49, No.9, September 1957, p.1337-8.
- A.C.S. Meeting. *High Energy Fuels.* Boston, April 1959.

Tableau No. 1 Pression de vapeur des hydrocarbures d'apres J.B. Maxwell - Data book on Hydrocarbons
Ed. van nostrand



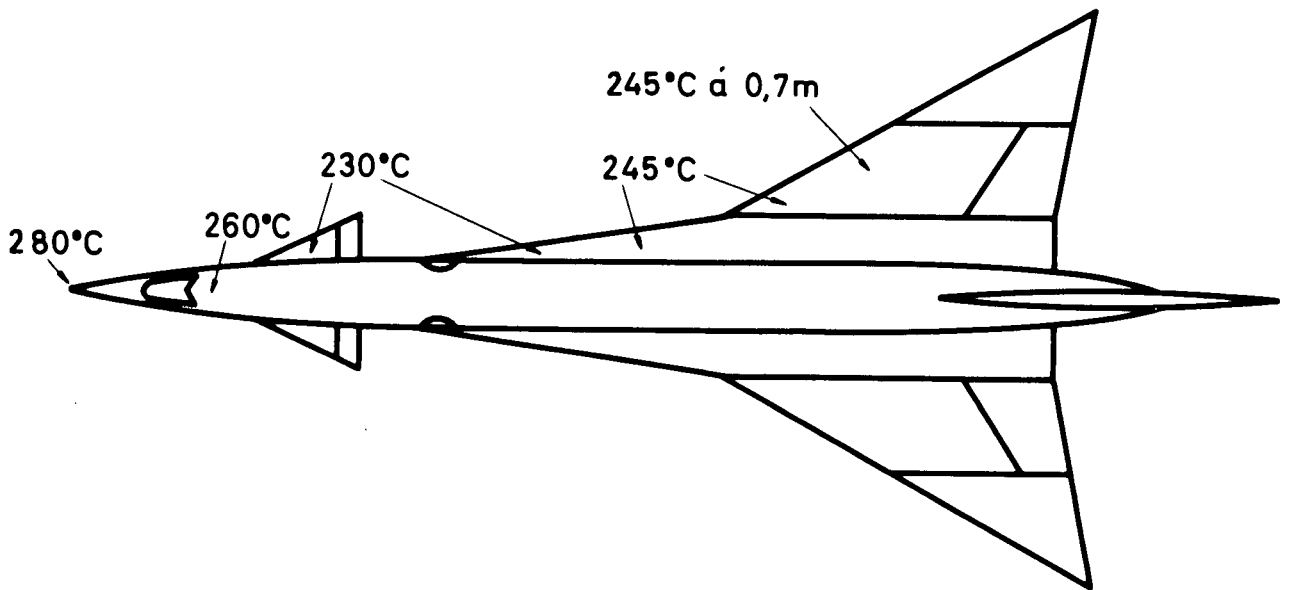


Fig.2 Températures de surface à vol Mach 3

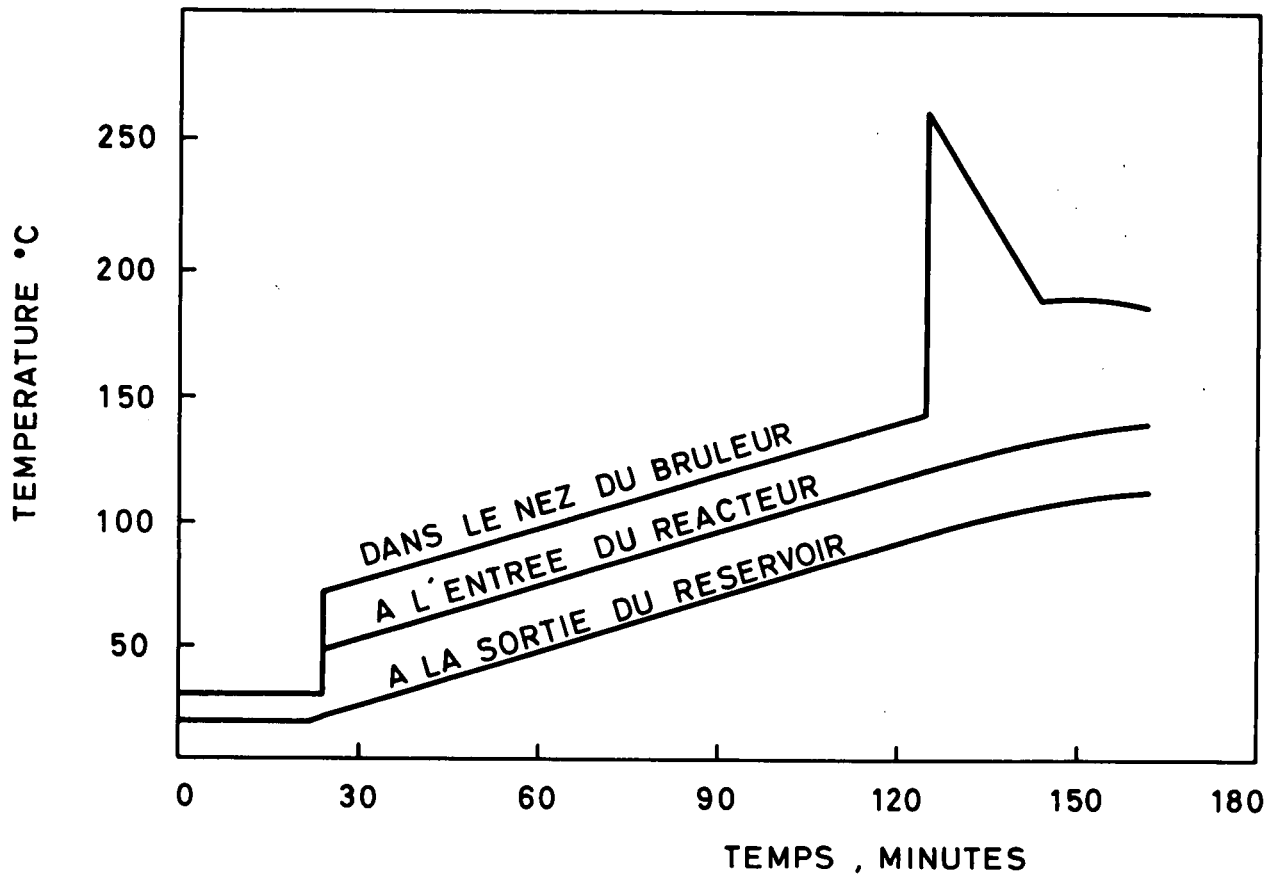


Fig.3 Températures du fuel

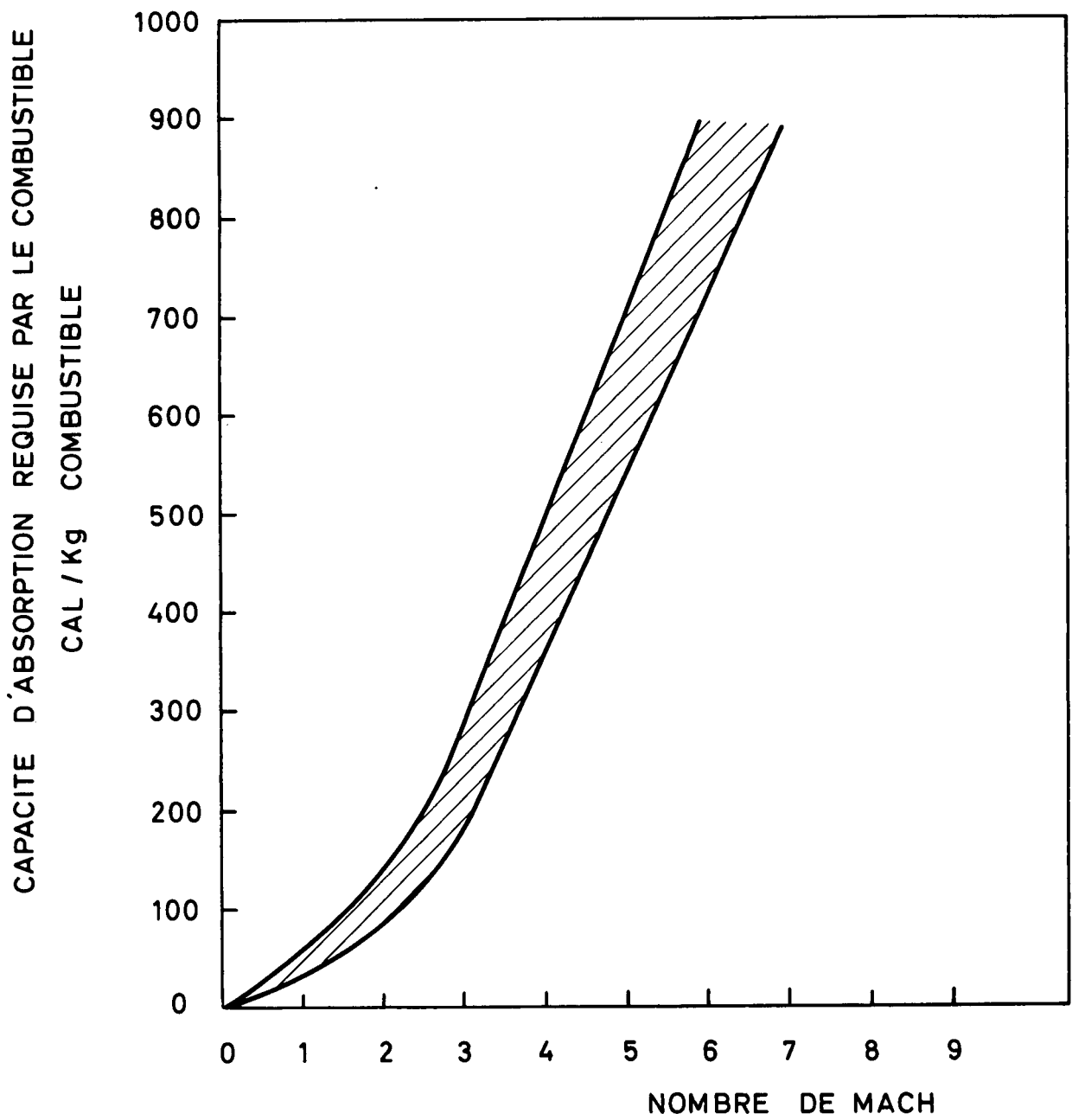


Fig.4 Capacité d'absorption calorifique requise par le combustible en fonction du nombre de Mach

CHAPITRE C

LUBRIFIANTS ET FLUIDES HYDRAULIQUES

par

Georges Souillard

Directeur Général de Labofina S.A.
Bruxelles

- PARTIE I - CONSIDERATIONS SUR LES LUBRIFIANTS ET LES FLUIDES HYDRAULIQUES
- PARTIE II - PRODUITS DE BASE POUR HUILES LUBRIFIANTES ET FLUIDES HYDRAULIQUES
- PARTIE III - ADDITIFS
- PARTIE IV - AUTRES TYPES DE LUBRIFIANTS

PARTIE I

CONSIDERATIONS SUR LES LUBRIFIANTS ET LES FLUIDES HYDRAULIQUES

Les conditions générales qui prédominent dans les vols supersoniques et hypersoniques se manifestent avant tout par la prépondérance des contraintes thermiques ainsi qu'en témoigne le tableau no. 1.

TABLEAU 1

Température de l'huile dans un réacteur suivant les conditions de vol

	<i>Vol subsonique</i>	<i>Vol transonique</i>	<i>Vol supersonique</i>
Temp. max. des paliers (°C)	175	260	310 à 370
Temp. moy. de l'huile (°C)	65 à 120	120 à 175	175 à 230

L'impératif de températures de plus en plus élevées au fur et à mesure que la vitesse de croisière augmente pèse lourdement sur les lubrifiants et les fluides hydrauliques au point que les développements acquis dans ce domaine contribuent largement à repousser la limite de vitesse.

Jusqu'à présent la plupart des problèmes de lubrification ont été résolus en faisant appel à des composés organiques ou bien d'origine pétrolière ou bien synthétiques, la nature même de ces produits leur confère un seuil de température qu'ils ne peuvent dépasser.

Il arrive donc un moment où la lubrification doit être repensée pour la seule raison qu'il faut faire appel à des lubrifiants qui sortent de la voie conventionnelle : les lubrifiants solides, les métaux et les sels fondus, les gaz obligent en effet à revoir le dessin des systèmes de lubrification. Dans ce domaine beaucoup de chemin doit encore être parcouru pour que des solutions vraiment satisfaisantes puissent être proposées.

Que faut-il entendre par lubrifiants et fluides hydrauliques ? On peut dire, en raccourci, que tout ce qui accomplit une fonction de lubrification est un lubrifiant. Les huiles lubrifiantes assument un rôle majeur mais il existe des mécanismes qui, de par leur configuration ou leur localisation, se prêtent mal à une lubrification avec une huile et il est préférable d'utiliser une graisse ou un lubrifiant solide.

Les fluides hydrauliques sont des vecteurs de force, ils ne diffèrent des huiles lubrifiantes que par des détails, à tel point que dans des conditions d'utilisation normale, une huile minérale, pour autant qu'elle ne soit pas trop visqueuse, peut être à la fois une huile lubrifiante et un fluide hydraulique. Lorsqu'on se livre à un travail d'investigation sur une composition synthétique, il est bien difficile de dire a priori sur quoi on va déboucher, ce n'est qu'un inventaire des propriétés qui permet l'orientation finale. Horny et Reynaud (1) demandent au lubrifiant avant tout un bon pouvoir lubrifiant suivi d'une bonne tenue à l'oxydation, d'une bonne stabilité thermique, d'une bonne résistance au moussage, d'un bon pouvoir anti-corrosif et d'une bonne courbe de viscosité; tandis que pour le fluide hydraulique ils préfèrent avant tout une bonne stabilité thermique, et par après un bon pouvoir lubrifiant, une bonne courbe de viscosité, un bon facteur de compressibilité, une bonne résistance à l'oxydation. Il est bien certain que la résistance au feu est une caractéristique plus utile pour un fluide hydraulique qui travaille sous haute pression et circule en pratiquement tous les points de la structure de l'avion que pour l'huile lubrifiante.

Pour la mise au point du lubrifiant ou du fluide il faut considérer plusieurs étapes : tout d'abord la sélection d'une entité chimique dont les caractéristiques intrinsèques se rapprochent du but recherché, la combinaison de deux ou plusieurs composés permettant de combiner en un seul mélange les caractéristiques désirables des composants, l'ajoute d'additifs permettant de corriger certains points faibles.

Le mélange de certains composants constitue une voie fructueuse d'investigation, c'est ainsi que Velikovsky et Kazhdan (2) améliorent les propriétés lubrifiantes des silicones en y ajoutant de l'huile minérale tandis que Hayashi (3) et Fainman (4) procèdent en ajoutant un diester. Dans un autre ordre d'idée Klaus et al. (5) trouvent qu'un mélange d'éther de polyphényle avec une huile minérale ou un diester a de meilleures propriétés anti-usure que chacun des composants. Mais de telles synergies peuvent ne pas toujours jouer dans un sens favorable et avant d'adopter un mélange comme formule définitive il faut se livrer à une investigation

poussée. On peut à ce propos citer le cas des mélanges de silicone et de diester évoqués plus haut. Leurs bonnes propriétés lubrifiantes prouvées en laboratoire ne se répètent malheureusement pas en pratique, des essais sur réacteur (6) ont même conduit à des résultats désastreux.

La certitude de la validité d'une formule ne peut donc être obtenue que par une évaluation des plus étendues allant jusqu'à l'essai pratique en service.

BIBLIOGRAPHIE

1. Horny, Ch.
Reynaud, Fr. *Lubrifiants pour turboréacteurs de hautes performances.* ONERA, Memo Tech. No.23 - 1961.
2. Velikovskiy, D.
Kazhdan, P. *Sov. po voprosana novai tech. v. nep. pron., Z.* 1958, p.245-9.
3. Hayashi, K. *Kogya Kayakii Zasshi.* Vol.60, 1951, p.430-3.
4. Fainman, M. U.S. Pat. 2.950.250 - 23.8.60.
5. Klaus, E.
et al. Tech. Doc. Rep. No. WADD - TR 60-898, pt.2 - fév. 1962.
6. Davidson, T.F.
et al. *USAF Experience with Synthetic Gas Turbine Lubricants.* SAE, 1955.

1. HUILE LUBRIFIANTE ET SYSTEME DE LUBRIFICATION

L'huile lubrifiante doit être considérée comme un constituant intégral du moteur dont la performance est critique pour sa bonne marche.

En général, un lubrifiant voit ses propriétés évoluer très progressivement : parfois l'évolution suit les développements techniques, parfois elle les devance ouvrant ainsi la porte à des perfectionnements mécaniques.

L'avènement de l'aviation commerciale supersonique crée une situation nouvelle : les conditions rencontrées ne sont pas le fait d'une progression constante, mais résultent d'un bon en avant réclamant des performances qui jusqu'alors ne s'étaient pas avérées nécessaires. La sélection du lubrifiant adéquat devient alors une tâche délicate qui requiert un intense effort de recherche.

1.1 Fonctions et sollicitations de l'huile lubrifiante

Comme dans la plupart de ses applications, l'huile pour réacteur a un double rôle : lubrifier les pièces en frottement et contribuer à l'élimination des calories provenant du frottement. Williams (1) cite plusieurs facteurs qui influencent la lubrification des réacteurs des engins volant à grande vitesse:

- Les sévères restrictions en espace et en poids qui s'imposent tout au long de la conception d'un avion supersonique ne permettent pas de surdimensionner les paliers, ce qui aurait l'avantage de diminuer les pressions spécifiques et par là les températures;
- Pour réduire au minimum les vibrations, on ne peut tolérer qu'un jeu minimum dans les paliers;
- La nécessité d'une réponse rapide, précise et douce aux sollicitations exige un torque minimum dans tous les paliers;
- L'environnement en haute altitude favorise l'évaporation, ce qui contribue à la dégradation du lubrifiant (il ne faut pas oublier qu'à 23.000 mètres d'altitude, la pression ne représente plus que 4% de ce qu'elle est au niveau de la mer);
- L'exposition aux hautes températures pendant de longues périodes se traduit par la détérioration de la plupart des matériaux connus pour la lubrification.

C'est finalement ce dernier facteur qui est prédominant pour la dégradation de l'huile. Il est bien connu que chaque fois que la température augmente de 10°C, la vitesse de dégradation est doublée.

Le tableau n° 1 qui découle des données de Berkey (2) et Morris (3) montre clairement l'influence marquante qu'a la vitesse de l'engin sur la température à laquelle l'huile travaille.

La dégradation de l'huile lubrifiante n'est pas que le fait du facteur thermique, elle est aggravée par l'oxydation et à un moindre degré par l'hydrolyse. Le facteur temps est aussi primordial car l'huile doit pouvoir assurer un bon service sans qu'on doive recourir à des vidanges fréquentes. Enfin, il ne faut pas oublier que le type de service auquel l'huile est soumise peut influencer le comportement de l'huile, les décollages en particulier créent des conditions particulièrement sévères, or il est prévu qu'un avion supersonique doit en accomplir cinq par jour en moyenne.

A la différence de ce qui se passe dans les moteurs à piston, l'huile lubrifiante dans un réacteur n'est normalement pas contaminée par le carburant ou les produits de la combustion. Par contre, malgré tout le soin pris pour dessiner et construire les joints, l'huile est brassée avec de l'air à très haute température, ce qui contribue à sa dégradation. Le phénomène est d'ailleurs aggravé par la présence de nombreux métaux tels que bronze, acier, argent, plomb, magnésium, chrome... qui catalysent l'oxydation de l'huile.

La dégradation de l'huile se manifeste de diverses façons, en particulier en augmentant la viscosité, en rendant l'huile acide et en formant des dépôts.

La viscosité règle le débit qui conditionne l'évacuation des calories, une viscosité trop élevée ralentit le débit, ce qui augmente les températures entraînant ainsi l'accélération de la dégradation. Il est difficile de dire quand l'augmentation de viscosité devient dangereuse, cela dépend beaucoup de la conception du système de lubrification. Bedell (4) cite qu'il est possible de multiplier par trois la viscosité sans pour autant porter le débit à un niveau dangereux.

La dégradation de l'huile se traduit par une augmentation de l'indice d'acide; l'expérience montre que pour les huiles synthétiques l'indice d'acide est une valeur indicatrice de la dégradation mais n'entraîne pas nécessairement des effets secondaires néfastes. Il est même des cas où des huiles avec un indice d'acide marqué acquièrent de bonnes qualités anti-usure. Une huile synthétique bien formulée n'est pas corrosive pour les différentes pièces métalliques même lorsqu'elle accuse une certaine acidité. Le plus souvent les problèmes de corrosion apparaissent en pratique à cause de l'introduction de contaminants dans le système de lubrification, par exemple les produits de nettoyage ou l'eau.

Les dépôts représentent de loin la conséquence la plus dangereuse de la dégradation. Non seulement les dépôts peuvent s'accumuler en certains points du circuit d'huile et contrarier le débit, mais ils peuvent aussi colmater

certaines orifices ou même des filtres, empêchant la lubrification de s'opérer, ce qui peut conduire à des conséquences très graves. Ce ne sont ni la viscosité, ni l'indice d'acide qui décident de l'opportunité de la vidange d'huile mais la tendance à donner des dépôts. On ne vidange pas une huile pour les dépôts qu'elle a donnés mais pour les dépôts potentiels qu'elle contient, car d'une part, si on enlève l'huile du système lubrifiant on y laisse la plupart des dépôts qui y sont adhérents et d'autre part, lorsque l'huile arrive à un certain niveau de dégradation, il y a accélération dans la formation de dépôt.

Il vaut donc mieux vidanger fréquemment, car c'est une opération facile, que de laisser aller l'huile et devoir, à cause des dépôts, procéder à un démontage du réacteur; c'est une opération coûteuse et qui immobilise l'appareil; l'objectif est de procéder aux révisions au plus tôt toutes les 2.000 heures, un laps de temps plus long ne peut que se traduire par une économie d'exploitation.

1.2 Classification des huiles lubrifiantes

Bien que rien d'officiel n'existe en dehors des spécifications, les huiles sont couramment classées par types suivant leurs performances.

Huiles Type I. Ce sont les huiles reprises dans les spécifications MIL-L-7808 ou DERD 2487, elles sont utilisées aussi bien dans l'aviation militaire que dans l'aviation civile pour les vols à régime subsonique.

Elles sont avant tout constituées principalement d'un diester, généralement c'est le 2-di-éthyl-hexyl sébaçate mais, dans un but d'économie, on peut faire appel à des azélates, des pélargonates et des adipates. On y ajoute des améliorants de viscosité surtout si on doit répondre à la spécification anglaise; les qualités lubrifiantes sont le plus souvent améliorées en ajoutant du tricrésylphosphate et les qualités anti-oxydantes sont renforcées par un additif, le plus souvent la phénothiazine.

Huiles Type II. Ce sont les huiles répondant aux spécifications MIL-L-23699, MIL-L-9236 B et DERD 2493. Ce type d'huile a été introduit en 1963, il satisfait les avions supersoniques de la première génération. Ces huiles peuvent être employées dans des conditions de température plus élevées que celles du type I d'environ 50 à 100°C. Cette catégorie est surtout représentée par les esters de polyol (esters de pentaérythritol par exemple) additionnés d'additifs pour contrôler l'oxydation et la corrosion et améliorer le pouvoir lubrifiant.

Huiles Type III. Cette catégorie doit satisfaire les avions volant à Mach 3 et au-delà. Alors qu'une huile type II permet d'opérer entre 200 et 250°C, l'huile type III devrait pouvoir améliorer la performance de 100 à 150°C. Cette catégorie est encore au stade de développement et, à présent, le meilleur candidat est représenté par un polyphényl éther à cinq noyaux, le 5P4E. D'autres voies sont en cours de développement, particulièrement dans le domaine des pyrazines. Dans l'état actuel des investigations, il semble que, pour arriver à une solution, il faille faire des concessions sur les caractéristiques à basse température.

Pour essayer d'asseoir cette classification sur des bases plus précises, on a établi un classement en se référant aux performances à l'essai Erdco; de plus, les types ont été étendus jusqu'au n° IV, tandis que des types intermédiaires ont été ajoutés. Le tableau n° 2 donne le classement des huiles d'après leurs performances à l'essai Erdco.

1.3 Lubrification des réacteurs

Bien que variant dans les détails, les systèmes de lubrification en usage sur les réacteurs s'inspirent tous d'un schéma plus ou moins identique d'un système en circuit fermé. Il y a tout d'abord un réservoir d'huile, des pompes qui permettent de distribuer l'huile sous pression aux différents points à lubrifier et des pompes de refoulement qui retournent l'huile au réservoir.

Dans le cas des engins supersoniques et hypersoniques, le refroidissement de l'huile ne peut être assuré que par le carburant, le circuit d'huile passe donc par un échangeur, d'après Dukek (5), il passe en moyenne dans l'échangeur 14.000 fois plus de carburant que d'huile. Le circuit d'huile est complété par des systèmes permettant de contrôler la température et la pression de l'huile. La propreté de l'huile est assurée par un ensemble de filtres et le nécessaire est fait pour séparer l'air de l'huile à la sortie des réducteurs et des compartiments des paliers. La figure n° 1, empruntée à Daley (6), donne le schéma du système de lubrification d'un réacteur Pratt et Whitney JTF 17. La figure n° 2 donne une vue cavalière du système de lubrification d'un réacteur Olympus 593 B construit par Bristol Siddeley pour le Concorde. A titre d'information, un semblable réacteur utilise environ 20 litres d'huile dans son système de lubrification.

La température au niveau des roulements dépend beaucoup de l'isolation du flux d'air chaud provenant de la combustion et du dessin des joints. La figure n° 3 donne la conformation très schématique d'un compartiment de palier et de ses joints utilisés dans le réacteur JTF17 déjà cité. La figure ne schématise que la moitié du compartiment, le roulement est donc protégé par deux joints en carbone et six joints-labyrinthes. De l'air frais est soufflé dans le compartiment annulaire compris entre les premier et second joints-labyrinthes, l'air soufflé est à une pression suffisante pour permettre une décharge par l'évent du compartiment annulaire compris entre le second et le troisième joints-labyrinthes. Avec un joint ainsi conçu, il est possible de ne pas excéder, en vol supersonique, une température de 250°C dans le roulement alors que la température de l'air environnant se situe aux environs de 385°C.

1.4 Lubrification des auxiliaires

L'avion, à ses débuts, était pourvu d'un nombre restreint d'accessoires : les pompes pour carburant et fluide hydraulique étaient entraînées directement par le moteur et le générateur de courant continu était directement couplé au moteur.

L'avion moderne doit être disponible par tout temps, il doit dépendre au minimum des facilités au sol, il doit être maniable et confortable; de telles exigences entraînent des servitudes qui nécessitent un nombre d'accessoires de plus en plus élevé. Tous ces accessoires entraînent une surcharge électrique qui demande des générateurs puissants et indépendants du moteur.

1.4.1 Pressurisation de la cabine

Si l'emploi des masques à oxygène est acceptable en aviation militaire, il est difficilement défendable en aviation commerciale car l'altitude de croisière de plus en plus élevée et les temps de vol relativement longs rendraient cette pratique tout à fait inconfortable. Il y a donc nécessité de pressuriser la cabine. Il y a trois possibilités :

- a) emploi d'un compresseur centrifuge entraîné directement par le moteur, ce système était valable sur les moteurs à pistons;
- b) l'air comprimé venant du réacteur est utilisé pour entraîner une turbine à air qui, à son tour, entraîne un compresseur centrifuge qui comprime l'air extérieur aux conditions voulues;
- c) l'utilisation de l'air déjà comprimé dans le moteur, il ne faut pas de compresseurs et ce système n'entraîne pas de problèmes de lubrification.

Au fur et à mesure que l'avion prend de l'altitude, la pression diminue; pour maintenir la pression dans la cabine, le système de compression est de plus en plus sollicité, les besoins sont satisfaits en mettant successivement en route les compresseurs. L'altitude engendrant des basses températures, les derniers compresseurs mis en route peuvent se trouver à très basse température, à moins que l'échauffement cinétique naissant ne vienne corriger cette tendance. Il est souhaitable que l'huile employée pour lubrifier les turbo-compresseurs ait un comportement honorable à basse température. Les huiles répondant à la spécification MIL-L-7808, le plus souvent à base de di-2 éthyl hexyl sébacate, se sont avérées absolument satisfaisantes; les huiles du type II ont une viscosité à basse température moins favorable (9000 cs à -40°C au lieu de 13.000 cs à -55°C), dans certains cas quelques difficultés peuvent en résulter. En aviation subsonique il est de pratique courante d'employer pour cet usage un fluide hydraulique de sécurité à base d'esters phosphoriques, le très bas point de congélation de ce fluide (environ -60°C) et son haut indice de viscosité (supérieur à 160) le prédispose bien pour cet usage; mais en aviation supersonique il est difficile d'envisager l'usage d'un tel fluide car sa volatilité est incompatible avec les températures élevées auxquelles il est soumis.

1.4.2 Système de refroidissement de la cabine

Quelle que soit la méthode de compression employée, l'air quittant le système est trop chaud pour pouvoir être utilisé directement. La réfrigération de l'air peut être assurée de deux façons : on peut faire appel à un système de réfrigération conventionnel au fréon qui assure le refroidissement et la déshumidification; l'entraînement du compresseur au fréon peut être assuré par une turbine à air ou un moteur électrique. La deuxième solution consiste à refroidir l'air sortant du compresseur par détente dans une turbine, il faut donc préalablement comprimer l'air à une pression supérieure à celle désirée dans la cabine.

Les roulements du compresseur au fréon sont lubrifiés par un brouillard d'huile provoqué par la rotation de l'axe; l'huile n'est pas en contact avec le fréon. Les propriétés aux basses températures ne sont valables qu'en service d'hiver, les huiles types I et II conviennent. On peut tirer les mêmes conclusions pour les turbines de refroidissement d'air qui le plus souvent sont lubrifiées par mèches. Les ventilateurs pour la circulation d'air sont graissés avec une graisse à base d'huile synthétique répondant à la spécification MIL-G-23827, elle a une bonne volatilité et peut opérer de -55°C à $+120^{\circ}\text{C}$; une graisse répondant à la spécification MIL-G-7711 peut aussi convenir.

1.4.3 Entraînement à vitesse constante

Cet accessoire est le plus souvent connu sous le signe C.S.D. (constant speed drive). Le but du C.S.D. est de convertir en vitesse constante la vitesse variable disponible à la sortie de la boîte relais (drive gear box), cette vitesse constante est nécessaire pour entraîner l'alternateur. Dans les engins modernes tous les accessoires électriques sont alimentés avec du courant alternatif à 400 cycles. En général, on utilise des alternateurs à 8 pôles tournant à 6.000 tours/minute, l'arbre sortant de la boîte relais tourne à des vitesses oscillant entre 4.000 et 8.000 tours/minute. La transformation de vitesse est généralement faite hydrauliquement, bien que certains C.S.D. utilisent un train d'engrenages différentiels.

Ces appareils ont été dessinés pour opérer avec l'huile MIL-L-7808 mais ils s'accoutument très bien des huiles type II. Les exigences de très basse température ne sont pas indispensables puisque le C.S.D. est mis en route avec les réacteurs. La plupart de ces engins sont pressurisés pour améliorer le rendement de la pompe à haute altitude, la pressurisation est faite à l'aide de l'air comprimé venant du réacteur. Il peut en résulter une contamination de l'huile par l'eau avec toutes les implications que cela comporte, en particulier la corrosion

des pièces en acier et en magnésium. Un autre ennui peut provenir du fait que l'accessibilité du C.S.D. n'étant pas toujours facile, le niveau d'huile peut tomber au-dessous du niveau admissible; il faut donc s'imposer une inspection régulière.

Le C.S.D. à transmission hydraulique est le plus fréquemment utilisé; il existe cependant un autre type d'appareil basé sur un système à engrenages différentiels, dans ce cas l'huile n'intervient seulement que pour lubrifier et refroidir les engrenages et comme précédemment il n'est pas indispensable que les qualités à basse température de l'huile soient exceptionnelles.

1.4.4 Générateurs de puissance auxiliaires (G.P.A.)

Pour que les avions puissent se suffire à eux-mêmes, la tendance est d'avoir recours à des batteries mettant en route un générateur auxiliaire qui à son tour fournit l'air comprimé pour mettre en route les démarreurs des réacteurs. Le générateur auxiliaire peut aussi fournir l'électricité pour le chauffage, l'éclairage, les installations de bord... Il peut agir comme générateur de secours en cas de défaillance du générateur principal.

Les G.P.A. sont en fait des réacteurs miniatures, si bien que les problèmes de lubrification sont quasi similaires à ceux des moteurs principaux : il faut une bonne stabilité à la chaleur et à la température et une bonne compatibilité avec les joints en carbone et les différents élastomères.

1.4.5 Démarreurs

Les avions militaires ont des démarreurs à cartouche explosive. Les avions commerciaux ont des démarreurs à air comprimé, l'air comprimé peut provenir d'une source extérieure ou de plus en plus du G.P.A. Le démarreur à gaz est une petite turbine à air qui doit pouvoir fournir une cinquantaine de chevaux pendant 30 à 40 secondes, délai suffisant pour réaliser l'inflammation du combustible. La lubrification est assurée par trempage des engrenages dans l'huile; les huiles du type I ou du type II conviennent, seuls les impératifs de température au sol interviennent; dans les engins supersoniques les problèmes de basse température en vol sont moins aigus que pour les avions subsoniques.

TABLEAU 1

Incidence de la vitesse sur les températures

Vitesse de croisière	Mach 0,9	Mach 2,2	Mach 3,0	Mach 4,0
Huile dans le réservoir	150°C	180°C	260°C	260-370°C
Huile au refoulement	200°C	285°C	330°C	-
Air dans la cavité du joint	260°C	350°C	535°C	700°C
Paliers	260°C	260°C	315°C	-

TABLEAU 2

Classification des huiles pour aviation d'après les performances à l'Essai Universal Erdco

Catégorie	I	II½	II	II½	III	III½	IV
Conditions de température:							
- roulement	260°C	260°C	260°C	290°C	315°C	345°C	370°C
- huile au réservoir	170°C	205°C	225°C	260°C	290°C	315°C	345°C
- huile à l'entrée	150°C	175°C	205°C	230°C	260°C	290°C	315°C
Vitesse, tours/minute	10.000						
Durée en heures	100						
Débit d'huile cc/min.	600						
Débit d'air, scfm	0,35						

BIBLIOGRAPHIE

1. Williams, F.J. Lub. Eng. Vol. 18, No. 1, janv. 1962, p. 30.
2. Berkey, D.C. *Lubricant Requirements for Advanced Flight Propulsion.* Proceedings of the USAF Aerospace Fluids and Lubricants Conference, juin 1964.
3. Morris, G. Réunion S.A.E. à New York, avril 1964.
4. Bedell, D.W. Esso Air World, mai-juin 1966, p. 148.
5. Dukek, W.G. J. Inst. Pet. Vol. 50, No. 491, nov. 1964, p. 273-296.
6. Daley, J.A. Lubrication of the SST engine, SAE Paper No. 660711, 1966.

JTF 17 A MACH 2,7

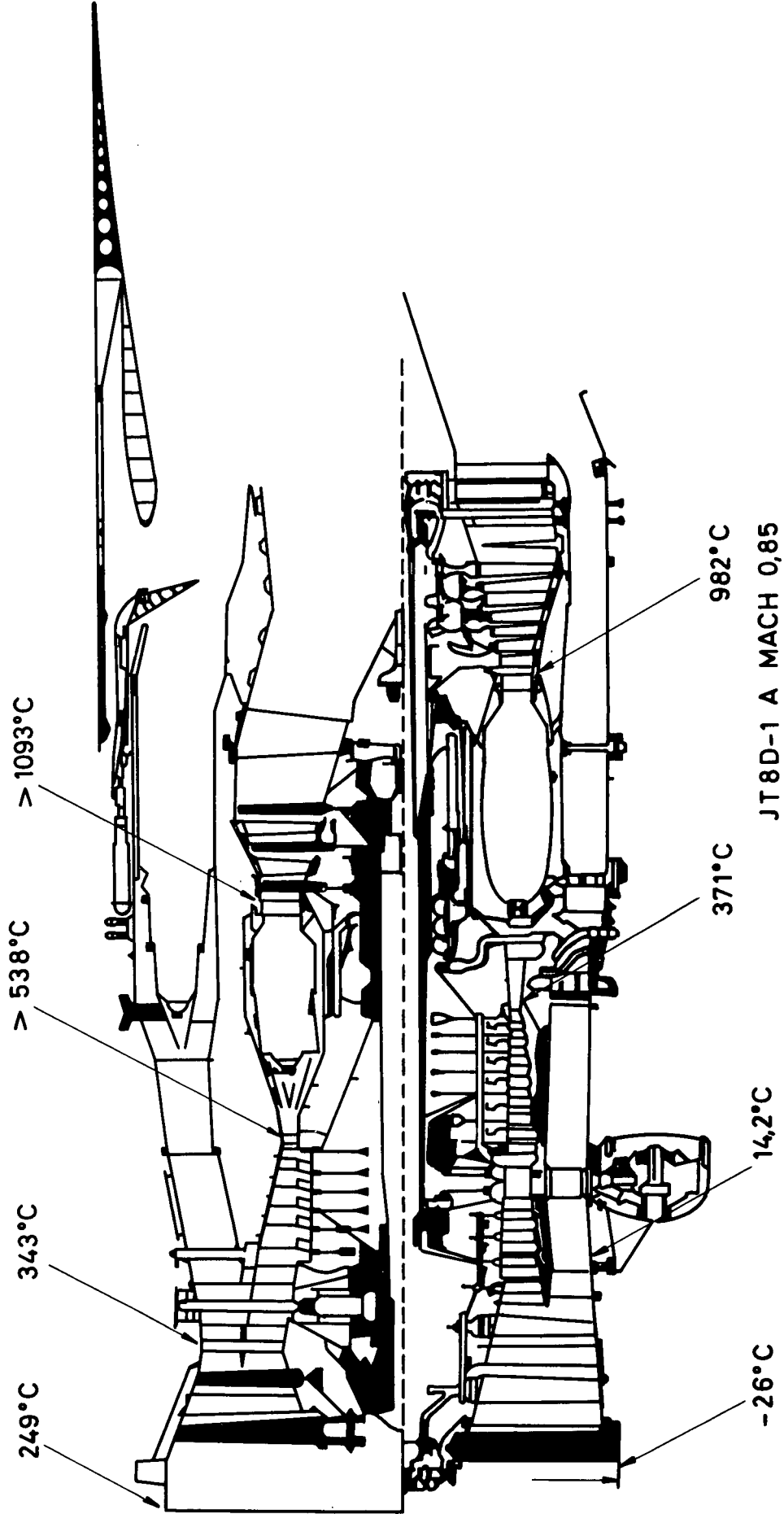
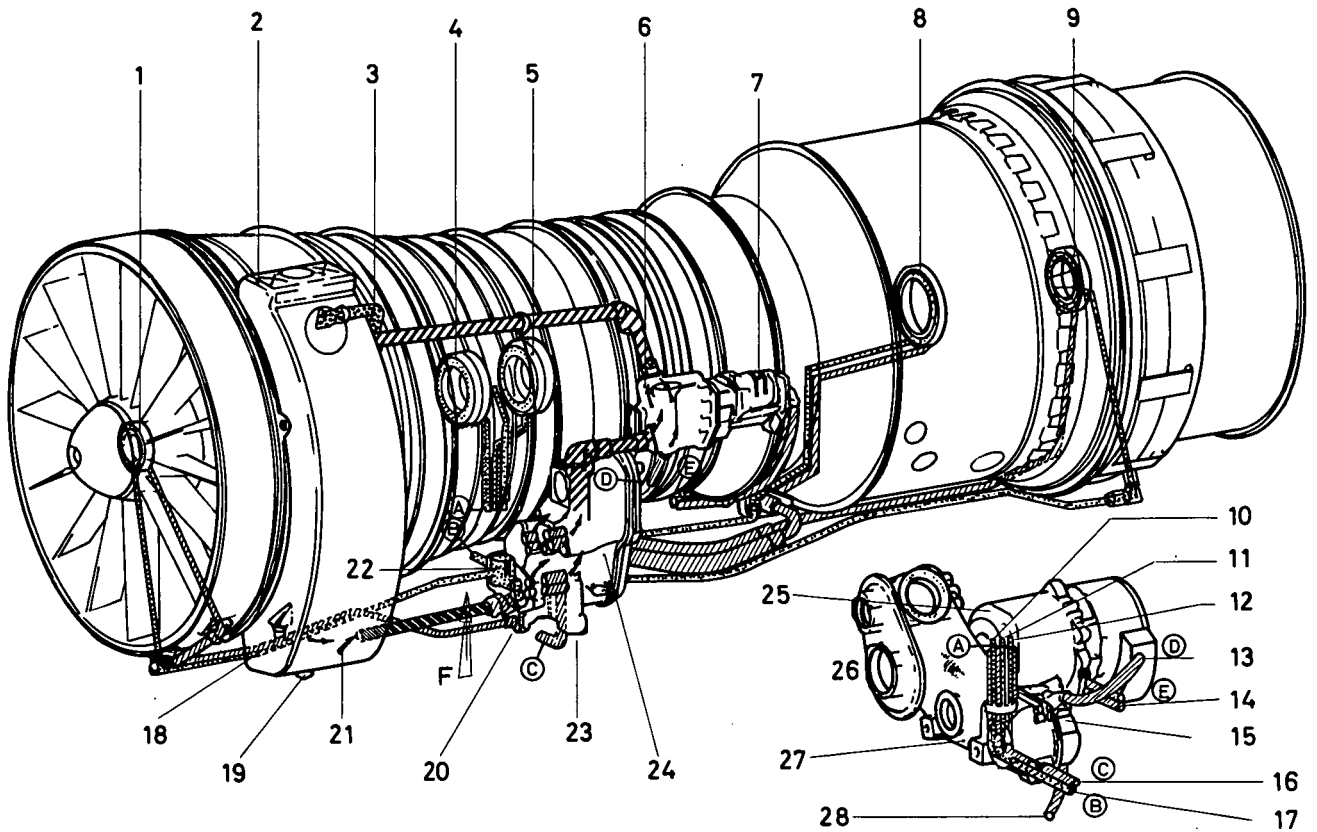


Fig. 1. Temperatures dans un reacteur. Comparaison entre le JTF 17 et le JT 8D-1



- | | |
|--|---|
| 1. Palier avant compresseur BP | 15. Pompes à huile (pour graissage du support d'accessoires droit) |
| 2. Degazeur | 16. Retour d'huile vers support d'accessoires gauche |
| 3. Canalisation de mise à l'air libre | 17. Arrivée d'huile vers support d'accessoires droit |
| 4. Butée compresseur BP | 18. Trop-plein |
| 5. Butée compresseur HP | 19. Raccord de remplissage |
| 6. Refroidisseur huile moteur | 20. Pompes du circuit de graissage moteur (1 pour l'alimentation, 2 pour la récupération) |
| 7. Refroidisseur huile moteur CSD/Alternateur | 21. Réservoir d'huile |
| 8. Palier de turbine HP | 22. Filtre côté alimentation |
| 9. Palier de turbine BP | 23. Filtre côté refoulement |
| 10. Arrivée et retour d'huile de la butée du compresseur BP | 24. Support d'accessoires gauche |
| 11. Arrivée et retour d'huile de la butée du compresseur HP | 25. CSD (avec circuit d'huile indépendant) |
| 12. Arrivée et retour d'huile des pignons de commande des accessoires | 26. Support d'accessoires droit |
| 13. Retour du support d'accessoires droit au refroidisseur d'huile moteur | 27. Carter du support d'accessoires droit |
| 14. Arrivée et retour d'huile du refroidisseur d'huile de refroidissement du CSD/Alternateur | 28. Huile arrivant du réservoir, par l'intermédiaire du support d'accessoires gauche |

Fig. 2 Circuit de graissage du reacteur Olympus 593B

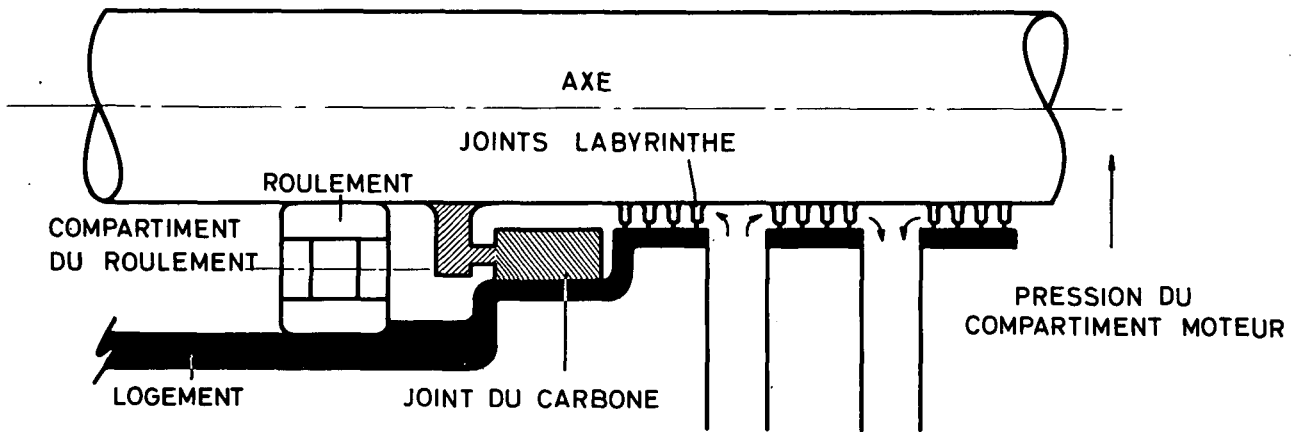


Fig. 3 Schéma d'un compartiment de palier

2. INCIDENCES ECONOMIQUES DE LA LUBRIFICATION

Comparé aux sommes dépensées pour le carburant, le coût du lubrifiant est infinitésimal. McHugh (1), qui a très bien analysé l'incidence économique du facteur lubrification, donne l'exemple d'un Boeing 707 traversant l'Atlantique : le coût en lubrifiant n'est que de 18 \$ par voyage... moins que ce qu'il en a coûté pour fournir des olives avec les apéritifs servis aux passagers !!!

Mais il serait simpliste de ne prendre en considération que le prix du lubrifiant consommé; la seule chose à retenir de ce qui vient d'être dit c'est que le prix au litre du lubrifiant n'a qu'une importance mineure et on ne doit pas être rebuté par les prix très élevés de certaines solutions proposées. C'est surtout l'économie du système de lubrification qu'il faut prendre en considération. Le lubrifiant choisi doit permettre une conception du système de lubrification aussi simple que possible, il ne faut pas que son usage entraîne des complications se traduisant par une augmentation de poids; il ne doit pas augmenter la consommation de carburant si peu soit-il; il ne doit pas imposer des manipulations complexes; il doit pouvoir être laissé en service aussi longtemps que possible et contribuer à un entretien minimum des moteurs.

L'incidence horaire du coût de la révision dépend directement du temps entre révisions. Si la révision est faite chaque mille heures et revient à 10.000 \$, il en coûtera 10 \$ pour chaque heure de vol; si le temps entre révisions peut être allongé à 5.000 heures, l'incidence horaire sera abaissée à 2\$. D'où tout l'intérêt d'avoir un lubrifiant qui contribue au maximum au bon état du moteur.

On comprend qu'il est difficile d'envisager tout système auxiliaire destiné à améliorer le comportement de l'huile si on a présent à l'esprit la lourde pénalisation pécuniaire qu'entraînent les poids morts. On estime qu'il coûte 0,15 \$ pour transporter sur 1.000 km un kilogramme de charge non payante; il n'est pas impossible qu'un appareil comme le Concorde puisse parcourir, par an, 5.000.000 de kilomètres; ce kilo en extra coûtera donc chaque année 750 \$!

L'intérêt primordial de pouvoir disposer d'un lubrifiant capable d'assurer ses fonctions sans entraîner de difficultés opérationnelles pour le moteur a suggéré l'emploi d'artifices. Certains ont proposé de s'orienter vers un graissage perdu, c'est-à-dire qu'après avoir lubrifié les paliers, l'huile n'est plus recyclée mais peut, par exemple, être brûlée dans le réacteur. Etant donné l'irrigation abondante des roulements, il saute aux yeux qu'une telle proposition n'est pas raisonnable pour plusieurs raisons :

- la consommation d'huile serait excessive,
- par voie de conséquence l'appareil devrait embarquer une quantité d'huile importante, ce qui est très coûteux compte tenu du poids.
- la combustion de l'huile dans le réacteur risque d'avoir de fâcheux effets.

Une autre solution consiste à mettre l'ensemble du système de lubrification sous atmosphère inerte (azote par exemple) ce qui empêche la dégradation oxydante de l'huile. La pressurisation sous gaz inerte oblige à maintenir une fuite de gaz. On voit tout de suite que semblable système peut difficilement être accepté puisqu'il entraîne l'adjonction d'un système pondereux et oblige à transporter une charge de gaz non négligeable puisqu'il y a consommation en service, la pénalisation en poids d'une semblable solution est trop lourde. Force est donc d'accepter le système classique de lubrification à recirculation d'huile, la consommation est faible, elle n'excède pas 100 cc d'huile par heure de service pour autant que la volatilité du lubrifiant soit adaptée aux conditions de service. D'ailleurs il faut que le lubrifiant soit tout à fait bien adapté aux conditions auxquelles il est soumis et qu'il puisse les accepter pendant un temps de service économiquement valable.

BIBLIOGRAPHIE

1. McHugh, K.L. *Lubricants for High Performance Turbine Engines*. S.A.E. Publ. No.660071, janvier 1966.

3. FLUIDE HYDRAULIQUE ET SYSTEME HYDRAULIQUE

Le fluide hydraulique est souvent répertorié comme un fluide fonctionnel, il faut entendre par là un fluide sans lequel la machine ne peut fonctionner; à ce titre l'huile lubrifiante est aussi un fluide fonctionnel puisque sans elle le moteur ne peut marcher convenablement.

Tout comme pour l'huile lubrifiante le développement des fluides hydrauliques pour l'aviation supersonique est dominé par le problème de la compatibilité aux hautes températures avec toutes les incidences que cela suppose.

3.1 Fonctions et sollicitations des fluides hydrauliques

La principale fonction du fluide dans un système hydraulique est de transmettre une force appliquée en un point à un autre point, l'effort doit pouvoir être transmis rapidement et avec précision. Pour accomplir avec satisfaction sa mission, on comprend tout de suite que le fluide doit pouvoir s'écouler aisément dans des conditions de température les plus variées et être aussi incompressible que possible.

Dans un avion supersonique le système hydraulique doit fonctionner à des températures moyennes allant de 120 à 220°C suivant le type d'appareil et le nombre de Mach atteint; la température de pointe peut même avoisiner 300°C. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'avion Concorde dont le système hydraulique est étudié pour travailler dans la plage de température de -40°C à +120°C; pour l'avion supersonique de Boeing, il est prévu que la température à l'entrée de la pompe sera d'environ 120°C et l'équipement évoluera dans des compartiments où la température n'excède pas 230°C.

Il faut, par ailleurs, que les conditions de service soient optima et que le prix d'exploitation soit raisonnable.

Pour accomplir ses fonctions primordiales, le fluide doit cumuler un ensemble de qualités telles que : bon pouvoir lubrifiant, bon coefficient de transfert de chaleur, bon pouvoir anti-usure et, autant que faire se peut, une bonne résistance au feu.

Hatton (1) définit 21 caractéristiques ou qualités qu'il y a lieu de prendre en considération. Il est intéressant d'en donner une énumération : stabilité à la chaleur, à l'oxydation et à l'hydrolyse, propriétés viscosité-température; résistance au feu; module de compressibilité; aptitudes lubrifiantes; compatibilité et non corrosivité vis-à-vis des matériaux entrant dans le système hydraulique; volatilité; résistance aux radiations; tendance à la détérioration; facteur prix compte tenu des performances; durée de service; tendance à la cavitation; toxicité; facilité de manipulation et de stockage; coefficient de transfert de chaleur; coefficient d'expansion; densité; compatibilité avec les autres matériaux se trouvant dans l'engin en dehors du circuit hydraulique; propriétés électriques telles que conductivité, constante diélectrique...; tendance au moussage et au relargage des gaz occlus; possibilité de régénération. Dean, dans un article intitulé "Critères de choix des fluides hydrauliques" (2) passe aussi en revue les facteurs qui rentrent en ligne de compte dans le choix d'un fluide hydraulique, il tient compte à la fois des caractéristiques de l'équipement et de l'environnement et des caractéristiques propres du fluide. Langenfeld (3) développe des vues qui corroborent ce qui vient d'être dit.

Le fluide idéal n'existe, bien sûr, que pour les besoins des calculs; dans la pratique il doit être adapté à l'emploi pour lequel il est requis et le choix final est le résultat d'un compromis où force est de tenir compte des facteurs principaux.

3.1.1 Résistance à la dégradation

Un fluide hydraulique destiné à travailler à des températures élevées doit avoir une excellente stabilité thermique assortie d'une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse. Il faut que le fluide exposé à la chaleur n'engendre pas rapidement des quantités excessives de matières parasites telles que boues, vernis et matières corrosives qui perturbent la bonne marche du système en contrariant les débits, en colmatant certains orifices et en favorisant l'usure des surfaces en contact. La dégradation du fluide peut encore se manifester par des produits gazeux de décomposition qui peuvent être à l'origine d'un phénomène de cavitation. En fait cette cavitation risque de se produire chaque fois que dans un système liquide-gaz il se forme des poches de gaz qui peuvent être comprimées par après.

La dégradation thermique est accélérée par la présence d'oxygène; dans un circuit hydraulique travaillant à haute température tout est mis en oeuvre pour éviter le contact avec l'air, néanmoins il est très difficile d'empêcher tout contact du seul fait qu'il existe toujours une certaine quantité d'oxygène dissous dans le fluide. D'un autre côté cet oxygène n'a pas que des effets adverses car avec certains métaux il forme des films d'oxyde protecteurs qui facilitent la lubrification et évitent la corrosion.

Il en va de l'eau comme de l'oxygène, il est aisé de se protéger des entrées d'eau en équipant les réservoirs d'évents de respiration capables de stopper l'humidité, mais dans un système hydraulique étendu il est impossible de maintenir le fluide complètement anhydre; il faut donc tenir compte de la résistance à l'hydrolyse dans la sélection du fluide.

3.1.2 Pouvoir lubrifiant

Pour assurer avec succès sa fonction, le fluide hydraulique doit pouvoir bien lubrifier toutes les parties en mouvement et réduire au minimum les frictions. Suivant les conditions rencontrées dans le système hydraulique,

la lubrification peut se faire soit en régime hydrodynamique soit en régime onctueux et il faut adapter en conséquence les qualités lubrifiantes du fluide. Ce qui influence fortement le niveau de performance, c'est d'une part le type de la pompe et d'autre part la pression de service.

3.1.3 Caractéristiques de viscosité

Un fluide de viscosité mal adaptée peut entraîner des ennuis plus ou moins graves tels que glissement de la pompe, usure par augmentation du frottement, fuite...

Une viscosité trop forte crée un frottement interne plus grand, augmente la température avec tout ce que cela comporte, augmente la consommation de puissance. Une viscosité trop faible favorise les fuites, elle peut entraîner un glissement de la pompe se traduisant par une perte de rendement, une augmentation de la température et de l'usure des pièces en mouvement.

La stabilité de la viscosité n'est pas chose facile à réaliser : il faut tout d'abord que l'indice de viscosité soit bon, que le fluide en vieillissant n'augmente pas trop la viscosité, qu'il soit peu sensible au cisaillement. Il faut aussi tenir compte que la pression augmente la viscosité (de 15 à 45% pour 100 kg/cm²).

Etant donné que les densités des fluides synthétiques sont disparates, il vaut mieux utiliser les viscosités absolues que les viscosités cinématiques.

3.1.4 Corrosion

Galloway (4) attire l'attention sur les phénomènes de corrosion qui peuvent se produire par suite de l'interférence du fluide avec le système hydraulique. Trois types de corrosion peuvent se manifester : la corrosion électrochimique, la corrosion érosive, la corrosion fissurante sous contrainte. Le premier type est le plus à craindre, il peut se manifester par des piqûres, des craquelures, une attaque uniforme ou intergranulaire. La corrosion érosive se remarque surtout aux surfaces affleurantes animées de mouvements légers.

Les phénomènes de corrosion sont souvent difficiles à prévoir au banc, ils se signalent en cours de service, ce qui ne manque pas de compliquer le problème.

3.2 Classification des fluides hydrauliques

Avant la dernière guerre mondiale, les fluides hydrauliques étaient constitués soit par l'huile de ricin, soit par des mélanges d'alcool ou des huiles minérales; les exigences étaient modestes et les différents types de service trouvaient leur solution dans l'emploi de l'un ou l'autre des produits cités. La période de 1940 à 1950 a vu l'avènement des fluides répondant à la spécification MIL-H-5606 et constitués par une huile minérale légère épaissie par un polymère en améliorant la courbe de viscosité; la volatilité d'une semblable composition en limite l'emploi aux températures élevées, mais elle s'est avérée tout à fait satisfaisante pour l'aviation à hélice. Durant la même période, les fluides à base d'esters phosphoriques ont vu le jour, ils ont le mérite d'être résistants au feu, mais comme les fluides répondant à la norme MIL-H-5606, leur principale restriction est le mauvais comportement quand la température devient élevée. Depuis 1950 un effort général a été fait pour disposer de fluides ayant une résistance thermique améliorée; de nouveaux dérivés organiques ont été essayés ayant intrinsèquement une bonne courbe de viscosité, des améliorants de viscosité plus stables ont été mis au point. Actuellement le développement de l'aviation supersonique et de l'aéronautique met l'accent sur une stabilité accrue des fluides à des températures de plus en plus élevées qui inévitablement conduit à des concessions dans d'autres domaines, par exemple, le comportement à basse température. La figure n° 1, empruntée à Rowell (5) schématise bien l'évolution des fluides hydrauliques.

Compte tenu de cette évolution, le classement des fluides hydrauliques se fait nécessairement sur la base de l'endurance thermique; c'est sur cette base que l'U.S. Air Force a défini cinq catégories de fluides hydrauliques pour couvrir ses besoins (6):

Type I Domaine de température allant de -65°F (-54°C) à +160°F (+71°C); de nombreux fluides à base d'huile minérale sont qualifiés pour ce type.

Type II Domaine de température allant de -65°F (-54°C) à +275°F (+135°C); ce type peut être satisfait par des compositions à base d'huile minérale (spécification MIL-H-5606).

Type III Domaine de température allant de -65°F (-54°C) à +400°F (204°C); ce type est satisfait par l'emploi d'huiles synthétiques (spécification MIL-H-8446).

Type IV Domaine de température allant de -65°F (-54°C) à +550°F (+288°C).

Type V Domaine de température allant de -65°F (-54°C) à +700°F (371°C).

Les types IV et V ne font pas encore l'objet de spécifications bien définies, plusieurs candidats sont dès maintenant acceptables pour autant qu'on accepte d'assouplir les exigences à basse température.

Sans être officiellement établi, il existe un type VI; pour ce groupe on propose un domaine de température allant de 20°F à 1.000°F, soit grossièrement de -7°C à 540°C; il est d'ailleurs fort possible qu'il faille restreindre cette fourchette.

Spar (7) a fait un classement personnel s'inspirant de celui de l'U.S. Air Force; il a retenu les fourchettes de températures suivantes : jusqu'à 400°F (environ 200°C), de 400 à 700°C (200 à 370°C), de 700 à 1.000°F (370 à 540°C), au-delà de 1.000°F (540°C); ce qui revient avant tout à grouper les types IV et V dans une seule classe.

3.3 Système hydraulique

Le développement du système hydraulique pour les avions supersoniques commerciaux s'inspire de ce qui a été fait pour l'aviation militaire et des études réalisées en laboratoire. Le système hydraulique doit répondre à certains impératifs : il doit être sûr; il doit être d'une réalisation aussi légère que possible; il doit être économique tant à l'installation qu'à l'exploitation.

La conduite du vol étant dépendante du système hydraulique, celui-ci doit être conçu pour assurer sa fonction dans les conditions les plus difficiles. Pour assurer cette sécurité de service, Sud Aviation aussi bien que Boeing sont arrivés à la conclusion que le contrôle de vol doit être réparti sur 3 systèmes hydrauliques. Il faut noter que l'appareil XB-70 pouvant voler à Mach 3-dispose, par contre, de 4 circuits hydrauliques, mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'un appareil militaire d'un caractère expérimental (8) (9). Une bonne description du circuit hydraulique de l'avion supersonique de Boeing a été donnée par Abshire (10), il est d'ailleurs d'une conception similaire à celle du circuit hydraulique du Concorde dont on s'inspirera pour la description d'un système hydraulique type (6).

La figure n° 2 donne le schéma simplifié de l'ensemble du système hydraulique de l'avion Concorde : les trois circuits sont aisément identifiés par un code de couleur. Les circuits vert et bleu sont les circuits normaux qui se partagent les différentes missions du circuit hydraulique, le circuit jaune est le circuit de secours des circuits vert et bleu, il assure aussi quelques missions particulières.

Les missions qui incombent au système hydraulique sont les suivantes :

- commandes de vol
- sensation artificielle
- visière
- nez basculant
- entrées d'air des réacteurs
- pompes de transfert de combustible
- train d'atterrissage
- freinage
- orientation des roues avant.

Les schémas des circuits vert, bleu et jaune sont similaires. Les trois systèmes comportent une bêche pressurisée à 4 kg/cm² par l'air prélevé sur le réacteur qui assure l'alimentation de 2 pompes débitant sur un collecteur. Un accumulateur, monté sur la tuyauterie de refoulement commune aux deux pompes, en amont du collecteur, peut absorber les coups de bélier et assurer un supplément de puissance destiné à pallier le temps de réponse des pompes lors d'une demande instantanée importante des servitudes ou des servo-commandes. Sur la tuyauterie d'aspiration de chaque pompe, un échangeur de chaleur fluide hydraulique/combustible permet de maintenir à un niveau convenable la température du fluide dans le circuit.

La capacité en fluide hydraulique de chacun des systèmes est respectivement de 140 litres pour le vert, 90 litres pour le bleu et 110 litres pour le jaune. Chaque pompe normale a un débit de 130 l/minute à 3750 tours/minute. Les pompes de secours ont un débit de 50% inférieur soit 65 l/minute mais sont entraînées à la même vitesse. Les pompes hydrauliques sont entraînées par les réacteurs avec une combinaison telle qu'en cas de perte de deux réacteurs quelconques, il reste toujours la possibilité d'utiliser deux circuits. En cas de perte d'un réacteur ou d'une pompe normale, le vol peut continuer sans devoir utiliser le circuit de secours. En cas de panne des quatre réacteurs, les bâches sont suffisamment étanches pour maintenir la pressurisation à une valeur suffisante pendant 2 heures; lorsque les démarreurs à air sont mis en route, les bâches sont automatiquement pressurisées.

Les pompes, la compression du fluide et son laminage dans les servo-commandes sont à l'origine d'une énergie calorifique qui contribue à augmenter la température du fluide et pour la maintenir à un niveau acceptable, il faut prévoir des échangeurs de chaleur montés sur les tuyauteries d'aspiration des pompes. La pression du fluide hydraulique dans les échangeurs est telle qu'elle reste constamment supérieure à celle du carburant.

Dans le système hydraulique du Concorde, la pression de travail est de 275 kg/cm². Boeing a opté pour une pression moindre, fixée à 200 kg/cm²; l'argument principal qui justifie ce choix est qu'une pression trop élevée augmente les risques de fuite. Par contre, plusieurs avantages sont à l'actif d'une pression plus élevée : tout d'abord la réponse des commandes est meilleure, ensuite le système est plus compact ce qui se traduit par un encombrement et un poids moindres. Abshire (10) admet que le passage de 200 à 275 kg diminue de 7% le poids du système hydraulique, tandis que Spivak (9) mentionne que pour l'avion XB-70 l'adoption d'une pression de 275 kg/cm² a réduit l'incidence du poids du système hydraulique à 2% du poids total alors que le choix d'une pression de 200 kg/cm² aurait porté cette incidence à 3%.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hatton, R. E. *Hydraulic fluids for high altitude, high temperature vehicles.* S. A. E. Publ. No. 660661, octobre 1966.
2. Dean, T. N. *Lub. Eng.*, Vol. 23, No. 12, décembre 1967, p. 498-501.
3. Langenfeld, F. H. *Hydraulic fluid performance standards for present and future commercial jet aircraft.* S. A. E. - ASME. Publ. No. 850 D, avril 1964.
4. Galloway, C. W. *Supersonic transport fluid evaluation program.* Publication S. A. E. No. 650328, 1965.
5. Rowell, W. M. Jr. *Hydraulic fluid temperature control on aircraft requiring long endurance at supersonic speeds.* S. A. E. Publ. No. 927, A. Oct. 1964.
6. Yafee, M. *Aviation Week*, 5 janvier 1959. p. 71-85.
7. Spar, Ch. *Mechanical Eng.*, février 1966. p. 49-54.
8. Rogerson, D. B. *Technological advancements resulting from XB-70 performance requirements.* Publication S. A. E. No. 650798, 1965.
9. Spivak, W. A. *XB-70 Mach 3 design and operating exp.* Publication S. A. E. 660274, 1966.
10. Abshire, R. W. *Technical considerations in designing a hydraulic system for the SST.* Publication S. A. E. No. 650341, 1965.
11. *Concorde - Notice Technique*, document TSF 270, 66-8 éditée par British Aircraft Co. and Sud Aviation.

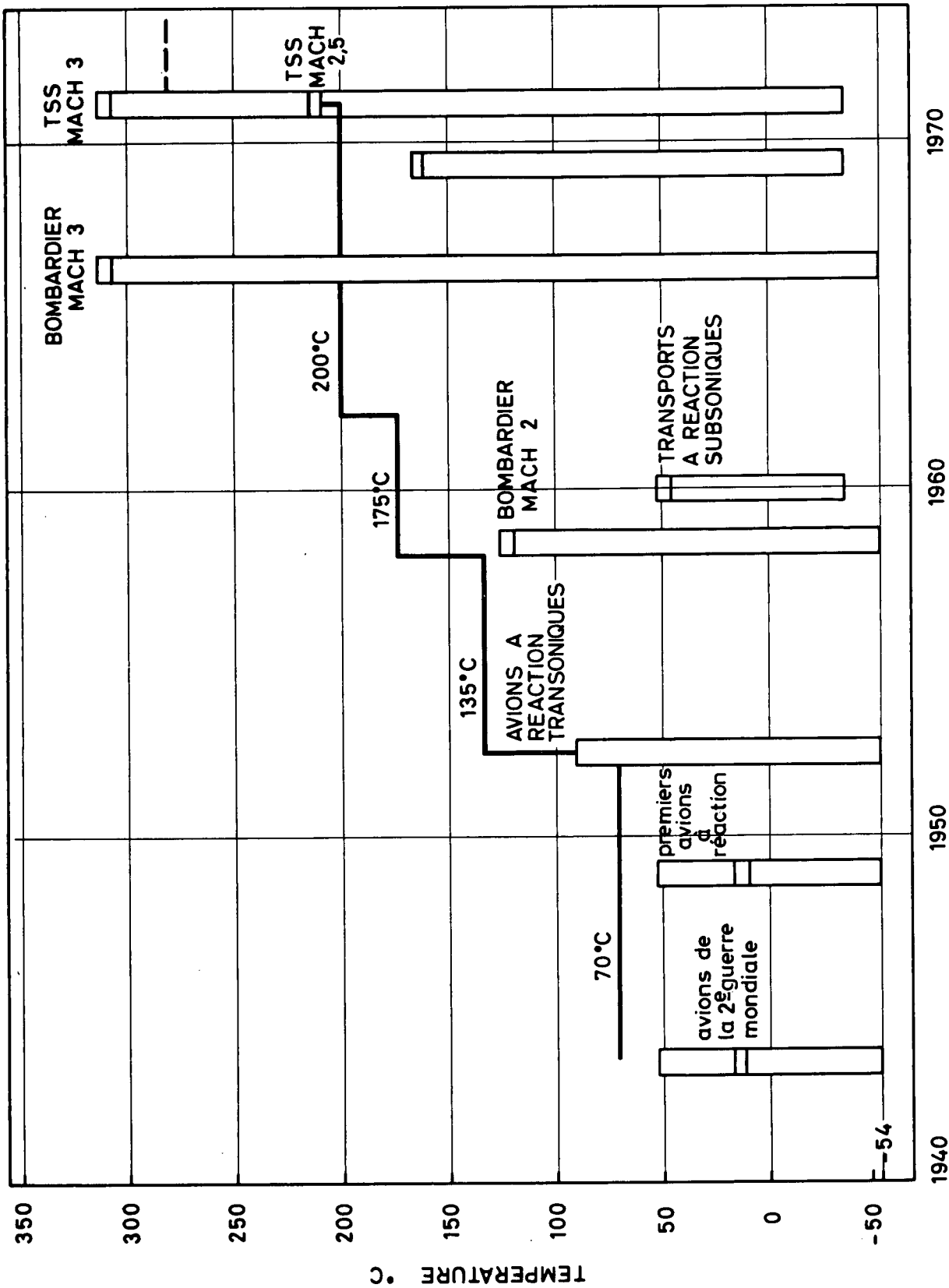


Fig. 1 Evolution des fluides hydrauliques

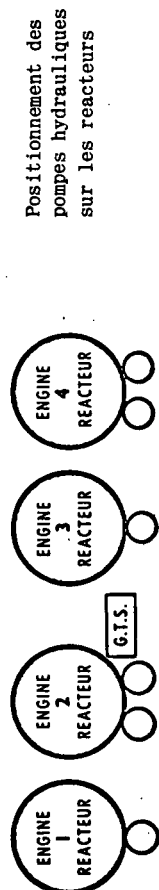
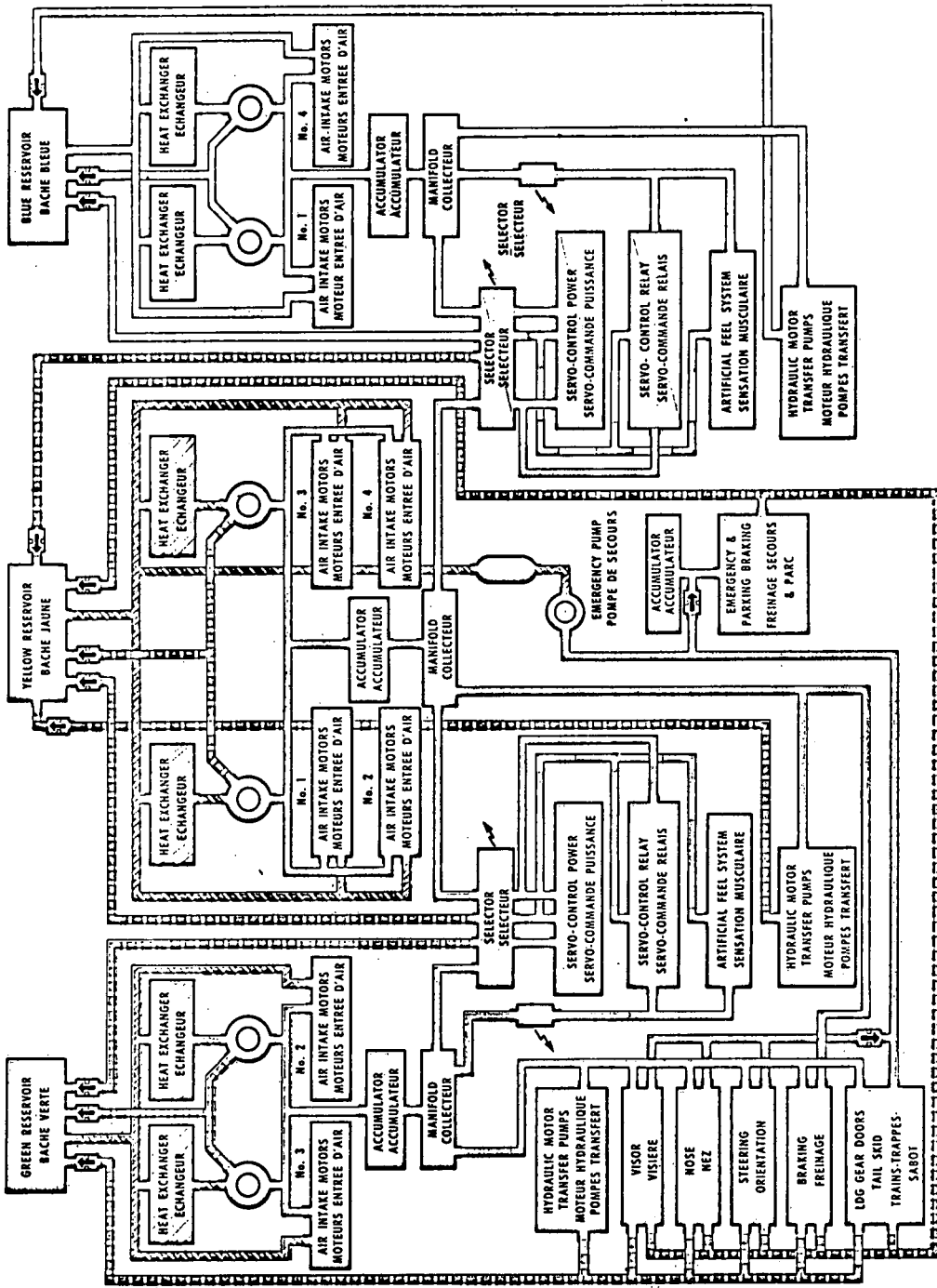


Fig. 2 Schéma du système hydraulique de l'avion Concorde

4. AUTRES LUBRIFIANTS

La lubrification n'est pas seulement assurée par les huiles mais aussi par des graisses et des lubrifiants solides. Il est fait appel à ces types de lubrifiants chaque fois que les organes à lubrifier ne sont pas sollicités en permanence comme c'est le cas pour les paliers des réacteurs, ou bien quand les parties à lubrifier sont d'un accès difficile. Lipp (1) étudiant la lubrification des avions supersoniques a passé en revue les domaines d'application des différents types de lubrifiants, le tableau n° 1 donne les conditions rencontrées pour chaque application et le type de lubrification le plus indiqué.

4.1 Graisses lubrifiantes

Pour les usages en aviation rapide, les graisses lubrifiantes doivent être conçues pour être opérationnelles tant à basse température (environ -50°C) qu'à température élevée (de $+120$ à $+300^{\circ}\text{C}$) ce qui oblige à recourir principalement aux graisses dites synthétiques du fait que la phase huileuse est une huile synthétique, couramment l'agent épaississant est du type non savonneux.

La graisse est réservée pour les usages les plus variés parmi lesquels on peut citer : le graissage des paliers antifriction à haute vitesse, des paliers oscillants, des roulements à billes et des réducteurs; le graissage des équipements électriques et électroniques et de certains types de servo-commandes; le graissage des systèmes pneumatiques ainsi que des systèmes d'alimentation et de distribution de carburant; le graissage des armes en aviation militaire (2).

4.2 Lubrifiants solides

Il est difficile d'utiliser pendant une période convenable une graisse au-delà de 300°C car elle se détériore rapidement par oxydation et se transforme en une masse résineuse augmentant le couple et entraînant l'usure du roulement. Dans l'état actuel des connaissances, pour les températures très élevées, les lubrifiants solides fournissent souvent la seule solution possible de lubrification; il en va de même lorsque l'accessibilité de l'organe à lubrifier est particulièrement difficile, il faut dans ce cas une lubrification permanente que souvent seul le lubrifiant solide peut fournir. Les lubrifiants solides font très souvent appel au graphite ou au bisulfure de molybdène (MoS_2); souvent le lubrifiant solide est assimilable à une peinture dont le pigment serait soit le graphite soit le MoS_2 , mais on a aussi recours à des solutions plus élaborées où le pigment est associé à une matière plastique autolubrifiante ou bien est intégré dans une matrice métallique (3). Dans l'avion supersonique XB-70 de North American Co. les lubrifiants solides ont trouvé plus de 1.000 applications; environ 95% des paliers lisses sont réalisés en plastique autolubrifiant ou bien sont constitués d'un film céramique associé à un lubrifiant solide (4).

TABLEAU 1

Exigences de lubrification pour diverses applications sur engins supersoniques (1)

Application	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Charge spécifique maximum (kg/cm^2)	Durée de-service souhaitée (heures de vol)	Type de lubrification le plus adapté
Roulements	-55 à 230	28.000 (Hertz)	5.000	Graisses
Paliers	-55 à 325	1.750	5.000	films solides ou bandes de frottement auto-lubrifiantes
Chemins de glissement	-55 à 315	14.000	5.000	films solides
Surfaces frottantes (contrôle de vol, portes d'accès, rotules...)	-55 à 750	15 à 2.000	5.000	graisses, films solides, bandes de frottement auto-lubrifiantes
Engrenages	-55 à 315	100.000 (Hertz) sur la dent du pignon	5.000	Huile, graisse
Servo-commandes (vis sans fin, câbles, poulies...)	-55 à 315	7.000	5.000	Huile, graisse, films solides
Système de verrouillage	-55 à 325	2.000	vie de l'appareil	films solides

BIBLIOGRAPHIE

1. Lipp, L.C. Preprint 67-AM8A-1 ASLE, Toronto, mai 1967.
2. Devine, M.J. et al. S.A.E. Publ. No. 650817, octobre 1965.
3. Palmer, E.B. Scientific Lub., No.2, février 1960, p. 12-17.
4. Campbell, M.E. et al. Solid lubricants, NASA SP-5059, mai 1966.

5. PRINCIPAUX FACTEURS D'INFLUENCE

5.1 Densité

La densité peut paraître, à première vue, un facteur d'influence secondaire qu'on peut accepter tel qu'il est; en fait ce serait une erreur d'en négliger l'importance.

De tout temps, le facteur poids a été essentiel en aviation, c'est encore plus vrai pour les avions très rapides dont l'extrême complexité a comme corollaire un poids de plus en plus élevé. La chasse aux kilos parasites est une nécessité impérieuse si on veut que l'avion puisse emmener une charge utile acceptable. Denver (1) estime que, dans un avion de transport moderne, chaque kilo improductif coûte, par année, plus de 500\$; pour l'avion supersonique, ce coût sera sûrement aggravé compte tenu de sa plus grande rotation; les valeurs mentionnées par McHugh reviendraient à majorer ce prix de 50% (2).

Le système hydraulique d'un avion comme le Concorde utilise au total 340 litres de fluide hydraulique; en employant un fluide hydraulique d'origine minérale répondant à la spécification MIL-H-5606, la charge pèse environ 280 kg; avec un fluide à base d'ester silicique (du type retenu pour le Concorde), le poids de la charge est de 320 kg et si le choix se portait sur un dérivé fluoré, le poids de la charge pourrait monter à 650 kg. La différence peut aller quasiment du simple au double, c'est en fait le poids de trois passagers et leurs bagages en plus ou en moins. Que dire alors de l'avion XB-70 où le volume de fluide hydraulique est d'environ 850 litres !

Bien sûr, le facteur densité ne peut être considéré qu'en dernière analyse, mais si deux candidats valables se présentent il va de soi que la préférence doit aller à celui ayant la plus faible densité.

5.2 Viscosité (tenue au froid, tenue à haute température)

La viscosité est liée aux propriétés d'écoulement d'un fluide. Elle varie en fonction de la température; aux basses températures l'huile devient de plus en plus visqueuse jusqu'au moment où l'huile est figée; par contre, aux hautes températures l'huile devient de plus en plus fluide jusqu'au moment où l'ébullition commence à se manifester et les bulles qui se forment peuvent, parmi d'autres ennuis aisément imaginables, entraîner la cavitation des pompes. Entre ces deux extrêmes, l'huile doit pouvoir assumer sa fonction dans une gamme de températures aussi large que possible, l'idéal serait que ceci puisse s'accomplir en conservant la même viscosité mais, devant l'impossibilité de ce souhait, il faut se contenter d'une variation aussi réduite que possible ce qui, de façon chiffrée, se traduit par une valeur élevée d'indice de viscosité.

D'après Crampton (3) la viscosité maximum admissible pour permettre des démarrages faciles du moteur se situe entre 5.000 et 20.000 cs, ce qui est une fourchette confortable et prudente. Il est intéressant de constater que pour des considérations opérationnelles propres aux U.S.A. et à la Grande-Bretagne, ces deux pays ont adopté des températures minima différentes -54°C (-65°F) pour le premier et -40°C (-40°F) pour le second, cette simple différence a modifié complètement l'approche du problème. La spécification MIL-L-7808 a fixé comme limite maximum de viscosité 13.000 cs; cette limite doit permettre à l'avion un démarrage sous toutes latitudes dans des conditions climatiques les plus rigoureuses. Par ailleurs, en vol, on atteint des températures très basses et le réacteur doit pouvoir être remis en route si nécessaire. Pour l'avion navigant à une vitesse supérieure au son, les conditions sont différentes: en vol l'échauffement cinétique permet de pallier l'ennui des températures extérieures très basses, si bien que la nécessité de la fluidité de l'huile à basse température a surtout sa raison d'être pour les mises en route au sol dans les conditions climatiques les plus défavorables. Cette limite de viscosité à basse température est un handicap pour le développement des nouveaux lubrifiants qui peuvent être envisagés pour les engins supersoniques et des concessions doivent certainement être consenties. Déjà pour les huiles du type 2, la limite de -54°C a été reportée à -40°C , pour les huiles des types 3 et 4, les candidats possibles sont loin de pouvoir atteindre cette limite.

McHugh (2) a très bien étudié le problème de la limite inférieure de température et il est intéressant de suivre son argumentation. Il prend l'exemple de la ville de Fairbank en Alaska où durant la période s'étendant de 1956 à 1960 la température la plus basse enregistrée a été de -55°C . Sur un total de 43.848 heures, 3.080 heures ont été inférieures à -29°C , soit 7% du total. 9.125 heures ont été au-dessous de $-17,8^{\circ}\text{C}$ (0°F), soit 21% du total. Donc en prenant le cas d'une huile dont la viscosité à $-17,8^{\circ}\text{C}$ serait de 13.000 cs, les exigences à basse température seraient mineures dans 79% des cas, ce qui tend à prouver que, dans les conditions les plus défavorables comme en Alaska, l'avion serait utilisable dans 4/5 des cas. Reste à savoir si la limite de 13.000 cs est justifiée. La spécification DERD 2487 au départ prenait 10.000 cs comme limite pour l'assouplir à 13.000 cs; on a vu que Crampton (3) admettait une limite de 20.000 cs et Berkey (4) estime que si on dépasse 20.000 cs, il faut recourir à des artifices comme le préchauffage de l'huile ou l'utilisation d'un diluant, l'une ou l'autre solution se traduit par une augmentation de poids et une complexité supplémentaire.

Une viscosité excessive aux basses températures peut se traduire par deux sortes d'ennui: tout d'abord une augmentation du couple de lancement des moteurs et en second lieu une réduction, voire même une suppression du débit d'huile vers les organes à lubrifier. Pour certains auteurs l'effet de la viscosité sur le couple de démarrage et la réduction du débit d'huile n'est pas critique tant que l'huile n'est pas prise en masse. David, Hughes et Reece (5) ont déterminé le couple nécessaire pour vaincre le frottement visqueux en utilisant un réacteur démuné de ses ailettes de turbine et de compresseur; comme le montre la figure n° 1, la valeur du couple augmente lorsque la température baisse, mais en comparaison avec le même moteur muni de ses ailettes, on constate

que le freinage aérodynamique dans la turbine et le compresseur est de loin supérieur à celui dû au frottement visqueux. C'est une conclusion en accord avec celle de William (6) qui constate qu'une baisse de température de $+13^{\circ}\text{C}$ à -35°C fait monter le couple de lancement de 4 à 6,3 kg m, ce qui n'est pas critique.

La limitation entraînée par le débit d'huile n'est pas aussi aisée à déterminer. Il est certain que lorsque l'huile est figée, le débit d'huile est nul, mais dès que le moteur est allumé, il se réchauffe rapidement ainsi que l'huile dans ses circuits. Il s'agit donc de savoir si l'absence d'alimentation en huile, tant qu'un débit suffisant n'est pas établi, peut endommager les roulements et les pompes; la réponse ne peut guère être apportée que par des essais sur des moteurs modernes, jusqu'à présent rien n'a été publié dans ce domaine.

S'il est difficile de fixer pratiquement le maximum de viscosité, il est tout aussi difficile de se mettre d'accord sur la viscosité minimum permettant d'assurer une lubrification en régime hydrodynamique. D'ailleurs la basse viscosité est liée à des températures élevées qui peuvent causer d'autres effets plus préjudiciables tels que la dégradation thermique ou des pertes excessives par évaporation. Une valeur de 1 cs a été avancée comme minimum de viscosité, mais il faut se méfier de la magie des chiffres ronds, peut-être 0,5 cs est-il encore acceptable surtout si le lubrifiant a été conçu pour permettre une lubrification onctueuse? Les viscosités à températures élevées sont d'ailleurs fréquemment connues avec imprécision, car le plus souvent elles sont obtenues par extrapolation. Klaus et Fenske (7) ont mis au point un bain thermostatique qui permet de déterminer les viscosités jusqu'à 375°C , température d'ébullition du m-terphényle à pression atmosphérique. Les viscosités mesurées sont plus basses que celles calculées; à titre d'exemple un ester de penta-érythritol a une viscosité de 0,5 cs à 375°C .

Tout ce qui vient d'être dit est valable avec une huile neuve dont les caractéristiques s'accordent avec la spécification, mais la viscosité d'une huile en service, tout comme la plupart de ses autres caractéristiques, peut évoluer en sens divers. La dégradation thermique et oxydante se traduit surtout par une augmentation de la viscosité, mais si on dépasse le seuil de cracking du produit, on peut noter une diminution de viscosité vite balancée par l'évaporation des constituants légers provenant de la dégradation thermique. Les fluides hydrauliques surtout s'ils contiennent un certain pourcentage d'un polymère destiné à en améliorer l'indice de viscosité peuvent, en cours de service, accuser une chute de viscosité par cisaillement de la longue molécule polymérique. La chute de viscosité s'accompagne par ailleurs d'une diminution de l'indice de viscosité. Ce cisaillement s'explique par les contraintes mécaniques sévères auxquelles le fluide est soumis en passant par les pompes, les servomécanismes et tous les étranglements qu'il peut y avoir dans le circuit et qui contrarient le bon écoulement du fluide. Le phénomène est d'une importance suffisante pour avoir fait l'objet d'un symposium de l'ASTM (8). Comme Le Mar (9) le fait remarquer, il existe une relation directe entre la fragilité du polymère et son aptitude à l'élévation de l'indice de viscosité : plus un polymère est efficace comme élévateur de VI, plus facilement il se dégrade sous l'effet du cisaillement; cette relation paraît ne dépendre ni de la composition ni de la structure.

5.3 Dégradation thermique et oxydante des huiles lubrifiantes et des fluides hydrauliques

La stabilité thermique ou pyrolytique d'un dérivé chimique est une propriété fondamentale de la molécule concernée et peu de cas sont connus où il est possible de l'améliorer par un artifice tel que l'emploi d'additifs. Par contre le seuil de stabilité thermique peut aisément être abaissé par la présence de corps étrangers pouvant provenir de la préparation du produit par exemple.

La stabilité à l'oxydation s'attache non plus à une propriété intrinsèque de la molécule mais à une réaction entre la molécule et l'oxygène. Comme telle elle est sensible aux conditions de la réaction; la température joue un rôle essentiel et il est convenu d'admettre que la vitesse de réaction double chaque fois que la température augmente de 10°C , mais des paramètres tels que le débit d'air, le brassage de l'air dans la masse d'huile ont une influence marquante. La réaction peut aussi être influencée en bien ou en mal : certains métaux que l'on rencontre dans le système de graissage ou le circuit hydraulique ont un effet catalytique qui accélère la réaction et précipite le rythme de la dégradation oxydante; par contre certains composés chimiques connus sous le nom d'additifs anti-oxydants, ont un effet inhibiteur qui bloque pour un temps plus ou moins long la réaction d'oxydation; leur usage est primordial car il aide à repousser les limites d'emploi de l'huile.

Si expérimentalement il est possible de dissocier la dégradation thermique de la dégradation par oxydation, il en va tout autrement dans les faits car il est très difficile de travailler en absence complète d'air, ne serait-ce que l'air dissous. La dégradation thermique est aussi souvent accompagnée d'une hydrolyse car il est tout aussi difficile de se débarrasser de traces d'eau que de traces d'air.

Les conditions de travail sont différentes pour l'huile et pour le fluide hydraulique. L'huile étant projetée sur les roulements et reprise par une pompe pour être recyclée est nécessairement brassée avec l'air. Le fluide hydraulique travaillant en circuit quasi fermé n'est pas en contact direct avec l'air, ce n'est guère que l'oxygène dissous qui peut avoir une action oxydante favorisée, il est vrai, par la pression régnant dans le système. Ce sont d'ailleurs ces considérations qui décident de l'orientation d'un dérivé chimique vers un emploi d'huile lubrifiante ou de fluide hydraulique.

En résumé on peut dire qu'en pratique l'huile est soumise à une dégradation thermique plus ou moins aggravée par l'oxydation voire même par l'hydrolyse. Une huile en se dégradant entraîne la formation de composés parasites solubles et insolubles qui se manifestent par la formation de résines, de boues, de dérivés acides... dont la présence se traduit de la façon suivante :

- augmentation progressive de la viscosité du lubrifiant;

- formation de dépôts adhérents aux surfaces;
- corrosion ou détérioration des parties métalliques;
- altération des organes à lubrifier ou des circuits hydrauliques par suite de la formation de composés insolubles.

En pratique, il n'est donc pas tellement intéressant de connaître spécifiquement la stabilité thermique ou la stabilité à l'oxydation de l'huile mais il faut être capable d'en évaluer les conséquences et c'est la tendance à former du dépôt qu'il est primordial de connaître. A ce point de vue, un appareil comme le Erdco Bearing Rig (cf. annexe "Méthodes d'analyse et d'essai") donne des résultats très significatifs.

5.4 Stabilité à l'hydrolyse

Elle exprime le comportement en présence d'eau d'un dérivé chimique organique. L'effet de l'eau finit toujours par se manifester car il est quasi impossible d'empêcher totalement la contamination par l'eau qui peut d'ailleurs provenir de la réaction de dégradation de l'un ou l'autre constituant du lubrifiant. Si un lubrifiant de base est, de par sa nature, peu affecté par l'hydrolyse (c'est par exemple le cas des hydrocarbures), par contre les additifs qu'il contient peuvent y être sensibles.

L'hydrolyse est une réaction de la molécule avec l'eau, elle en altère la structure, mais en dehors de toute réaction hydrolytique, l'eau retenue dans l'huile peut avoir un effet corrosif.

L'hydrolyse jointe à la contamination par l'eau se manifeste de plusieurs façons :

- changement des propriétés physiques du fluide,
- formation de boues et autres produits insolubles,
- attaque corrosive et taches sur les surfaces métalliques,
- précipitation possible d'additif par suite de modification chimique,
- formation de produits volatils résultant de la dégradation chimique.

5.5 Propriétés lubrifiantes

Ce sont les propriétés les plus difficiles à évaluer étant donné la complexité des facteurs impliqués. Un appareil à lubrifier représente un ensemble de problèmes fort complexes et l'interaction des paramètres donne à chaque cas un certain caractère de spécificité.

Ce qui complique encore le problème c'est que la lubrification en soi n'est pas un phénomène bien connu. Il y a deux types fondamentaux de lubrification associés à l'épaisseur du film lubrifiant : la lubrification en régime hydrodynamique suppose un film épais; quand le film est mince la lubrification se fait en régime onctueux ou limite (boundary lubrication). Bien que les deux types de lubrification soient distincts il n'y a pas de frontière nette entre les deux et dans la zone intermédiaire, on parle de régime quasi hydrodynamique.

En régime hydrodynamique, le film d'huile a une épaisseur supérieure à 0,6 micron, il est suffisamment épais pour que les parties en mouvement ne se touchent pas et il ne peut y avoir abrasion. En lubrification hydrodynamique, le coefficient de frottement se situe entre 0,001 et 0,01; il est faible puisque le seul frottement est celui de l'huile, la viscosité ne doit pas être plus élevée que nécessaire pour maintenir le film d'huile continu, mais le choix de la viscosité doit tenir compte de l'évolution de l'huile en service et en particulier de l'influence de la température. Il est bon aussi que l'huile ait un haut degré d'adhésion avec le métal.

Quand la charge augmente, l'épaisseur du film diminue, il arrive un moment où les effets de surface ne deviennent plus négligeables et les lois de l'hydrodynamique ne s'appliquent plus. La lubrification onctueuse, ou limite, est associée aux forces agissant entre le fluide et le métal et est dépendante de l'un et l'autre. L'interaction entre le lubrifiant et le métal pour former un film onctueux peut être chimique ou physique. En régime onctueux, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0,1 et est indépendant de la viscosité et de la vitesse de glissement.

Quand la température et la pression sont élevées, on parle de lubrification en régime extrême-pression. Si le lubrifiant n'est pas conçu pour supporter les pressions élevées et les fortes températures qui en résultent, le contact métal-métal peut aller jusqu'à la soudure puis l'arrachement de particules métalliques. Si le lubrifiant contient un additif extrême-pression approprié, l'action de la pression et d'un afflux de chaleur localisé entraîne une réaction du lubrifiant avec le métal pour former un film qui empêche les contacts directs avec tous les inconvénients que cela suppose. Dans le mode de lubrification d'un réacteur ou des pompes d'un système hydraulique, on essaie de se maintenir en régime hydrodynamique.

En pratique ce qu'on cherche à déterminer c'est la portance du lubrifiant. La portance peut être considérée comme l'aptitude qu'a un lubrifiant à empêcher que deux surfaces chargées soumises à un mouvement de glissement ne se détériorent; la détérioration se manifeste sous forme de rayures (scuffing). Block (10) a donné une explication valable pour la formation du scuffing : le frottement entre deux surfaces chargées en glissement engendre de la chaleur qui porte la température à une valeur critique caractéristique de l'huile; passée la température critique il y a rupture du film d'huile. Le film d'huile ainsi rompu permet des contacts directs entre les surfaces métalliques, il se produit des fusions et des soudures aux points de contact, le processus se poursuit par des arrachements de métal ce qui augmente la rugosité des surfaces et par voie de conséquence le frottement.

La vitesse relative de glissement des surfaces chargées a une influence marquée sur la portance des films. En appliquant la théorie de Block aux engrenages, on arrive à la conclusion que la charge critique P varie en fonction de la vitesse V suivant la formule: $PV^2 = \text{constante}$. La portance des films est aussi influencée par les températures des organes à lubrifier et la température moyenne de l'huile, en effet, plus les températures de service sont élevées, plus la quantité de chaleur nécessaire pour atteindre la température critique locale est faible. Pour les huiles avec additifs les données sont quelque peu faussées car la température agit non seulement sur la portance de l'huile de base mais aussi sur l'activité chimique des additifs. Une portance insuffisante du film d'huile peut avoir un effet néfaste aussi bien sur des engrenages que sur des paliers car il y a non seulement un roulement mais aussi un glissement des billes ou des rouleaux sur les cages.

Le pitting (piqûre) est avant tout un problème d'ordre métallurgique mais dans certains cas le lubrifiant peut entretenir et développer ce genre de détérioration. La viscosité de l'huile s'avère avoir une incidence non négligeable sur le développement du pitting: quand le phénomène commence à se manifester, des microfissures apparaissent, au plus l'huile est fluide, au plus aisément elle y pénètre; cette pénétration est d'ailleurs facilitée du fait que l'huile est cycliquement soumise à des pressions élevées et l'effet de coin qui se produit contribue à agrandir les fissures; sur la base de cette argumentation, il est clair qu'au plus l'huile sera pénétrante au plus son effet sera nocif.

Il y a deux façons d'améliorer la portance: par les additifs et par l'ajoute de composants de poids moléculaire élevé. Les additifs agissent en formant un film sur les surfaces en contact, ils réagissent chimiquement avec la surface du métal et pour cette raison ce sont des produits à groupement fortement polaire. Pour les lubrifiants du type I, le tricrésylphosphate est le produit le plus communément employé mais il ne convient pas pour tous les lubrifiants du type II à cause de son instabilité à haute température. Les composants à poids moléculaire élevé, certains esters complexes par exemple, ont l'inconvénient d'affecter les caractéristiques à basse température et s'ils ne sont pas soigneusement sélectionnés, ils peuvent rapidement perdre leur qualité par cisaillement.

C'est la machine Ryder (Ryder gear rig) qui est la plus fréquemment utilisée pour déterminer la portance; Reynolds (11) a recherché la corrélation entre cette machine d'essai et l'expérience accumulée en vol. Il arrive à la conclusion qu'une huile passant 2.200 lb/in^2 n'entraîne aucun ennui pour les engrenages du moteur, tandis qu'une huile cotant 1.600 lb/in^2 est à la limite; les spécifications modernes tiennent compte de cette conclusion puisque la spécification MIL-L-23699 demande 2.300 lb/in^2 et la spécification britannique DERD 2497 monte à 3.200 lb/in^2 . Reynolds fait remarquer que les lubrifiants du type II, de par leur nature, ont une meilleure portance, ce qui se traduit en pratique par une meilleure tenue à la fatigue des engrenages et des roulements.

5.6 Compressibilité des fluides hydrauliques

La notion de compressibilité et son expression chiffrée ont pris une importance sans cesse grandissante avec le développement des servomécanismes hydrauliques.

La compressibilité peut se définir par l'expression différentielle suivante (12) :

$$c = \left(\frac{1}{V_0} \right) \left(\frac{dV}{dP} \right),$$

dans laquelle c = compressibilité; V_0 = volume initial du fluide; dV/dP = taux de variation du volume en fonction de la pression.

Cependant, pour la facilité des calculs, il est préférable d'utiliser ce qu'en anglais on appelle le "Bulk Modulus" que l'on peut traduire par le "Module de compressibilité" qui est l'inverse de la compressibilité (13).

Les tables publiées donnant les valeurs du module de compressibilité s'expriment le plus souvent en lb/in^2 . Dans un but de définition et de précision, le Comité Technique N du Comité D-2 de l'ASTM a publié diverses définitions concernant différentes acceptions du "module de compressibilité" (14).

On peut mesurer le module de compressibilité par des méthodes statiques et dynamiques. En principe, les méthodes statiques reviennent à mesurer par des moyens mécaniques les modifications relatives du volume en fonction de la température du fluide ou des variations de la pression dans des conditions isothermiques d'expérience.

Les méthodes dynamiques se basent sur la mesure de pulsations soniques dans le fluide maintenu dans un état strictement isentropique.

Qu'il s'agisse de module statique ou dynamique, on distingue le "Module de compressibilité sécant" (secant bulk modulus) et le "Module de compressibilité tangent" (tangent bulk modulus).

Le module de compressibilité sécant ou moyen se définit comme étant la variation totale de la pression du fluide divisée par la variation totale du volume par unité de volume initial.

Le "module de compressibilité sécant isothermique ou statique B_T " s'exprime par l'équation:

$$B_T = - \left(\frac{\Delta P}{\Delta V/V_1} \right)_T$$

ΔP = différence entre les pressions finale et initiale exprimées en lb/in².

ΔV = différence entre les volumes final et initial du fluide exprimés en pouces cubes.

V_1 = volume initial du fluide exprimé en pouces cubes.

Le "module de compressibilité sécant isentropique ou dynamique B_S " s'exprime par l'équation :

$$B_S = - \left(\frac{\Delta P}{\Delta V/V_1} \right)_S$$

Le terme "adiabatique" souvent rencontré dans la littérature pour caractériser ce coefficient impose la connaissance de la température qui s'établit au cours de la mesure. Il est à remarquer que le module isothermique, précédemment défini, est statique, ce qui impose des variations très lentes de pression et de volume de façon que les chaleurs libérées en cours d'expérience se dissipent assez facilement pour qu'on puisse considérer le système expérimenté comme constamment en équilibre.

Le module de compressibilité tangent se définit comme étant le produit du volume du fluide sous pression par la dérivée partielle de la pression du fluide par rapport au volume. On distingue également le module de compressibilité tangent isothermique ou statique $B_T = - V_1 (dP/dV)_T$. Ce module se détermine à une pression et une température bien spécifiées et ne vaut que pour ces paramètres.

Le module de compressibilité tangent isentropique ou dynamique $B_S = - V_1 (dP/dV)_S$ se détermine à entropie constante. Comme la compression engendre de la chaleur, la température et la pression se modifient par rapport à leur valeur d'équilibre, il faut donc noter la température finale du fluide expérimenté.

Le module de compressibilité sonique se définit en fonction de la propagation du son dans le fluide considéré et s'exprime comme étant le produit de la densité du fluide par le carré de la vitesse du son dans le fluide. La mesure se faisant en isentropie on doit indiquer la température d'équilibre qui s'établit lors de cette mesure.

L'expression de ce module sonique B_S s'établit par $B_S = (w/g)C^2$;

w = poids spécifique du fluide dans des conditions spécifiées de pression et de température.

g = accélération de gravité.

c = vitesse du son dans le fluide en pouces/sec.

La validité des précédentes considérations et leurs traductions mathématiques dans leur application à des cas pratiques de systèmes hydrauliques ont déjà reçu diverses vérifications. Par exemple, on a montré (15) que le module de compressibilité sonique s'applique parfaitement aux problèmes de pulsation hydraulique.

Du fait que les systèmes hydrauliques en fonctionnement impliquent des conditions dynamiques, le module tangent (ou dynamique ou isentropique) trouve beaucoup d'applications dans les systèmes à fonctionnement adiabatique à courte période de pulsation bloquant les transferts de chaleur. Par contre dans les systèmes à modifications lentes, l'utilisation du module de compression isothermique s'indique nécessairement.

Le module de compressibilité des fluides organiques susceptibles d'être utilisés comme liquides hydrauliques oscille entre 50.000 et 500.000 lb/in², correspondant à des vitesses soniques de 600 à 2.000 m/sec. Le coefficient dépend directement de la formule chimique du composé envisagé. La figure n° 2 empruntée à l'ouvrage d'Hatton (16) donne la variation du module de compressibilité adiabatique en fonction de la température pour différents fluides. On y voit que la diméthylsilicone est très compressible, le plus de tous les fluides à haut point d'ébullition, que le glycérol est le moins compressible des liquides organiques tandis que le mercure est le moins compressible des fluides minéraux considérés. A l'exception de l'eau, une élévation de la température se traduit par une diminution du module. Par contre toute augmentation de pression augmente le module de compressibilité ce qui est d'ailleurs dans la logique de la définition.

La compressibilité d'un fluide est fortement affectée par la présence d'air occlus. Tout gaz non dissous amène des irrégularités : manque de netteté à la réponse, manque de douceur, coup de bélier... De plus, vu la grande compressibilité des gaz la transmission de la puissance se fera mal. Par contre l'air dissous, bien que générateur potentiel de mousse, n'a guère d'influence sur la compressibilité.

5.7 Resistance au feu

L'avion moderne volant au-delà de la vitesse du son emploie des longueurs impressionnantes de lignes hydrauliques pour actionner les parties mobiles, le XB 70 en a plus de 1.500 mètres. Le fluide hydraulique travaille à des pressions élevées pouvant atteindre 300 kg/cm², la diversité des fonctions du système hydraulique fait que celui-ci doit se déployer à travers à peu près toutes les sections de l'avion et les circuits côtoient nécessairement les parties les plus chaudes de l'avion (17); de plus en descente rapide les hautes températures peuvent être associées à une pression d'air plus ou moins atmosphérique. Il est certain que les pressions

élevées utilisées augmentent les risques de fuite et le liquide projeté peut atteindre des parties chaudes ou des courts-circuits qui provoqueront l'incendie. D'après une étude faite en 1959 par R.L. Paullin (18) il ressort que sur 93 accidents examinés, 78 ont été causés par la formation accidentelle d'un jet ou d'un brouillard de fluide hydraulique rencontrant une surface chaude et les freins du train d'atterrissage se sont révélés être tout particulièrement à la source d'accidents. Ces données ont été depuis lors confirmées.

L'avion commercial volant à Mach 3 est sans doute le type d'engin pour lequel le besoin d'un fluide résistant au feu s'impose le plus. Le danger d'incendie global dépend du potentiel d'inflammabilité du fluide, des chances d'exposition à des sources d'ignition et de la durée pendant laquelle ce risque peut se produire. L'avion volant à Mach 3, compte tenu des températures rencontrées et des durées de mission, se trouve dans des conditions particulièrement défavorables sans doute plus mauvaises que celles que l'on pourra rencontrer sur des engins volant à Mach 7 ou Mach 15 pour lesquels les missions et les temps de passage dans l'atmosphère sont très courts.

Tout ceci milite en faveur de l'emploi de fluide de sécurité le plus souvent appelé fluide ininflammable ou fluide résistant au feu. Le qualificatif "ininflammable" est d'ailleurs à rejeter car un dérivé organique peut toujours être mis dans des conditions lui permettant de brûler, c'est pourquoi on est d'accord d'employer le terme "résistant au feu" plus représentatif de la réalité. Ce concept de résistance au feu contient en lui une difficulté d'estimation; l'ininflammabilité est quelque chose de net, la résistance au feu est beaucoup plus vague et est intimement liée aux conditions dans lesquelles on se trouve, c'est bien pour cela que les méthodes d'appréciation de la résistance au feu sont aussi prolifiques.

McCord (19) a mis en évidence la résistance variable au feu en considérant quatre fluides hydrauliques : une huile minérale, un ester silicique, un ester phosphorique et un polyaryl halogéné; il les a projetés à un débit de 0,5 à 2 l/min. sur une surface portée à 850°C, il est arrivé aux constatations suivantes :

- l'hydrocarbure brûle directement et propage la flamme;
- l'ester silicique brûle moins vigoureusement mais propage la flamme;
- l'ester phosphorique s'enflamme sans propager la flamme;
- le polyaryl halogéné fume mais ne s'enflamme pas.

Les avions subsoniques ont utilisé avec satisfaction des fluides à base d'esters phosphoriques, mais les sollicitations auxquelles ils seraient soumis dans un engin supersonique en excluent l'emploi. A l'heure actuelle, il n'y a pas de bonnes solutions puisque le fluide à base d'ester silicique jusqu'ici retenu ne peut être considéré comme étant résistant au feu.

5.8 Occlusion d'air et moussage

La tendance au moussage d'une huile dépend de sa nature et des ingrédients qu'elle peut contenir. La stabilité de la mousse dépend aussi de la fluidité de l'huile, une huile visqueuse garde plus aisément l'air en son sein et la mousse en surface se disperse plus difficilement. En chauffant l'huile on augmente sa fluidité et la permanence de la mousse devient moindre.

Le moussage peut avoir des conséquences très sérieuses. Dans un système hydraulique la présence de mousse se traduit par un transfert de puissance inefficace et la compressibilité de la phase liquide se comporte de façon erratique. Le fluide étant soumis à des alternances de compression et de détente, l'air occlus peut s'échapper pour s'accumuler aux points hauts, la présence de ces poches d'air se traduit par une marche par à-coups ou se signale par des coups de béliers. Si l'air s'accumule dans la pompe, il peut y avoir cavitation.

Dans un moteur la distribution d'un mélange d'huile et d'air se traduit par une chute de la pression effective de l'huile qui prive les paliers ou les engrenages du débit d'huile qu'il devrait normalement y avoir. De plus l'évacuation des calories aux parties lubrifiées devient mauvaise. Comme conséquence on peut avoir des rayures aux engrenages (scuffing) et une fatigue prématurée tant des engrenages que des roulements. La présence de mousse est repérable par des fluctuations de la pression d'huile.

Pour beaucoup de types d'huile la parade au moussage est d'y ajouter une très faible quantité d'une silicone de poids moléculaire élevé; la dose à employer se situe au niveau du ppm, en utiliser trop peut se traduire par un effet contraire.

BIBLIOGRAPHIE

1. Denver, M. Hawker Siddeley Review, Vol.3, No.2, 1965.
2. McHugh, L.L. *Lubricants for high performance turbine engines*. Publ. SAE No.660071, janvier 1966.
3. Crampton, A.B. et al. Sci. Lubric. Vol.5, No.2, 1953, p. 25.
4. Berkey, D.C. Proceedings USAF aerospace fluids and lub. conference, juin 1964, p. 5-11.
5. David, V.W. et al. J. Inst. Pet. Vol.42, 1956, p. 330-335.
6. Williams, C.G. J. Inst. Pet. Vol.33, 1947, p. 267-306.
7. Klaus, E.E.
Fenske, M.R. Lub. Eng., juin 1958, p. 266-273.
8. *The effect of polymer degradation on flow properties of fluids and lubricants containing polymers*. ASTM Tech. Publ. No.382, janvier 1964.
9. Le Mar, R.L. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol.6, 19-23, 1967.
10. Block, H. I. Mech. Eng., Discussion on Lubrication, Vol.2, 1937, p. 14.
11. Reynolds, M.W. *Service evaluation of synthetic lubricants*. USAF aerospace fluids and lub. conf. avril 1963, p. 93-101.
12. Keller, G.R. *Aircraft hydraulic design*. The Industrial Publishing Co. Cleveland, 1957, p. 3.
13. Pascal, P.
Dupont, G. Techniques de l'Ingénieur, Constantes physico-chimiques, (éd. Techniques de l'Ingénieur, Paris VI), p. 470-1.
14. ASTM standards on petroleum products and lubricants, Appendice IV, Philadelphie, 1959. p. 1138.
15. Le Roy, W.W.
Leslie, R.L. *Hydraulic fluid properties and system performance*. National Conference on industrial hydraulics, octobre 1959.
16. Hatton, R.E. *Introduction to hydraulic fluids*. Reinhold publishing Co., 1962, p. 118.
17. Ker, R.A.C. ASTM 406, p. 169.
18. Paullin, R.L. *Report on origin of fires*. Communication privée, 16 mars 1959.
19. McCord. ASTM 406, p. 40.

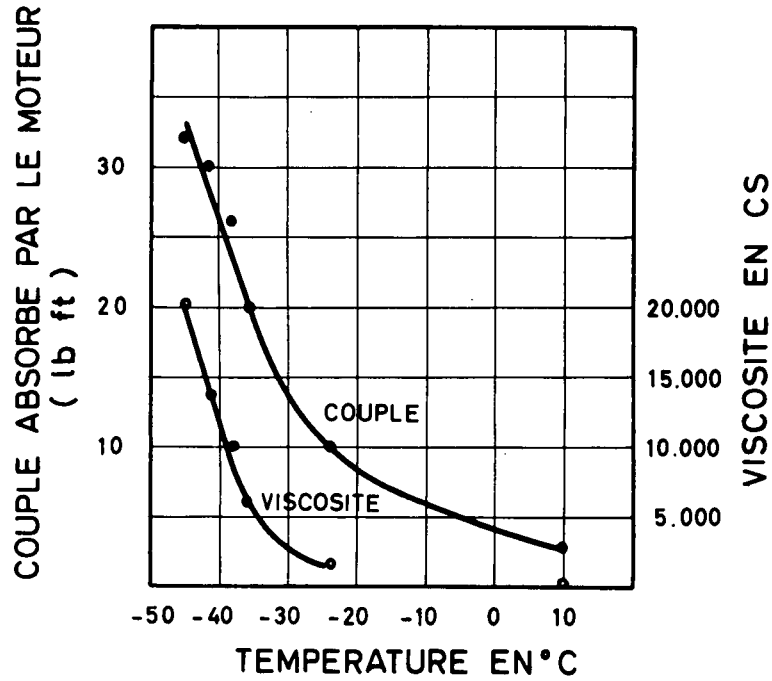


Fig. 1 Courbes de viscosité et de couple de lancement en fonction de la température pour une huile synthétique sur moteur démuné de ses aubages de turbine et de compresseur

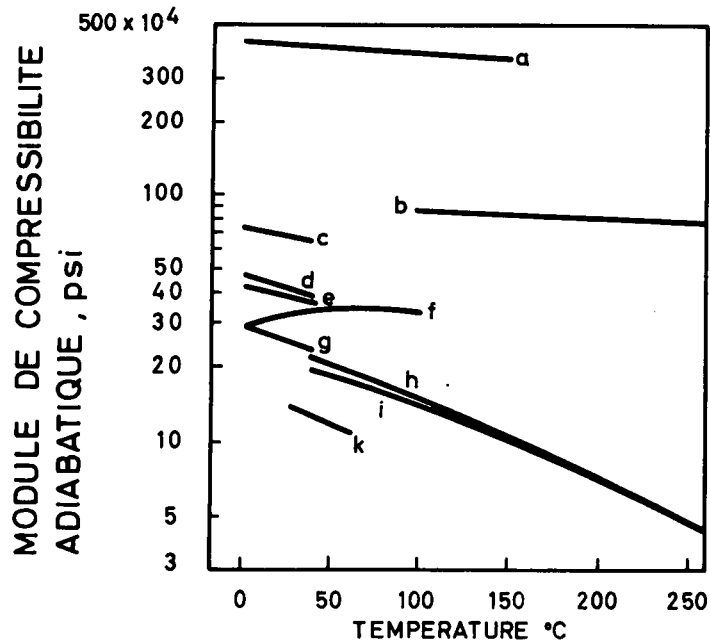


Fig. 2 Module de compressibilité adiabatique à pression atmosphérique

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| (a) Mercure | (f) Eau |
| (b) Sodium | (g) Silicone |
| (c) Glycérol | (h) MIL-H-5606A |
| (d) Diphényle chloré | (i) Disiloxane |
| (e) Tricrésylphosphate | (k) Diméthyl silicone, 50 cs. |

6. SOLUTIONS POUR LE PRESENT ET L'AVENIR

Pour clore ce chapitre, il est intéressant d'anticiper sur celui qui va suivre et d'en tirer en quelque sorte les conclusions pour voir quels sont, parmi toutes les possibilités qui se présentent maintenant, les candidats les mieux placés pour fournir des lubrifiants ou des fluides hydrauliques aux performances élevées capables de répondre aux exigences des vols supersoniques puis hypersoniques.

Le tableau n° 1 rassemble quelques candidats possibles et en cote leurs caractéristiques et performances. Le but d'un tel tableau est ambitieux et sa réalisation est liée à une certaine interprétation des faits, car les candidats envisagés ne sont pas des entités mais des classes de produits et il est toujours possible de trouver au sein d'une même classe un représentant mieux favorisé que la moyenne pour l'une ou l'autre caractéristique. Il ne faut pas non plus perdre de vue que la cotation est faite pour un produit tel quel en l'absence de toute retouche par des additifs : c'est ainsi qu'une huile synthétique répondant à la norme MIL-L-7808 a de bonnes qualités lubrifiantes et une bonne résistance à l'oxydation grâce à l'addition de tricrésylphosphate et de phénothiazine ou diester.

En hachurant certaines cases du tableau n° 1, on a voulu montrer les points faibles de certaines classes de produits mais ces défauts ne sont pas nécessairement rédhibitoires, il est possible de les atténuer en faisant un mélange avec un autre type de produit mieux favorisé que le produit de départ sur l'un ou l'autre point.

Ce mélange a bien sûr souvent l'allure d'un compromis : le défaut principal est atténué mais, par contre, certaines qualités peuvent se trouver un peu amoindries. On peut illustrer ce propos par le cas d'un fluide hydraulique de type III constitué par un disiloxane qui à l'usage s'est révélé posséder le défaut de ne causer aucun gonflement des joints en élastomères, ce qui ne peut que favoriser les fuites, si bien qu'il a fallu lui ajouter 15% de di-2-éthyl-hexyl sébaçate pour corriger ce défaut, ce qui altère quelque peu certaines propriétés. Actuellement, le même résultat est atteint en mélangeant au polysiloxane un ester de néopentyle dont l'ensemble des qualités cadre mieux avec celui du polysiloxane.

Cette technique du mélange est riche en possibilités mais il faut la manier avec prudence car on a vu que certains mélanges qui ont de meilleures propriétés que les constituants pris séparément, par exemple un mélange de silicone et de diester, conduisent à des résultats désastreux sur moteur.

Une autre façon de corriger les défauts d'un produit c'est d'y ajouter des additifs, encore que ce moyen ne soit pas valable pour toutes les caractéristiques, c'est ainsi qu'une caractéristique aussi essentielle que la stabilité thermique ne peut être modifiée.

6.1 Candidats comme huiles lubrifiantes

Les avions supersoniques volant jusqu'à Mach 2,5 peuvent être lubrifiés d'une façon satisfaisante avec des formules à base de diesters de pentaérythritol ou de triméthylolpropane, par exemple le pentaérythritol tétra-hexanoate (1) (2). Un moyen d'obtenir la viscosité désirée est d'ajouter un diester que l'on forme in-situ. Ces formules rentrent dans la catégories des huiles type II.

Au-delà de Mach 2,5, il est souhaitable de disposer d'un lubrifiant d'une meilleure stabilité thermique. Les éthers de polyphényle, en particulier le bis (phénoxyphénoxy) benzène ou 5P4E, sont attrayants par leur excellente stabilité thermique puisqu'ils permettent de remonter le seuil thermique de près de 100°C par rapport aux huiles lubrifiantes du type II.

Malheureusement cette classe a un très mauvais comportement à basse température, le 5P4E n'est fluide qu'à partir de 5°C (Ref.3) ce qui est difficilement compatible avec les exigences de service, il faudrait que l'huile puisse être utilisée au moins à -20°C. En mélangeant un éther de polyphényle avec un dérivé plus favorisé au point de vue comportement à basse température il est possible d'en améliorer la qualité à froid.

Certains auteurs comme Adamzac (5) et Spar (6) (7) voient dans les huiles minérales obtenues par super-raffinage ou dans les hydrocarbures obtenus par synthèse des candidats aux chances très sérieuses. Par l'une ou l'autre de ces techniques il est possible d'obtenir une huile lubrifiante ayant un point de figeage de -60°C et même mieux, l'indice de viscosité peut aller de 115 à 130. Avec les nouveaux additifs récemment découverts par Dolle (8), tel le couple phényl-1-naphtylamine (PAN) plus un dérivé organique de l'étain, il est possible de formuler un lubrifiant capable de travailler de 300 à 350°C. Il n'est donc pas impossible que les hydrocarbures puissent reconquérir la place qui leur a été ravie dans certains domaines par les huiles de synthèse.

6.2 Candidats comme fluides hydrauliques

Il est curieux de constater que le domaine des fluides hydrauliques pour aviation semble attirer beaucoup plus les faveurs des chercheurs que celui des huiles lubrifiantes, peut-être est-il plus accessible dans son développement? Toujours est-il qu'il existe de nombreux articles qui supputent l'avenir dans ce domaine (6) (7) (9) (10) (11) (12) (13).

Un avion comme le Concorde, tout au moins au premier stade, utilisera un fluide répondant à la spécification MIL-H-8446 et sera capable de fonctionner de façon satisfaisante de -55 à 200°C. Il est constitué essentiellement par un mélange de 85% de disiloxane et de 15% d'un diester qui n'est ajouté que pour permettre une certaine

dilatation des joints ce qui contribue à éviter les fuites (7) (13). L'addition du diester abaisse le seuil thermique du fluide de près de 30°C, mais il est possible d'éviter cette altération de la stabilité thermique du fluide en utilisant un ester de néopentyl polyol en lieu et place du diester. A un tel fluide on peut faire deux reproches: tout d'abord sa sensibilité à l'hydrolyse et surtout son manque de résistance au feu.

Hatton (14) suggère pour les avions supersoniques un fluide hydraulique résistant au feu constitué essentiellement d'un polyaryl halogéné dont l'amélioration des qualités viscosimétriques a été vraisemblablement obtenue par l'addition d'un léger pourcentage d'un ester de néopentyl polyol, il en résulte une altération des qualités de résistance au feu proportionnelle à l'addition de l'ester. Un tel fluide peut être utilisé dans une fourchette de température allant de -40 à 200°C, il a un excellent pouvoir lubrifiant et un bon module de compressibilité.

Les fluides répondant à la norme MIL-H-8446 risquent de s'avérer rapidement insuffisants du fait de leur limitation en stabilité thermique. Un fluide ayant une plus grande réserve de stabilité doit nécessairement avoir un temps de service plus long puisqu'il est relativement moins sollicité et cet allongement du temps de service se traduit par de sérieuses économies de gestion. Par ailleurs, la course à des vitesses toujours plus élevées se traduit automatiquement par une élévation du seuil thermique. Il est donc intéressant de disposer d'un fluide capable de fonctionner entre -40 et +350°C. Spar (6) (7) voit plusieurs candidats possibles en particulier: les huiles super-raffinées, les silicones halogénés, les éthers de polyphényle, les dérivés de la pyrazine, les silanes, les silphénylènes et les mélanges de triesters et d'esters de silicone.

Les éthers de polyphényle et les silanes n'ont pas un comportement satisfaisant à basse température; les dérivés de la pyrazine ne sont pas aisément disponibles, les silphénylènes manquent de stabilité thermique.

Ce sont finalement les huiles super-raffinées déparaffinées à fond et les silicones chlorés qui sont les candidats les plus prometteurs.

Les silicones chlorés sont stables au moins jusqu'à 330°C, elles ont une bonne courbe de viscosité, un bon comportement à basse température et une résistance au feu acceptable; par contre les qualités lubrifiantes sont insuffisantes mais il est possible de disposer actuellement de pompes conçues pour travailler avec les silicones chlorés; le module de compressibilité est faible ce qui altère la réponse du système hydraulique.

Les travaux de Fenske et Klaus du Pennsylvania State College ont fait connaître les possibilités insoupçonnées des hydrocarbures, on peut ou bien travailler par super-raffinage ou bien synthétiser des hydrocarbures convenables; dans l'un ou l'autre cas, il faut faire un traitement de déparaffinage poussé.

Comparés aux silicones chlorés, ces hydrocarbures ont une moins bonne courbe de viscosité et ils n'ont pas de résistance au feu, mais, en revanche, ils ont un bon pouvoir lubrifiant et un module de compressibilité élevé; leur stabilité thermique est supérieure aux silicones chlorés, elle peut aller jusqu'à 360°C. Les hydrocarbures présentent l'avantage d'éviter des surprises car leurs qualités et leurs faiblesses sont bien connues, on sait qu'ils ont une bonne compatibilité avec les métaux et les élastomères, leur stabilité à l'hydrolyse est excellente et leur manipulation est exempte de danger.

S'il est nécessaire d'aller plus haut en température, par exemple 450 à 500°C, les éthers de polyphényle, tel le 4P3E, sont intéressants pour autant qu'on soit prêt à faire des concessions sur le comportement à basse température.

Les dérivés phosphonitriliques sont prometteurs (10). Les polymères phosphonitriliques linéaires peuvent être utilisés dans une très large fourchette de température allant de -40°C et dépassant +500°C, seule la stabilité à l'hydrolyse laisse à désirer.

Les aromatiques hétérocycliques (pyridine, quinoléine, imidazole) sont aussi des candidats possibles qui méritent encore d'être investigués. A ce sujet, Baum et Tamborski (15) donnent des voies de recherches intéressantes. Enfin les ferrocènes offrent une voie de développement intéressante. Pour tous ces types de produits, il est d'ailleurs encore trop tôt pour dire qu'elle sera leur orientation: lubrifiants ou fluides hydrauliques?

Au-delà de 500°C, que ce soit pour le système de lubrification ou le système hydraulique, les problèmes sont tels qu'il faudra faire appel à des solutions révolutionnaires, par exemple les paliers à coussin gazeux, les paliers électrostatiques et magnétiques. L'emploi des métaux liquides ou des sels fondus pose des problèmes très difficiles qui ont pu être partiellement surmontés par le développement des turbo-machines fonctionnant suivant le cycle de Rankin.













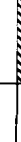
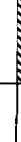
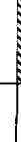
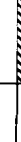










Les lubrifiants solides offrent des possibilités qui n'ont pas été entièrement exploitées et dans ce domaine les progrès sont journaliers.

Il est donc certain que pour l'immédiat les solutions existent; elles sont perfectibles, en particulier il serait souhaitable que le fluide hydraulique ait une bonne résistance au feu. Pour l'avenir les possibilités sont suffisamment nombreuses pour qu'on puisse envisager avec confiance une solution satisfaisante du problème.


BIBLIOGRAPHIE

1. Elliott, J.S.
Edwards, E.D. Journ. Inst. Pet. Vol. 47, No.446, février 1961, p. 36-56.
2. Dukek, W.G. Air World, Vol. 18, No.1,juil./août 1965, p. 7-12.
3. Beane, G.A. Proceedings of the USAF Aerospace fluids and lubricants conference, TDR 64-127, juin 1964, p. 12/17.
4. McHugh, K.L. Lubricants for high performance turbine engines. Publ. S.A.E. No. 660071, janvier 1966.
5. Adamzac, R.L. Ind. & Eng. Chem., Vol. 56, No.1, janvier 1964, p. 41-47.
6. Spar, C. Proceedings of the USAF Aerospace fluids and lubricants conference, ML-TDR-64-127, juin 1964, p. 120-129.
7. Spar, C. Mechanical Eng., février 1966, p. 49-54.
8. Dolle, R.E. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Div., Vol. 6, 1967, p.177-83.
9. Furby, N.W.
McClure, J.S. S.A.E. Journal, Vol. 7, No.10, oct. 1963, p. 46-48.
10. Benzing, R.J.
Marshall, W.A. Proceedings of the USAF Aerospace fluids and lubricants conference, ML-TDR-64-127, juin 1964, p. 102-114.
11. Hatton, R.E. Hydraulic fluids for high altitude - high temperature vehicles S.A.E. Publ. No. 660661, oct. 1966.
12. Galloway, C.W. Evaluation of proposed hydraulic fluids for the SST, SAE Publ. No. 660664, oct. 1966.
13. Yafee, M. Aviation Week, 5 janvier 1959, p. 71 à 85.
14. Hatton, R.E. Fire-resistant high temperature hydraulic fluids for the SST, S.A.E. Publ. No. 650327, 1965.
15. Baum, G.
Tamborski, C. Proceedings of the USAF Aerospace fluids and lubricants conference, M4-TDR-64-127, juin 1964, p. 221-231.

Caractéristiques et performances de candidats possibles comme huiles lubrifiantes ou fluides hydrauliques

	Propriétés viscosité- température	Etendue du domaine d' état liquide	Propriétés à basse température	Stabilité thermique	Stabilité à l'oxydation	Stabilité à l'hydrolyse	Propriétés lubri- fiantes	Volatilité	Résistance au feu	Module de compressi- bilité	Résistance aux radiations	Densité
Huile minérale super-raffinée	1 - 2	2	1 - 2	2	3	1	2	moyenne		moyenne	faible	basse
Hydrocarbures synthétiques	2	2	2	2	3	1	2	moyenne		moyenne	faible	basse
Dérivés organophosphoriques	3	2 - 3	3	3	2	3	2	basse	1 - 2	élevée	mauvaise	élevée
Alkylsilicates et polysilicates	1	1	1	2	3		3	moyenne		moyenne	mauvaise	moyenne
Silicones	1	1	1	2	2	2		basse	3		mauvaise	moyenne
Silanes	1	2	2	2	3	1	3	élevée	3	moyenne	mauvaise	basse
Diesters	2	2	1	3	3	3	2	moyenne		moyenne	faible	basse
Esters de polyol	2	1	1	2	2	2	2	basse		moyenne	faible	moyenne
Diesters fluorés		3	2 - 3	2	2	2	3	moyenne	3	moyenne	faible	élevée
Ethers de polyphényle		2		1	1	1 - 2	2	moyenne	3	élevée	bonne	moyenne
Polyaryles halogénés		2	3	2	2	1	2	élevée	1	élevée	mauvaise	élevée
Fluoro-carbures		2		1	1	1		moyenne	1		mauvaise	très élevée
Fluorochlorocarbures		2	3	2	1 - 2	2	2	moyenne	1	moyenne	mauvaise	très élevée
Métaux liquides		3		1				?	3	?	?	moyenne
Sels liquides		3		1	3			?	?	?	?	élevée

1 = Excellent 2 = Bon 3 = moyen

 = faible à mauvais

PARTIE II

PRODUITS DE BASE POUR HUILES LUBRIFIANTES ET FLUIDES HYDRAULIQUES

1. INFLUENCE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Sans vouloir se livrer à un examen exhaustif de ce problème très vaste, il est intéressant d'essayer de résumer, de façon aussi claire que possible, l'influence des variables structurales sur les propriétés des huiles lubrifiantes les plus importantes en pratique. Pour ce faire, le plus simple est d'envisager successivement ces différentes propriétés au point de vue de leur dépendance vis-à-vis des dites variables.

1.1 Viscosité (1) - (2)

Quelle que soit la température opératoire, on admet d'ordinaire qu'un graissage correct requiert, de la part de l'huile, une viscosité comprise entre environ 1 cs et 10.000 cs (centistokes). Une viscosité supérieure à 10.000 cs gêne le déplacement des surfaces de frottement, s'oppose à la circulation de l'huile et rend sa manipulation malaisée; une viscosité inférieure à 1 cs correspond au contraire à une huile trop fluide, dépourvue de toute résistance de film et dont le caractère anti-usure s'amenuise.

Quand on considère la viscosité, à une température donnée proche de la température ordinaire (par exemple 100°F ou 37,8°C), d'une série de composés organiques liquides homologues, on constate qu'elle croît régulièrement en fonction du poids moléculaire. L'exemple le plus parlant est celui des hydrocarbures paraffiniques normaux groupés dans le tableau n° 1.

TABLEAU 1

Viscosité des hydrocarbures paraffiniques normaux en fonction du nombre de carbonnes

Hydrocarbure	Viscosité cinématique (centistokes, cs)	
	100°F (37,8°C)	210°F (98,9°C)
n-C ₁₅	2,612	1,126
n-C ₁₆	3,081	1,268
n-C ₁₇	3,614	1,422
n-C ₁₈	4,205	1,583
n-C ₁₉	4,867	1,753
n-C ₂₀	5,628	1,939
n-C ₂₁	6,40	2,10
n-C ₂₆	11,6	3,20
n-C ₃₀	19,2	4,40

Lorsqu'on passe d'un hydrocarbure à chaîne droite à ses isomères ramifiés, la viscosité croît ou décroît quelque peu, l'effet apparaissant faible au voisinage de la température ordinaire; le tableau n° 2 en donne quelques exemples dans le cas de différentes paraffines en C₂₆.

TABLEAU 2

Influence de la ramification sur la viscosité des hydrocarbures paraffiniques

Hydrocarbure	Viscosité cinématique (cs)	
	100°F	210°F
n-Hexacosane	11,6 (liq. surf.)	3,20
3-Ethyltétracosane	11,56	3,29
5-Butyldocosane	11,48	3,03
7-Butyldocosane	11,80	2,93
9-Butyldocosane	10,61	2,83

TABLEAU 2 (suite)

Hydrocarbure (suite)	Viscosité cinématique (cs) (suite)	
	100°F	210°F
11-Butyldocosane	10,41	2,78
5-14-Dibutyloctadécane	12,18	2,85
11-Pentylhénéicesane	10,08	2,73
11(3-pentyl)hénéicesane	10,39	2,75
11-néopentylhénéicesane	11,71	2,89
7-hexyléicosane	10,69	2,86

On verra plus loin que la ramification n'exerce d'influence marquante que sur le point de fusion, l'indice de viscosité et la volatilité étant peu affectés.

Lorsqu'on examine des hydrocarbures possédant un nombre d'atomes de carbone égal, on constate que la présence d'une structure cyclique, surtout saturée, entraîne un accroissement de la viscosité à la température ordinaire, cet épaississement étant beaucoup plus prononcé dans le domaine des basses températures. Le tableau n° 3 en donne quelques exemples dans le cas de différents hydrocarbures en C₂₅.

TABLEAU 3

Influence de la structure d'hydrocarbures en C₂₅ sur leur viscosité

Hydrocarbure	Viscosité cinématique (cs)	
	100°F	210°F
9-Octylheptadécane	8,93	2,49
1-Phényl 3-octylhendécane	9,38	2,53
1-Cyclohexyl 3-octylhendécane	14,72	3,29
1-Cyclopentyl 4-octyldodécane	11,53	2,91
1-Phényl 3(2-phényléthyl) hendécane	12,61	2,88
1-Cyclohexyl 3(2-cyclohexyl- éthyl) hendécane	33,49	4,98
1-Cyclopentyl 4(3-cyclopen- tylpropyl) dodécane	16,05	3,57

Les esters (3) (4) et les éthers sont à peu près équivalents aux hydrocarbures nantis d'un squelette identique, compte tenu du fait qu'un atome d'oxygène intégré à une chaîne joue le même rôle qu'un groupe méthylène. (Tableau n° 4).

TABLEAU 4

Influence d'un groupement ester sur la viscosité

Longueur de chaîne	Composé	Viscosité cinématique (cs)	
		100°F	210°F
10	Ethyl heptanoate	1,15	0,589
10	Décane	1,00	0,559
12	Nonyl acétate	1,42	0,641
12	Pentyl caproate	1,57	0,764

TABLEAU 4 (suite)

Longueur de chaîne	Composé	Viscosité cinématique (cs)	
		100°F	210°F
12	Dodécane	1,51	0,756
13	Décyl acétate	2,24	0,971
13	Tridécane	1,83	0,869
14	Méthyl laurate	2,50	1,07
14	Tétradécane	2,20	0,994
15	Heptyl heptanoate	2,53	1,09
15	Pentadécane	2,61	1,13
17	Ethyl myristate	3,65	1,45
17	Décyl caproate	3,44	1,37
17	Heptadécane	3,61	1,42
18	Pentyl laurate	4,06	1,55
18	Dipentyl adipate	4,21	1,72
18	Octadécane	4,80	1,58

En comparant les esters ayant le même nombre d'atomes, on constate que ceux qui ont la plus faible viscosité sont ceux qui ont le groupe ester le plus proche du centre de la chaîne. Les triesters se révèlent systématiquement plus visqueux que les diesters ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Le remplacement d'un groupe CH_2 par un groupe CF_2 exerce un effet épaississant considérable, du moins à la température ordinaire et aux basses températures, comme on peut le voir dans les exemples du tableau n° 5.

TABLEAU 5

Influence d'un groupe CF_2 sur la viscosité

Composé	Viscosité cinématique (cs)	
	100°F	210°F
1,6-diheptoxyhexane	5,48	1,90
1,6-bis(ψ -heptoxy)hexane	13,0	2,59
Diamyladipate	4,80	1,72
bis(ψ -amyl)adipate	14,7	2,86
Diocyladipate	8,75	2,85
bis(ϕ -octyl)adipate	16,0	2,73
Dibutylsébacate	6,11	2,11
bis(ϕ -butyl)sébacate	6,63	1,84

Il va sans dire que l'effet observé est proportionnel au taux de substitution du fluor à l'hydrogène.

D'une façon générale, pour un nombre de maillons donnés (atomes faisant partie de chaînes ou de cycles), la viscosité à température ordinaire d'un liquide organique est d'autant plus faible et plus proche de celle de la n-paraffine correspondants que sa structure est plus souple : la présence de structures rigides (chaînes perfluorées) ou compactes (cycles) correspond, surtout aux basses températures, à une perte de fluidité. Comme structures propices à la fluidité, on peut citer les liaisons éther et ester ($-\dot{\text{C}}-\text{O}-$), silane ($-\dot{\text{Si}}-\text{O}-$) et siloxane ($\dot{\text{Si}}-\text{O}-\dot{\text{Si}}-$).

1.2 Indice de viscosité

Un bon indice de viscosité, c'est-à-dire une influence aussi peu marquée que possible de la température sur la viscosité, est lié à une faible attraction intermoléculaire, à une grande facilité de

rotation autour de la chaîne et à un incrément de volume en fonction de la température aussi faible que possible.

Il existe un grand nombre de paramètres censés représenter la relation entre la viscosité cinématique et la température dans le cas des liquides organiques lubrifiants. Chacun de ces paramètres permet de calculer, à partir de la valeur de la viscosité à une température donnée, sa valeur à toute autre température, du moins dans l'intervalle où la relation viscosité-température est régulière (relation linéaire en coordonnées ASTM). Toutefois, pour des raisons qu'il serait vain d'exposer en détail, il est impossible de tirer aucune conclusion pratique de la comparaison de ces paramètres pour deux huiles sans connaître leurs viscosités respectives à une température donnée.

La méthode ASTM D 2270, décrite pour la première fois dans l'édition de 1965 de ASTM Standards (5), fournit une définition nouvelle des indices de viscosité supérieurs à 100 :

$$VI_E = 100 + \frac{10^N - 1}{0,0075}$$

où : $N = (\log_{10} H - \log_{10} U) / KV_{210}$

avec : KV_{210} = viscosité (cs) à 210°F de l'huile examinée;

U = viscosité (cs) à 100°F de l'huile examinée;

H = viscosité (cs) à 100°F de l'huile étalon de $VI = 100$ ayant la même viscosité à 210°F que l'huile examinée. Pour $VI = 100$, $VI_E = 100$ également.

Dans les nouvelles tables ASTM destinées au calcul de l'indice de viscosité en fonction des viscosités (cs) à 100 et 210°F, les indices inférieurs à 100 demeurent inchangés, tandis que les indices supérieurs à 100 répondent à la définition nouvelle.

Désormais, chaque fois que l'on cite un indice de viscosité supérieur à 100, il importe de préciser s'il s'agit de l'indice ancien (VI) ou du nouveau (VI_E).

D'une manière générale, $VI_E > VI$, sauf quelques fois pour les valeurs proches de 100. C'est pourquoi les nouvelles tables vont jusqu'à $VI_E = 300$, alors que les anciennes s'arrêtaient à $VI = 150$. Cet étalement accru du VI_E par rapport au VI confère au premier une sensibilité meilleure aux faibles variations de la viscosité pour une des deux températures de référence.

En outre, le VI_E offre l'avantage de varier de façon monotone en fonction des viscosités à 100 et 210°F : ceci met un terme à certaines anomalies inhérentes à l'ancien système (zones de VI interdites à certaines huiles).

Le véritable intérêt de l'indice de viscosité et des paramètres analogues (pente ASTM, coefficient viscosité-température, etc...) est de permettre la construction de toute la courbe viscosité-température à partir de l'un de ses points pour tout liquide dont le comportement est réputé - ou présumé - régulier à ce point de vue. Comme l'usage de l'indice de viscosité ASTM tend à l'emporter sur celui des autres indices similaires, nous en ferons usage préférentiellement mais compte tenu de l'introduction encore très récente de la méthode D 2270 c'est généralement à la méthode classique D567 qu'on se référera.

Dans les conditions courantes, on peut considérer qu'une huile d'indice de viscosité inférieur à 0 est défectueuse parce que sa viscosité présente une valeur acceptable dans un intervalle de température trop restreint; pareille huile risque de se révéler trop fluide à sa température maximum d'utilisation, ou trop visqueuse à la température minimum, ou encore de cumuler ces deux faiblesses.

Puisque la tendance actuelle, dans le domaine des turbines à gaz d'aviation, est de rechercher des huiles susceptibles d'opérer entre des températures extrêmes, il apparaît souhaitable de mettre au point des liquides pourvus d'un indice de l'ordre de 140 ou davantage en l'absence de tout additif améliorant.

Tous les hydrocarbures paraffiniques normaux présentent des indices supérieurs à 150; leurs isomères ramifiés sont moins avantageux à ce point de vue (Tableau n° 6).

L'exemple des tétraesters de pentaérythritol, des silanes et des silicates permet de constater que la présence de plusieurs longues branches rayonnant à partir d'un centre commun, n'est pas incompatible avec un haut indice de viscosité.

De même qu'elle accroît la viscosité à basse température, la cyclisation abaisse l'indice de viscosité pour un nombre égal d'atomes de carbone; la formation de cycles pentagonaux ou carrés (esters de l'acide pinique) apparaît moins délétère que celle de cycles hexagonaux, saturés ou non. Ceci est illustré par quelques exemples au tableau n° 7.

TABLEAU 6

Indice de viscosité de quelques hydrocarbures paraffiniques

<i>Hydrocarbures paraffiniques</i>	<i>Indice de viscosité</i>
n-hexacosane	> 150
3-éthyltétracosane	> 150
5-butyldocosane	138
5, 14-dibutyloctadécane	85
11-néopentylhénécicosane	107
7-hexylécicosane	131

TABLEAU 7

Influence de la cyclisation sur l'indice de viscosité

<i>Hydrocarbures</i>	<i>Indice de viscosité</i>
9-octylheptadécane	117
1-phényl 3-octylhendécane	109
1-cyclohexyl 3-octylhendécane	102
1-cyclopentyl 4-octyldodécane	116
1-phényl 3(2phényléthyl)hendécane	78
1-cyclohexyl 3(2-cyclohexyléthyl)hendécane	71
1-cyclopentyl 4(3-cyclopentylpropyl) dodécane	118

Les atomes de fluor fortement électronégatifs attirent à eux les électrons, réduisant les distances C-C; il en résulte une rotation gênée et un volume plus faible, donc une plus forte viscosité. Cet effet disparaît avec l'élévation de température et la viscosité décroît rapidement en donnant un très mauvais indice de viscosité.

Ainsi: dioctyl adipate: > 150

bis (ϕ -octyl) adipate: < 0

1,6-diheptoxyhexane: > 150

1,6bis (ψ -heptoxy)hexane: < 0

Ici encore, les chaînons éther, ester, silane et siloxane peuvent remplacer les chaînons carbonés sans modification de l'indice de viscosité.

1.3 Point de fusion ou de figeage ou de congélation

Lorsqu'un liquide organique pur est soumis à un refroidissement progressif, deux cas peuvent se présenter: dans le premier, le liquide se solidifie par cristallisation à une température assez nettement définie (point de congélation); dans le second, la viscosité s'accroît de façon continue à mesure que la température s'abaisse, sans qu'il y ait jamais cristallisation, celle-ci se déroulant trop lentement pour être observable. Inversement le lubrifiant préalablement solidifié accuse lorsqu'on le chauffe un point de fusion plus ou moins net suivant les cas précédemment évoqués. Normalement, point de fusion et point de congélation doivent se confondre.

Quand on a affaire à un mélange de plusieurs constituants, il arrive que le second cas prévaille. Mais, le plus souvent, les différents constituants cristallisent grosso modo par ordre de point de fusion décroissant, de sorte que la viscosité du système varie de façon continue jusqu'à solidification totale.

En réalité, ce qui importe pour un liquide utilisé comme lubrifiant, c'est seulement de savoir en dessous de quelle température la viscosité n'est plus compatible avec un écoulement normal. Cette température correspond, en pratique, à la grandeur dite point de figeage conditionné (pour point), qui coïncide souvent avec le point de congélation lorsque la congélation est franche.

Il est difficile de dégager des règles précises quant à la relation entre la structure chimique et le point de congélation ou de figeage, d'une façon générale on peut dire que pour obtenir un bon point de congélation il faut peu d'attraction intermoléculaire et une rotation libre autour du squelette de la chaîne de la molécule. Il arrive d'ordinaire que le point de fusion croisse dans le même sens que le poids moléculaire dans le cas de composés homologues; c'est ce qui ressort des exemples du tableau n° 8:

TABLEAU 8

Point de fusion d'hydrocarbures paraffiniques normaux

<i>Hydrocarbures paraffiniques</i>	<i>Point de fusion</i>
hexadécane	18,2°C
heptadécane	22,0
octadécane	28,2
nonadécane	32,1
eicosane	36,8
hentéicosane	40,5
docosane	44,4

Le point de fusion ou de figeage, pour un poids moléculaire donné, est très sensible au degré de ramification: plus une molécule est branchée, plus son point de fusion est bas par rapport à celui de la molécule linéaire correspondante comme en atteste le tableau n° 9.

TABLEAU 9

Influence de la ramification sur le point de fusion d'hydrocarbures paraffiniques

<i>Hydrocarbures paraffiniques</i>	<i>Point de fusion</i>
n-hexadécane	18°C
2-méthylpentadécane	-10°C
2,4-diméthyltétradécane	-37°C
2,4,5-triméthyltridécane	-99°C
2,4,6-triméthyltridécane	-100°C

A nouveau, il n'est pas possible d'exprimer de façon quantitative une influence aussi complexe, qui met en jeu le nombre et la position des groupes latéraux ainsi que leur longueur par rapport à la chaîne principale.

D'une façon générale, l'influence de la ramification se manifeste par le canal de la perte de symétrie qui en résulte, de sorte que des branches disposées de manière trop régulière peuvent élever le point de fusion plutôt que de l'abaisser. Dans le même ordre d'idées, le point de fusion s'abaisse lorsqu'on remplace une liaison par une autre plus souple, par exemple $\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-}$ par une liaison $\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-O-}$; aussi, le remplacement d'un groupe CH_2 par un groupe CF_2 augmente-t-il le point de fusion (Tableau n° 10):

TABLEAU 10

Influence d'un groupe CF_2 sur le point de figeage

<i>Dérivés</i>	<i>Point de Figeage</i>
docosane	44°C
1,6-diheptoxyhexane	-58°C
1,6-bis(ψ -heptoxy)hexane	8°C
diamyl adipate	-23°C
bis(ψ -amyl)adipate	-4°C
dioctyl adipate	10°C
bis(ϕ -octyl)adipate	38°C

Pour un nombre donné d'atomes de carbone, la cyclisation entraîne un abaissement du point de fusion (Tableau n° 11):

TABLEAU 11

Influence de la cyclisation sur le point de fusion

<i>Dérivés</i>	<i>Point de fusion</i>
n-eicosane	36°C
tétradécylcyclohexane	24°C
pentadécylcyclopentane	17°C
tétradécylbenzène	16°C
1-décylnaphtalène	15°C
n-octadécane	28°C
dodécylbenzène	3°C
1,6-diphénylhexane	-13°C

La présence, dans une molécule très lourde, de plusieurs longues branches rayonnantes donne lieu à un point de figeage remarquablement bas compte tenu du poids moléculaire: c'est le cas des tétraesters de pentaérythritol, des tétraalkylsilanes et des tétraalkylsilicates. L'existence d'unités siloxane ou éther, par exemple dans les silicones et dans les polyoxyéthylènes, apparaît aussi très favorable à ce point de vue. Dans le cas des polyéthers, on peut admettre que dans la molécule de paraffine un groupement méthylène a été remplacé par un groupement oxygène. Comme l'oxygène ne porte pas de substituant et a un diamètre moléculaire inférieur à celui de groupement méthylène on peut s'attendre à une rotation plus libre et donc à un bas point de congélation.

Le cas des silicones est intéressant à considérer car leur point de congélation est particulièrement bas. L'atome de silicium est plus gros que l'atome de carbone, aussi les groupements méthyle qu'il porte ne gênent-ils pas la libre rotation d'ailleurs meilleure entre Si et O qu'entre C et O.

1.4 Volatilité

Cette propriété revêt une importance croissante à mesure que les huiles lubrifiantes ont à affronter des températures de service plus élevées, surtout lorsque ces dernières dépassent 200°C. Pour comparer deux huiles à ce point de vue, on peut s'adresser soit aux valeurs de leurs tensions de vapeur à une température donnée, soit à celles de leurs températures d'ébullition sous une pression donnée, soit encore, de manière plus directe, à leurs vitesses d'évaporation respectives dans des conditions aussi réalistes que possible.

On sait que, dans une série de composés homologues, la volatilité décroît à poids moléculaire croissant. Il paraît superflu de citer des exemples mais préférable d'insister quelque peu sur la nature et la portée d'une relation extrêmement importante dans la pratique, en l'occurrence la relation entre la volatilité et les caractères viscosimétriques. Ses conséquences suffiraient, à elles seules, à mettre en doute la validité des huiles riches en fluor.

De prime abord, lorsqu'on désire étendre l'usage d'un type donné d'huiles à des températures plus hautes, on songe à recourir aux homologues supérieurs, moins volatils, de façon à ne pas accroître les pertes résultant de l'évaporation. Mais la réduction de la volatilité s'accompagne forcément d'un accroissement de la viscosité, surtout notable dans le domaine des basses températures, et, le plus souvent, d'une élévation du point de fusion ou de figeage. C'est là que gît la principale difficulté dans le choix d'une huile pourvue à la fois d'une faible volatilité et d'une viscosité acceptable dans un intervalle étendu de température, c'est-à-dire ni trop faible à chaud ni trop forte à froid.

Le fait que les valeurs extrêmes de la viscosité doivent correspondre à un intervalle de température étendu (par ex. de -50 à 250°C) entraîne la nécessité d'un indice de viscosité élevé; en outre, le point de figeage doit être inférieur à la température minimum de service. Enfin, ces deux exigences doivent se concilier avec une structure moléculaire correspondant à une faible volatilité.

Or, parmi les règles régissant la volatilité, les principales sont les suivantes:

- 1) A nombre égal d'atomes de carbone, la volatilité ne croît que légèrement avec le degré de ramification (Tableau n° 12):

TABLEAU 12

Influence de la ramification sur le point d'ébullition

<i>Dérivés</i>	<i>Point d'ébullition à pression atm.</i>
n-eicosane	343°C
9-méthylnonadécane	339
3-éthylotadécane	341
4-propylheptadécane	340
5-butylhexadécane	328
5, 14-diméthylotadécane	324
2, 2, 4, 7, 10, 12, 12-heptaméthyltridécane	306

2) A nombre égal d'atomes de carbone, la formation de cycles fait le plus souvent décroître quelque peu la volatilité (Tableau n° 13):

TABLEAU 13

Influence de la cyclisation sur le point d'ébullition

<i>Dérivés</i>	<i>Point d'ébullition à pression atm.</i>
n-eicosane	343°C
tétradécylobenzène	354
tétradécylohexane	354
pentadécyloxylopentane	352
1, 8-diphényloctane	369
1, 8-dicyclohexyloctane	341
1-décylnaphtalène	387
4, 4'-dibutylbiphényle	380

3) Le remplacement d'un groupe CH_2 par un groupe CF_2 accroît nettement la volatilité (Tableau n° 14):

TABLEAU 14

Influence d'un groupe CF_2 sur le point d'ébullition

<i>Dérivés</i>	<i>Point d'ébullition à pression atm.</i>
hexadécane	287°C
perfluorohexadécane	240
dodécane	216
perfluorododécane	175
décane	174
perfluorodécane	146

4) Les esters carboxyliques sont légèrement moins volatils que les hydrocarbures à squelette similaire (Tableau n° 15):

TABLEAU 15

Influence des groupes esters sur le point d'ébullition

Dérivés	Point d'ébullition à pression atm.
heptyl heptanoate	277°C
pentadécane	271
amyl octanoate	260
tétradécane	254
amyl hexanoate	226
dodécane	216
butyl benzoate	249
amylbenzène	205

5) Le remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium abaisse un rien la volatilité, celui d'un groupe CH_2 par un atome d'oxygène l'accroît quelque peu (Tableau n° 16):

TABLEAU 16

Influence des atomes de silicium et d'oxygène sur le point d'ébullition

Dérivés	Point d'ébullition à pression atm.
diamylsilane	205°C
hendécane	196
butyltriméthylsilane	115
2,2-diméthylhexane	107
hexylsilane	114
heptane	98
diheptyléther	260
pentadécane	271
dioctyléther	292
heptadécane	302
diphényléther	259
diphénylméthane	264

On a vu que le remplacement de l'hydrogène par du fluor augmente la volatilité plutôt que de la réduire (Tableau n° 14), au contraire de ce qui se passe dans le cas du chlore. On sait, par ailleurs, que ce remplacement augmente fortement la viscosité aux températures moyennes et basses, abaisse non moins fortement l'indice de viscosité et accroît le point de figeage. Dès lors, pour avoir une huile riche en fluor qui soit suffisamment peu volatile à haute température, force est de s'adresser à des molécules renfermant un nombre d'atomes de carbone tel que la viscosité risque d'être excessive déjà à température ordinaire, a fortiori en dessous, sans compter la valeur relativement élevée du point de figeage ...

En dépit de cet état de choses, différents chercheurs s'attachent à mettre au point des huiles pour haute température consistant en esters dérivés d'un alcool perfluoré et d'un acide cyclique (camphorique, pyromellitique, phénylsuccinique, diphénique, etc...). Ces composés, qui sont remarquables par leur inertie vis-à-vis de l'oxygène à 260°C, laissent beaucoup à désirer au voisinage de la température ordinaire et ne paraissent pas constituer des candidats sérieux au titre d'huile pour les turbines à gaz les plus évoluées.

Le problème de la volatilité se présente de façon assez particulière lorsqu'il s'agit d'un liquide consistant en un mélange d'espèces chimiques dont les poids moléculaires couvrent une gamme d'une certaine étendue. Comme la valeur de la viscosité est régie surtout par les constituants les plus lourds et celle de la volatilité par les plus légers, on constate que la volatilité est d'autant plus élevée, pour une viscosité donnée, que la dispersité moléculaire est plus grande. Dès lors, il est possible de réduire la volatilité en isolant une coupe étroite, distillant par exemple, dans un intervalle inférieur à 20°C sous la pression ordinaire (6). Cette remarque vaut en particulier pour les silicones et les huiles minérales, et aussi pour les polyéthers (polyoxyalkylènes).

1.5 Stabilité à l'oxydation

Dans les huiles lubrifiantes, naturelles et synthétiques, courantes, la sensibilité à l'autoxydation (altération chimique au contact de l'oxygène) est conditionnée par la présence de liaisons carbone-hydrogène, qui se peroxydent avec une facilité d'autant plus grande qu'elles sont plus labiles. Les hydrogènes faisant partie d'un groupe méthyle ou fixés sur un carbone aromatique apparaissent très résistants; au contraire, les liaisons C-H secondaires et tertiaires, surtout adjacentes à un noyau aromatique ou à une fonction éther, sont fort réactives à ce point de vue. Lorsqu'elles sont adjacentes à un carbone carboxylique, leur réactivité décroît sensiblement, ce qui explique que l'autoxydation des esters vise plus la partie alcoolique de la molécule que sa partie acide.

Enfin, les segments perfluorés sont tout à fait réfractaires à l'oxydation dans les conditions ordinaires.

Dans certains cas, la présence de métaux ou de composés métalliques solubles accélère l'autoxydation (hydrocarbures, esters ordinaires); dans d'autres cas, elle la ralentit utilement (silicones, polyoxyphénylènes, esters fluorés).

Comme l'autoxydation d'une huile entraîne différentes conséquences néfastes - épaissement progressif jusqu'à gélification, formation de composés corrosifs et d'insolubles - la résistance vis-à-vis de l'oxygène constitue un des problèmes les plus aigus dans le cas des lubrifiants destinés à opérer au-dessus de 200°C.

1.6 Stabilité thermique

La stabilité à l'oxydation qui vient d'être examinée revêt une grande importance, mais il est toujours possible d'imaginer la mise en oeuvre d'un lubrifiant ou d'un fluide hydraulique en l'absence d'oxygène. Par contre, la stabilité thermique étant une condition inéluctable peut être considérée comme la pierre d'achoppement pour la sélection des lubrifiants et fluides pour les futurs engins à grande vitesse et mérite qu'on y apporte une attention toute spéciale.

E.S.Blake et al. (7) ont étudié en détail la corrélation qui peut exister entre la structure chimique et la stabilité à la chaleur. Ils partent de l'idée que le point de décomposition d'un composé chimique peut être associé à la stabilité thermique au même titre qu'il y a corrélation entre le point d'ébullition et la volatilité.

L'évolution isothermique de la pression résultant de la décomposition thermique d'un composé peut être mesurée grâce à l'isoténiscope de Smith et Menzies (8) (9) développé à l'origine pour mesurer les tensions de vapeur.

1.6.1 Isoténiscope - La figure 1 donne une vue schématique de l'appareil: l'échantillon à analyser est placé dans l'ampoule horizontale, cette disposition permet un départ plus facile des gaz de décomposition. Le réceptacle sur la tige de l'isoténiscope permet de collecter les produits liquides de décomposition. L'isoténiscope étant une simple pièce de verrerie est conçu pour un seul essai. Le bain thermostatique est prévu pour pouvoir être réglé à 0,02°C pour toutes températures comprises entre 150 et 500°C. Le bain de chauffage est constitué par des sels fondus, en l'occurrence un mélange eutectique de nitrates fondant à 120°C.

Pour réaliser un essai, l'échantillon est placé dans l'ampoule de façon à la remplir à moitié et celle-ci est alors scellée. L'isoténiscope est connecté à la chambre d'expansion, le vide est appliqué et l'échantillon est dégazé par un chauffage à la flamme. L'isoténiscope est alors placé dans le bain qui a été réglé à 200°C, une pression d'azote aide à reloger l'échantillon dans son ampoule. La pression est abaissée à 1 mm de mercure, et la température du bain est élevée à la vitesse de 4°C à la minute. Quand l'échantillon commence à bouillir, on laisse distiller suffisamment de produit pour remplir à mi-hauteur le manomètre qui est relié à l'ampoule. Les données sur la pression de vapeur sont obtenues en notant la pression (à $\pm 0,2$ mm de mercure) sur le manomètre de mercure et la température (à $\pm 0,3^\circ\text{C}$) sur le thermomètre à mercure. Les données sont rapportées sur un graphique ($\log p$ en fonction de $1/T^\circ\text{K}$), la température de décomposition est donnée par le point à partir duquel la ligne droite n'est plus suivie. La température de décomposition (T_D) peut ainsi être déterminée à $\pm 2^\circ\text{C}$.

1.6.2 Hydrocarbures - L'octacosane qui est un hydrocarbure paraffinique à chaîne droite a une T_D de 350°C. C'est, sans doute, la température maximum que l'on peut espérer pour cette classe d'hydrocarbures. Des huiles minérales superraffinées ont une T_D aux environs de 330-340°C. Il est vraisemblable que les hydrocarbures se décomposent par une réaction en chaîne avec radicaux libres.

Les paraffines branchées sont moins stables que les paraffines droites correspondantes à cause, en particulier, de l'encombrement stérique, la stabilité diminue quand la ramification est plus importante (11-éthyl-11-méthyl-pentacosane: $T_D = 330^\circ\text{C}$; 8-amyl-8-hexylhexacosane: $T_D = 309^\circ\text{C}$).

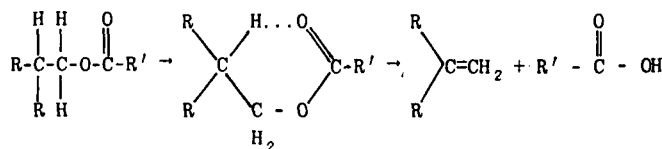
Plus d'énergie est thermodynamiquement nécessaire pour décomposer un hydrocarbure aromatique qu'un hydrocarbure paraffinique, la stabilité maximum pour un aromatique est sans doute représentée par le p-quaterphényle ($T_D = 455^\circ\text{C}$).

1.6.3 Esters - Le bis (2-éthylhexyl) sébacate qui est le diester le plus communément utilisé a une $T_D = 285^\circ\text{C}$ qui est de près de 65°C inférieure à ce qu'un hydrocarbure paraffinique peut donner, le succès de ce diester tient bien sûr à d'autres qualités supérieures à ce que les huiles hydrocarbonées classiques peuvent ambitionner.

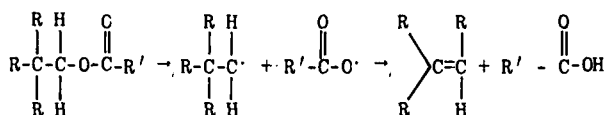
Tous les esters avec un atome d'hydrogène en β ont des températures de décomposition situées entre 263 et 285°C. Pour les esters d'alcools sans atome d'hydrogène en position β , la limite de décomposition peut être remontée de 45°C; ainsi, le sébaçate de di (1-méthylcyclohexylméthyle) a une $T_D = 329^\circ\text{C}$ mais ce sébaçate est de plus favorisé par la compacité du noyau cyclohexyle qui diminue les pics d'énergie vibratoire.

Divers auteurs (10)-(11) ont étudié le mécanisme de décomposition des esters. Les diesters, tel le sébaçate de dioctyle, se décomposent thermiquement pour former des acides et des 1-alkènes suivant un mécanisme mettant en cause l'enlèvement d'un hydrogène de l'atome de carbone en β . Si l'atome d'hydrogène en β est absent, cette réaction ne peut avoir lieu et la décomposition se produit suivant un mécanisme radicalaire. Les deux mécanismes peuvent se schématiser comme suit:

- Esters avec un atome d'hydrogène en β :



- Esters sans atome d'hydrogène en β :



Au lieu des groupes alkyles, les atomes d'hydrogène en β de l'alcool peuvent être remplacés par des atomes de fluor, ainsi le di (1,1,5-trihydroperfluoroamyl) diphénate a une T_D de 327°C.

Les esters de néopentylpolyol n'ont pas d'atome d'hydrogène en β , ils sont de 20 à 33°C plus stables que le sébaçate de di (2-éthylhexyle), ainsi le tétrahexanoate de pentaérythritol a une $T_D = 307^\circ\text{C}$ et le dilaurate de 2-cyclopentaméthylène 1,3-propanediol a une $T_D = 324^\circ\text{C}$ ce qui démontre à nouveau la meilleure stabilité des structures cycliques.

Il faut retenir aussi que d'une façon générale, les esters d'acides forts sont plutôt moins stables que les esters d'acides faibles.

1.6.4 *Ethers* - Les éthers aliphatiques primaires et secondaires se décomposent en une paraffine et une aldéhyde ou cétone suivant des mécanismes qui exigent plus d'énergie que la décomposition d'un ester; ainsi l'éther de di (tétradécyle) a une T_D de 290°C.

Les éthers aromatiques non-substitués se classent parmi les dérivés aromatiques les plus stables. Il semble que les éthers en liaison ortho sont légèrement moins stables que les liaisons méta ou para, ainsi le m-di (m-phénoxy-phénoxy) benzène a une $T_D = 453^\circ\text{C}$ alors que le dérivé ortho a une $T_D = 439^\circ\text{C}$. Les éthers aromatiques à chaîne alkyle sont systématiquement moins stables et d'autant plus que la substitution est plus importante.

1.6.5 *Amines* - La liaison azote entre groupes phényles est aussi stable que la liaison oxygène; par exemple, le N,N,N',N'-tétraphényl-p-phénylène diamine a une $T_D = 457^\circ\text{C}$; dans de semblables molécules, les points faibles sont finalement les liaisons C-H du noyau benzénique. L'énergie de liaison de N-C est de 93 kcal. par mole pour la liaison N-CH₃, mais une liaison N-C₆H₅ fait fortement monter le seuil de décomposition comme en fait foi l'exemple précédemment cité.

1.6.6 *Esters inorganiques* - Ce sont surtout les silicates, les siloxanes et les phosphates largement utilisés comme fluides hydrauliques. Si on se réfère au sébaçate de di (2-éthylhexyle), les silicates, siloxanes et alkyl borates ont des températures de décomposition de plus de 50°C supérieures; par contre, les phosphates ont des températures de décomposition largement plus basses (75°C). Les silicates et les borates aromatiques sont plus stables que leurs homologues aliphatiques, la différence pouvant aller jusqu'à 75°C; à nouveau, le noyau phényle s'avère structurellement plus résistant à une décomposition par radicaux libres que la chaîne alkyle. La décomposition d'un alkyl phosphate engendre de l'acide phosphorique qui est un acide suffisamment fort pour catalyser la décomposition du phosphate inaltéré.

1.6.7 *Silanes et silicones* - Les silanes aliphatiques ont le même niveau de stabilité thermique que les meilleurs hydrocarbures; à nouveau, on retrouve la même règle: les silanes aromatiques sont plus stables que les aliphatiques et se rapprochent de la stabilité des hydrocarbures aromatiques (par exemple: le tétra-p-biphénylsilane a une T_D de 432°C).

La liaison Si-O qui forme l'ossature principale des silicones a une énergie de 106 kcal. à rapprocher des 83 kcal. de la liaison C-C; mais les groupes méthyles entrant dans la molécule abaissent le seuil de décomposition, finalement les silicones sont moins stables que les silanes aromatiques.

Tous les essais à l'isoténiscope dont il vient d'être fait mention ont été exécutés uniquement dans la verrerie, le résultat sera très souvent altéré si on réalise l'essai en présence d'une éprouvette métallique. Un acier 52-100 n'affecte quasi pas la stabilité des hydrocarbures, des éthers aromatiques, des silicones et des silanés; par contre, les esters pris dans leur ensemble voient leur stabilité thermique affectée en présence de l'acier 52-100, la T_D pouvant chuter de plus de 50°C.

1.7 Stabilité à l'hydrolyse

Comme il est impossible d'exclure complètement l'eau d'un système lubrifiant ou hydraulique, force est de tenir compte de son action sur le lubrifiant ou le fluide hydraulique.

Généralement, compte tenu des conditions d'emploi et du fait que l'eau, sauf accident, ne se trouve qu'en proportion réduite, la plupart des dérivés organiques que l'on peut considérer ne présente pas de difficultés particulières à l'hydrolyse; seule la classe des esters marque une faiblesse à cet égard qui s'explique par le fait que la réaction d'estérification d'un acide avec un alcool donne simultanément un ester et de l'eau et la réaction inverse est toujours possible.

Le niveau de stabilité à l'hydrolyse des différents esters dépend des groupes alkyle et aryle ainsi que de la portion acide de la molécule. C'est ainsi que les esters des acides dicarboxyliques ont une bonne résistance à l'hydrolyse, ceux de l'acide phosphorique ont une résistance modérée, ceux de l'acide silicique ont par contre une résistance qui laisse à désirer.

La stabilité à l'hydrolyse des esters silicatés (12) est intimement liée à leur structure chimique. Une simple exposition à l'humidité atmosphérique de l'orthosilicate de tétraéthyle est suffisante pour entraîner sa gélification. La résistance à l'hydrolyse s'améliore en augmentant la longueur du groupe alkyle, c'est ainsi qu'avec une chaîne alkyle d'au moins 6 atomes de carbone, il est possible d'avoir une stabilité à l'hydrolyse raisonnable.

1.8 Résistance au feu

Le caractère d'ininflammabilité, ou plus exactement de résistance au feu, car un composé organique n'est jamais strictement *inflammable*, est lié à la présence d'halogène ou de phosphore dans la molécule. La résistance au feu est d'autant plus marquée que la concentration en chlore, brome, fluor ou phosphore est plus élevée.

Pour les dérivés organiques du silicium, il faut faire la différence entre les silicones qui ont une résistance au feu acceptable et les esters siliciques dont les caractéristiques d'inflammabilité les rendent assimilables aux hydrocarbures.

1.9 Résistance aux radiations

Exposés aux radiations ionisantes, même à basse température, les huiles lubrifiantes s'épaississent progressivement par suite d'un phénomène de réticulation chimique, jusqu'à ce que le liquide se solidifie de façon définitive. L'altération est plus rapide encore en présence d'oxygène.

Bien que les réactions de radiolyse, de même que les réactions d'autoxydation, aient lieu par l'entremise de radicaux libres, aucun additif antiradiolytique ne possède une efficacité comparable à celle des antioxydants courants.

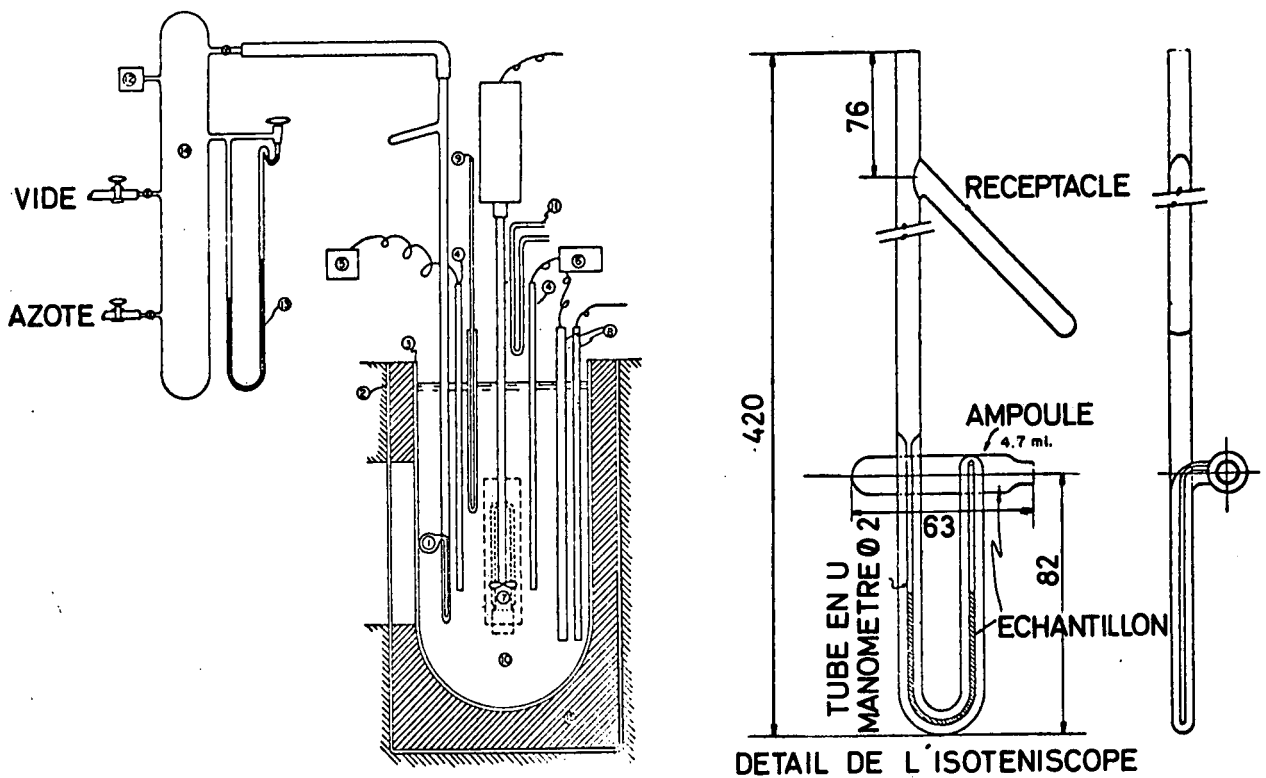
Jusqu'à nouvel ordre, force est donc de rechercher les structures caractérisées par une résistance intrinsèque marquée vis-à-vis des radiations ionisantes.

D'une façon générale, seule la présence d'au moins un cycle aromatique est susceptible d'accroître notablement la résistance d'une molécule aux radiations, le ou les cycles protégeant, dans une certaine mesure, les groupes aliphatiques voisins (13). Les éthers de polyphényle ont une excellente résistance aux radiations comparable à celle des biphényles et terphényles, mais d'une façon générale les éthers substitués ont une résistance aux radiations moindre que leur homologue non substitué. Il est assez inattendu de constater que certaines structures non aromatiques, très réactives par ailleurs, présentent vis-à-vis des radiations une stabilité aussi grande que celle du noyau benzénique: l'exemple le plus frappant de ce paradoxe est celui offert par le cyclooctatétraène.

BIBLIOGRAPHIE

1. van Nes, K. *Aspects of the Constitution of Mineral Oils.* Elsevier, 1951, p.199 et suiv. et van Westen, H. A. p.406 et suiv.
2. Murphy, C.M. *Ind. Eng. Chem.* Vol.42, No. 12, 1950, p. 2417-20.
Zisman, W. A.
3. Cohen, G. *Further research on aliphatic esters - Properties and lubricant application.*
et al. Naval Research Report 4066, 1952.

4. McTurk, W.E. *Synthetic lubricants*. WADC Technical Report, 53-88, 1953.
5. ASTM Standards, ed. 1965, Vol.17, p.938-45.
6. Larsen, R.G. *Ind. Eng. Chem.* Vol.42, 2421-7, 1950.
Bondi, A.
7. Blake, E.S. *Journal of Chem. and Eng. Data*, Vol.6, No.1, janvier 1961, p.87-98.
et al.
8. Smith, A. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.32, 1413, 1910.
Menzies, A.W.C.
9. Ballentine, O.M. *Method of determining thermal stability of synthetic oils*. WADC - TR 54 - 417,
mars, 1955.
10. Sommers, E.E. WADC Technical Report 53-293, 1953.
Cromwell, T.I.
11. Fainman, M.Z. ASLE Communication No. AM 2 B - 3.
Barnes, R.S.
12. Andrianov, K.A. *Kremniyorganicheskiye Soedineniya (les composés organiques de silicium)* - Moscou
1955.
13. Bolt, R.C. *Ind. Eng. Chem.* Vol.50, 221-8, 1958.
Carroll, J.G.



- ① ISOTENISCOPE
- ② RECIPIENT PYREX
- ③ RECIPIENT EN VICOR (Ø = 10cm, H 28cm)
- ④ THERMOMETRE A RESISTANCE EN INOX
- ⑤ PONT DE WHEATSTONE
- ⑥ CONTROLE DE TEMPERATURE
- ⑦ ECLAIRAGE PAR AMPOULE DE 60W
- ⑧ RESISTANCE CHAUFFANTE A INVERSION (770w)
- ⑨ THERMOMETRE A MERCURE 100-600°C DANS PUIXS EN INOX
- ⑩ BAIN CONSTITUE PAR 54,5% de nitrate de potassium ,
27,3% de nitrate de lithium et 18,2% de nitrate de sodium
- ⑪ SERPENTIN DE REFROIDISSEMENT EN CUIVRE
- ⑫ JAUGE A VIDE
- ⑬ MANOMETRE A MERCURE
- ⑭ CHAMBRE D'EXPANSION
- ⑮ ISOLATION EN FIBRE DE VERRE

Fig.1 Appareil pour la détermination de la stabilité thermique (7)

2. LES HYDROCARBURES

Les huiles minérales, constituées essentiellement par un mélange d'hydrocarbures, peuvent être définies comme les lubrifiants par excellence et constituent la grande masse des lubrifiants actuellement utilisés.

Pendant la dernière guerre mondiale, l'Allemagne dont les ressources pétrolières étaient restreintes a dû se tourner vers la synthèse pour élaborer les formules lubrifiantes dont elle avait besoin principalement pour son aviation. La guerre finie, l'avènement de l'aviation à réaction a imposé aux lubrifiants des exigences que l'huile minérale ne pouvait que difficilement satisfaire et, de ce fait, son domaine privilégié a commencé à être entamé. Il est certain que les travaux allemands sur les esters ont favorisé ce passage aux huiles de synthèse car il n'eût fallu qu'un effort plus soutenu de recherche pour trouver dans les huiles minérales des lubrifiants acceptables pour les réacteurs.

D'ailleurs, les premiers moteurs à réaction américains utilisèrent l'huile minérale grade 1010 dérivée de la norme MIL-O-6081, cette huile qui avait surtout contre elle sa grande volatilité qui était d'ailleurs le résultat de sa faible viscosité.

Il est aussi intéressant de noter que les spécifications soviétiques pour la lubrification des réacteurs classiques recommandent toujours des huiles minérales (MK 6 et MK 8) voire même des huiles de transformateurs légers.

Tout effort pour améliorer les performances des lubrifiants hydrocarbonés présente le grand avantage de se situer dans un domaine où l'expérience accumulée est énorme, où l'application à la pratique peut se faire avec un minimum d'imprévu.

De nombreux auteurs (1), (2), (3), (4), ont comparé les propriétés des hydrocarbures lubrifiants à quelques lubrifiants de synthèse. Le tableau 1 montre un ensemble honorable de propriétés satisfaisantes, voire même excellentes. Certains (3), (5), sont suffisamment confiants dans les possibilités des hydrocarbures pour estimer que des fractions d'huile minérale à haut indice de viscosité ou des mélanges d'hydrocarbures synthétiques sont des candidats sérieux comme lubrifiants de turbines à gaz pour vol à Mach 3.

Comme fluide hydraulique, l'huile minérale offre des possibilités accrues puisque, dans ce cas, la stabilité thermique est un des facteurs prépondérants et ce facteur est justement favorable pour les hydrocarbures.

La spécification militaire MIL-M-5606 s'apparente à un fluide hydraulique ayant pour base une huile minérale. Ne seraient-ce ses limitations aux températures élevées et le fait que par sa nature il n'est pas résistant au feu, un fluide hydraulique type MIL-M-5606 est quasiment idéal; et en faisant abstraction des ses faiblesses rédhibitoires pour les objectifs qui font l'objet de cet ouvrage, il peut servir de ligne directrice pour tout développement nouveau.

TABLEAU 1

Comparaison des propriétés des lubrifiants hydrocarbonés à quelques lubrifiants de synthèse

	Lubrifiants hydrocarbonés			Diesters	Poly-phényl éthers	Sili-cones	Esters sili-catés	Esters phosphatés
	Huile minérale	Huile super-raffinée	Poly-Oléfines					
Viscosité fonction de la température	M	M-B	B	B	F	E	E	F-M
Volatilité	M	M-B	B-E	B	E	E	B	B
Compatibilité (joints, métaux)	E	B-E	B-E	M	F	B	B	F
Stabilité thermique	M-B	E	M-B	F-M	E	B	M	F
Stabilité à l'oxydation	M	M-B	B	B	E	E	B	M
Réponse aux additifs	B	B	B-E	B-E	F	F	B	M-B
Transfert de chaleur	B	B	B	E	M	M	B	B
Résistance à l'usure	B	B-E	B	B	M-B	F	F	E
Résistance au feu	F	F	F	F	M	M-B	M	B-E

E = excellent

B = bon

M = moyen

F = faible

La spécification, dans sa plus récente version "B", insiste sur une propreté rigoureuse du fluide et une résistance au cisaillement accrue, la première précaution assure un meilleur fonctionnement du système hydraulique en évitant le colmatage des filtres tandis que la seconde donne l'assurance que le système peut fonctionner dans une fourchette de températures beaucoup plus large. La figure 1, empruntée au travail de Fainman et al. (6), montre bien la stabilité accrue du fluide dans sa version B par rapport à la version antérieure quand il est soumis à l'essai de cisaillement ultrasonique tel que décrit dans la spécification.

Il est possible, par une bonne sélection de l'huile de base, de pousser la stabilité à l'oxydation jusqu'à 150°C. La stabilité au stockage d'un tel fluide est excellente puisqu'un bombardier abattu durant la dernière guerre et retrouvé après 16 ans a permis de constater que le fluide MIL-M-5606 avait gardé toutes ses qualités. Bien sûr, les conditions de stockage étaient exceptionnelles eu égard à la siccité de l'ambiance; mais un tel fluide travaillant dans des conditions normales doit pouvoir être en service pendant au moins trois ans.

2.1 Raffinage et super-raffinage des huiles minérales

Le raffinage des huiles minérales est une technique maintenant bien établie qui a fait l'objet de suffisamment de descriptions pour que nous ne nous y attardions point (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16). Rappelons seulement que les grandes étapes sont:

- la distillation sous vide du pétrole brut réduit donnant des coupes légère, moyenne et lourde ainsi qu'un résidu;
- le traitement au solvant (généralement phénol ou furfurool) des coupes légère, moyenne et lourde;
- le désasphaltage au propane des coupes les plus visqueuses;
- le déparaffinage au solvant (par exemple méthyléthylcétone ou propane);
- la finition des huiles qui peut comporter les opérations suivantes: redistillation des coupes pour les amener aux spécifications de viscosité; traitement léger à l'hydrogène (hydrofinishing); traitement à l'acide ou à la terre pour conférer à l'huile finie une meilleure stabilité.

Ce schéma de raffinage procure la grosse majorité des lubrifiants et des fluides hydrauliques: ces huiles peuvent avoir de bons indices de viscosité (95 - 105); de bons points de figeage, d'autant plus bas que l'huile est fluide; une bonne stabilité thermique (250 à 300°C) et une résistance à l'oxydation qui est aisément renforcée par l'emploi d'additifs.

L'excellent pouvoir lubrifiant des huiles minérales joint à une bonne stabilité thermique encourage à une étude plus poussée de ce type de lubrifiant d'autant plus qu'il garde pour lui l'avantage de la modicité du prix de la matière première.

Le super-raffinage n'est pas une technique en soi mais un ensemble de techniques qui ne sont, en général, pas intrinsèquement originales mais qui ont été poussées plus à fond ou modifiées pour exalter certaines propriétés de l'huile minérale.

Autrement dit, alors que le raffinage classique est orienté vers la production de bonnes huiles dans des conditions de bon rendement, le super-raffinage travaille avec des rendements souvent faibles pour la seule raison que les spécifications à respecter sont plus étroites et beaucoup plus sévères. Schématiquement on peut dire que, si on veut jouer sur les caractéristiques physiques, on opérera une distillation et/ou un déparaffinage poussés; si on veut influencer les caractéristiques chimiques, on fera appel à l'extraction et/ou à l'hydrogénation.

Pour illustrer ce propos, on peut citer l'exemple suivant: une huile minérale conventionnelle de faible viscosité se caractérise par une perte à l'évaporation élevée; en effet, la viscosité mesurée est la moyenne de la viscosité d'hydrocarbures de poids moléculaires faibles associés à des hydrocarbures de poids moléculaires plus élevés; on conçoit aisément qu'il est possible par fractionnement de sélectionner dans cette huile des hydrocarbures ayant intrinsèquement une viscosité à peu près identique à la viscosité moyenne de la coupe de départ. Cette huile qui représente peut-être quelques pourcents de la coupe de départ aura un meilleur comportement à l'évaporation puisqu'elle est débarrassée des hydrocarbures les plus légers.

Dans le même ordre d'idées, il va de soi que l'indice de viscosité d'une huile est le résultat de la moyenne des indices de viscosité de tous les hydrocarbures composant la coupe de cette huile.

On a montré (17) qu'une huile 180 Neutral ex Pennsylvanie déparaffinée (indice de viscosité environ 100) contient 32% poids de coupes d'huile dont les indices de viscosité se distribuent entre 125 et 150 et il est possible d'extraire 50% d'une huile ayant un indice moyen de 125.

2.2 Super-raffinage par hydrogénation

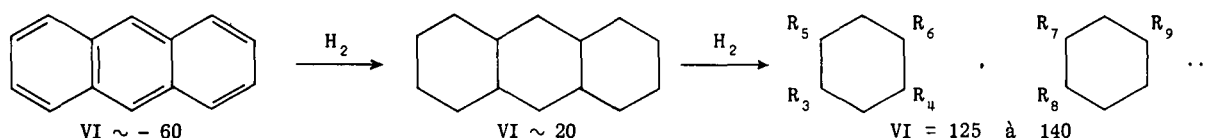
Un traitement à l'acide (acide sulfurique, oléum ou anhydride sulfurique) transforme les dérivés non saturés en composés sulfonés qui peuvent être extraits de l'huile (10). L'hydrogénation se contente de saturer ces

doubles liaisons. L'hydrogénation telle qu'elle est employée en super-raffinage ne doit pas être confondue avec l'hydrofinishing qui n'a que l'ambition de débarrasser l'huile ayant subi les principaux stades de raffinage de ses composants encore instables et qui peuvent détériorer par exemple la couleur de l'huile au stockage.

Le raffinage par hydrogénation n'est pas une technique récente (18), mais ce n'est que depuis peu qu'elle a été envisagée pour la production d'huiles lubrifiantes à haut indice de viscosité. L'opération est non seulement une hydrogénation mais aussi un hydrocraquage et une isomérisation.

La figure 2 donne une idée schématique du procédé (19). Le catalyseur du réacteur doit être multifonctionnel, il doit permettre la saturation des aromatiques, la scission des noyaux et l'isomérisation. Un catalyseur constitué par un mélange de sulfures de tungstène et de nickel (Ni/W = 1 à 4) s'est révélé actif (20). Des auteurs russes (21) ont utilisé un catalyseur cobalt-molybdène sur alumine. L'activité hydrogénante est avant tout nécessaire pour éliminer tous les produits indésirables tels que soufre, oxygène, azote et pour saturer les aromatiques. L'activité craquante est utile pour avoir des indices de viscosité élevés.

Ce qui se passe dans un hydro-traitement peut être illustré par le schéma réactionnel suivant (20):



Les conditions dans le réacteur sont assez sévères: la pression peut aller jusqu'à 200 kg/cm² et la température jusqu'à 420°C. Les caractéristiques des huiles obtenues dépendent non seulement de l'activité du catalyseur mais aussi du temps de séjour de la charge dans le réacteur. L'influence du rendement sur l'indice de viscosité est illustrée par la figure 3 (Ref.20); généralement après un tel traitement, la teneur en hydrocarbures aromatiques de l'huile n'excède pas 1%. Il a été constaté que la désulfuration est dépendante de la viscosité de la charge, comme le montre la figure 4 (Réf.22), et la stabilité à l'oxydation de l'huile est directement liée au niveau de désulfuration et de dénitrogénéation. L'hydro-traitement permet de mettre au point des huiles type turbine ayant une stabilité à l'oxydation bien supérieure à celle des huiles obtenues conventionnellement (23) comme l'indique le tableau 2.

2.3 Déparaffinage poussé

Dans un schéma de raffinage classique, l'huile est normalement soumise à une opération de déparaffinage dont le rôle est d'extraire les cires paraffiniques responsables du mauvais point de figeage; pour nombre d'applications il est inutile de descendre au-dessous d'un point de figeage inférieur à -30°C.

Le déparaffinage s'est d'abord opéré très simplement en refroidissant l'huile et en en séparant la paraffine solide, étant donné la viscosité du milieu cette séparation est difficile et coûteuse. Aussi des procédés plus élaborés ont vu le jour utilisant des solvants qui favorisent la précipitation de la paraffine et en facilitent l'extraction, le milieu étant moins visqueux. De nombreux solvants ont été proposés mais actuellement la préférence va à la méthyl-éthylcétone (MEK) et au propane qui a en plus l'avantage d'un rôle cryogénique.

Le déparaffinage poussé consiste à extraire de l'huile des paraffines dont le point de fusion est compris entre -18°C et -60°C. Le tableau n°3 donne les rendements de déparaffinage que l'on peut espérer suivant les couples de solvants utilisés et les rapports solvant à huile (24).

Pour un déparaffinage en profondeur, le choix du solvant ainsi que les conditions d'application ne peuvent se faire qu'après une étude préalable car l'efficacité du traitement dépend de la nature de l'huile et de son poids moléculaire.

2.4 Propriétés des huiles minérales super-raffinées

Le super-raffinage appliqué à l'huile dépend beaucoup de ce qu'on veut obtenir, mais pour rencontrer les exigences qui nous intéressent il faut tout d'abord fractionner étroitement l'huile de départ, la soumettre à une hydrogénation poussée et comme cette opération augmente dans la plupart des cas le point de figeage, il est logique d'appliquer le déparaffinage comme étape finale, ce qui n'empêche pas d'appliquer un traitement de finition (un passage sur terre, par exemple).

2.4.1 Viscosité

La viscosité d'une huile déparaffinée à très basse température est toujours plus faible que celle qui peut être extrapolée sur un diagramme ASTM à partir des viscosités à 100°F et 210°F, l'intervalle est d'autant plus marqué que la température à laquelle on mesure la viscosité est plus basse. Cette constatation est d'autant plus intéressante que lorsqu'on veut améliorer la courbe viscosité-température en ajoutant à l'huile un additif polymérique, c'est le contraire qui se passe: la viscosité à basse température est toujours plus élevée que ce que l'on peut prédire par extrapolation de la droite viscosité-température.

L'huile déparaffinée par le seul fait qu'on a enlevé les paraffines droites a toujours un indice de viscosité inférieur à celui de l'huile non traitée; ceci est vrai tant qu'on mesure l'indice entre les températures conventionnelles de 100 et 210°F, par contre si celui-ci est déterminé entre -65°F (-54°C) et 210°F, il est

supérieur. Klaus et al. (24) ont montré que l'addition de 4 à 6% d'un polymère à une huile fortement déparaffinée augmente fortement la viscosité à 210°F (50 à 80%) alors qu'à basse température (-40°F), l'augmentation est toujours inférieure à 10%, c'est contraire à ce qui est normalement noté.

L'effet de la pression sur la viscosité a été plus particulièrement étudié (25) sur l'huile ML-0-60-294 qui est une huile minérale déparaffinée à fond (point de figeage = -62°C) additionnée de 1% poids de tritolylphosphate, 1% poids de phényl-alpha-naphtylamine et 0,001% poids de silicone. Les mesures ont été faites entre des températures allant de 204° à -40°C et des pressions allant de 0 à 200 kg/cm², la viscosité augmente avec la pression et l'effet de la pression sur la viscosité diminue quand la température augmente, autrement dit quand la viscosité est plus faible; la figure 5 rassemble les résultats trouvés.

2.4.2 Comportement à l'oxydation

Une huile minérale raffinée conventionnellement contient encore divers composés insaturés et polaires dont certains ont une action antioxydante. Un raffinage très poussé débarrasse l'huile de tous les composés qui ne sont pas des hydrocarbures si bien que l'huile super-raffinée est plus sensible à la dégradation oxydante. Heureusement cette huile super-raffinée a une excellente réponse aux inhibiteurs d'oxydation, alors que dans une huile conventionnelle l'action des inhibiteurs est contrariée par ces traces d'impureté. C'est donc avant tout le raffinage de l'huile qui est responsable de la réponse aux additifs et pas tellement la nature de l'huile contrairement à ce qu'on a longtemps cru. En fait ce phénomène est tellement sensible qu'il peut servir de moyen d'évaluation d'un degré de raffinage; il suffit de se référer au même type d'inhibiteur et de mesurer la période d'inhibition dans un essai-type (26). Les résultats rassemblés dans le tableau 3 illustrent bien l'influence du degré de raffinage sur la durée de l'inhibition.

TABLEAU 3

Effet du degré de raffinage sur la période d'inhibition

Huile raffinée conventionnellement + 1ère hydrogénation:	30 heures
+ 2ème hydrogénation:	90 heures
+ 3ème hydrogénation:	140 heures

Les travaux de Klaus et al. (24) font bien apparaître l'excellente réponse aux additifs des huiles super-raffinées qui est largement supérieure à celle d'un di-2-éthylhexylsébaçate comme en fait foi la figure 6.

2.4.3 Stabilité thermique

Il est possible de sélectionner des huiles minérales conventionnelles ayant une bonne stabilité à la chaleur, le super-raffinage n'affecte guère le seuil de stabilité thermique mais la formation de matières insolubles est diminuée ou même éliminée, d'autre part la corrosion des éprouvettes métalliques est négligeable.

La température critique pour une huile minérale super-raffinée ou non n'excède guère 370°C, des études conduites en système fermé ont montré (27), (28) que le craquage intervient rapidement à cette température, ce qui se traduit par un élargissement du spectre des poids moléculaires, mais à 300°C une huile super-raffinée a encore un excellent comportement. Le tableau n°4 emprunté au travail de Klaus et al. (24) montre le bon comportement thermique d'une huile super-raffinée en comparaison avec une huile classique et des esters.

D'autres essais ont montré qu'une huile minérale super-raffinée (huile ML-0 60-294 déjà citée) passe magnifiquement l'essai d'oxydation de la spécification MIL-L-7808.

2.5 Hydrocarbures de synthèse

Il y a plusieurs possibilités de synthèse pour obtenir des huiles hydrocarbonées qui peuvent supporter la compétition avec les huiles minérales super-raffinées; quatre viennent principalement à l'esprit: la polymérisation des oléfines, l'alkylation d'un noyau aromatique, l'isomérisation des paraffines et l'hydrocraquage des naphthènes; dans la suite l'accent sera particulièrement mis sur la polymérisation qui a fait l'objet de nombreux travaux.

La synthèse d'un lubrifiant hydrocarboné est guidée par trois idées maîtresses:

1. Obtenir une molécule aussi linéaire que possible de façon à atteindre un indice de viscosité maximum;
2. Obtenir une structure non cristalline pour atteindre un point de figeage aussi bas que possible;
3. Obtenir une molécule complètement saturée pour avoir la meilleure stabilité à la chaleur et à l'oxydation.

Quelle que soit la voie de synthèse adoptée, le produit obtenu mérite un raffinage final pour amener le lubrifiant aux spécifications désirées.

L'idée de synthétiser des hydrocarbures n'est pas récente puisque Friedel et Crafts, il y a bientôt un siècle (29), signalèrent avoir obtenu une huile hydrocarbonée visqueuse en traitant le chlorure d'amyloxy sur aluminium ou chlorure d'aluminium et en hydrolysant le produit résultant de cette réaction.

Presque simultanément Balsohn (30) décrivait la réaction de l'éthylène sur le chlorure d'aluminium conduisant à un produit complexe qui hydrolysé donnait une huile. La Standard Oil Co of Indiana a sans doute été la première société à fabriquer industriellement et à vendre dès 1929 une huile de synthèse. La préparation était faite par polymérisation sur chlorure d'aluminium d'une fraction liquide ayant entre 5 et 15 carbones par molécule et provenant du craquage de cires paraffiniques (31). Les huiles obtenues avaient un bon indice de viscosité, elles ne contenaient pas de paraffines solides et avaient une très faible tendance à donner des dépôts. C'est le prix qui stoppa le développement de cette production mais néanmoins près de 10.000 T de ces huiles synthétiques furent fabriquées.

Des hydrocarbures synthétiques ont été produits en Allemagne pendant la guerre, ils représentaient en 1942 à peu près 6% de la production totale de lubrifiants et la moitié du tonnage des huiles pour aviation (32). Deux voies principales ont été suivies: la polymérisation des oléfines et la condensation d'une paraffine chlorée avec un naphthalène suivant la réaction de Friedel et Crafts. La condensation ne représentait que 5% du total des hydrocarbures de synthèse, elle était appliquée à la Rheinpreussen A.G.

2.5.1 Polymérisation des oléfines

La polymérisation fut la voie favorite adoptée en Allemagne pendant la guerre, les travaux de recherches furent pour la plupart entrepris à l'I.G., principalement sous la direction de Torn. Le catalyseur utilisé était du chlorure d'aluminium, l'opération se faisait donc en discontinu dans des cuves où la température, pendant le stade de polymérisation, était maintenue au-dessous de 60°C.

Les oléfines polymérisées étaient aussi bien de l'éthylène que des oléfines plus lourdes ayant 9 à 18 carbones, l'éthylène était principalement obtenu par cracking thermique de l'éthane alors que les oléfines lourdes provenaient du cracking de cires paraffiniques. Le tableau n° 5 donne les caractéristiques sommaires des huiles obtenues, on peut constater que les indices de viscosité sont attrayants, ces huiles étaient le plus souvent utilisées en mélange avec des huiles minérales pour en améliorer les qualités.

Il est aussi possible de procéder à une polymérisation purement thermique, sans catalyseur, des oléfines et les molécules hydrocarbonées obtenues sont susceptibles d'être utilisées comme lubrifiants. Nemzov et al. (33), (34), ont étudié la polymérisation non catalytique sous pression des n-2-hexène, 3-méthyl-2-pentène ainsi que d'un mélange de 1-octène et 2-octène; pour des températures situées entre 345 et 420°C, c'est la réaction de polymérisation qui est prédominante. Ces résultats confirment les travaux de Hugel et al. (35), (36) et de Tilicheyev et Feigine (37) qui ont principalement étudié la réaction avec les octènes pour conclure que la polymérisation est prédominante dans le stade initial mais que des réactions de craquage interviennent si on pousse plus avant la réaction.

Seeger et al. (38) ont repris en 1950 les études sur la polymérisation non catalytique des oléfines, le tableau n° 6 rassemble une partie des résultats obtenus par ces auteurs. Les conditions optima de température sont pratiquement celles qui peuvent être établies thermodynamiquement et cinétiquement; au-dessus de 350°C, des réactions parasites de craquage interfèrent de plus en plus, au-dessous de 300°C, le taux de polymérisation devient trop faible pour être pratique.

Par ailleurs l'expérience montre qu'il n'est pas nécessaire de travailler à des pressions excédant 70 kg/cm². En ce qui concerne la nature de l'oléfine s'il fallait établir une règle, on pourrait dire qu'au plus longue est la chaîne de l'oléfine initiale, au plus haut est l'indice de viscosité, au plus haut est le point de figeage et meilleur est le rendement. La figure 7 montre que, compte tenu de l'indice de viscosité et du point de figeage, le 1-octène est sans doute la meilleure sélection. Comme on peut le voir dans le tableau n° 6, en comparant les résultats pour les 1-octène, 2-octène et 2-éthyl-1-hexène, on constate tout de suite que les meilleurs résultats sont obtenus en partant d'une oléfine avec la double liaison en position 1.

A l'heure actuelle, sous la poussée des exigences techniques, les polyoléfines forment une classe intéressante de candidats possibles à la fourniture de lubrifiants valables pour les engins super ou hypersoniques.

Les polyisobutènes tels quels ou hydrogénés sont déjà disponibles industriellement (environ 100.000 T/an en 1966), mais leur indice de viscosité et leur point de figeage modestes limitent leur utilisation, bien que leur capacité de se dégrader sans laisser de résidus carbonneux les rende intéressants pour des usages sur moteurs.

Antonsen et al. (39) ont étudié les oligomères des alpha-oléfines principalement de C₆ à C₁₀, la figure 8 donne la répartition de l'indice de viscosité ou VI (suivant la nouvelle méthode ASTM D 2270) et du point de figeage en fonction de l'alpha-oléfine de départ. De l'examen de ce graphique, il ressort que l'octène-1 est le monomère de départ le plus intéressant. L'hexène-1 et le décène-1 peuvent aussi fournir des oligomères intéressants, ce qui confirme les travaux de Seeger et al. En fait l'extraction et la purification des oléfines monomères sont des processus coûteux et il s'avère certainement plus avantageux de faire un terpolymère à partir des monomères C₆, C₈, et C₁₀.

L'oligomérisation des alpha-oléfines a été réalisée en utilisant différents types de catalyseurs en particulier le chlorure d'aluminium (40), (41) et des catalyseurs Ziegler (42), (43). L'oligomère obtenu a en général un indice de viscosité inférieur à ce que théoriquement on pourrait attendre, c'est vraisemblablement imputable, en

principal, à une isomérisation parasite. Le tableau n° 7 donne les caractéristiques de différentes coupes obtenues par fractionnement d'un polyoctène (4). D'une façon générale ces coupes s'avèrent avoir un meilleur indice de viscosité que les huiles minérales et une volatilité plus faible à viscosité égale, les points d'aniline sont élevés ce qui reflète la paraffinicité de ces coupes; de ce fait la solubilité des additifs est parfois assez difficile. Soumise à l'essai d'oxydation et de corrosion de la norme MIL-L-7808, une polyoléfine additivée comme un diester se révèle supérieure à ce dernier lubrifiant, la polyoléfine donnant en particulier moins de dépôt.

A l'essai de stabilité thermique décrit dans la spécification MIL-H-27601 et qui se déroule à 371°C, l'huile polyoléfinique reste fluide alors qu'un diester se gélifie, mais une huile minérale super-raffinée a sa viscosité plus stable que la polyoléfine.

Il est intéressant de noter qu'une formule lubrifiante à base de polyoléfine satisfait très bien aux exigences de la spécification MIL-L-7808, il n'est pas impossible que semblable formule puisse passer cette norme dans sa plus récente version (F).

2.6 Hydrocarbures aromatiques

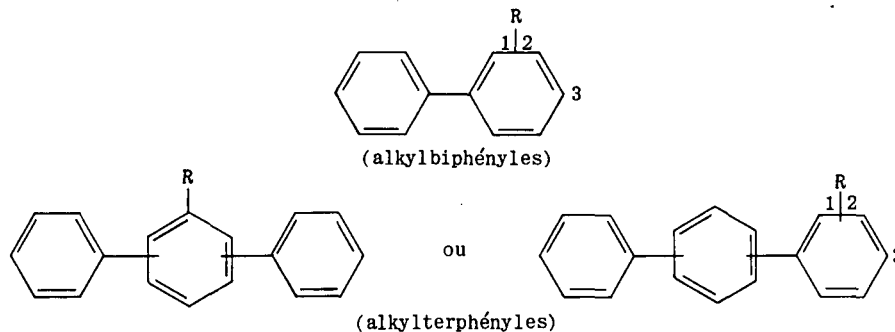
Les hydrocarbures aromatiques méritent que l'on s'y intéresse car ils ont une bonne stabilité thermique et ils sont parmi les composés chimiques ayant une bonne stabilité aux radiations. Comme leur point de fusion et leur courbe de viscosité laissent à désirer, des efforts ont été faits pour modifier leurs molécules de façon à atténuer ces faiblesses.

2.6.1 Les polyphényles alkylés

Le biphenyle et les terphényles sont réputés pour leur résistance à la fois vis-à-vis de la chaleur, de l'oxygène et des radiations. Mais, outre le fait que le premier est d'une volatilité excessive, ces composés ont en commun un point de fusion élevé et un très mauvais indice de viscosité, et leurs qualités lubrifiantes laissent beaucoup à désirer.

L'addition d'un groupe alkyle normal en position appropriée abaisse le point de figeage et relève l'indice de viscosité; mais il s'ensuit inévitablement une perte importante de stabilité chimique. Quoiqu'il en soit, un compromis acceptable est réalisé dans le cas des biphenyles alkylés en position 2 ou 3 et des m-terphényles alkylés en position 3 ou en position 4' (noyau central).

Ces hydrocarbures répondent à l'une des formules générales suivantes:



Il existe plusieurs méthodes de préparation des polyphényles alkylés, par exemple: l'alkylation des biphenyles et terphényles avec des alkyles chlorés en présence de chlorure d'aluminium, préparation à partir d'un polyphényle halogéné qui est transformé par réaction avec le n-butyl-lithium en composé de lithium correspondant; à son tour ce dérivé du lithium réagit avec un aldéhyde ou une cétone pour donner un alcool qui par déshydratation donne un polyphényle alkénylé, une hydrogénation sélective aboutit au polyphényle alkylé.

Le tableau 8 donne les propriétés physiques des composés de ce type qui paraissent les plus dignes d'intérêt:

TABLEAU 8

Propriétés physiques de certains polyphényles alkylés

Hydrocarbure	Point de figeage (°C)	Viscosité (cs) à		Indice de viscosité ASTM
		100°F	210°F	
2 n-heptylbiphenyle	- 54	6,99	1,85	25
3 n-heptylbiphenyle	- 62	9,90	2,32	33
3 n-heptyl m-terphenyle	- 29	65,0	6,29	14
4' n-heptyl m-terphenyle	- 23	64,9	6,18	5
4' n-nonyl m-terphenyle	- 26	64,7	7,07	64
4' n-hendécyl m-terphenyle	- 32	64,4	7,62	87
4' n-dodécyl m-terphenyle	- 23	?	?	?

On ne dispose pas de données étendues quant à la stabilité thermique ni à la résistance à l'oxydation de ces composés. Si la stabilité à l'oxydation se ressent fortement de la présence d'une chaîne aliphatique, la stabilité thermique est bonne. C'est ainsi qu'un échantillon d'isopropyl-m-terphényle (44) chauffé sous atmosphère d'azote pendant 24 heures à 380°C puis à 393°C pendant 5 heures, n'est que légèrement décoloré, tandis que sa viscosité n'est pratiquement pas affectée. Enfin, leurs propriétés anti-usure sont moins bonnes que celles des diesters et des polyoxyphénylènes.

D'après Schmidt-Collérus et ses collaborateurs (44), (45) les polyphényles alkylés sont très stables à l'égard des rayons gamma et pratiquement équivalents, à ce point de vue, aux polyoxyphénylènes, qui dégagent moins de gaz mais s'épaississent davantage pour une même exposition.

En fait, les alkylpolyphényles ont en commun avec les α , ω -diphénylalcane un avantage (leur inertie radiochimique) et un inconvénient (leur oxydabilité).

2.6.2 Les α , ω -diarylalcane

Lorsque la résistance à l'oxydation constitue une exigence moins critique que la résistance aux radiations ionisantes, certains hydrocarbures alkylbenzéniques, pourvus à d'autres points de vue de caractéristiques avantageuses, s'imposent à l'attention parce qu'il peuvent combiner l'inertie radiochimique propre aux molécules aromatiques avec l'indice de viscosité élevé des paraffines.

Pareil compromis est réalisé de façon très élégante par les molécules composées d'une chaîne paraffinique droite portant un groupe phényle à chacune de ses extrémités (46). Voici, groupées au tableau n° 9, quelques propriétés physiques d'hydrocarbures relevant de cette classe:

TABLEAU 9

Propriétés physiques de certains diarylalcane

	Viscosité (cs) à 210°F	Indice de visc.ASTM	Point de fi- geage (°C)
1,5-diphénylpentane	1,64	90	- 8
1,6-diphénylhexane	1,81	98	~-13
1,9-diphénylnonane	2,36	125	- 7
1,10-diphényldécane	2,57	128	+15
1(isopropylphényl)9-phénylnonane	3,46	136	-57
1(sec-butylphényl)9-phénylnonane	3,81	143	-56
1(t-butylphényl)9-phénylnonane	4,46	159	-57

Comme on peut s'en rendre compte d'après les données du tableau n° 8, la façon plus expédiente d'abaisser le point de figeage sans nuire trop aux autres propriétés est de fixer sur un des cycles un substituant alkyle léger et ramifié, comme le montre le tableau suivant.

La stabilité thermique de ces composés a été éprouvée par chauffage à 371°C durant 20 heures à l'abri de l'air. Le tableau n° 10 rassemble les résultats obtenus pour quelques représentants caractéristiques.

TABLEAU 10

Stabilité thermique* de quelques diarylalcane

	Viscosité à 210°F (perte, %)	Gaz formé (ml/gr)
1,6-diphénylhexane	3	0,3
1,9-diphénylnonane	25	2,3
1,10-diphényldécane	16	4,2
1(isopropylphényl)9-phénylnonane	15	1,0
	(après 6 heures)	(après 6 heures)
1,9(bis(t-butylphényl)nonane	2	17
1,9bis(n-butylphényl)nonane	36	60
1,9bis(sec-butylphényl)nonane	54	8
* Chauffage à 371°C pendant 20 heures à l'abri de l'air.		

On notera le comportement plus que satisfaisant du 1,6-diphénylhexane (qui risque, par ailleurs, d'être trop volatil) et la perte de stabilité résultant de la présence de groupes alkyles sur les cycles. Il est regrettable que les trois premiers composés, qui apparaissent les plus résistants, aient un point de figeage assez élevé.

Quoi qu'il en soit, tous ces corps, irradiés sous atmosphère inerte à la température ordinaire à raison de 5.10^{10} ergs/gr de carbone, voient leur viscosité à 100°F s'accroître de moins de 10% et dégagent en moyenne environ 3 ml de gaz/gr de liquide. Leur stabilité radiochimique est suffisante et assez uniforme.

Compte tenu de l'influence sensibilisante des cycles aromatiques sur les liaisons C-H adjacentes, on ne peut s'attendre à ce que les diphénylalcane offrent une grande résistance à l'oxydation. Les essais effectués en système dynamique (48 heures à 260°C) confirment cette précision: on observe un épaissement important mais une faible corrosion des métaux au contact de l'huile. Les résultats qui suivent (tableau n° 11) ont été obtenus en présence de 2% de di-t-butyl p-crésol, et l'on peut croire que la phénothiazine, pour autant qu'elle soit suffisamment soluble, se révélerait plus efficace dans les mêmes conditions.

TABLEAU 11

Stabilité à l'oxydation* de quelques diarylalcane

Diarylalcane	Viscos. à 210°F gain (%)	Indice de neutralis.	Insolubles (%)	Pertes par évaporation
1,6 diphénylhexane	3.060	32,3	-	5,38
1,9 diphénylnonane	448	17,2	14,6	4,31
1,10 diphényldécane	90,0	8,23	0,84	1,27
1(isopropylphényl)9 phénylnonane	222	10,6	0,40	0,7
1,9bis(n-butylphényl)nonane	93	11,0	traces	-
1,9bis(t-butylphényl)nonane	961	15,5	0,50	1,50
1(isopropylphényl)9 phénylnonane (sans antioxydant)	597	11,9	0,90	8,4

* 48 heures à 260°C.

On notera, une fois de plus, le très bon comportement du 1,10 diphényldécane, qui se prêterait ainsi aux applications ne requérant pas un point de figeage bas. Mais il est aisé de se convaincre que les α , ω -diphénylalcane sont nettement inférieures aux polyoxyphénylène à presque tous les points de vue, hormis celui de l'indice de viscosité.

BIBLIOGRAPHIE

- Gundarson, R.C. *Synthetic lubricants*. 1ère ed. - Reinhold - N.Y., 1962.
Hart, A.W.
- Moreton, D.H. *Nonpetroleum lubricants in aircraft*. Ind. Eng. Chem. Vol.51, 1959, pp.55-56.
Seil, C.A.
- Adamzac, R.L. *Advanced lubricants and lubrication techniques*. Ind. Eng. Chem. Vol.56, 1964, pp.41-47.
et al.
- Duling, I.N. *A new synthetic hydrocarbon lubricant for extreme temperature applications*. ASLE Transactions, Vol.9, 1966, pp.1-12.
et al.
- Papok, K.K. *Motornyye i reaktivnyye Masla i Zhidkosti*, Izdateletvo *Khimiya*, Moscou, 1963.
Semedido, Y.G.
- Fainman, M.Z. *Lubrication Eng.* juin, 1966, p.234 à 239.
Mackenzie, W.E.
- The Science of Petroleum, tome III, Oxford University Press, 1938.
- Gruse et Stevens *Chemical Technology of Petroleum*. Ed. McGraw Hill, 1960.
- Treybal, R.E. *Liquid extraction*. Ed. McGraw Hill, 2e éd., 1963.

10. Demarcq Raffinage des huiles minérales à l'acide sulfurique. Ed. Technip, 1958.
11. Demarcq Raffinage des huiles minérales par traitement à la terre. Ed. Technip, 1958.
12. Demarcq Raffinage des huiles minérales par désasphaltage au propane. Ed. Technip, 1958.
13. Bogdanov
et al. Déparaffinage des produits pétroliers. Moscou, 1961.
14. Marple, Jr., S.
et al. Chem. Eng. Prog. Vol.57, No.12, déc. 1961, p.44-48.
15. Ditman, J.G. Petro-Chem. Eng., mai, 1963, p.197-200.
16. Nelson, W.L. Oil & Gas J., Vol.64, No.6, Fév. 7, 1966.
17. Fenske, M.R.
Hersh, R.E. Ind. Eng. Chem. Vol.33, No.3, 1941, pp.331-338.
18. Pritzker, G.G. Petrol Processing, Vol.2, mars, 1947, pp.205-8.
19. Schilling, A.
et al. Institut Français du Pétrole - div. Applications, rapport interne, octobre, 1966.
20. Benther, H.
et al. I. & EC prod. res. and dev., Vol.3, No.3, sept. 1964, p.174-180.
21. Agafonov, A.V.
et al. 6e Congrès Mondial du Pétrole, sect. III, communication 23, p.311-328, des comptes-rendus.
22. Menzl, R.
Webb, W.L. Hydroc. process. vol.44, No.5, mai 65, p.202-206.
23. Foringer, D.E.
Donalson, R.E. Hydrocarbon processing, Vol.44, No.5, mai 65, p.207-210.
24. Klaus, E.E.
et al. ASLE Transactions Vol.5, 1962, pp.115-125.
25. Hopkins, V.
et al. ASLE Transactions Vol.7, 1964, pp.186-196.
26. Leybourne, A.E. Pennsylvania State University, Pennsylvania, Thèse 1958.
27. Klaus, E.E.
et al. WADC Tech. Rep. 60 - 898, Pt.II, 1962.
28. Hopkins, V.
et al. ASLE Trans. Vol.7, 1964, pp.186-196.
29. Friedel et Craft Comptes-rendus - 84, 1932, p.1877.
30. Balsohn Bull. Soc. Chim., Vol.31, No.2, 1879, p.539.
31. Sullivan
et al. A.C.S. Pet. div. 81^o réunion, avril, 1931, et Ind. Eng. Chem. Vol.23, 1931, p.604.
32. Horne, W.A. Ind. Eng. Chem. Vol.42, No.12, 1950, p.2428-2435.
33. Nemzov, M.S.
Poletayev, A.V. J. Gen. Chem. (URSS), Vol.6, 1936, p.892.
34. Nemzov, M.S.
et al. J. Gen. Chem. (URSS), Vol.8, 1938, p.1303 et 1314.
35. Hugel, G.
Artichevich, P. Ann. Comb. liq. Vol.7, 1928, p.985.
36. Hugel, G.
Kohn Ann. Comb. liq. Vol.7, 1932, p.239.

37. Tilicheyev, M. I.
Feigine, A. L. Comptes-rendu d'une conférence sur le cracking. Moscou, 1931.
38. Seger, F. M.
et al. Ind. Eng. Chem. Vol. 42, No. 12, 1950, p. 2446-52.
39. Antonsen, D. H.
et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Dev., Vol. 2, 1963, p. 224-228.
40. Birtz, L. F. *Polymerization of alpha olefins with the alkyltin halide-aluminium chloride catalyst system.* Am. Chem. Soc. Vol. 8, No. 2, 1963, B 57-B 62.
41. Giannetti, J. P.
Henke, A. M. *Some effects of monomer chain length on the properties of normal alpha-olefin polymers using an aluminium chloride catalyst.* Am. Chem. Soc. Vol. 8, No. 3, 1963, p. 11.
42. Antonsen, D. H.
et al. *Preparation and properties of oligomers from 1-octene.* Ind. Eng. Chem. Vol. 2, 1963, p. 224-228.
43. Antonsen, D. H.
et al. *Identification of head-to-head coupling product from 1-olefin oligomerisation.* Ind. Eng. Chem. Vol. 3, 1964, p. 311-313.
44. Schmidt-Collerus, J. J. J. Chem. Eng. Data, Vol. 6, 1961, p. 118-24.
et al.
45. Schmidt, J. J. J. Org. Chem. Vol. 25, 1960, p. 252-6.
et al.
46. Wilgus, D. R. J. Chem. Eng. Data, Vol. 6, 1961, p. 106-11.
et al.

Fig. 1 Appareil pour la détermination de la stabilité thermique (7)

TABLEAU 2

Caractéristiques de 2 huiles pour turbines, l'une traitée conventionnellement, l'autre raffinée à l'hydrogène

	Raffinage à l'hydrogène	Raffinage conventionnel traitement au solvant et percolation sur terre
<i>Huile de base:</i>		
Densité API	31,5	30,6
Viscosité cs à 210°F	5,50	5,40
Couleur ASTM (D 1500)	L1,0	L2,0
Soufre %	0,01	0,17
Indice d'iode	2,8	9,1
Essai d'oxydation (ASTM D 943)		
Nombre d'heures pour avoir un indice d'acide de 2	210	90
<i>Huile de base et additivation complète</i>		
Essai d'oxydation (ASTM D 943)		
Nombre d'heures pour avoir un indice d'acide de 2	>3.000	1.650
<i>Huile de base et additivation à 50%</i>		
Essai d'oxydation (ASTM D 943)		
Nombre d'heures pour avoir un indice d'acide de 2	>3.000

TABLEAU 3

Effet de la composition du solvant et du rapport solvant/huile sur le comportement d'un déparaffinage poussé

Composition du solvant	Rapport solvant/huile	Point de congélation (°C)	Rendement en % de la charge
MIK:MEK			
1:0	3:1	-57	45
1:0	6:1	-57	53
1:0	8:1	-54	60
3:1	8:1	-60	57
1:1	8:1	-62	40
1:3	8:1	-65	25
0:1	8:1	-65	14
Toluène:MEK			
1:3	8:1	-57	42
3:5	8:1	-48	66
1:1	8:1	-48	66
Toluène:Acétone			
1:1	8:1	-54	26
5:3	8:1	-48	68
3:1	8:1	-43	60
Acétone:Pentane			
1:1	8:1	-32	71
7:1	8:1	-43	18

N.B. L'huile traitée est une huile minérale paraffinique superraffinée ayant une viscosité de 14 cs à 100°F.

La température de paraffinage est de : -60°C.

MIK = méthylisobutyl cétone.

MEK = méthyléthyl cétone.

TABLEAU 4

Stabilité thermique de différents fluides

Fluide	Température d'essai °C	Durée de l'essai heures	Viscosité cs à 100°F			Perte de poids des éprouvettes métalliques mg/cm ²			Indice de neutralisation mg KOH/g huile		Matières insolubles % pds
			avant essai	après essai	variation %	acier M-10	acier 52-100	bronze naval	avant essai	après essai	
Huile minérale super-raffinée	316	100	14,4	14,0	- 3	0,00	0,02	+ 0,02	0,0	0,0	néant
	371	6	14,4	12,0	- 17	+0,04	+0,06	+ 0,04	0,0	0,0	néant
Huile minérale raffinée conventionnellement	371	6	84,2	40,2	- 52	0,04	0,02	0,18	0,0	0,0	trace
Di-2-éthylhexyl sébaçate	316	6	12,7	12,4	- 2	+2,48	7,76	+ 3,46	0,1	19,5	trace
	316										
Ester de Tri-méthylol propane	316	6	14,8	14,4	- 2	2,01	2,76	0,36	0,1	10,0	trace

N.B. : Les essais sont faits dans une bombe en acier inoxydable ayant un volume de 46 cc; 20 cc d'échantillon sont utilisés. Avant essai le système est purgé avec de l'azote.

TABLEAU 5

Huiles lubrifiantes obtenues par polymérisation d'oléfines (32)

	A partir d'éthylène		A partir d'oléfines lourdes
Densité	0,815	0,850	0,840
Viscosité cs à 210°F	2,05	21,60	43,95
Viscosité cs à 50°C	-	-	311,8
Indice de viscosité	>140	115	120
Point de figeage °C	<- 75	- 38	-
Point d'inflammabilité °C	121	190	310

TABLEAU 6

Polymérisation thermique d'oléfines de différentes structures

Oléfine	1-hexène	1-octène	1-octène	1-octène	2-octène*	2-éthyl-1-hexène	C ₃ Polymère**	1-décène	1-décène	1-dodécène	1-dodécène	1-hexadécène
Température °C	321	316	318	321	343	343	338	316	343	316	377	349
Temps de réaction (heures)	9,5	28	9	10	20	9	9	10	10	10	5	11
Pression max. kg/cm ²	60	93	42	47	60	77	40	<100	250	17	17	13
Rendement en huile résiduelle % pds de la charge	9,9	45,0	25,0	29,7	10,6	1,5	1,7	41,5	64,3	50,0	61,3	54,8
Distillat atm. + perte % pds de la charge	74,2	25,3	38,0	41,7	40,9	81,0	12,8	2,0	1,7	4,6	12,7	15,0
Distillat sous vide % pds de la charge	15,9	29,7	37,0	28,6	48,5	17,5	85,5	56,5	34,0	45,4	26,0	30,2
Densité	0,7861	0,7788	0,7674	0,7909	0,7945	0,8067	0,7531	0,7555	0,7661	0,7636	0,7762	0,7883
Indice de brome	68,0	66,4	79,3	51,4	79,4	88,7	143,6	103,8	69,7	88,3	45,8	48,3
Résidu												
Viscosité (cs) à 100°F	16,62	29,76	31,19	28,15	17,33	9,59	-	31,86	30,10	27,69	25,22	39,00
à 210°F	3,44	5,41	5,55	5,17	3,26	2,34	-	6,10	5,79	5,80	5,23	7,43
Indice de viscosité	85,0	128,4	126,6	126,2	34,8	51,7	-	143	142	154	150	146
Point de figeage °C	<- 55	<- 57	<- 55	<- 57	<- 35	<- 35	-	- 29	- 20	- 4	+ 7	+ 24
Densité	0,8294	0,8338	0,8398	0,8413	0,8607	-	-	0,8353	0,8373	0,8294	0,8348	0,8368
Indice de brome	20,5	14,3	15,1	14,9	52,1	51,7	-	17,8	17,0	16,2	15,7	12,8
Indice de neutralisation	0,1	0,1	0,3	0,2	1,0	1,95	-	0,3	néant	0,2	0,2	0,3

* environ 42% 1-octène et 58% 2-octène.

** principalement mélange de nonènes ramifiés.

TABLEAU 7

Propriétés physiques des fractions polyoctène

Point d'ébullition à 0,1 mm (°C)	Poids moléculaire	Densité d_4^{20}	Indice de réfraction n_D^{20}	Viscosité cinématique, cs					Indice de viscosité	
				210°F (98,9°C)	100°F (38,8°C)	0°F (-17,8°C)	-40°F (-40°C)	-65°F (-55°C)	D 567	D 2270
93 - 150	231	0,7788	1,4353	1,22	3,22	solide				185*
150 - 160	350	0,8010	1,4475	2,31	8,13	83,9	510	2,083	108	115
160 - 175	371	0,8056	1,4494	2,63	9,95	127	720	3,110	110	106
175 - 200	465	0,8127	1,4535	3,96	18,8	341	2,220	11,350	124	115
200 - 225	502	0,8179	1,4561	4,57	23,2	433	3,440	20,334	128	121
225 - 240	615	0,8248	1,4592	6,77	41,1	1,111	10,754	73,239	128	132
240 - 250	625	0,8251	1,4601	7,14	43,4	1,140	11,530	83,600	130	138
250 - 260	660	0,8268	1,4615	8,07	51,9	1,617	16,875	-	128	137
260 -	1.200	0,8406	1,4673	66,07	695	35,760	-	-	125	177

* estimé.

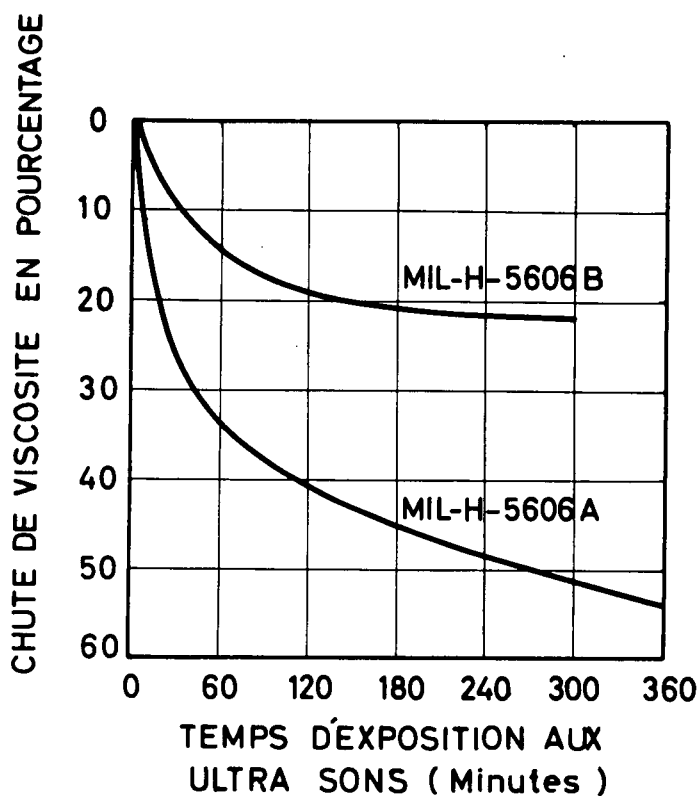


Fig.1 Stabilité au cisaillement du fluide hydraulique MIL-H-5606 soumis à l'oscillateur sonore

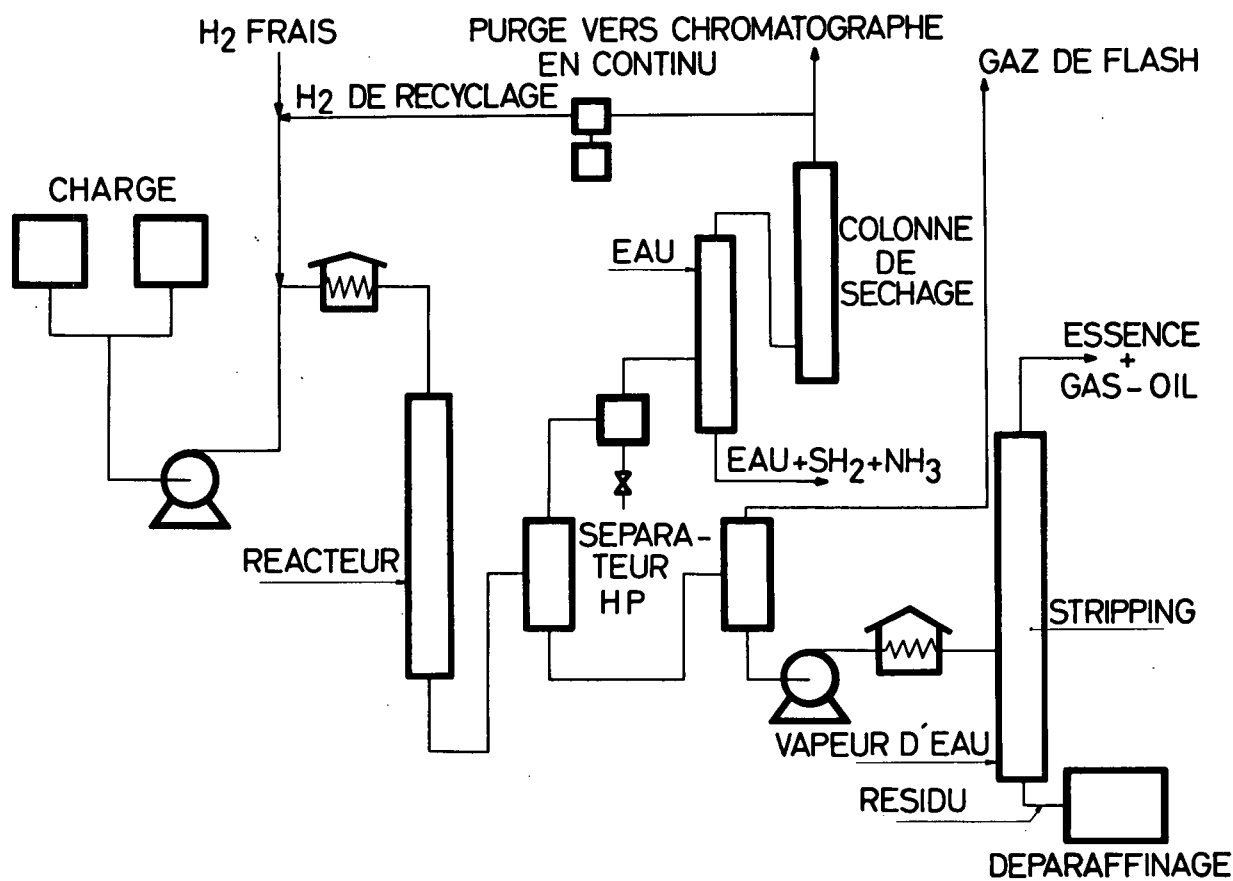
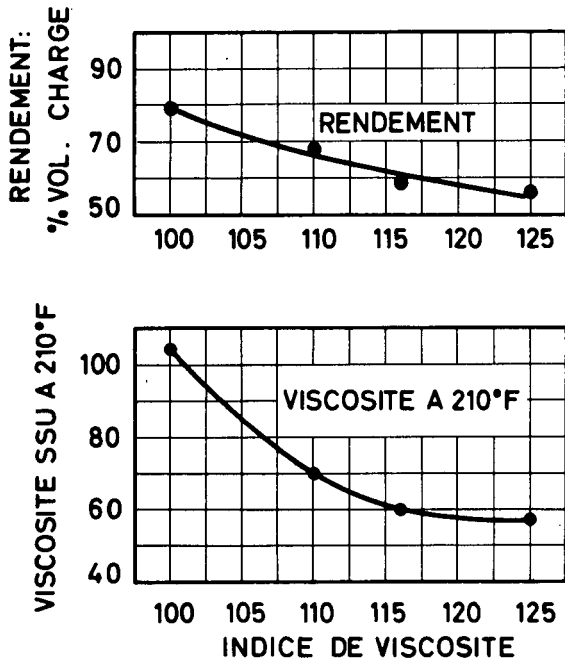


Fig. 2 Schéma I.F.P d'hydroraffinage



NB. Charge. résidu désasphalté Ordovicien

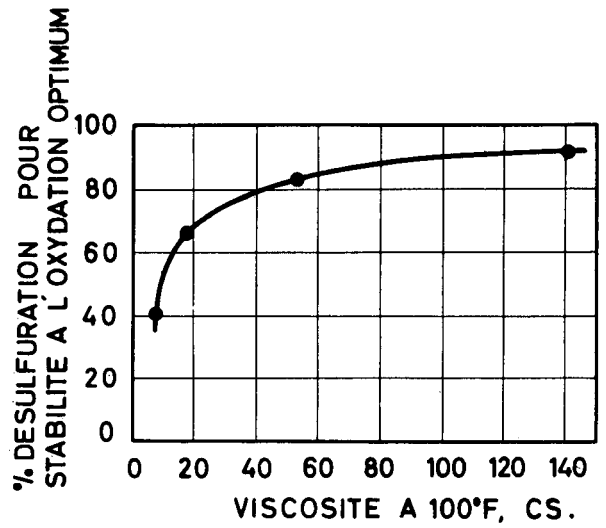


Fig.4 Désulfuration optimum en fonction de la viscosité de la charge

Fig.3 Sélectivité du traitement à l'hydrogène

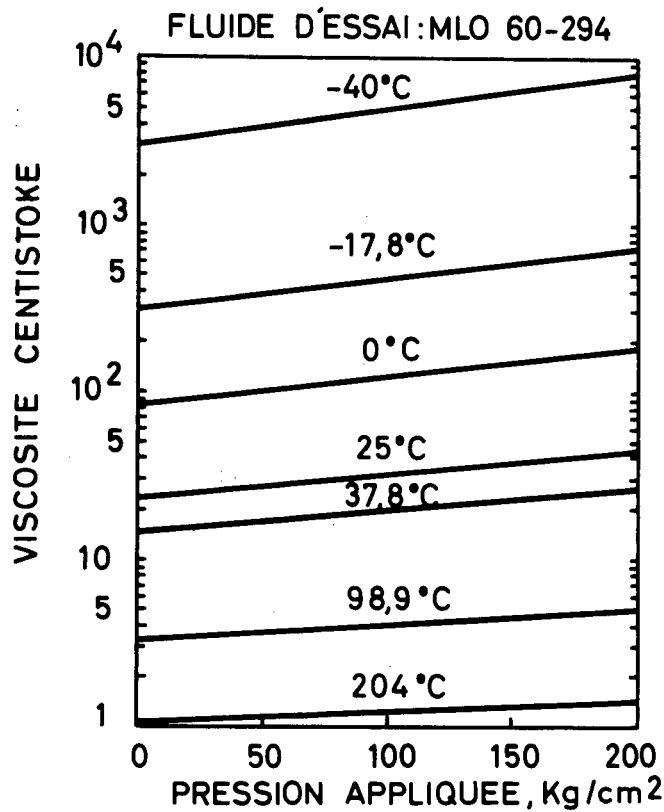
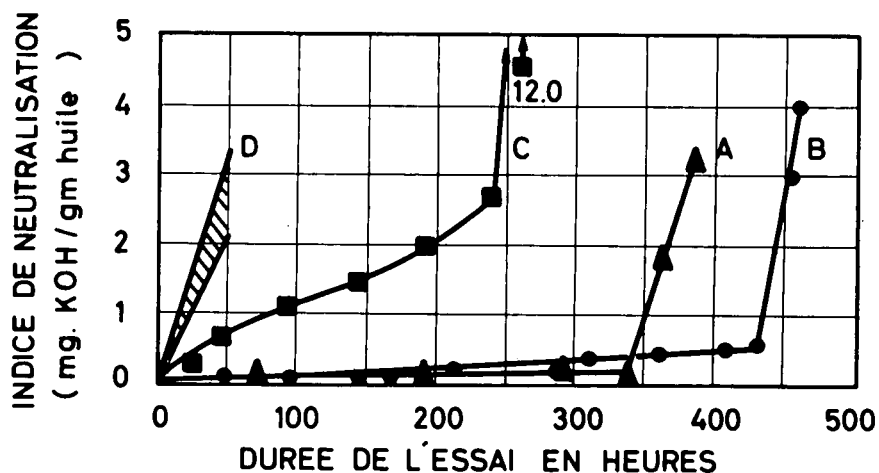


Fig.5 Effet de la pression sur la viscosité à différentes températures



A = Huile minérale super raffinée A +dithiocarbamate
 B = Huile minérale super raffinée B +dithiocarbamate
 C = Sébacate de di-2 éthyl-héxyle + phénothiazine
 D = Zone pour les huiles minérales conventionnelles
 N.B. essai a 175°C sur 100cc d'huile avec barbotage d'air (5l/h) en présence de Cu , Fe , Al , Mg -

Fig.6 Effet du super-raffinage sur la stabilité à l'oxydation des huiles minérales

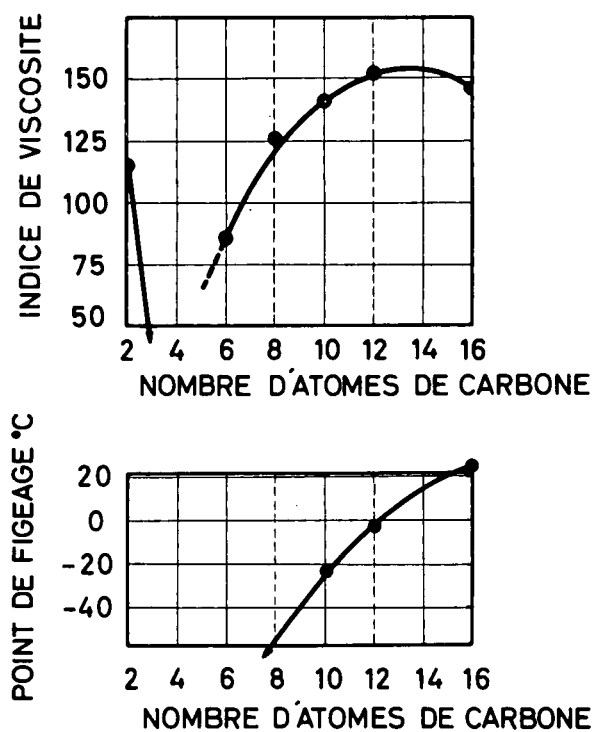


Fig.7 Relation entre le nombre de carbones de l'oléfine de départ et (1) le point de congélation, (2) l'indice de viscosité

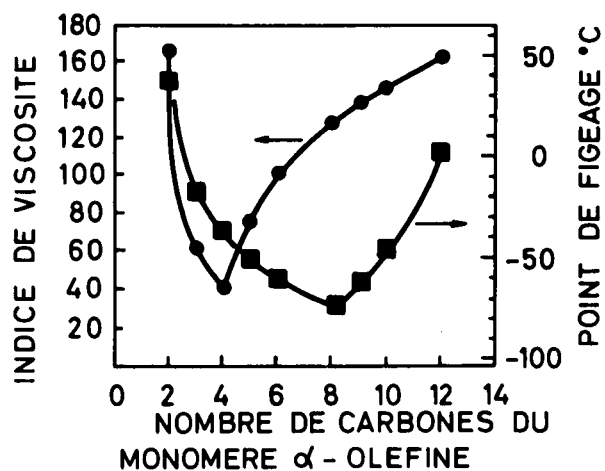
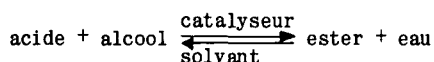


Fig.8 Indice de viscosité et point de figeage des oligomères en fonction du nombre de carbones du monomère

3. ESTERS - POLYESTERS

Le point de départ de l'intérêt pour les esters est la constatation des propriétés lubrifiantes particulièrement remarquables de l'huile de ricin. Naturellement comme toute matière grasse naturelle, l'huile de ricin a le désavantage d'être peu stable à l'oxydation, c'est le groupe hydroxyle secondaire du glycérol qui est responsable de cette faiblesse; dès qu'on utilise comme lubrifiant un ester obtenu à partir d'un alcool avec seulement des groupes hydroxyles primaires on obtient un bon pouvoir lubrifiant associé à une stabilité thermique raisonnable.

L'estérification est une vieille réaction de la chimie organique qui répond à l'équation suivante:



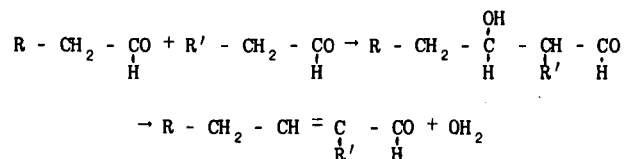
C'est une réaction d'équilibre et l'ester formé peut réagir avec l'eau, l'eau formée au cours de la réaction doit donc être extraite par distillation ou tout autre moyen. La réaction peut être menée avec des rendements élevés, et elle peut être réalisée dans un équipement simple.

Les esters obtenus peuvent être variés presque à l'infini en sélectionnant les acides et les alcools. Rien qu'en Allemagne durant la dernière guerre, plus de 3.000 esters ont été synthétisés et étudiés.

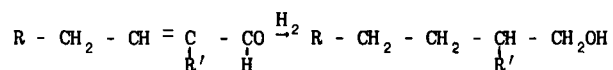
Les alcools à longue chaîne nécessaires pour la préparation des esters sont obtenus par 2 voies: la réaction OXO et l'aldolisation.

La réaction OXO (1) se fait à partir d'une oléfine, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, elle aboutit à la formation d'une aldéhyde saturée qui peut facilement être transformée en un alcool primaire. La réaction se fait entre 70 et 200 C, à une pression comprise entre 100 et 300 atmosphères. Les catalyseurs utilisés sont du type cobalt (naphtéate de cobalt par ex.); l'oxyde de carbone et l'hydrogène sont généralement dans le rapport de 1 à 1. En partant d'oléfines en C₇ et au-delà on obtient en fait un mélange d'alcools isomères.

L'aldolisation résulte de la réaction de 2 aldéhydes sous l'influence d'un catalyseur genre carbonates, bicarbonates, acétates ou amides alcalins, la condensation se fait suivant le schéma suivant:



L'aldéhyde insaturé ainsi formé est hydrogéné en alcool:



Ce type de synthèse conduit à des alcools plus purs que la voie OXO.

Les acides ont des origines variées, ainsi l'acide adipique est obtenu par synthèse pétrochimique par oxydation du cyclohexane. L'acide azélaïque est obtenu au départ d'acide oléique qu'on coupe à la double liaison par oxydation à l'ozone; on a alors une molécule d'acide azélaïque et une molécule d'acide pélargonique.

L'acide sébacique a comme point de départ l'huile de ricin dont on tire par hydrolyse alcaline l'acide ricinoléique, par distillation sèche du sel de soude on aboutit à l'acide sébacique et à l'alcool caprylique.

Les monoesters ont des propriétés lubrifiantes correctes mais pour la plupart ils ont une haute volatilité, des points de fusion élevés et ils ont un pouvoir anti-usure faible, cet ensemble de déficiences fait qu'ils ne sont guère recherchés comme lubrifiants.

Les diesters qui sont les produits de réaction d'un acide dibasique avec des alcools, ou d'un glycol avec des acides monobasiques constituent une classe de lubrifiants ayant un ensemble de qualités particulièrement remarquables. La stabilité thermique relativement limitée des diesters usuels peut être améliorée en structurant la molécule en façon à ce que des empêchements stériques retardent la détérioration thermique de l'ensemble.

Des polyesters peuvent être obtenus en faisant réagir des molécules ayant plusieurs groupements acides ou plusieurs groupements alcools, le jeu des combinaisons peut être mené à l'infini mais finalement certaines entités chimiques s'imposent comme les esters des alcools polyhydriques, (pentaérythritol et triméthylolpropane par ex.)

3.1 Diesters classiques

Tant d'ouvrages, de rapports et d'articles (2,3,4,5,6,7,8,9) ont été publiés sur des diesters, qu'un examen

détaillé ne ferait que répéter ce qui a été si souvent décrit; ce chapitre ne fera donc que résumer les caractéristiques et performances des diesters classiques pour mieux les situer par rapport à des dérivés plus élaborés dont les performances se prêtent mieux à un usage en aviation supersonique.

Parmi les nombreux diesters examinés par les chercheurs, le bis (2-éthylhexyl) sébaçate remplit au mieux une série d'exigences assez sévères, ce qui en fait le candidat privilégié de la norme américaine MIL-L-7808.

- (1) Son point de figeage est de -56°C .
- (2) Il représente une viscosité optimale au voisinage de la température ordinaire (12,6 cs à 100°F) en même temps qu'un indice de viscosité de 154 et une volatilité compatible avec les exigences de la turbine à gaz (aux points de vue de la viscosité et de la volatilité, cet ester est équivalent à l'heptacosane).
- (3) Ses qualités lubrifiantes sont équivalentes à celles des huiles minérales.
- (4) Additionné d'environ 0,5% de phénothiazine, il résiste à l'oxygène durant plus de 150 heures à $160-170^{\circ}\text{C}$. Par contre sans la présence d'inhibiteur le bis (2-éthylhexyl) sébaçate s'oxyde très rapidement en donnant naissance à une gamme inextricable de produits d'oxydation, les acides qui se forment sont particulièrement agressifs vis-à-vis des métaux et en poussant l'oxydation le diester se gélifie.

En fait, c'est la présence d'un groupe éthyle sur le carbone 2 de l'alcool qui assure à ce diester la plupart de ses qualités: elle est responsable, en effet, du bas point de congélation tout en sauvegardant un bon indice de viscosité; de plus, la substitution du carbone 2 retarde quelque peu l'hydrolyse et la décomposition thermique.

Le tableau n° 1 donne une comparaison très instructive entre le bis (2-éthylhexyl) sébaçate et deux de ses isomères:

TABLEAU 1

Propriétés comparées de trois di-octyl sébaçates isomères

	<i>Di-n-octyl sébaçate</i>	<i>Bis (1-méthylheptyl) sébaçate</i>	<i>Bis (2-éthylhexyl) sébaçate</i>
Point de congélation ou de figeage ($^{\circ}\text{C}$)	+ 21	- 32	- 55
Viscosité (cs) à 210°F (99°C)	3,56	3,34	3,32
100°F (38°C)	12,8	13,2	12,6
0°F (-18°C)	-	200	187
-20°F (-29°C)	-	490	445
-40°F (-40°C)	-	-	1.410
Indice de viscosité ASTM	181	143	154

Il saute aux yeux que le bis (2-éthylhexyl) sébaçate réalise un compromis on ne peut meilleur entre un bas point de congélation et un haut indice de viscosité.

Depuis que ce diester s'est imposé comme huile pour turbine à gaz, ses points faibles se sont révélés de plus en plus clairement; très vite, il fut jugé souhaitable de découvrir des diesters qui, pourvus des mêmes qualités, fussent moins sensibles à l'oxydation, à l'hydrolyse et à la décomposition thermique.

Le tableau n° 2 reproduit les principales propriétés physiques de quelques diesters de l'acide sébacique (décanedioïque).

Pourvu qu'ils présentent un certain degré de ramification, ce sont donc les diesters les plus lourds (c'est-à-dire les moins volatils) qui présentent les points de figeage les plus bas.

Le tableau n° 3 permet de comparer quelques propriétés de différents di- et triesters pourvus d'une volatilité comparable.

On notera la courbe viscosité-température très abrupte du bis (2-éthylhexyl) phtalate, dérivé d'un diacide aromatique; on notera aussi le comportement assez favorable à ce point de vue, des deux composés caractérisés par leur structure en étoile.

En résumé, les diesters classiques ont le mérite de cumuler les qualités des hydrocarbures n-paraffiniques (faible viscosité pour une volatilité donnée, haut indice de viscosité) avec un point de figeage bas ou très bas. Ils n'affichent aucune supériorité par rapport à ces derniers quant à la résistance à l'oxydation et leur sont même inférieurs en stabilité thermique; enfin, ils offrent l'inconvénient d'être sensibles à l'eau.

TABLEAU 2

Propriétés physiques de quelques diesters de l'acide sébacique

	Viscosité (cs)				Ind. viscos. ASTM	Point de fig. ou de cong. (°C)
	210°F	100°F	0°F	-40°F		
bis (3-méthylbutyl)	2,51	7,95	71,4	-	158	-17
bis (1,3-diméthylbutyl)	2,62	9,27	132	1.220	131	-14
bis (2-éthylbutyl)	2,73	9,05	97,8	-	158	-22
bis (2-éthylhexyl)	3,32	12,6	187	1.410	154	-55
bis (1-méthyl 4-éthyl-octyl)	4,92	24,5	740	6.700	139	-62

TABLEAU 3

Comparaison des propriétés physiques de di- et triesters ayant des volatilités du même ordre

	<i>bis (2-éthylhexyl) sébaçate</i>	<i>bis (2-éthylhexyl) phtalate</i>	<i>triethyl aconitate</i>	<i>triméthylolpropane trihexanoate</i>
Point de congélation ou de figeage (°C)	<-55	<-55	<-55	<-55
Viscosité (cs) à				
210°F	3,32	4,36	3,39	3,01
100°F	12,6	30,0	14,9	12,2
0°F	187	2.750	307	200
-20°F	445	15.500	840	1.687
-40°F	1.410	?	2.890	11.740
Ind. visc. ASTM	154	21	114	115

3.2 Les diesters stabilisés par empêchement stérique

Les esters en général présentent deux inconvénients par rapport aux hydrocarbures:

- Leur nature même les rend sensibles à la présence d'eau, à peu près inévitable dans le cas des lubrifiants.
- La chaleur les décompose aisément avec libération de l'acide et de l'oléfine correspondant à l'alcool, ce qui pose un problème dans le cas des huiles appelées à opérer jusque vers 260°C.

Sans vouloir entrer dans le détail des mécanismes réactionnels, il faut savoir que la décomposition thermique des esters s'effectue suivant deux processus distincts, dont le second se manifeste à température plus élevée que le premier.

Le premier mécanisme est fondé sur l'arrachement d'un atome d'hydrogène du carbone 2 du groupe alkyle par l'atome d'oxygène carbonyle. La stabilité des esters croît dans le sens: alkyle tertiaire, alkyle secondaire, alkyle primaire. Lorsque le carbone 2 est quaternaire, c'est-à-dire dépourvu d'hydrogène, ce mécanisme ne peut pas intervenir: l'ester se décompose alors à une température notablement plus élevée et donne naissance à plusieurs fragments. Ceci suggère que les diesters dérivés de β , β -dialkylalcanols (néoalcanols) résisteront mieux à la pyrolyse que, par exemple, ceux dérivés du 2-éthylhexanol.

Le second mécanisme, non encore défini à coup sûr, reposerait sur l'arrachement d'un hydrogène fixé au carbone α de l'acide par un radical libre.

Quoi qu'il en soit, on constate, en accord avec cette hypothèse, que les diesters dans lesquels les carbones β des groupes alkyle et les carbones α des groupes acyle sont dépourvus d'atomes d'hydrogène présentent une stabilité très grande. La présence de deux substituants sur les carbones situés en β du groupe acyle, sans

être aussi efficace à priori, contribue dans une égale mesure à la stabilisation des diesters.

Les résultats (tableau n° 4) des essais de décomposition thermique effectués à 316°C, sous azote, dans une bombe d'acier, indiquent que les diesters les plus résistants renferment des carbones quaternaires en β de chaque groupe alkyle et en β (ou en α) de chaque fonction acyle.

TABLEAU 4
Stabilité thermique (*) de différents diesters
(d'après Durr et Thomson -10)

Diester:	Taux de décomposition des fonctions ester (%)
Bis (2-éthylhexyl) sébaçate (aucune protection)	11,5
Bis (2,2-diméthyl-octyl) azélate (protection des groupes alkyle)	14,5
Bis (2,2-diméthyl-octyl) 2,2,8,8-tétraéthyl-azélate (protection totale des positions sensibles)	3,0
Bis (2,2-diméthylhexyl) 3,3,6,6-tétraméthyl-subérate (protection partielle des groupes acyle)	0,5
Bis (2,2-diméthyl-octyl) 3,3-diméthylglutarate (protection partielle des groupes acyle)	0,8

(*) Essai en bombe d'acier à 316°C, sous azote, pendant

Il est connu que la résistance à l'hydrolyse des esters carboxyliques varie dans le même sens que leur stabilité thermique. Durr et ses collaborateurs (11) ont soumis leurs diesters à un essai d'hydrolyse de toute évidence beaucoup trop sévère, en l'occurrence à l'essai ASTM de saponification (potasse alcoolique à reflux). Dans de pareilles conditions, presque tous les diesters sont hydrolysés en totalité: il est d'autant plus remarquable d'observer que seuls les esters de 2,2-diméthylalkyle des acides 2,2,8,8-tétraalkylazélaïques sont insensibles à un traitement aussi sévère, leur taux de saponification n'excédant jamais 5%. Il est très probable que, dans des conditions d'hydrolyse plus réalistes, c'est-à-dire beaucoup plus douces, d'autres diesters, même pourvus d'une protection stérique incomplète, se révéleraient très supérieurs au bis (2-éthylhexyl) sébaçate.

Le tableau n° 5 donne quelques propriétés physiques de diesters à stabilité thermique accrue, comparé au bis (2-éthylhexyl) sébaçate.

TABLEAU 5
Propriétés physiques de diesters à stabilité thermique renforcée

Diester	Point de figeage (°C)	Viscosité (cs)			Indice de viscosité ASTM
		-40°F	100°F	210°F	
Bis (2-éthylhexyl) sébaçate	-55	1.410	12,6	3,32	154
Bis (2,2-diméthyl-octyl) azélate	-57	6.056	21,6	4,50	140
Bis (2,2-diméthyl-octyl) 2,2,8,8-tétraéthylazélate	-40	-	93,9	8,82	65
Bis (2,2-diméthylhexyl) 2,2,6,6-tétraméthylpimélate	-52	44.820(*)	20,56	3,71	55
Bis (2,2-diméthylhexyl) 3,3,6,6-tétraméthylsubérate	-54	30.000(*)	41,13	5,55	71
Bis (2,2-diméthyl-octyl) 3,3-diméthylglutarate	-54	13.280(*)	20,83	3,93	86

(*) Viscosité trop élevée pour assurer un graissage correct.

On voit que la stabilité thermique va de pair avec un mauvais indice de viscosité et avec une viscosité excessive à basse température, ces effets défavorables étant dus à l'accumulation de carbones quaternaires. Les esters ci-dessus n'apparaissent pas globalement supérieurs aux esters d'alcools polyhydriques qui seront examinés plus loin.

3.3 Esters de néopentyl polyol

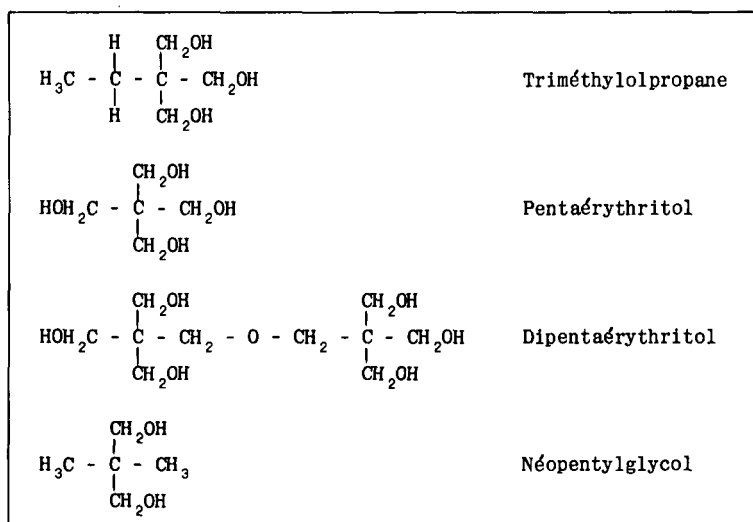
Tenant compte des qualités et des faiblesses d'un diester comme le sébacate de di-2-éthyl-hexyle, un travail intense a été accompli pour développer des esters qui tout en gardant les qualités acquises puissent combler les déficiences.

Durr et Thomson (12) ont été particulièrement actifs dans cette voie mais jusqu'à présent la plupart des molécules envisagées n'ont pas donné lieu à un développement commercial, à l'exception peut-être des esters sébaciques et azélaïques du 2,2,4 triméthylpentanol.

Compte tenu de la disponibilité des triméthylolpropane, pentaérythritol, dipentaérythritol et néopentyl glycol (Tableau n° 6),

TABLEAU 6

Structure chimique de quelques polyols



les esters obtenus à partir de ces polyols constituent une source de lubrifiants du plus haut intérêt, d'autant plus qu'en jouant sur la longueur de chaîne des acides ou leur ramification (13) on peut allier une stabilité thermique améliorée à d'excellentes propriétés à basse température.

L'intérêt pour ces dérivés s'est traduit par une abondance de brevets dont il est difficile de faire une synthèse eu égard à la disparité des revendications.

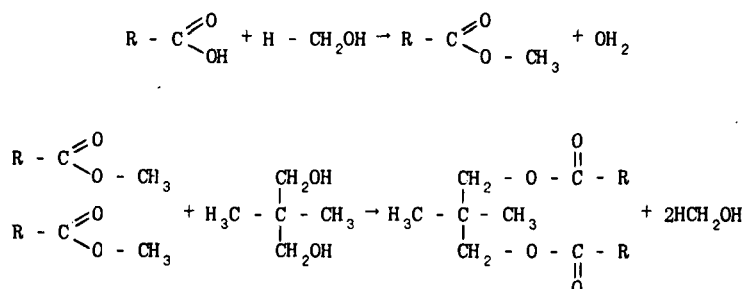
Il ressort du travail de Bohner (13) qu'il y a deux routes possibles pour obtenir un ester de polyol ayant de bonnes propriétés à basse température: ou bien préparer des esters à partir d'un mélange d'acides à chaînes droites longues et courtes (par ex.: acide propionique en C₃, acide valérique en C₅, acide pélargonique en C₉), ou bien à partir d'un mélange d'acides à chaînes droites et ramifiées (par ex.: acide heptoïque en C₇, acide caprylique en C₈, acide 2-éthylhexoïque branché en C₈). La sélection des acides n'est pas sans entraîner parfois des effets adverses, ainsi employer un acide gras à chaîne courte donne une bonne viscosité à basse température mais la volatilité est augmentée et l'indice de viscosité est abaissé; avec des acides ramifiés la volatilité est bonne mais l'indice de viscosité est encore plus déprimé. Tout ceci pour dire que la sélection d'un ester répondant aux buts recherchés ne peut se faire qu'après une étude minutieuse des propriétés physiques des candidats possibles. Une excellente étude a été entreprise dans ce sens par Critchley et Miles (14).

3.3.1 Préparation des esters de néopentyl polyol

Les polyols considérés ne contenant que des groupements alcool primaire, la technique d'estérification est quasi la même pour tous. Deux techniques sont appliquées: l'estérification directe et la transestérification.

Estérification directe - Cette technique a déjà été évoquée au début de ce chapitre. Suivant le point d'ébullition de l'acide et la vitesse de réaction, la température de réaction se situe entre 100 et 200°C. Pour extraire l'eau au fur et à mesure de sa formation il faut utiliser un agent azéotropique, généralement le toluène, un catalyseur est utilisé pour accélérer l'estérification. Pour que la réaction soit complète il faut travailler avec un excès d'acide, environ 5%; cet excès d'acide est enlevé une fois que la réaction est accomplie.

Transestérification - On commence par faire un ester avec l'acide désiré et du méthanol; cette préestérification est faite en présence d'un grand excès d'alcool (500%), il est ensuite enlevé par reflux; le méthanol est intéressant car il ne forme pas d'azéotrope avec l'eau. Quand l'estérification est achevée, l'excès d'alcool est aisément enlevé par lavage. L'ester léger est mis ensuite à réagir avec le néopentylpolyol désiré en présence d'un catalyseur ionique, à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition de l'ester léger. L'ensemble de la réaction peut se schématiser comme suit:



L'un et l'autre procédés ont leurs avantages et leurs inconvénients: l'estérification directe est simple et évite le risque de la présence d'ester léger dans le produit final; la transestérification est plus complexe mais permet l'utilisation d'un acide de qualité technique, la préestérification permettant en quelque sorte un raffinage de l'acide, de plus cette technique élimine le risque d'avoir des traces d'acide dans l'ester final. De toute façon, il est certain que la qualité de l'ester comme lubrifiant est liée à l'absence d'impuretés parasites telles que des acides ou des alcools non réagis.

3.3.2 Caractéristiques viscosité/température

Le tableau n° 7 rassemble les caractéristiques viscosimétriques d'un ensemble d'esters en comparaison avec le sébaçate de di-2-éthyl-hexyle, on remarque tout de suite que les caractéristiques de viscosité des différents polyesters ne sont jamais aussi bonnes que celles du sébaçate. L'augmentation de la longueur de la chaîne acide améliore l'indice de viscosité tout en augmentant le point de fusion. Le nombre de fonctions alcool du polyol a un effet marqué sur les propriétés à basse température, les esters de triméthylol propane, de pentaérythritol et de dipentaérythritol ont des viscosités croissantes mais les esters d'un même acide du triméthyl propane et du dipentaérythritol voient leurs caractéristiques viscosité-température évoluer dans un sens contraire, autrement dit, l'ester du dipentaérythritol a le meilleur indice de viscosité et celui du triméthylpropane est le moins favorable.

Dans le cas des esters de dipentaérythritol on constate que le meilleur point de congélation est obtenu dans le cas des esters préparés avec des acides à nombre impair de carbone (exemples 1 et 2). Les esters préparés avec des acides à chaîne ramifiée accusent une augmentation de viscosité et une diminution d'indice de viscosité (exemples 8, 10 et 12). Certains esters mixtes dérivés de deux acides normaux apparaissent plus avantageux comme le montrent les 2 exemples du tableau n° 8.

TABLEAU 8

Esters mixtes de pentaérythritol et d'acides normaux

Esters	Viscosité (cs) à 100°F à 210°F		Indice de viscosité	Point de con- gération (°C)
Dipentanoate-diheptanoate	19,6	4,08	125	-54
Dipentanoate-dinonanoate	19,5	4,28	147	-43

Si l'on recherche des composés plus lourds, c'est-à-dire plus visqueux et moins volatils, mais pourvus d'un bas point de figeage, il y a lieu de s'adresser aux esters mixtes dérivés d'un acide normal et d'un acide ramifié (tableau n° 9).

3.3.3 Volatilité

La volatilité des esters est calculée par la perte de poids déterminée à 204°C pendant six heures et demie suivant la procédure décrite dans la spécification MIL-L-23699 et à 260°C pendant la même durée suivant la spécification MIL-L-27502 qui se réfère à la norme ASTM-D-972. Il se confirme que la volatilité est une fonction directe du poids moléculaire comme l'illustre la fig. 1 (13) et le tableau n° 10. Il est intéressant de noter que les esters à chaîne ramifiée (2-éthylhexanoate et iso-octanoate) sont tous plus volatils que les esters à chaîne droite correspondants (caprylate). La spécification MIL-L-7808F accepte une évaporation de 35% à l'essai de 6 heures et demie à 204°C, par contre pour le même essai la spécification MIL-L-23699 réduit le maximum admissible à 10%, tandis que la norme MIL-L-9236 abaisse la tolérance d'évaporation à 5%.

TABLEAU 9

Esters mixtes de pentaérythritol et d'acides normaux et ramifiés

Esters	Viscosité (cs)		Indice de viscosité	Point de fi-geage (°C)
	100°F	210°F		
Dihexanoate-diisodécanoate	45,6	6,58	105	-54
Diocanoate-bis (2-éthyl-hexanoate)	46,1	6,68	107	-46
Dinonanoate-bis (2-éthyl-hexanoate)	43,6	6,41	106	-51
Diheptanoate-diisodécanoate	46,1	6,78	111	-46
Dinonanoate-diisodécanoate	49,3	7,40	117	-51

Les spécifications MIL-L-27502 et DERD-2497 se réfèrent à l'essai d'évaporation à 260°C et le maximum de perte accepté est de 10%. Le tableau n° 10 montre que certains esters peuvent passer les normes MIL-L-23699 et MIL-L-9236; par contre aucun ne peut se conformer aux exigences d'évaporation des spécifications MIL-L-27502 et DERD 2497.

3.3.4 Stabilité thermique

L'essai de stabilité thermique de la spécification MIL-L-23699 consiste à chauffer 20cc d'échantillon dans une ampoule en verre scellée sous vide, la température est maintenue à 260°C pendant 24 heures. A la fin de l'essai on détermine les variations de poids, de viscosité et d'acidité. Le tableau n° 11 (14) montre que d'une façon générale les esters considérés sont assez peu altérés après essai et il serait risqué d'essayer de tirer des règles de cet ensemble d'essais, on peut seulement dire que les diesters avec un accroissement d'indice d'acide supérieur à 2 ne répondent pas à la spécification. Barnes et Fainman (17) ont mesuré la stabilité thermique de différents esters de polyol en comparaison avec des diesters en les chauffant en tube scellé sous vide à 260°C pendant 250 heures. La grande supériorité de la structure néopentyle s'est affirmée, on peut dire que dans les conditions de l'essai les diesters se décomposent trois fois plus vite que les esters de néopentyl polyol.

Les laboratoires de la Celanese Co. ont adopté un essai en bombe en acier inoxydable, la température est de 316°C et l'échantillon est soumis pendant 48 heures à cette température, la pression restant maintenue à 1 bar pendant la durée de l'essai, ce qui se rapproche plus des conditions pratiques où les parties volatiles peuvent s'échapper. Dans ces conditions un diester se décompose en produits carbonneux, par contre les esters de polyol ont un comportement très honorable (tableau n° 12). Enfin la mesure de la température de décomposition (T_D) à l'isoténiscope montre que les esters de néopentyl polyol ont des T_D de 300 à 310°C alors que les diesters classiques ont un T_D aux alentours de 275°C.

3.3.5 Stabilité à l'hydrolyse

Pour évaluer la stabilité à l'hydrolyse des esters de néopentyl-polyol Critchley et Miles (14) ont fait appel à une méthode développée par Rolls-Royce (n° 1006). L'huile est chauffée à 90°C en présence d'eau pendant 192 heures ou plus, l'ensemble est agité de façon intermittente et des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers, on note le temps qu'il faut pour que l'acidité de l'échantillon augmente de 1,5 mg KOH/g. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau n° 13. Le triméthylolpropane triheptanoate est parmi les esters considérés le seul à dépasser l'acidité requise avant 192 heures, par contre le triméthylolpropane tri-2-éthylhexanoate se caractérise par une exceptionnelle stabilité à l'hydrolyse (0,29 mg KOH/g après 672 heures). D'une façon générale on peut dire que les esters d'acides à chaîne linéaire ont une moins bonne stabilité à l'hydrolyse.

3.3.6 Stabilité à l'oxydation

La spécification MIL-L-9236A spécifie un essai d'oxydation (méthode 5308 - 3 de la spécification fédérale VV-L-791e) à 260°C pendant 48 heures, avec un débit d'air de 5 l/heure et en présence d'éprouvettes des métaux suivants: acier, titane, aluminium, argent et cuivre. La figure 2 schématise le résultat obtenu pour un ester de triméthylolpropane (15) inhibé avec du 5-éthyl-10,10-diphénylphénazasiline. Ce résultat est très décevant, partiellement on peut en rendre responsable les inhibiteurs dont on dispose et qui sont mal adaptés pour assurer une protection aux températures élevées; par ailleurs il semble bien que les esters de néopentylpolyol ont un seuil de stabilité thermique qui se situe à quelques dizaines de degrés centigrades au-dessous de la température requise par la norme américaine.

Smith (16) a constaté que les essais d'oxydation généralement recommandés donnent une mauvaise corrélation

avec un essai de 100 heures sur réacteur où la température de l'huile à l'entrée est maintenue à 219°C. Partant de cette constatation l'auteur a développé un essai dérivé de la méthode 5308 - 3 de la spécification fédérale VV-L-791e en s'inspirant des conditions que l'on trouve dans un moteur: ainsi la température est de 219°C, le débit d'air est de 96 l/heure, les vapeurs ne sont pas renvoyées dans l'éprouvette mais collectées séparément, l'essai n'est poursuivi que pendant 35 heures.

Avec un tel essai on peut dire qu'un lubrifiant qui ne le passe pas ne peut donner un bon résultat sur moteur, par contre si l'essai est bon, l'huile essayée sur moteur donnera de bons résultats tant en ce qui concerne la viscosité et l'indice d'acide; mais la formation de dépôt ne peut être prévue. Cet essai devrait donc être couplé avec un second essai permettant de prédire l'importance de la formation des dépôts. Quant à la corrosion des éprouvettes métalliques elle ne pose pas de problème, elle est dans les limites de la norme même quand l'essai est conduit à 260°C.

De leur côté Critchley et Miles (14) ont adopté l'essai d'oxydation Pratt et Whitney, Type II qui se déroule à 219°C pendant 48 heures avec un débit d'air de 5 l/heure, les éprouvettes métalliques sont le fer, le cuivre, l'argent et l'aluminium; le magnésium a été systématiquement écarté car ce métal initie aisément une formation de dépôt qui perturbe les autres résultats. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau n° 14. A l'exception des esters d'iso-octanoate, l'ensemble des esters considérés donnent des résultats similaires. La faible attaque des divers métaux est confirmée, mais les augmentations de viscosité et d'indice d'acide sont beaucoup plus accusées que lors des essais à même température précédemment évoqués; la comparaison doit être faite avec prudence car la géométrie de l'appareillage est différente et surtout l'additivation n'est pas comparable. Il n'en reste pas moins que 220°C constitue pour les esters de néopentylpolyol la limite supérieure de la stabilité à l'oxydation.

3.3.7 Propriétés lubrifiantes

D'une façon générale on peut dire que l'ensemble des esters de néopentyl polyol ont des qualités lubrifiantes qui les assimilent aux huiles minérales. Les esters ont le grand avantage de donner au cours de leur dégradation par oxydation ou hydrolyse des produits qui sont des agents anti-usure et anti-rouille excellents. Barnes et Fainman (17) ont déterminé les coefficients de friction statiques et cinétiques et ont pu conclure que les esters de néopentyl polyol se comportent bien en régime de lubrification limite. Les résultats trouvés varient avec l'alcool considéré, mais il semble bien que la viscosité résultant du type d'alcool considéré ait un effet prédominant. D'une façon générale une ramification poussée de l'acide altère les qualités lubrifiantes. Comparés aux esters de néopentyl polyol, les diesters ont des qualités en régime de lubrification limite systématiquement inférieures.

La figure 3 donne des résultats obtenus à la machine 4-billes (type usure) avec des esters de triméthylolpropane et de néopentyl glycol. Il ressort du graphique qu'à longueur de chaîne acide identique l'influence du polyol n'est pas marquée surtout aux faibles charges.

Soumis à l'essai sur machine Ryder suivant la procédure décrite dans la spécification MIL-L-7808D, les esters de triméthylolpropane sans ajoute d'additifs extrême-pression donnent des résultats se situant entre 1.700 et 2.500 livres suivant la longueur de la chaîne. Ces résultats se situent dans le domaine de ce qu'on obtient pour un lubrifiant répondant à la spécification MIL-L-7808.

3.3.8 Comportement vis-à-vis des élastomères

Soumis pendant 192 heures à 200°C à une digestion dans différents esters de polyol, des élastomères tels que le caoutchouc nitrile, le viton et le type "H" accusent un gonflement acceptable s'étageant de quelques pourcents à 37% dans les conditions les plus défavorables, par ailleurs en pliant les éprouvettes d'élastomères il ne se manifeste aucune craquelure.

Si on veut voir l'influence de la structure on constate que plus la molécule est petite et ramassée, plus grande est l'absorption de l'ester dans l'élastomère.

3.3.9 Toxicité

Les études toxicologiques n'ont pas encore été poussées à fond sur tous les types d'esters de néopentyl polyol, néanmoins quelques études entreprises sur les esters de triméthylolpropane tendent à prouver que leur toxicité est faible et n'excède pas celle des huiles minérales.

En conclusion, on peut dire que les esters de néopentyl polyol lorsqu'ils sont renforcés dans leurs propriétés par un anti-oxydant du type amine alkylée et un désactivateur pour le cuivre tel le benzotriazole, sont susceptibles de satisfaire aux exigences de spécifications telles que la MIL-L-23699, la DERD 2497 ou le Type II de Pratt et Whitney.

Certains auteurs (18) ont voulu encore compliquer la molécule dans l'espoir de faire mieux, c'est ainsi que les acétals d'ester de polyol ont été étudiés (16), il est cependant difficile de trouver aux acétals des avantages supplémentaires, leur courbe de viscosité est même toujours inférieure à celle de l'ester de polyol correspondant.

BIBLIOGRAPHIE

1. Emmer, P.H. Catalysis Vol.V - The OXO reaction. - p.73-130.
2. Zorn, H. *Esters as lubricants* - USAF translation report F-T-S - 957 RE - 1946-47.
3. Gunderson, R.C.
Hart, A.W. *Synthetic lubricants*. Reinhold publishing Co. N.Y. 1962, p.151-245.
4. Hatton, R.E. *Introduction to hydraulic fluids*. Rheinhold publishing Co. N.Y. 1962, p.241-256.
5. Horny, Ch.
Reynand, Fr. *Lubrifiants pour turboréacteurs de hautes performances*. O.N.E.R.A. Memo technique No.23, 1961, p.33-51.
6. Klaus, E.E.
Fenske, M.R. *Fluids, lubricants, fuels and related materials*. W.A.D.C. Tech. Report 55-30, Pt.3, novembre 1954, p.1-87.
7. Kapok, K.K.
Semenido, Ye.G. *Motornyye i reaktivnyye Masla i Zhidkosti*. Izdatelstvo "Khimiya". Moskva. 1963, p.411-445.
8. Bried, E.M.
et al. *Ind. Eng. Chem.* Vol.39, 1947, p.484-491.
9. Glavis, F.J.
Stringer, H.R. *A.S.T.M. Symposium on Synthetic Lubricants*. 1948, p.16-24.
10. Cohen, G.
et al. *Ind. Eng. Chem.* Vol.45, 1953, p.1766-1775.
11. Durr, A.M.
et al. *A.C.S., Div. Petrol. Chem. preprints*, Vol.8, No.3, 1963, p.49-56.
12. Durr, A.M.
Thomson, C.E. *A basic study on development of diesters with improved thermal and hydrolytic stability*. W.A.D.C. Tech. Report 58-170, Part I, mars 1958.
13. Bohner, G.E.
et al. *J. Chem. and Eng. Data*, Vol.7, No.4, 1962, p.547.
14. Critchley, S.W.
Miles, P. *Proceedings of International Industrial Lubrication*. Londres. mars 1965.
15. Gunderson, R.C.
Hart, A.W. (voir réf.3). *Synthetic lubricants*. Reinhold publishing Co. N.Y. 1962, p.395.
16. Smith, Th.G. *Symposium on hydraulic fluids*. A.S.T.M. Special technical publication No.267, p.71-81.
17. Barnes, R.S.
Fainman, M.Z. *Lub. Eng.* Vol.13, 1957, p.454.
18. Conrad, W.E.
et al. *J. Chem. and Eng. Data*, Vol.8, No.2, avril 1963, p.242-243.

TABLEAU 7

Propriétés physiques d'esters de néopentyl polyol

E S T E R	Viscosité (cs) à							Pente ASTM (210- 100°F)	VI	Point de figeage (°C)
	400°F (calcul) (204°C)	210°F (98, 9°C)	100°F (37, 8°C)	0°C	-40°F (-40°C)	-65°F (-54°C)				
1 D.P.E. hexavalérate	2,05	8,64	57,63	480,6	solide	solide	0,664	126	-37	
2 D.P.E. hexacaproate	2,06	8,76	solide	solide	solide	solide	-			
3 P.E. tétracaproate	1,26	4,18	19,97	117,3	2,212	solide	0,726	127	-40	
4 T.M.P. tricaproate	0,99	2,99	12,36	62,95	902,4	10,960	0,768	107	-62	
5 D.P.E. hexaheptanoate	2,16	9,38	61,40	solide	solide	solide	0,644	133	+ 2	
6 P.E. tétraheptanoate	1,39	4,78	23,74	148,9	solide	solide	0,706	138	-40	
7 T.M.P. triheptanoate	1,13	3,50	15,02	80,98	2,224	10,810	0,737	129	-57	
8 P.E. tétracaprylate	1,52	5,49	28,61	solide	solide	solide	0,690	139	- 4	
9 T.M.P. tricaprylate	1,25	4,03	18,38	104,9	3,233	solide	0,720	138	-60	
10 P.E. tétra-2-éthylhexanoate	1,48	6,17	46,28	solide	solide	solide	0,771	85	- 9	
11 T.M.P. tri-2-éthylhexanoate	1,19	4,38	26,53	246,3	14,320	solide	0,794	68	-43	
12 P.E. tétra-iso-octanoate	1,71	7,61	58,55	710,2	solide	solide	0,729	102	-40	
13 T.M.P. tri-iso-octanoate	1,35	5,05	30,71	294,9	31,570	solide	0,759	99	-43	
14 P.E. tétrapélargonate	1,71	6,47	35,97	solide	solide	solide	0,670	137	- 1	
15 T.M.P. tripélargonate	1,40	4,78	23,17	140,7	solide	solide	0,697	143	-51	
16 Di-2-éthylhexyl sébaqate	1,14	3,31	12,50	187,0	1,450	7,800	0,701	156	<-60	

T.M.P. = Triméthylolpropane

P.E. = Pentaérythritol

D.P.E. = Dipentaérythritol

TABLEAU 10

Volatilité, points d'inflammation et de combustion
d'esters de néopentyl polyol

E S T E R	Perte de poids (%) après 6,5 heures		Point d'inflam- mation (°C)	Point de Combustion (°C)
	400°F (204°C)	500°F (260°C)		
D.P.E. hexavalérate	7,4		290	315
D.P.E. hexacaproate	6,0		300	320
P.E. tétracaproate	4,5		255	290
T.M.P. tricaproate	25,4		230	255
D.P.E. hexaheptanoate	3,7	50,0	305	325
P.E. tétraheptanoate	2,5	46,2	275	310
T.M.P. triheptanoate	10,0		245	275
P.E. tétracaprylate	2,5	58,0	275	325
T.M.P. tricaprylate	5,4		260	290
P.E. tétra-2-éthylhexanoate	5,7	66,7	260	295
T.M.P. tri-2-éthylhexanoate	17,1		230	255
P.E. tétra-iso-octanoate	5,3		280	300
T.M.P. tri-iso-octanoate	11,3		250	275
P.E. tétrapélargonate	2,1	31,0	295	335
T.M.P. tripélargonate	3,8	56,7	270	305
Di-2-éthylhexyl sébaçate	19,7		220	

TABLEAU 11

Stabilité thermique d'esters de néopentyl polyol
(d'après la méthode VVL-791a/2508)

	Changement d'indice d'acide (essai en double)	Viscosité à 100°F (cs)		
		avant essai	après essai	Changement moyen de viscosité (%)
D.P.E. hexavalérate	0,11	57,63	57,01	1,08
D.P.E. hexacaproate	1,17	solide	54,10	-
P.E. tétracaproate	0,95	19,97	20,00	0,25
T.M.P. tricaproate	0,23	12,36	12,17	1,54
D.P.E. hexaheptanoate	0,30	61,40	61,42	0,03
P.E. tétraheptanoate	0,50	23,74	23,68	0,27
T.M.P. triheptanoate	1,65	15,02	15,09	0,43
P.E. tétracaprylate	1,29	28,61	28,25	1,24
T.M.P. tricaprylate	0,21	18,38	18,41	0,22
P.E. tétra-2-éthylhexanoate	1,13	46,28	45,80	1,05
T.M.P. tri-2-éthylhexanoate	0,18	26,53	26,81	1,06
P.E. tétra-iso-octanoate	1,12	58,55	58,01	0,93
T.M.P. tri-iso-octanoate	1,04	30,71	30,54	0,57
P.E. tétrapélargonate	0,33	36,25	36,27	0,05
T.M.P. tripélargonate	0,68	23,17	22,82	1,51
Di-2-éthylhexyl sébaçate	2,27	12,50	12,52	0,16
Di-iso-octyl azélate	4,51	12,53	13,13	4,80
Di-iso-décyl adipate	3,84	14,47	14,48	0,03

TABLEAU 12

Stabilité thermique des esters de néopentyl polyol
(48 heures à 316°C en absence relative d'air)

Propriété	Esters de néopentyl glycol			Esters de pentaérythritol			
	C ₉	C ₁₀	C ₁₂	Mélange C ₅	C ₅	Mélange C ₆	C ₆
Viscosité C 100°F							
- initiale, cs	9,18	11,33	16,17	18,52	10,80	24,40	19,84
- finale, cs	9,59	11,94	16,50	16,80	14,62	36,80	24,30
Acidité, mg KOH/g finale	13,6	15,9	20,9	12,3	10,5	18,1	25,6
	Esters de triméthylolpropane						
	Mélange C ₅	C ₆	Mélange C ₇	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
Viscosité C 100°F							
- initiale, cs	11,76	12,10	16,70	14,60	18,80	22,40	26,20
- finale, cs	14,01	13,69	17,75	15,72	18,38	22,55	26,70
Acidité, mg KOH/g finale	6,6	11,8	12,5	12,6	26,5	13,1	13,3

TABLEAU 13

Stabilité à l'hydrolyse d'esters de néopentyl polyol
(d'après la méthode Rolls-Royce n° 1006)

E S T E R	Acidité (mg KOH/g)							
	96 h.	168 h.	264 h.	336 h.	432 h.	504 h.	600 h.	672 h.
T.M.P. tricaproate	0,13	0,71	3,21	8,26	37,11	59,27	118,50	141,00
P.E. tétracaproate	0,19	1,36	7,05	20,78	69,70	87,02	148,10	157,10
T.M.P. triheptanoate	1,93	2,75	9,69	22,12	49,11	84,62		
P.E. tétraheptanoate	0,39	0,41	1,69	2,66	10,05	26,70		
D.P.E. hexaheptanoate	0,15	0,25	1,21	3,59	14,26	39,00		
T.M.P. tricaprylate	0,11	0,26	0,90	2,03	5,46	11,22	28,25	45,36
P.E. tétracaprylate	0,07	0,19	0,67	1,89	6,39	15,17	41,66	76,64
T.M.P. tri-2-éthylhexanoate	0,05	0,04	0,08	0,12	0,22	0,23	0,27	0,29
P.E. tétra-2-éthylhexanoate	0,19	0,28	0,27	0,29	1,03	3,46		
T.M.P. tri-iso-octanoate	0,05	0,16	0,89	2,50	7,75	14,9		
P.E. tétra-iso-octanoate	0,09	0,40	1,44	3,07	8,19	11,02	22,49	44,42
T.M.P. tripélargonate	0,17	0,50	1,76	3,97	10,79	20,10	41,85	61,07
P.E. tétrapélargonate	0,29	0,84	3,55	8,38	24,13	44,88	82,27	117,25
Di-2-éthylhexyl sébaçate	0,11	0,32	0,90	1,83	4,57	5,24	10,15	12,49
Di-iso-octyl azélate	0,32	0,53	2,31	7,43	22,11	38,1		

TABLEAU 14

Stabilité à l'oxydation d'esters de néopentyl polyol
 Essai d'oxydation Pratt et Whitney: 48 heures à 425°F (219°C); débit d'air: 5 l/heure;
 chaque ester contient 4% de dioctyl diphenylamine + 0,25% de benzotriazole

	Changement de viscosité à 100°F	Changement d'indice d'acide (mg KOH/g)	Insolubles (mg)	Corrosion (mg/cm ²)			
				Fe	Cu	Ag	Al
D.P.E. hexavalérate	32,9	0,85	5,6	+ 0,05 + 0,02	- 0,16 - 0,08	+ 0,04 + 0,04	+ 0,07 + 0,03
P.E. tétracaproate	27,5	2,5	14,8	- 0,05 - 0,01	- 0,14 - 0,37	- 0,01 - 0,01	- 0,03 + 0,01
T.M.P. tricaproate	25,7	5,4	19,9	+ 0,01 + 0,02	- 1,34 - 1,31	+ 0,01 + 0,02	+ 0,01 + 0,04
D.P.E. hexaheptanoate	42,3	3,5	3,5	+ 0,04 + 0,05	- 0,04 - 0,12	+ 0,04 + 0,05	+ 0,01 + 0,04
P.E. tétraheptanoate	35,7	1,5	2,0	néant néant	- 0,38 - 0,33	- 0,10 - 0,06	- 0,14 - 0,12
T.M.P. triheptanoate	32,2	2,7	0,7	- 0,03 - 0,04	- 0,55 - 1,56	- 0,14 - 0,13	- 0,14 - 0,14
P.E. tricaprylate	34,8	2,4	19,5	- 0,07 - 0,12	- 0,15 - 0,12	+ 0,02 néant	- 0,08 + 0,02
T.M.P. tricaprylate	25,5	3,0	5,5	+ 0,01 + 0,05	- 0,23 - 0,14	+ 0,01 + 0,05	- 0,09 - 0,09
P.E. tétra-2-éthyl hexanoate	42,2	1,2	7,0	+ 0,01 + 0,01	- 0,39 - 0,38	+ 0,03 + 0,04	- 0,06 + 0,03
T.M.P. tri-2-éthylhexanoate	36,7	4,2	9,3	+ 0,05 + 0,04	- 2,24 - 1,24	- 0,11 - 0,12	- 0,13 - 0,12
P.E. tétra-iso-octanoate	34,6	7,2	36,4	+ 0,04 + 0,17	- 0,53 - 0,71	+ 0,02 + 0,02	+ 0,02 + 0,06
T.M.P. tri-iso-octanoate	31,9	6,2	23,2	+ 0,02 + 0,04	- 1,19 - 1,02	+ 0,01 + 0,01	+ 0,04 + 0,03
P.E. tétrapélargonate	30,7	1,7	9,3	+ 0,01 - 0,17	- 0,01 - 0,06	+ 0,03 + 0,04	+ 0,03 + 0,05
T.M.P. tripélargonate	28,8	2,8	5,0	néant néant	- 0,03 + 0,03	+ 0,02 + 0,01	+ 0,02 - 0,05

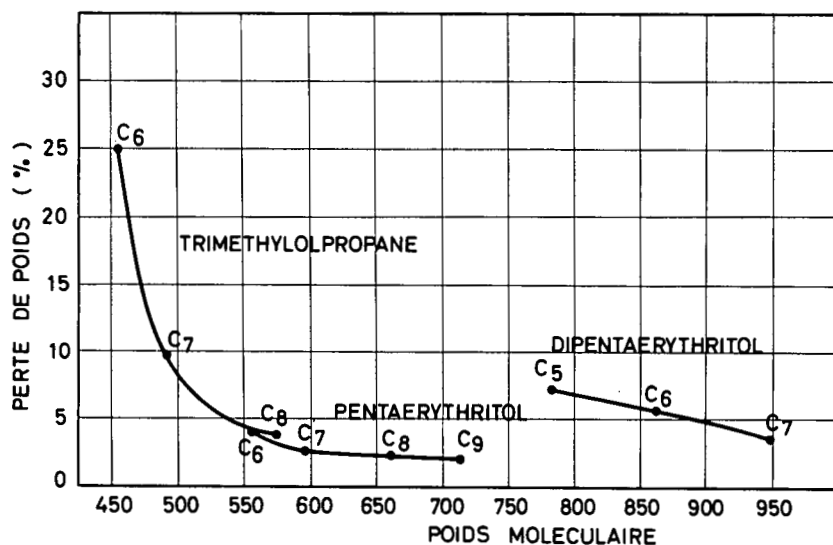


Fig. 1 Effet des poids moléculaires sur la volatilité à 204°C

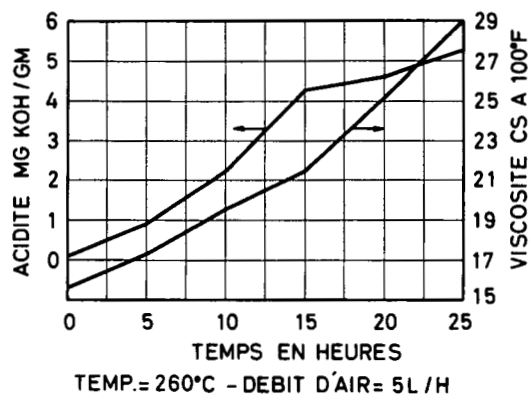


Fig. 2 Oxydation d'un ester de triméthylolpropane inhibé -(15)

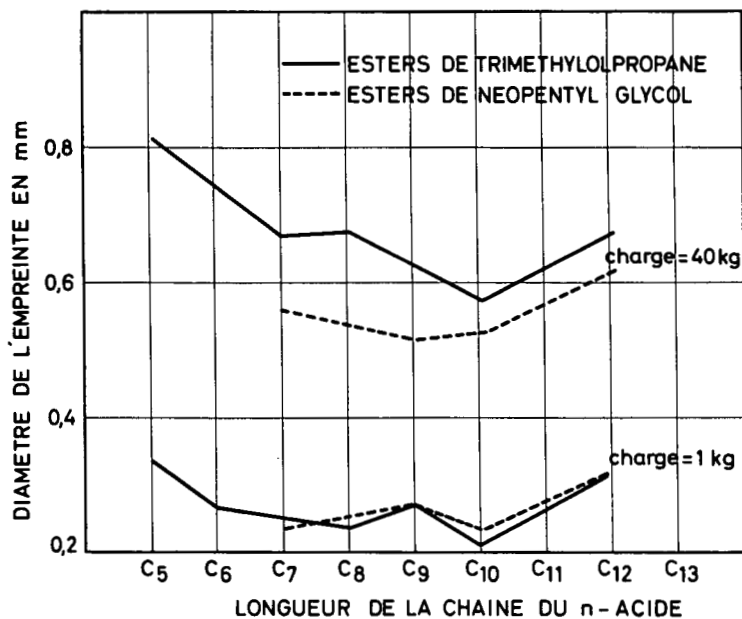
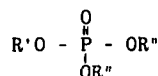


Fig. 3 Effet de la longueur de chaîne sur le pouvoir lubrifiant

4. LES ESTERS PHOSPHORIQUES

La structure des esters phosphoriques, fréquemment appelés erronément esters phosphatés, peut se représenter par la formule:



Au moins un des groupements R doit être un groupement organique, les deux autres pouvant être soit de l'hydrogène soit un groupement organique identique ou différent.

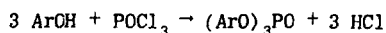
Comme les esters primaires et secondaires présentent peu d'intérêt comme lubrifiants de synthèse, les esters phosphoriques les plus couramment rencontrés sont les esters triarylyphosphoriques (triarylyphosphates), les esters trialkylphosphoriques (trialkylphosphates) et les esters alkylarylyphosphoriques (alkylarylyphosphates).

4.1 Préparation

4.1.1 Esters triarylyphosphoriques

Le terme le plus connu de cette série est l'ester tricrésylphosphorique ou tritolylphosphorique, plus souvent appelé tricrésylphosphate ou tritolylphosphate, en abrégé TCP; aussi est-il intéressant de s'étendre quelque peu sur sa fabrication (1).

Les deux produits de départ sont l'oxychlorure de phosphore et l'acide crésylique; ce dernier, en pratique, n'est pas un produit pur mais un mélange d'hydroxybenzènes substitués allant du phénol au triméthylphénol si bien que l'ester final dépend largement des caractéristiques de l'acide crésylique de départ. Le schéma général de la réaction est le suivant:



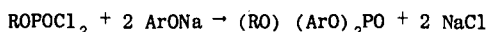
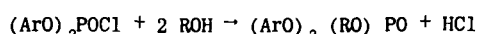
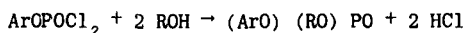
La réaction se fait dans un réacteur en acier vitrifié à une température de 260 °C. L'acide chlorhydrique formé est peu soluble dans l'ester, il est extrait sous pression réduite et envoyé dans un système d'absorption. Le produit brut est envoyé dans un alambic dont l'intérieur est en nickel pour se protéger de l'action corrodante des traces d'acide chlorhydrique qui restent dans le mélange brut. L'alambic est chauffé par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. Après distillation dans l'alambic, l'ester est lavé à la soude pour enlever les traces de composants acides, le principal écueil à ce stade est la formation possible d'émulsion. Après quoi l'ester est lavé à l'eau puis séché dans un évaporateur, l'achèvement se fait par une filtration pour enlever les traces de sel. La synthèse des esters triarylyphosphoriques avec des substituants différents est un peu plus complexe et doit être faite par étapes successives, le produit résultant de la réaction est un mélange d'esters qui doit être distillé pour en isoler les différents termes.

4.1.2 Esters trialkylphosphoriques

La synthèse est similaire à celle des triarylyphosphates, elle se fait au départ d'alcools aliphatiques et d'oxychlorure de phosphore. La réaction se fait en présence d'un excès d'alcool à une température modérée, l'acide chlorhydrique formé doit être chassé rapidement. Pour les termes les plus légers, il faut éviter un achèvement par lavage à l'eau étant donné leur solubilité partielle.

4.1.3 Esters alkylarylyphosphoriques

Il y a deux groupes possibles: les esters alkyl diarylyphosphates et les esters dialkylarylyphosphoriques. Ils peuvent être obtenus suivant les trois schémas de réaction suivants (2):



Il n'est pas dans nos intentions d'entrer dans le détail de ces synthèses, le lecteur intéressé peut utilement se reporter à l'ouvrage de Kosolopoff (3).

4.2 Propriétés des esters phosphoriques

Les propriétés physiques et chimiques des esters phosphoriques tertiaires sont largement déterminées par les radicaux organiques attachés à la fonction phosphorique. Certaines propriétés des esters phosphatés dépendent directement de la présence des liaisons C-O-P. L'état physique des esters tertiaires peut aller d'un liquide très mobile à bas point d'ébullition à des solides à bas point de fusion, il dépend de la structure de l'ester, de sa symétrie et de son poids moléculaire. Les dérivés ayant les plus bas poids moléculaires sont solubles dans l'eau, cette solubilité s'estompe quand le poids moléculaire augmente, elle augmente avec la température.

Les esters phosphoriques sont en général plus denses que l'hydrocarbure d'un poids moléculaire équivalent. Quand la longueur des groupes alkyle augmente dans les esters triarylyphosphoriques, la densité diminue. Les esters triarylyphosphoriques sont plus denses que les esters trialkylphosphoriques, l'alkylation des noyaux aromatiques se traduit par une diminution de la densité. D'une façon générale, la densité se situe entre 1,0 et 1,25, une augmentation du poids moléculaire se traduit par une diminution de la densité.

4.2.1 Viscosité

Esters trialkylphosphoriques

La viscosité augmente avec l'accroissement du poids moléculaire; les phosphates à chaînes droites sont plus visqueux que leurs homologues branchés. Un substituant chloré dans le groupe alkyle augmente à la fois la densité et la viscosité. L'indice de viscosité est le meilleur avec les isomères normaux.

Esters triarylyphosphoriques

A poids moléculaire égal, les esters triarylyphosphoriques sont plus visqueux que les esters trialkylphosphoriques et ils ont des caractéristiques viscosité-température inférieures. L'alkylation d'un ou des groupes aryle entraîne l'augmentation de la viscosité et une diminution de l'indice de viscosité.

Esters alkylarylyphosphoriques

Leur viscosité peut varier dans une large fourchette compte tenu du poids moléculaire et de la structure des groupes alkyle et aryle, leur indice de viscosité peut être élevé, celui de l'ester n-hexadécyldiphénylphosphorique est de 162. Une augmentation du poids moléculaire entraîne simultanément une augmentation de la viscosité; si les groupements alkyle ont des chaînes branchées, l'indice de viscosité est plus faible que si les chaînes sont droites. La complexité des groupes aryle se traduit par une augmentation de viscosité et une diminution de l'indice de viscosité.

4.2.2 Caractéristiques à basse température

Comme on l'a déjà signalé plus haut, les esters phosphoriques peuvent aller des liquides volatils à des produits solides.

Les esters trialkylphosphoriques ont des points de figeage qui augmentent quand on allonge la longueur des groupements alkyle. Les esters trialkylphosphoriques à chaîne droite ont des points de figeage plus élevés que leurs isomères branchés. Les esters triarylyphosphoriques ont en général de mauvaises caractéristiques à basse température, -35°C est un grand minimum; l'ester tricrésylphosphorique, le représentant le mieux connu de la série a un point de figeage de -26°C , par contre, l'ester triphénylphosphorique est un solide cristallin fondant vers 50°C . Les termes les plus légers des esters alkylarylyphosphoriques ont des points de figeage inférieurs à -60°C qui augmentent avec l'allongement de la chaîne alkyle.

4.2.3 Résistance au feu

C'est la propriété la plus remarquable des esters phosphatés. Dans la plupart des essais de résistance au feu (4), les esters phosphoriques accusent d'excellentes performances. Il faut d'ailleurs éviter de considérer les esters phosphoriques comme ininflammables, cette dénomination est erronée car il est toujours possible de trouver des conditions pour les faire brûler. Néanmoins, les esters phosphoriques forment une matière de départ des plus intéressantes chaque fois que l'on veut mettre au point un fluide de sécurité. La norme de l'US Air Force, MIL-F-7100, décrivant un fluide hydraulique résistant au feu, ne peut guère être satisfaite, dans l'état actuel des choses, que par les esters phosphoriques; la spécification renferme plusieurs essais de résistance au feu tels que les "high pressure spray test", "low pressure spray test" et "hot manifold test" qui chacun à leur manière simulent ce qui peut arriver dans un avion si un circuit hydraulique vient à être sectionné.

Les esters phosphoriques ont des points d'inflammabilité (ASTM, D-92) compris entre 90 et 260°C , mais cette caractéristique pas plus que le point de combustion ne reflète les qualités de résistance au feu car la décomposition partielle du produit due à l'élévation de température peut engendrer des produits qui eux sont inflammables. Dans la pratique, le fluide est utilisé à une température qui n'entraîne pas sa décomposition, s'il y a rupture d'une ligne, c'est un produit quasi inaltéré qui est mis en contact avec la source chaude. La température d'inflammabilité spontanée est une meilleure mesure des caractéristiques d'inflammabilité, elle se situe entre 400 et 600°C pour les esters phosphoriques d'usage courant. En règle générale, plus le rapport phosphore/carbone est grand au plus élevée est la température d'autoignition. Aussi, à volatilité équivalente, les esters arylphosphoriques ont-ils des températures d'autoignition plus élevées que les dérivés alkylés.

4.2.4 Stabilité thermique

La stabilité thermique des esters phosphoriques dépend de leur structure chimique, c'est ainsi que les esters triarylphosphatés sont thermiquement plus stables que les esters trialkyl- et arylalkylphosphoriques. Ainsi, alors que l'ester triphénylphosphorique se décompose à 420°C , l'ester trioctylphosphorique le fait déjà à 195°C (Réf. 5).

Raley (6) a étudié la stabilité thermique de plusieurs esters triarylyphosphoriques, ses résultats sont

rassemblés dans le tableau n° 1; on constate que les esters chlorophénylphosphoriques sont particulièrement stables mais ces mêmes dérivés phosphochlorés sont beaucoup moins stables quand l'essai est fait en présence de métaux et en particulier de fer (7).

TABLEAU 1

Stabilité thermique de quelques esters phosphoriques

Groupe aryl	Température de décomposition °C
Phényl	485
m-crésyl	375
p-crésyl	395
o-chlorophényl	> 510
m-chlorophényl	> 470
p-chlorophényl	> 470
1-naphtyl	475
2-naphtyl	470

D'ailleurs les résultats de stabilité thermique sont fort dépendants des conditions d'essai et il est parfois difficile d'empêcher une dégradation oxydante ne serait-ce que par l'oxygène dissous. Pour ne prendre que le cas de l'ester tricrésylphosphorique (TCP), il est certain que la valeur de 375°C, citée au tableau n° 1, comme limite de stabilité thermique est en pratique optimiste, en fait il ne faut guère escompter pouvoir utiliser le TCP à des températures excédant 170°C, encore que cette température soit plus acceptable lorsque le TCP est utilisé comme additif en solution dans un autre fluide (8). Peu d'études ont été faites sur le mécanisme de décomposition des esters phosphoriques, mais dans tous les cas la décomposition thermique aboutit à la formation d'acides phosphoriques substitués.

4.2.5 Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation des esters phosphatés est bonne et est comparable à celle des huiles minérales, pour autant que l'eau soit totalement absente. Aux températures supérieures à 120°C, il devient difficile de faire la part entre la dégradation thermique et la dégradation oxydante, mais de toute façon la résistance à l'oxydation n'est pas un point de faiblesse particulier des esters phosphatés.

La dégradation oxydante des dérivés organiques entraîne souvent des corrosions vis-à-vis des métaux en contact avec eux. Les esters phosphoriques ont été utilisés pendant de nombreuses années dans des systèmes hydrauliques en acier et aucune corrosion notable n'a été remarquée même lorsque l'indice d'acide de l'ester est élevé. C'est sans doute le cuivre qui est le métal le plus sensible à l'action des esters phosphoriques oxydés, mais l'action corrosive sur le cuivre peut être ramenée à des proportions tout à fait acceptables en employant de faibles quantités de désactivateur.

4.2.6 Stabilité à l'hydrolyse

Tout ester est susceptible de s'hydrolyser et les esters phosphoriques n'échappent pas à cette règle; pris globalement ils sont, à ce point de vue, moins stables que les esters organiques mais plus stables que les esters siliciques; mais aux températures élevées, les esters phosphoriques aromatiques deviennent tout à fait instables (3). L'hydrolyse des esters phosphatés a été étudiée par Gamrath et al. (10), différentes conclusions ressortent de cette étude, par exemple au plus les groupes alkyle sont importants, au plus est grande la résistance à l'hydrolyse; en général les esters alkylarylphosphoriques sont légèrement moins stables hydrolytiquement que les esters trialkyl ou triarylphosphoriques. La liaison phosphore-oxygène est le point faible à l'hydrolyse, c'est ce qui explique que la cassure entraîne la formation de phénols et d'acides phosphoriques substitués.

4.2.7 Propriétés lubrifiantes

Les esters phosphoriques sont non seulement de bons lubrifiants mais aussi des additifs anti-usure très actifs. D'après les travaux de Klaus et Fenske (11), l'effet anti-usure des esters phosphatés est surtout dû à un polissage chimique. Beeck (12) (13) arrive à la conclusion que les esters phosphoriques réagissent avec la surface du métal pour former un phosphure métallique. Les aspérités de surface soumises à des pressions plus élevées réagissent en premier lieu, le phosphure forme un eutectique à point de fusion plus bas qui est plastiquement déformé sous la pression ce qui facilite l'égalisation de la surface et une meilleure répartition de la charge. D'ailleurs, le tricrésylphosphate par exemple n'est actif que pour autant qu'il puisse réagir avec le métal pour former un alliage à point de fusion plus bas: c'est le cas du fer, mais avec l'or ou le tungstène, le TCP perd ses qualités anti-usure.

TABLEAU 2

Qualités lubrifiantes et anti-usure de l'ester tricrésylphosphorique (TCP)
comparées à celle d'une huile minérale solvant neutre

Méthode d'essai	Huile minérale	Ester tricrésylphosphorique
1. Essai d'onctuosité (slip stick test) type de frottement	saccadé	onctueux
coeff. friction statique (f_s)	0,310	0,168
coeff. friction cinétique (f_c)	0,252	0,169
rapport f_s/f_c	1,23	0,995
2. Machine 4 billes "EP Tester" (1 minute)		
charge 50 kg, us. en mm	2,08	0,38
80 "	3,50	1,76
100 "	3,62	2,22
120 "	4,05	2,49
140 "	usure totale	2,61
160 "		2,92
180 "		soudure
190 "		
200 "		
3. Machine 4 billes "Wear Tester" Méth. Fed. Std. 791-6514-1 2 h. à 40 kg; 1200 t.m., 167°F acier sur acier, ϕ moy. usure, mm	1,16	0,72
4. Machine Timken (10 minutes)		
Charge 9 lb: us. en mm	6	0,9
pression spéc. lb/in ²	870	6.000
perte poids tot. mgr	56,9	2,3
Charge 15 lb: us. en mm	9	0,9
pression spéc. lb/in ²	934	9.337
perte poids tot. mgr	153	3,4
Charge 18 lb	rupture de film	
Charge 30 lb: us. en mm		-
pression spéc. lb/in ²		
perte poids tot. mgr		
Charge 33 lb		-
Charge 40 lb: us. en mm		1,5
pression spéc. lb/in ²		13.986
perte poids tot. mgr		30,3
Charge 43 lb		rupture de film après 3 min.
	Huile minérale + inhibiteur	Triarylphosphate + inhibiteur + épaisissant
5. Pompe Vickers (pompe V 1040-10 A) 1000 h. à 70 kg/cm ² (1000 lb/in ²) 65°C - 1440 rpm - 28 l/min. Pertes de poids des parties de pompe, gr Anneau (+ rotor)	1,2986	0,0007
Palette	0,0973	0,0380
Buselures	0,1024	0,0526
Perte de poids tot., grs	1,4983	0,0913
Caractéristiques du fluide		
Viscosité initiale, cs à 100°F	44,9	46,3
Viscosité finale, cs à 100°F	45,5	40,0
Diff. visc. en %	+1,3	-13,1
Ind. neutr. initial	0,07	0,10
Ind. neutr. final	0,04	0,20
Diff. d'ind. neutr.	-0,03	+0,10

TABLEAU 3

Principales caractéristiques d'un fluide hydraulique
correspondant au grade 500 de la spécification AM 53150 C

Aspect	limpide
Densité à 15°C	1,022
Viscosité cs à 100°F	12,28
210°F	3,85
SSU à 100°F	67
210°F	38,9
Index de viscosité	211
cs à 54°C	8,32
°Eng. à 20°C	2,93
50°C	1,75
100°C	1,29
cs à - 40°C	500
- 65°C	2960
Point de congélation	inf. à -60°C
Indice de neutralisation (à pH 11)	<0,1
Autoignition test (ASTM F. 286)	≥600°C
Compatibilité avec l'huile MIL-H-5606	conforme
Point d'inflammation Cleveland (ASTM D 92) °C	170
Point de combustion Cleveland (ASTM D 92) °C	195

Le tableau n° 2 rassemble des résultats montrant les bonnes propriétés lubrifiantes et les qualités anti-usure de l'ester tricrésylphosphorique en comparaison avec une huile minérale solvant neutre de viscosité équivalente (14).

4.2.8 Propriétés diverses

On a parfois reproché aux esters phosphoriques leur toxicité, en fait, des années d'utilisation intensive, aussi bien dans l'industrie que dans l'aviation, ont montré que moyennant quelques précautions, leur manipulation ne pose aucun problème insurmontable. Il y a lieu seulement d'éviter des contacts prolongés avec l'épiderme et des projections dans les yeux.

L'emploi de fluides hydrauliques à base d'ester phosphorique peut conduire à des ennuis en service si quelques précautions ne sont pas prises en particulier avec les joints et les peintures. Les esters phosphoriques font gonfler anormalement certains élastomères et peuvent même les dissoudre, heureusement, il existe des caoutchoucs qui ont un comportement normal en présence d'ester phosphorique, c'est le cas des caoutchoucs butyle et silicone pour les trialkyl-, trialkylaryl- et triarylphosphates tandis que le viton n'est valable que pour les triarylphosphates; il suffit donc de choisir judicieusement la nature des élastomères pour éviter tout ennui avec les joints.

Les esters phosphoriques ont une action émolliente sur certaines peintures, si bien que le film de peinture peut se détacher de la surface qu'il recouvre et les débris peuvent finir par colmater les filtres; ces ennuis peuvent être aisément surmontés si on utilise des peintures époxy ou polyuréthane qui sont inaltérées par les esters phosphoriques.

L'aviation utilise comme fluide hydraulique de sécurité des formulations composées d'un mélange d'esters phosphoriques, d'améliorant de viscosité et d'additifs. Les esters phosphoriques peuvent être soit le dibutylphénylphosphate soit un mélange de tributylphosphate et de 2-éthylhexyldiphénylphosphate.

Un tel fluide correspond à la spécification AMS 3150 C (aeronautical material specification); ses caractéristiques sont rassemblées dans le tableau n° 3. Semblables formules si elles sont très bien adaptées aux basses températures, sont malheureusement limitées aux températures élevées ce qui exclut leur emploi en aviation supersonique. Les recherches en cours permettront peut-être de surmonter cette limitation.

BIBLIOGRAPHIE

1. Labine, R. A. Chem. Engineering. Vol.66, No.18, p.116-199.
2. Gunderson-Hart *Synthetic lubricants*. Reinhold Pub. Co. 1962. Chap. Phosphate Esters par R.E. Hatton, p.103 et suivantes.
3. Kosolopoff, G.M. *Organo-phosphorus compounds*. J. Wiley & Sons, New York, 1950.
4. Souillard, G. Erdöl & Kohle, 15, 1962, p.201-207.
Van Elewyck, J.
5. Blake, E.S. ACS Pet. Chem. Div. Symp. Vol.5, 2B, avril 1960.
et al.
6. Raley, C.F. Jr WADC Tech. Report 53-337, 1955.
7. Dacons, J.C. WADC Tech. Report 56-25, 1956.
Schiefer, H.M.
8. Klaus, E.E. WADC Tech. Report 55-30, 1955-6.
Fenske, M.R.
9. Grafstein Contract AF 33(616) - 3417, ASTIA No. AD-138586, 1957.
10. Gamrath, H.R. Ind. Eng. Chem. Vol.46, 208, 1954.
et al.
11. Klaus, E.E. Preprints petroleum division of ACS. Vol.1, No.3, 1956, p.58.
Fenske, M.R.
12. Beeck, O. Proc. Roy. Soc. (London) A 177-103, 1940.
et al.
13. Beeck, O. J. Applied Phy. Vol.12, 512, 1941.
14. Labofina s.a. - rapport interne non publié.

5. DERIVES ORGANIQUES HALOGENES

La présence de liaisons carbone-halogène dans une molécule organique, pour autant que la concentration en halogènes soit suffisante, a le grand mérite de lui conférer un caractère de résistance au feu. C'est à cause de cette qualité particulièrement souhaitable pour les fluides hydrauliques, que les dérivés organiques halogénés sont l'objet d'une attention toute particulière; malheureusement cette classe de produits est desservie par des qualités physiques peu exceptionnelles et de ce fait son champ d'application s'en trouve restreint. On examinera surtout les dérivés fluorés sur lesquels beaucoup d'espoirs ont été fondés malgré un prix de revient exorbitant et on les comparera aux diphényles chlorés qui ont pour eux l'avantage du bon marché.

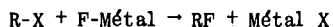
5.1 Dérivés organiques fluorés

5.1.1 Généralités

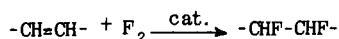
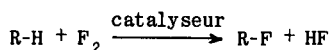
C'est Moissan qui le premier isole le fluor en 1886 et en 1900 il publie une monographie sur "le fluor et ses composés" ouvrant la voie à la chimie du fluor. Comme le fluor se combine brutalement avec les corps organiques, la préparation des composés organiques du fluor exige donc des détours qui en compliquent fortement la synthèse. C'est le mérite du Belge Swarts d'avoir établi une chimie des dérivés organiques du fluor. La première application commerciale a été l'emploi en 1930 des composés aliphatiques polyfluorohalogénés comme réfrigérants. C'est la grande inertie chimique et thermique des dérivés fluorés qui leur a valu le grand intérêt dont ils bénéficient. Cette stabilité est due à la rigidité de la molécule, en effet la force de liaison C-F est de 104 kcal/mole contre 86 kcal/mole pour la liaison C-H. Par ailleurs dans les molécules de fluorocarbures les liaisons C-C sont plus solides que dans le cas des hydrocarbures (124 kcal/mole pour l'éthforane contre 80 kcal/mole pour l'éthane). Les dérivés organiques fluorés ont donné lieu à une littérature abondante (1), (2), (3) mais force est de reconnaître que dans le domaine des lubrifiants et des fluides hydrauliques les résultats exposés sont le plus souvent décevants.

L'introduction du fluor dans une molécule organique se fait suivant un certain nombre de schémas (1) dont les plus fréquents sont résumés ci-après:

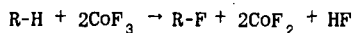
1. Le remplacement du chlore, du brome ou de l'iode dans des halogénures ou polyhalogénures organiques, en utilisant des fluorures inorganiques:



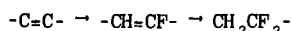
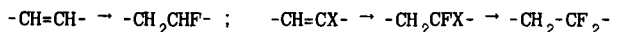
2. L'interaction contrôlée du fluor et de composés inorganiques:



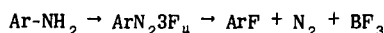
3. L'électrolyse de solutions de composés organiques dans l'hydrogène fluoré anhydre, dans des conditions telles que le fluor libre n'est pas produit.
4. L'utilisation de fluorures inorganiques plus lourds, tel que le trifluorure de Co et le difluorure d'Ag, capables de remplacer l'H par un F dans les composés organiques



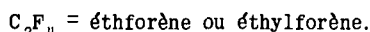
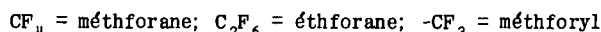
5. L'addition d'hydrogène fluoré aux oléfines ou aux dérivés acétyléniques



6. La réaction de Balz-Schiemann pour l'introduction de fluor dans un noyau aromatique par la décomposition de diazonium fluoroborates



a. *Nomenclature* - Plusieurs modèles de nomenclature ont été proposés pour les fluorocarbures: l'un conserve le nom classique de l'hydrocarbure et on y ajoute le préfixe perfluoro; l'autre part du nom de l'hydrocarbure dans lequel on introduit "for" avant la dernière syllabe. Cette dernière nomenclature conduit aux noms suivants:



b. *Préparation* - Les fluorocarbures résultent de la fluoration poussée d'hydrocarbures définis ou de fractions pétrolières suivant des schémas qui s'apparentent à ceux précédemment cités. En 1947, Industrial & Engineering Chemistry (4) a publié toute une série d'articles passant en revue les principales méthodes de synthèse, depuis lors les mêmes méthodes n'ont pu qu'être perfectionnées.

c. *Propriétés* (5) - Les fluorocarbures ont une exceptionnelle résistance à la température, ainsi le pentforane est stable jusqu'à 840°C et le méthylforylcyclohexforane ne se décompose pas avant 500°C. A leur température de décomposition les fluorocarbures ne sont pas encore oxydés par l'oxygène de l'air, ils sont d'ailleurs très difficilement inflammables. Jusqu'à 300°C les fluorocarbures sont insensibles à l'acide nitrique fumant, à l'acide sulfurique, à l'eau régale, à l'acide chromique, au permanganate, à l'eau oxygénée à 90%. Ils peuvent résister au chlore et au brome jusqu'à 800°C. Ils sont très difficilement hydrolysables même en présence de solutions alcalines. A cause de leur inertie chimique ils ne corrodent pratiquement pas les métaux. Ils sont peu ou pas solubles dans les solvants, ils sont eux-mêmes de mauvais solvants ce qui exclut l'emploi d'additifs pour corriger leurs propriétés; autre conséquence, ils ne provoquent pas de gonflement des caoutchoucs.

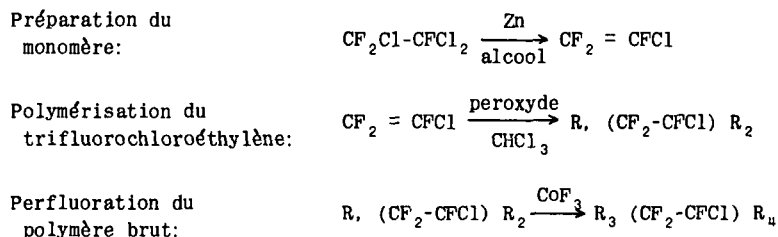
Malheureusement leurs propriétés physiques en font des lubrifiants déplorables. La densité des fluorocarbures est voisine de 2. Ils ont une grande volatilité, ils bouillent toujours plus bas que leurs homologues hydrocarbonés bien que les poids moléculaires de ces derniers soient nettement plus faibles. La température de fusion des fluorocarbures est très liée à la structure des molécules, elle est en général peu favorable. La courbe de viscosité en fonction de la température est très mauvaise et il est impossible d'évaluer un indice de viscosité. Leurs propriétés antiusure sont médiocres et la seule manière de les améliorer est d'utiliser les fluorochlorocarbures comme additifs.

L'usage des fluorocarbures ne peut être retenu que lorsque les qualités lubrifiantes sont secondaires par rapport à une grande inertie thermique et surtout chimique.

5.1.2 Fluorochlorocarbures

a. *Préparation* - 1 - On part de composés aliphatiques chlorés riches en chlore et pauvres en hydrogène, par exemple le dodécachloroheptène ($C_7H_2Cl_{12}$) qui est préparé suivant la réaction de Prins (6). L'aliphatique chloré est traité avec du pentafluorure d'antimoine associé ou non avec de l'acide fluorhydrique anhydre, on obtient un mélange de produits contenant des quantités variables d'hydrogène et de chlore et éventuellement même des doubles liaisons. Un traitement de ce mélange au trifluorure de cobalt permet d'obtenir un mélange de perfluorocarbures et de perfluorochlorocarbures stables et saturés.

2 - Une autre méthode très employée consiste à polymériser le trifluorochloroéthylène (7), le schéma des réactions est le suivant:



Le polymère perfluoré est distillé et les fractions les plus lourdes sont pyrolysées pour obtenir un meilleur rendement en huile perfluorochlorée.

b. *Propriétés* - Les fluorochlorocarbures ont une inertie chimique plus faible que les fluorocarbures du fait que la liaison C-Cl est moins robuste que la liaison C-F. En général à 300°C ils commencent à perdre du chlore et se dépolymérisent; les produits de décomposition peuvent d'ailleurs être nocifs. Les polymères de trifluorochloroéthylène sont thermiquement stables jusqu'à 260°C, ils sont stables en présence d'oxygène comprimé, d'acide nitrique fumant, d'acide chromique, de l'oléum, du permanganate, de l'eau oxygénée à 90% et des solutions alcalines, par contre ils se décomposent en présence de fluor et de sodium fondu. Les polymères de trifluorochloroéthylène ne corrodent pas les métaux, à l'exception du cuivre, à 180°C (8), (9). Comme les fluorocarbures, les fluorochlorocarbures sont pratiquement sans action sur la majorité des caoutchoucs et des polymères courants non halogénés, mais ils peuvent servir de plastifiants pour les matières plastiques fluorées.

Les polymères de trifluorochloroéthylène sont solubles dans un plus grand nombre de solvants que les fluorocarbures et ils sont moins volatils que les fluorocarbures.

La densité des fluorochlorocarbures se situe entre 1,8 et 2. Leur relation viscosité-température est mauvaise et bien inférieure aux hydrocarbures auxquels ils s'apparentent. Le pouvoir lubrifiant des polymères de trifluorochloroéthylène est similaire à celui des huiles minérales, mais il y a surcharge et formation de points chauds localisés, l'huile chlorofluorée se décompose très partiellement et agit comme un additif extrême-pression (10).

Le tableau n° 1 rassemble les propriétés de quelques fluorocarbures et fluorochlorocarbures produits industriellement.

On peut dire, en résumé, que les lubrifiants perfluorés et perfluorochlorés ne sont intéressants que lorsque les exigences d'inertie l'emportent de loin sur celles concernant les propriétés physiques. Leur inertie leur confère une excellente résistance au feu et une absence de toxicité. L'introduction du chlore améliore le pouvoir lubrifiant mais les caractéristiques de viscosité et de point de congélation restent mauvaises.

TABLEAU I

Propriétés physiques de quelques
fluorocarbures et fluorochlorocarbures

Composition moyenne du produit	Viscosité cs à			Indice de viscosité	Point de figeage (°C)
	20°C	60°C	100°C		
C ₂₀ F ₄₂	1.600	32	5,5	fortement négatif	+ 7
C ₂₁ F ₄₄	-	180	13		+ 21
(C ₂ F ₃ Cl) ₅	14	3	-		- 59
(C ₂ F ₃ Cl) ₇	350	23	5,5		- 15
(C ₂ F ₃ Cl) ₈	-	260	31		+ 35

5.1.3 Fluoroesters

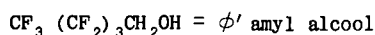
En dépit de leurs éminentes qualités, les diesters ordinaires ont en commun avec les hydrocarbures deux inconvénients qui restreignent leur utilisation à haute température au contact de l'air: une grande sensibilité à l'autoxydation au-dessus de 180°C et une température d'inflammation spontanée de l'ordre de 400°C.

Certes, ainsi qu'on l'a vu précédemment, les perfluorocarbures apparaissent à la fois inoxydables et incombustibles, mais ils présentent tous un indice de viscosité exécrationnel dû à la rigidité des chaînes fluorocarbonées et un point de figeage trop élevé.

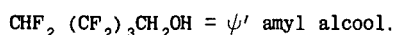
Il était donc normal d'envisager un compromis entre les diesters et les fluorocarbures sous forme d'esters fluorés. D'emblée, les esters préparés à partir d'un acide perfluoré doivent être exclus, car en tant qu'esters d'acides relativement forts, ils s'hydrolysent et se décomposent avec une aisance prohibitive. Il faut donc porter toute l'attention sur les esters préparés à partir d'un diacide classique et d'un monoalcool perfluoré.

a. *Nomenclature* - Pour les acides, les alcools et les esters fluorés, la nomenclature ACS est compliquée, aussi préfère-t-on faire appel à la nomenclature simplifiée suivante:

a. Si le groupe terminal est CF₃, on parle de φ' alcool, par exemple

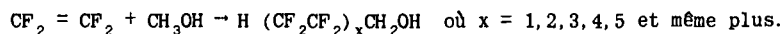


b. Si le groupe terminal est CHF₂, on parle de ψ' alcool, par exemple



Dans le même esprit, les lettres grecques φ et ψ sont réservées aux acides; c'est ainsi que la formule CHF₂ (CF₂)₃CH₂OOC (CF₂)₄H est le ψ' amyl ψ valérate.

b. *Préparation* - Les φ' -alcools sont le plus souvent obtenus par réduction des acides fluorés, les ψ' -alcools sont obtenus par réaction de télomérisation du tétrafluoroéthylène avec le méthanol:



L'estérification directe (11) des alcools φ' et ψ' avec les acides carboxyliques non fluorés est réalisable avec l'acide p-toluène sulfonique comme catalyseur; l'eau d'estérification doit être efficacement enlevée par le ou les solvants utilisés, l'opération est rendue plus compliquée du fait que les densités et les solubilités sont anormales.

c. *Propriétés* - Le tableau n° 2 (5) rassemble les principales propriétés physiques de quelques fluoroesters auxquels on pourra se reporter par après.

c.1. *Densité* - Comme on peut s'y attendre les fluoroesters ont une densité qui est supérieure aux esters analogues non fluorés, ainsi si on considère les (fluoroalkyl) 3-méthylglutarates (11) la densité varie de 1,50 quand le groupement fluoroalkyl est en C₄, pour atteindre 1,71 avec un groupement fluoroalkyl en C₉.

c.2. *Point d'ébullition, volatilité* - L'ester fluoré a un point d'ébullition plus bas que l'équivalent non fluoré, généralement plus la concentration en fluor dans la molécule est importante, plus le point d'ébullition est abaissé. Par contre, augmenter la portion glycol d'un groupe CH₂, revient à relever le point d'ébullition de 7 à 9°C (12). Ce qui veut dire que pour avoir une volatilité équivalente à l'ester classique il faudra faire appel à une molécule ayant un poids moléculaire plus élevé. Les pertes par évaporation (suivant la norme ASTM-D972) ne sont pas compatibles avec les exigences de la spécification MIL-L-9236 qui tolère 5%, on a en effet 95% d'évaporation pour le bis (ψ' -heptyl) 2-phénylsuccinate et 7% dans le cas beaucoup plus favorable du bis (ψ' -amyl) diphényléther-4-4'-dicarboxylate (13).

c.3. *Caractéristiques de viscosité* - Les caractéristiques de viscosité-température des fluorocarbures sont considérablement inférieures à leurs analogues hydrocarbonés. Les viscosités absolues des diesters contenant du fluor sont supérieures à celles des esters hydrocarbonés de structures équivalentes, et généralement la viscosité devient plus grande quand la teneur en fluor augmente.

Les esters d'alcool ψ' sont plus visqueux que leur équivalent ϕ' et leur indice de viscosité est moins mauvais. Les ramifications augmentent la viscosité et dépriment l'indice de viscosité, cet effet est d'autant plus accusé que la ramification est plus longue (11).

Gumprecht (14) sous le nom de PR143 décrit simultanément un fluide hydraulique et une huile pour turbine qui seraient composés d'un oligomère perfluoré employé simultanément avec un épaississant du type télomère fluorocarboné et ne contiendraient pas d'additifs. Les propriétés physiques et plus particulièrement les viscosités du fluide hydraulique et de l'huile pour turbine sont données dans le tableau n° 3.

TABLEAU 3

Propriétés physiques de 2 fluides PR-143

	<i>Fluide hydraulique</i>	<i>Huile pour turbine</i>
Point de figeage °C	-43	-29
Volatilité % (ASTM D 972 modifié)		
- à 204°C pendant 6 1/2 h.	15	négligeable
- à 260°C pendant 6 1/2 h.	53	2
Viscosité cs à -20°F (-29°C)	32.000	-
0°F (-23°C)	7.400	38.600
100°F (37,8°C)	95	300
210°F (98,9°C)	11	28
400°F (204°C)	1,9	4,1
Indice de viscosité	109	119
Pente ASTM	0,68	0,59

Les indices de viscosité de ces 2 fluides PR-143 sont encourageants, mais ces produits sont très visqueux comparés au di (2-éthyl-hexyl) sébaçate qui ne fait que 12,7 cs à 100°F; néanmoins l'huile pour turbine PR-143 avec 4,1 cs à 400°F satisfait à l'exigence de la spécification MIL-L-9236 qui demande au minimum 3 cs à cette température.

c.4. *Point de figeage* - Il n'y a pas de règle bien établie coordonnant le point de figeage des esters fluorés et non fluorés, sauf que les fluoroesters ont des points de figeage trop élevés pour satisfaire aux spécifications pour lubrifiants d'aviation. Il y a lieu de noter que les diesters d'alcools ψ' ont un point de figeage plus bas que ceux d'alcools ϕ' .

Les diesters dérivés d'un glycol perfluoré et de l'acide triméthylacétique ou d'un ψ' alcanol et de l'acide tétraméthylsuccinique se caractérisent néanmoins par des points de congélation satisfaisants pouvant osciller autour de -50°C (15).

c.5. *Points d'inflammabilité et d'inflammation spontanée* - Les points d'inflammation et de combustion ne sont guère différents de ceux des esters ordinaires à nombre égal de carbones. Leur température d'inflammation spontanée est, par contre, notablement plus haute, de 70 à 150°C supérieure à celle du bis (2-éthyl hexyl) sébaçate. Un haut pourcentage en fluor n'est pas synonyme d'un haut point d'inflammation spontanée, ainsi le bis (ψ' amyl) sébaçate avec 48,2% de fluor a une température d'autoignition de 479°C, il n'est que de 446°C pour le bis (ψ' -heptyl) pinate qui contient 56,0% de fluor. Dispersés sous forme de brouillard au sein de l'air, les esters fluorés propagent la flamme dès la température ambiante si leur teneur en fluor est inférieure à 54%; dans le cas contraire la propagation de la flamme n'a lieu que pour les teneurs élevées en oxygène et des températures ambiantes accrues.

c.6. *Stabilité thermique* - La présence de fluor dans la molécule ester en améliore la stabilité thermique d'une façon sensible. On peut dire d'une façon générale que la température de décomposition des esters fluorés est supérieure d'une cinquantaine de degrés à celle du di(2-éthyl hexyl) sébaçate qui est de 275°C (16).

Alors que chauffé à 316°C pendant 24 heures en atmosphère d'azote le di (2-éthyl hexyl) sébaçate se dégrade complètement, les fluoroesters ont encore un bon comportement, par exemple le di- (ψ' -alkyl) camphorate voit sa viscosité ne chuter que légèrement, aucune acidité ne se manifeste et il n'y a pas formation de dépôt. Le fer et le cuivre précipitent la dégradation du di (2-éthyl hexyl) sébaçate alors que la présence de ces métaux s'avère sans effet nocif sur les esters fluorés.

c.7. *Stabilité à l'oxydation* - La fluoration favorise la stabilité à l'oxydation, mais cette stabilité varie beaucoup d'un fluoroester à un autre; les résultats de la littérature sont souvent disparates, ceci est partiellement imputable au fait que le comportement à l'oxydation des fluoroesters est très sensible aux impuretés présentes. Paurote et al. (11) formulent les constatations suivantes:

Les esters des acides dibasiques et des fluoroalcools ont une meilleure stabilité à l'oxydation que l'ester analogue non fluoré.

Diminuer la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acide dibasique constituant se traduit par un gain de stabilité, la probabilité d'attaque oxydante étant réduite.

Augmenter la longueur de la chaîne fluorée de l'alcool composant revient à augmenter la stabilité grâce au renforcement de l'action protectrice des liaisons C-F.

Augmenter le nombre des chaînes fluorées renforce la stabilité à l'oxydation.

Les diesters de fluoroalcools avec des acides dibasiques à structures aromatiques sont plus stables que ceux résultant de la réaction avec des acides dibasiques purement aliphatiques.

Ballard et Sommers (17) ont étudié plus particulièrement les fluoroalkyl camphorate et pyromellitate à cause de leurs propriétés physiques acceptables et de leur excellente résistance à l'oxydation; la figure n° 1 compare le comportement à l'oxydation de ces 2 esters sans additif avec le di (2-éthyl hexyl sébaçate) additionné de 0,5% pds. de phénothiazine. On constate d'après ce graphique que le fluoroalkyl camphorate peut travailler 50°C plus haut que le sébaçate et le fluoroalkyl pyromellitate peut à son tour travailler 50°C plus haut que le camphorate.

Dans les esters dérivés d'un alcanol et d'un glycol perfluoré, seuls les carbones de l'acide sont sensibles à l'attaque par l'oxygène. La résistance à l'oxydation de ces composés est donc conditionnée par celle de l'acide: en choisissant des acides dépourvus de carbones secondaires et tertiaires, et partant moins oxydables, on a toute chance d'obtenir des esters fluorés utilisables, au contact de l'air, à des températures encore plus élevées que les précédents.

Snead et Gisser (15) ont examiné dans cet ordre d'idées, des diesters dérivés soit d'un glycol perfluoré et de l'acide triméthylacétique, soit d'un ψ' alcools et de l'acide tétraméthylsuccinique. Tous les atomes d'hydrogène de ces deux acides sont peu sensibles à l'oxygène comme faisant partie de groupes méthyle. En l'absence de tout antioxydant, le tétraméthyl succinate de l'heptafluorobutanol-1 résiste durant plus de 168 heures à 225°C à l'air en système dynamique; il n'a pas été essayé à 250°C, probablement à cause de sa volatilité excessive.

Les bis (triméthylacétates) du tétrafluorobutanediol 1,4, de l'hexafluoropentanediol 1,5 et de l'octafluorohexanediol 1,6 présentent à 250°C, dans les mêmes conditions, des périodes d'induction de 500 - 600 heures, au cours desquelles ils restent limpides et ne corrodent que fort peu le cuivre, l'acier et l'aluminium. A titre de comparaison, il est bon de rappeler que le bis (ψ' heptyl) 3-méthylglutarate, dépourvu d'antioxydant, ne résiste pas 24 heures à cette température.

La phénothiazine a une action inhibitrice favorable sur les esters fluorés au même titre que sur leurs homologues non fluorés; par contre des sels organiques, en particulier le toluate de baryum, ont une action inhibitrice spécifique vis-à-vis des fluoroesters.

c.8. *Stabilité à l'hydrolyse* - La stabilité à l'hydrolyse des esters décroît, au plus fort est l'acide constituant de l'ester. Or les acides à forte concentration en fluor sont considérablement plus acides que leurs homologues non fluorés et effectivement les esters dérivant de ces acides sont très hydrolysables. Par contre les esters préparés à partir d'alcools à haut taux de fluor et d'acides non fluorés ont une bonne résistance à l'hydrolyse.

Les esters d'acides dibasiques et de ϕ' ou ψ' alcools passent l'essai d'hydrolyse de l'USAF consistant à agiter 75 gr. d'huile et 25 gr. d'eau pendant 48 heures à 200°F (93,3°C) en présence d'une plaquette de cuivre; le tableau n° 4 rassemble les résultats trouvés par Faurotte (11), ils tombent tous dans les limites permises de l'essai.

c.9. *Propriétés lubrifiantes* - A cause de leur pourcentage élevé d'halogène les fluoroesters ont des propriétés lubrifiantes supérieures aux esters homologues non fluorés. Alors qu'un di (2-éthyl hexyl) sébaçate peut supporter à la machine Falex une charge de 1150 lb, le fluoroalkyl camphorate supporte 3.700 lb et le fluoroalkyl pyromellitate plus de 4.500 lb; le meilleur comportement du pyromellitate est vraisemblablement imputable à sa viscosité plus élevée.

La figure n° 2 compare le comportement à la machine 4-billes du di (2-éthyl hexyl sébaçate) et du bis (ψ' heptyl) 3-méthylglutarate avec et sans tricrésylphosphate. Les essais sont faits à 130°C avec des billes en acier, ils confirment la supériorité des fluoroesters.

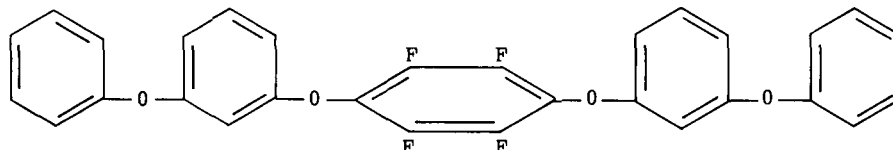
Le fluoroalkyl camphorate a été évalué par le US Naval Air Materiels Center en tant que lubrifiant pour moteur à réaction (18). L'essai a été mené sur un moteur J-57-P6A suivant un cycle de 100 heures à une température d'équilibre de 150°C. A la fin de l'essai le moteur a été trouvé en excellent état de propreté et l'état de l'huile après l'essai confirme sa bonne stabilité à l'oxydation. La consommation d'huile de 0,7 l/h. est

acceptable et est assimilable à ce qu'on obtient avec les huiles type MIL-L-7808; le seul point faible est le comportement vis-à-vis des joints qui, à haute température en présence de fluoroester ont une tendance à se rétrécir et à durcir, ce qui se traduit par des fuites. Il n'en reste pas moins que cet essai a été réalisé dans des conditions peu sévères et la performance du fluoroester n'excède pas celle d'un simple sébacate.

5.1.4 Ethers polyaromatiques fluorés

Etant donné les excellentes propriétés des éthers de polyphényle, il était séduisant d'essayer de fluorer ce type de molécule formé uniquement de solides liaisons chimiques, de plus, le remplacement des hydrogènes par des fluors doit contribuer à rendre la molécule plus résistante à l'oxydation et lui conférer une bonne résistance au feu.

Richardson et Blake (19) ont accompli un travail considérable de synthèse pour disposer de toute une série d'éthers polyaromatiques fluorés, en vue d'en évaluer les caractéristiques et les performances. La structure de ces éthers fluorés peut être variée à l'infini, à titre de spécimen voici la formule de l'un d'entre eux:



Force est de constater que ces composés fluorés pénibles à synthétiser ont des propriétés décevantes. Sans exception, l'introduction de fluor dans une molécule d'éther de polyphényle en abaisse la température de décomposition, la chute pouvant aller jusqu'à 90°C. Ce résultat inattendu peut être attribué à l'excellente balance des forces moléculaires d'une molécule d'éther de polyphényle, les substitutions perturbent cette harmonie et la stabilité en est réduite.

La fluoration n'améliore pas la température d'auto-ignition, 31% de fluor dans la molécule ne contribue à relever la température d'autoignition que de quelques degrés centigrades.

Une fois de plus, sans exception, le comportement viscosité/température de l'éther aromatique fluoré est inférieur à son équivalent non fluoré. La chloration ne se traduit pas par de meilleurs résultats et de plus ils sont beaucoup plus visqueux que leurs équivalents fluorés.

5.2 Diphényles chlorés

Il existe de nombreux types d'hydrocarbures chlorés liquides mais peu rassemblent les qualités qui permettraient de les envisager comme lubrifiants; les diphényles chlorés font exception, ils ont des qualités exceptionnelles à côté de défaillances qui peuvent d'ailleurs être réductrices pour certaines applications. En première approximation, les performances des diphényles chlorés s'apparentent à celles des fluoro-chloro-carbures, ils n'ont sans doute pas une inertie chimique aussi remarquable mais ils ont le grand avantage d'un prix de revient très bas.

5.2.1 Préparation

Les diphényles chlorés sont obtenus par chloration du diphényle, on n'obtient pas un produit nettement défini mais un produit contenant un certain taux de chlore.

Le diphényle ou phénylbenzène $C_6H_5-C_6H_5$ peut être synthétisé de plusieurs façons, mais la seule méthode industriellement employée se fait par déshydrogénation thermique du benzène. Ce procédé consiste à faire passer de la vapeur de benzène à une pression d'une ou deux atmosphères dans un tube chauffé au rouge à une température de 700 à 850°C. Dans ces conditions, 10 à 15% de benzène sont convertis en diphényle, homologues supérieurs, goudrons et coke. Le produit sortant du réacteur est condensé, le benzène est distillé et recyclé dans le réacteur. Le diphényle est purifié par distillation sous vide. Ce procédé est simple, il donne de bons rendements à partir d'un produit de départ bon marché, malheureusement, les dépôts de coke et de produits goudronneux à l'intérieur du réacteur finissent par perturber la bonne marche de la réaction. Pour éviter cet inconvénient, on prend comme source chaude un bain de plomb fondu maintenu à une température entre 750 et 850°C.

Une autre méthode consiste à mélanger la vapeur de benzène à 650°C avec un courant de vapeur d'eau surchauffée entre 1000 et 1100°C; ce mélange est introduit dans un réacteur en acier recouvert intérieurement d'un film d'oxyde ferrique. Ce procédé donne lieu à une formation de phénol non négligeable à côté du diphényle.

Plus simplement, le diphényle peut être extrait de certains résidus pétroliers fortement aromatiques.

La chloration est réalisée très aisément dans un réacteur en acier en présence de tournure de fer (0,25% poids), la température de réaction n'excède pas 150°C. La réaction est suivie en prélevant des échantillons dont on détermine la densité pour apprécier le taux de chloration. Au plus celui-ci est élevé, au plus est visqueux le liquide, au-delà de 60% de chlore, le diphényle chloré est solide.

Pour purifier le diphényle chloré on le chauffe et on le soumet à un barbotage d'air sec pendant plusieurs heures; ensuite le produit est agité en présence de soude caustique pour éliminer l'acide chlorhydrique et le chlorure ferrique. Ainsi purifié, le produit est distillé pour l'amener dans les limites de viscosité voulues.

5.2.2 Propriétés physiques

Le tableau n° 4 rassemble les caractéristiques physiques de trois diphényles chlorés liquides à la température ambiante. Force est de reconnaître qu'elles ne sont pas remarquables: les caractéristiques viscosité-température sont insuffisantes, les points de congélation sont élevés et la volatilité est un peu forte.

a. Stabilité thermique

Les diphényles chlorés se signalent par une bonne stabilité thermique, le tableau n° 5 (Réf. 20) montre entre autres qu'un chauffage à 350°C en présence d'azote et pendant 12 heures n'altère pratiquement pas le diphényle chloré.

b. Stabilité à l'oxydation

La stabilité à l'oxydation est bonne, le tableau n° 6 (Réf. 20) se limite à une température de 200°C, mais comme le diphényle chloré est quasiment inaltéré, on peut aisément augurer qu'il pourrait se comporter honorablement à des températures plus élevées.

c. Stabilité à l'hydrolyse

Les résultats rassemblés dans le tableau n° 7 (Réf. 20) montrent que les diphényles chlorés sont peu sensibles à l'action de l'eau.

d. Propriétés lubrifiantes

Le tableau n° 8 (Réf. 20) rassemble les résultats de différents types d'essai qui tous tendent à prouver que les propriétés lubrifiantes des diphényles chlorés sont supérieures à celles des huiles minérales.

e. Propriétés diverses

Les diphényles chlorés ont une excellente résistance au feu, supérieure à celle des esters phosphoriques, en particulier sous forme vaporisée ils sont plus rebelles à la propagation de la flamme.

Leur emploi comme fluide hydraulique exige certaines précautions vis-à-vis des joints, il est à conseiller d'employer le viton qui se comporte très bien en présence des diphényles chlorés.

Les diphényles chlorés attaquent la plupart des peintures courantes, mais celles à base de résines époxy ou de polyuréthane résistent bien.

Il est toujours difficile de comparer deux types de dérivés chimiques en vue de l'une ou l'autre application; dans le cas présent, on peut dire que les dérivés fluorés aussi bien que les diphényles chlorés ont des propriétés physiques qui les prédisposent mal à l'utilisation en aviation super et hypersonique. Il est certain que les dérivés fluorés examinés jusqu'ici n'ont pas répondu aux espoirs qu'on avait mis en eux; si on tient compte du prix très modique des diphényles chlorés, de leur bonne stabilité tant thermique (avec ou sans oxygène) qu'hydrolytique et de leur bon pouvoir lubrifiant, force est de reconnaître qu'ils l'emportent sur la plupart des dérivés organiques fluorés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Haseldine, R.N. *Fluorine and its compounds*. Methuen's monographs, Londres, 1951.
Sharpe, A.G.
2. Simons, J.H. *Fluorine Chemistry*. Academic Press, New York. Londres, 1964.
3. Stacey, M. *Advances in fluorine chemistry*. Butterworth. 1960-1965.
et al.
4. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.39, No.3, 1947, p.290 à 354.
5. Brando, E.E. *Khimija i tehnologija topliv i Masel*. Vol.5, No.2, 1960, p.58-70.
Dintzes, A.I.
6. Couper, M. *Ind. Eng. Chem.*, Vol.39, No.3, 1947, p.346-8.
et al.
7. Miller, W.T. Jr *Ind. Eng. Chem.*, Vol.39, No.3, 1947, p.333-7.
et al.
8. Rudge, A.J. *J. Chem. Ind.*, 1955, p.452.
9. Norden, R.B. *Chem. Eng.*, Vol.65, No.3, 1958, p.154

10. Ehrenfeld, R.L. Ind. Eng. Chem., Vol. 52, No. 2, 1960, p. 53, 54A.
11. Faurotte, P.D.
et al. Ind. Eng. Chem., Vol. 48, No. 3, 1956, p. 445-454.
12. Filler, R.
et al. Ind. Eng. Chem., Vol. 46, No. 3, 1954, p. 544-547.
13. Murphy, C.M.
et al. J. Chem. & Eng. data., Vol. 4, No. 4, 1959, p. 344-346.
14. Gumprecht, W.H. ASLE transactions, Vol. 9, No. 1, 1966, p. 24-30.
15. Snead, J.L.
Gisser, H. ASLE transactions, Vol. 6, No. 4, 1963, p. 316-23.
16. Blake, E.S.
et al. ACS - pet. div. avril 1960, p. B-5, B-31.
17. Ballard, E.C.
Sommers, E.E. SAE transactions, Vol. 67, 1959, p. 545-552.
18. Lockwood, A.L. *J.57 turbojet engine evaluation of fluoroalcohol ester of camphoric acid, DV-5248.* U.S. Naval Air Materials Center, Aeronautical engine lab. Phase A, rep. NAMC-AEL 1515, 1957.
19. Richardson, G.A.
Blake, E.S. Proceedings of the USAF aerospace fluids and lubricants conference, San Antonio, Texas, 1963.
20. Labofina s.a. - rapport interne non publié.

TABLEAU 2

Propriétés physiques et inflammabilité des esters contenant du fluor

ESTER	t° ébul. sous 0,5-1 mmHG	Viscosité, en cs à				tg de l'angle $\eta = f(t)$ de ASTM	t° de figeage	Point d'éclair	t° d'inflam- mation	t° d'auto- inflammation
		20,4, 4°C	98,9°C	20,0°C	-17,8°C					
Bis-(ψ' -amyl) glutarate	134	0,68	2,65	29	**	0,88	- 27	193	207	562
Bis-(ϕ' -butyl) 3-méthylglutarate	85	0,41	1,25	8,3**	63,9	1,05	- 37	149	157	466
Bis-(ψ' -amyl) 3-méthylglutarate	129	0,68	2,79	33	**	0,87	-	191	202	498
Bis-(ϕ' -hexyl) 3-méthylglutarate	115	-	1,9	17,8**	-	0,96	- 7	-	-	453
Bis-(ψ' -heptyl) 3-méthylglutarate	147	0,80	3,70	66	1280	0,88	-	227	241	478
Bis-(ϕ' -octyl) 3-méthylglutarate	145	0,65	2,80	46,6	-	0,95	16	221	277	422
Bis-(ψ' -nonyl) 3-méthylglutarate	167	0,98	5,25	-	-	0,84	25	246	291	447
Bis-(ϕ' -butyl) adipate	100	-	1,40	-	-	0,93	-	-	-	-
Bis-(ψ' -amyl) adipate	139	0,73	2,86	31,8	-	0,86	- 4	199	207	541
Bis-(ψ' -heptyl) adipate	157	0,83	3,71	56,5	-	0,84	10	-	-	532
Bis-(ϕ' -octyl) adipate	148	0,69	2,73	-	-	0,92	37 - 39	-	-	469
Bis-(ψ' -nonyl) 3-ter-butyl adipate	187	1,10	6,14	228	-	0,87	- 8	-	-	528
Bis-(ϕ' -butyl) pimélate	107	-	1,42	-	-	0,92	-	-	-	-
Bis-(ϕ' -butyl) sébaçate	133	0,60	1,84	12,0	-	0,86	2	182	196	283
Bis-(ψ' -amyl) sébaçate	156	0,91	3,59	40,1	-	0,79	- 9	218	235	479
Bis-(ψ' -heptyl) sébaçate	-	-	4,49	-	-	0,80	-	-	-	-
Bis-(ψ' -heptyl) pinate	165	-	6,14	177	5500	0,83	-	-	-	446
Bis-(ψ' -heptyl) camphorate	-	1,3	8,21	-	3000	0,86	-	-	-	-
Bis-(ψ' -amyl) phtalate	150	0,86	4,80	160**	-	0,91	4	204	224	567
Ter-(ψ' -amyl) tricarballylate	172	1,03	6,74	240**	8410	0,84	-	-	-	534
Tétrakis-(ψ' -heptyl)pyromellitate	-	2,5	29,0	-	-	-	-	-	-	-

** inter- ou extrapolé

* en vase ouvert

TABLEAU 4

Propriétés physiques des diphényles chlorés

	<i>Diphényle trichloré</i>	<i>Diphényle tétrachloré</i>	<i>Diphényle pentachloré</i>
Teneur en chlore %	42	48	54
Densité 25/25°C	1,380	1,445	1,538
Fourchette de distillation (ASTM D 20) °C	325 - 360	340 - 375	365 - 390
Perte par évaporation %			
5 heures à 163°C	3,0/3,6	3,0/4,0	1,1/1,3
6 heures à 100°C	0/0,4	0/0,3	0/0,2
Point de combustion (Cleveland)	absence	absence	absence
Point de figeage °C	-19	-7	10
Viscosité cs à 210°F (98,9°C)	2,6	3,0	6,5
(moyenne) 130°F (54,4°C)	8,0	15	64
100°F (37,8°C)	17	68	570
Indice de viscosité	n é g a t i f		

TABLEAU 5

Stabilité thermique d'un diphényle chloré en comparaison avec une huile minérale et le tricrésylphosphate

	<i>Huile minérale (200 S.N.)</i>		<i>Triarylphosphate (tricrésylphosphate)</i>		<i>Diphényle chloré (tétrachloro-diphényle)</i>	
	<i>avant</i>	<i>après</i>	<i>avant</i>	<i>après</i>	<i>avant</i>	<i>après</i>
<i>Méthode DERD 2484/4</i>						
<i>(a) chauffage 12 h. à 300°C avec azote</i>						
couleur ASTM	1-1,5	1,5-2	0-0,5	1,5-2	0-0,5	1-1,5
dépôt	-	néant	-	néant	-	néant
gommages sur parois	-	anneau	-	néant	-	néant
indice de neutralisation						
- à pH 4	0	0,02	0	0,97	0	0
- à pH 7	0,04	0,04	0,07	1,31	0,05	0,01
- à pH 11	0,07	0,14	0,10	1,45	0,06	0,06
Viscosité cs à 100°F	44,9	45,85	28,60	28,86	47,35	48,10
diff. viscosité %	-	+2,1	-	+0,9	-	+1,38
<i>(b) chauffage 12 h. à 350°C avec azote</i>						
couleur ASTM	1-1,5	2-2,5	0-0,5	2-2,5	0-0,5	1,5-2
dépôt	-	néant	-	néant	néant	néant
gommages sur parois	-	anneau	-	néant	néant	néant
indice de neutralisation						
- à pH 4	0	0	0	5,72	0	<0,01
- à pH 7	0	0,02	0,07	11,94	0,05	0,01
- à pH 11	0,07	0,15	0,10	12,62	0,06	0,04
Viscosité cs à 100°F	44,9	38,75	28,60	35,18	47,35	48,24
diff. de viscosité %	-	-13,7	-	+18,7	-	+1,88

TABLEAU 6

Stabilité à l'oxydation d'un diphényle chloré en comparaison
avec une huile minérale et le tricrésylphosphate

	<i>Huile minérale</i>	<i>Triarylphosphate</i>	<i>Diphényle chloré</i>
1. Essai de vieillissement à 150°C (7 jours à l'étuve, vase ouvert avec fer et cuivre)			
Après l'essai:			
Aspect du liquide	noir, opaque	limpide, brun	inchangé, incolore
Couleur ASTM	> 8	5	0-0,5
Dépôt	léger	néant	néant
Vernis sur parois	présence	traces	néant
Indice de neutralisation			
- à pH 7	0,06	0,51	0
- à pH 11	0,40	0,89	< 0,01
2. Essai de vieillissement à 200°C (4 jours à l'étuve, vase ouvert avec fer et cuivre)			
Après l'essai:			
Aspect du liquide	noir, opaque	noir, opaque	inchangé, incolore
Dépôt	important	important	néant
Vernis sur les parois	présence	présence	néant
Indice de neutralisation			
- à pH 7	0,07	4,18	0
- à pH 11	0,60	5,76	0,01

TABLEAU 7

Stabilité à l'hydrolyse d'un diphényle chloré en comparaison
avec une huile minérale et le tricrésylphosphate

	Huile minérale	Triarylphosphate	Diphényle chloré
<i>1. En présence d'oxygène insufflé - méthode ASTM D 943</i>			
<i>(a) après 250 heures</i>			
Ind. neutr. à pH 4	0	0,26	0
à pH 7	traces	2,20	0,22
à pH 11	0,02	3,80	0,04
Aspect du liquide	brunâtre, mais non boueux	très boueux	limpide
Aspect des spirales:			
- fer	terni	corrodé	non corrodé
- cuivre	terni	corrodé	non corrodé
<i>(b) après 500 heures</i>			
Ind. neutr. à pH 4	traces	essai arrêté à	0
à pH 7	0,02	250 heures:	0,03
à pH 11	2,1	résultats non satisfaisants	0,10
Aspect du liquide	brun mais non boueux		limpide
Aspect des spirales:			
- fer	corrodé		terni
- cuivre	corrodé		terni
<i>(c) après 1000 heures</i>			
Ind. neutr. à pH 4	essai arrêté à		traces
à pH 7	500 heures:		0,04
à pH 11	résultats non satisfaisants		0,20
Aspect du liquide			limpide
Aspect des spirales:			
- fer			terni
- cuivre			terni
<i>2. En présence d'air ambiant non insufflé</i>			
<i>(a) Méthode CERL/Test 3 (5 gr + 5 gr eau + fer et cuivre - 3 jours à 130°C)</i>			
Acidité (IP 64)			
(max. 0,5)	0,56	<u>1,1</u>	0,20
Perte poids Cu, mgr			
(max. 0,2)	0,15	<u>0,5</u>	0,10
Perte poids Fe, mgr			
(max. 0,2)	0,25	<u>0,3</u>	0,18
<i>(b) Méthode MIL-H-19457 (Am. 3: plaquette de cuivre)</i>			
Perte poids mgr/cm ²			
(max. 0,3)	0,07	0,27	0
Aspect après l'essai	2 B	noir	1 A inchangé
<i>Caractéristiques fluide et eau</i>			
Ind. neutr. eau tot.			
(max. 5)	0,56	6,3	1,0
Ind. neutr. fluide			
avant (max. 0,1)	0,05	0,10	0,04
après	0,10	0,15	0,05
augm. (max. 0,2)	0,05	0,05	0,01
Insoluble dans fluide %			
(max. 0,5)	néant	néant	néant

TABLEAU 8

Propriétés lubrifiantes et anti-usure d'un diphényle chloré
en comparaison avec une huile minérale et le tricrésylphosphate

	Huile minérale	Triarylphosphate	Diphényle chloré	
1. Machine 4 billes "EP Tester" (1 minute)				
Charge 50 kg, us. en mm:	2,08	0,38	-	
80 kg "	3,50	1,76	-	
100 kg "	3,62	2,22	0,63	
120 kg "	4,05	2,49	-	
140 kg "	usure totale	2,61	0,73	
160 kg "		2,92	-	
180 kg "		soudure	1,05	soudure a 10 sec.
190 kg "				
200 kg "				
2. Machine 4 billes "Wear Tester" Méth. Fed. Std 791-6514-1 2 h. à 40 kg; 1200 t.m., 167°F, acier sur acier				
Ø moy. usure, mm	1,16	0,72	0,69	
3. Machine Timken (10 minutes)				
Charge 9 lbs				
- us. en mm	6	0,9		
- pression spéc. lb/in ²	870	6.000		
- perte poids tot. mgr	56,9	2,3		
Charge 15 lbs				
- us. en mm	9	0,9	0,5	
- pression spéc. lb/in ²	934	9.337	16.300	
- perte poids tot. mgr	153	3,4	-	
Charge 18 lbs	rupture de film			
Charge 30 lbs				
- us. en mm		-	1,3	
- pression spéc. lb/in ²			12.156	
- perte poids tot. mgr			-	
Charge 33 lbs			rupture de film après 7 minutes	
Charge 40 lbs				
- us. en mm		1,5		
- pression spéc. lb/in ²		13.986		
- perte poids tot. mgr		30,3		
Charge 43 lbs		rupture de film après 3 minutes		
	Huile minérale + inhibiteurs	Triarylphosphate + inhibiteurs + épaississant	Diphényle chloré + inhibiteurs	
4. Pompe Vickers (pompe V 1040-10 A) 1000 h. à 70 kg/cm ² (1000 lb/in ²) 65°C - 1440 rpm - 28 l/min. Perte de poids des parties de pompe, grs				
Anneau (+ rotor)	1,2986	0,0007	0,3950	
Palette	0,0973	0,0380	0,0800	
Buselures	0,1024	0,0526	0,0090	
Perte de poids tot. grs	1,4983	0,0913	0,4840	
Caractéristiques du fluide				
Visc. initiale, cs à 100°F	44,9	46,3	47,35	
Visc. finale à 100°F	45,5	40,00	50,44	
Diff. visc. en %	+1,3	-13,1	+6,5	
Indice neutr. initial	0,07	0,10	0,01	
Indice neutr. final	0,04	0,20	0,04	
Diff. d'ind. neutr.	-0,03	+ 0,10	+0,03	

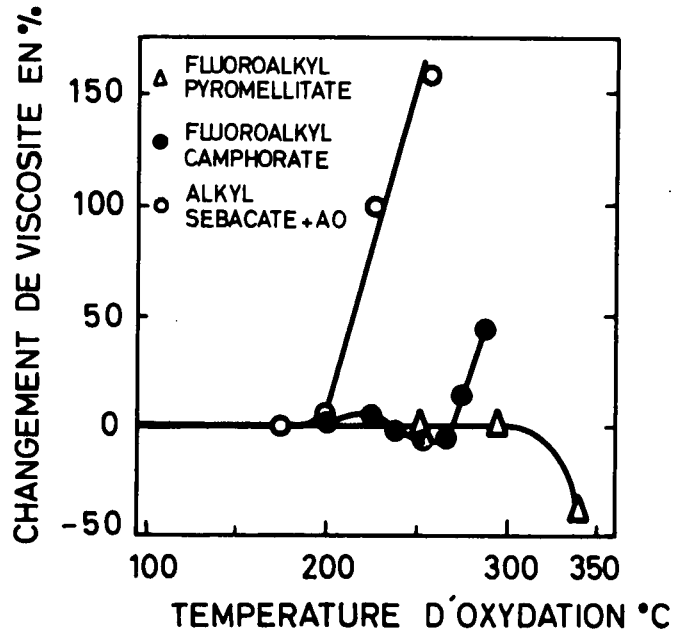


Fig.1 Changement de la viscosité à 210°F des fluoroalkyl et alkyl-esters soumis à des essais d'oxydation de 24 heures entre 180 et 350°C

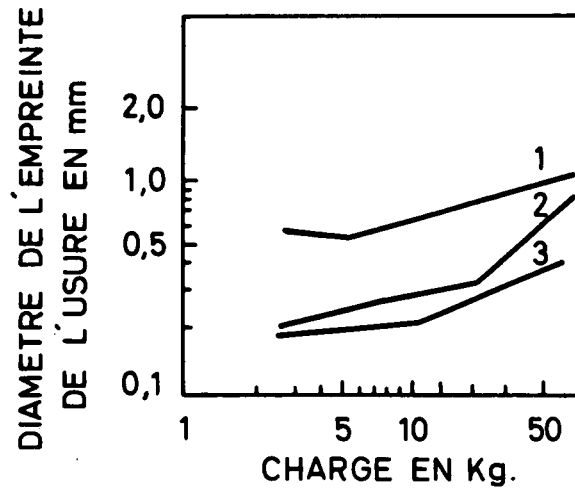


Fig.2 Propriétés anti-usure des esters fluorés (frottement de l'acier dur contre l'acier dur à 130°C)

1. Di-2-éthylhexylsebaçate
2. Bis-(ψ' -heptyl)3-méthylglutarate
3. Bis-(ψ' -heptyl)3-méthylglutarate + 2% en poids de tricrésylphosphate

6. DERIVES ORGANIQUES DU SILICIUM*

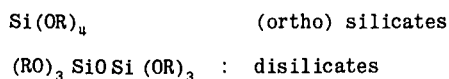
Encore que, dans ce domaine particulier comme dans bien d'autres, l'imagination des chercheurs se soit donné libre cours - on peut en juger au nombre d'articles et de brevets publiés -, seules trois classes de dérivés organosiliciques apparaissent dignes à ce jour d'un examen attentif.

Ce sont:

- les esters d'alkyle des acides (ortho)siliciques et disiliciques,
- les tétraalkylsilanes,
- les polysiloxanes ou "silicones".

6.1 Nomenclature (1,2)

6.1.1 Les esters (ortho) siliciques et disiliciques répondent aux formules générales suivantes:



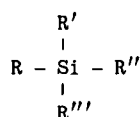
où R représente un groupe alkyle. Il arrive que l'on ait affaire à des esters mixtes renfermant deux types de groupes alkyle plutôt qu'un seul.

Au point de vue de la nomenclature, on considère ces composés soit comme esters des acides correspondants, soit comme dérivés alkoxylés du silane SiH_4 ou du disiloxane $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$. On dira donc indifféremment:

- tétraoctyl silicate ou tétraoctoxysilane,
- tétrakis (2-éthylhexyl) silicate ou tétrakis (2-éthylhexoxy) silane,
- dioctyl didodécyl silicate ou dioctoxydidodécoxysilane,
- hexaocyl disilicate ou hexaocxydisiloxane.

La première façon est certes la plus commode et la plus familière.

6.1.2 Les tétraalkylsilanes répondent à la formule générale:



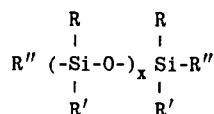
où R, R', R'' et R''' représentent des groupes alkyle identiques ou différents. Il s'agit, le plus souvent, de silanes mixtes des types $\text{R}_2\text{SiR}'_2$ et RSiR'_3 , supérieurs à ceux du type SiR_4 au point de vue des propriétés physiques.

La nomenclature usuelle considère ces composés comme les dérivés alkylés du silane SiH_4 . On dira et on écrira, par exemple:

- tétraoctylsilane
- trioctyldodécylsilane
- dioctyldidodécylsilane
- bis (2-éthylhexyl) dioctylsilane

etc.

6.1.3 Les polysiloxanes ou "silicones" répondent à la formule générale:



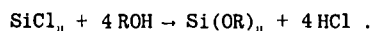
où R, R' et R'' représentent des groupes alkyle ou aryle.

Lorsque $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$, nous avons affaire aux polydiméthylsiloxanes ou silicones ordinaires; lorsque la plupart des R, R' et R'' consistent en groupes méthyle et le reliquat en groupes phényle ou chlorophényle, nous avons affaire respectivement aux polyméthylphénylsiloxanes (silicones phénylés) et aux polyméthylchlorophénylsiloxanes (silicones chlorophénylés). Il va sans dire qu'il existe bien d'autres types de silicones, qui n'ont guère franchi le seuil des laboratoires.

6.2 Synthèse des dérivés organiques du silicium (1,2)

6.2.1 Synthèse des esters siliciques

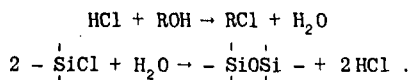
Ces composés s'obtiennent facilement par la réaction d'un alcool - ou d'un mélange d'alcools - sur le tétrachlorure de silicium:



* par Charles Guidée, Dr Sc., Labofina S.A.

Ce procédé simple n'est pas tout à fait sélectif: il donne toujours naissance à une certaine quantité d'esters disilicique et trisilicique, ces derniers ne constituant pas forcément des sous-produits indésirables.

Les réactions secondaires qui conduisent aux esters polysiliciques sont les suivantes:

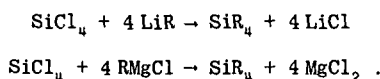


La manière la plus simple de réduire, sinon de supprimer, ces processus lorsqu'ils ne sont pas souhaités consiste à opérer en présence d'une amine tertiaire (les amines primaires et secondaires réagissent avec SiCl_4): on utilise, par exemple, la pyridine, la quinoléine ou la diméthylaniline.

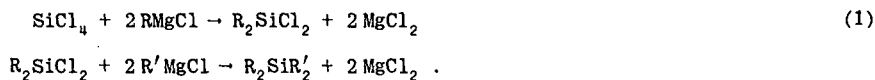
Quoi qu'il en soit, la réaction s'effectue au voisinage de la température ordinaire dans un solvant inerte, l'alcool étant mis en oeuvre en excès. Rappelons que le tétrachlorure de silicium est un liquide bouillant à 57,5°C.

6.2.2 Synthèse des tétraalkylsilanes

Simple dans son principe, elle est néanmoins laborieuse et coûteuse. Elle se réduit à faire réagir le tétrachlorure de silicium sur un composé organométallique porteur du groupe alkyle souhaité, mais la purification du produit final et des intermédiaires éventuels peut être pénible. Les dérivés organiques du lithium donnent lieu à une réaction plus sélective que ceux du magnésium (réactifs de Grignard); ces derniers offrent toutefois l'avantage d'un prix moins élevé.



Pour former des silanes mixtes renfermant des groupes alkyle différents, on opère en deux, trois ou quatre étapes selon le cas, par exemple:

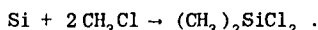


Il va sans dire que les réactions d'alkylation partielle fournissent des mélanges et non seulement le composé qui correspond aux proportions stoechiométriques initiales des réactifs. Ainsi, la réaction (1) ci-dessus donne naissance aussi aux composés RSiCl_3 , R_3SiCl et R_4Si . Force est donc, au terme de chaque étape, d'isoler par distillation l'intermédiaire utile qui sera soumis à l'étape suivante.

En outre, le procédé de Grignard s'accompagne de réactions parasites: le produit contient des groupes $\equiv\text{SiH}$, $\equiv\text{SiOH}$ et $\equiv\text{SiOSi}\equiv$, ces derniers se formant en présence de traces d'humidité. Aussi la purification du produit final est-elle laborieuse: elle fait appel à la distillation et à la cristallisation fractionnées.

6.2.3 Synthèse des silicones

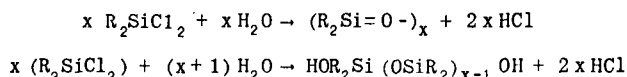
La première étape consiste à faire réagir, à 300-400°C et en phase gazeuse, le chlorure de méthyle sur le silicium élémentaire, le plus souvent en présence de cuivre, qui exerce un rôle catalytique. Il se forme en ordre principal du diméthylchlorosilane:



En réalité, le procédé est peu sélectif et donne naissance simultanément, à côté de bien d'autres produits dépourvus d'intérêt, au triméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ et au méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 . On isole ces deux composés au même titre que le diméthylchlorosilane, car ils sont susceptibles d'utilisations ultérieures. En effet, le triméthylchlorosilane est indispensable à l'obtention de silicones chimiquement inertes et de poids moléculaire moyen bien défini, comme on le verra plus loin; d'autre part, le méthyltrichlorosilane, outre son rôle dans la fabrication de résines réticulées, permet la synthèse du méthylphényldichlorosilane ou de ses dérivés chlorés au noyau:



La préparation des silicones s'effectue en deux étapes. Dans la première, on hydrolyse de façon ménagée le diméthylchlorosilane, éventuellement additionné de la quantité voulue d'un dichlorosilane phényle (méthylphényl- ou diphényldichlorosilane). Il se forme un mélange d'oligomères cycliques et linéaires:

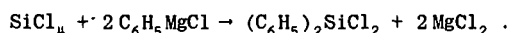


(les R représentent au moins en majorité des groupes méthyle, avec une minorité éventuelle de groupes phényle ou chlorophényle).

On chauffe ensuite le mélange en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique de façon à convertir, par ouverture des cycles et condensation plus poussée, les oligomères en hauts polymères linéaires. C'est ici qu'apparaît la nécessité impérieuse d'opérer en présence d'une petite quantité de triméthylchlorosilane, à défaut

de quoi les silicones résultants renferment forcément des groupes OH terminaux qui nuisent à la stabilité chimique. Non seulement le triméthylchlorosilane pallie cet inconvénient, toutes les chaînes se terminant désormais aux deux bouts par des groupes $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - relativement inertes mais, de surcroît, il ménage la possibilité d'ajuster ad libitum le poids moléculaire du silicone en agissant sur le rapport $\text{R}_3\text{SiCl}/\text{R}_2\text{SiCl}_2$ (ces deux grandeurs varient en sens inverse). En fait, il importe peu que le triméthylchlorosilane soit mis en oeuvre avant l'étape d'hydrolyse ou avant ou pendant l'étape de condensation, car l'effet est identique dans tous les cas.

Dans la préparation des silicones phénylés, le groupe phényle est introduit sous forme soit de méthylphényldichlorosilane soit de diphenyldichlorosilane, comme il est signalé plus haut. Les propriétés du produit ne dépendent que de la valeur du rapport global phényle/méthyle. On a vu comment se prépare le méthylphényldichlorosilane; quant au diphenyldichlorosilane, on l'obtient en faisant réagir le tétrachlorure de silicium sur le chlorure de phénylmagnésium et en fractionnant le mélange résultant:



Il va de soi que les silicones chlorophénylés se préparent de la même façon que les silicones phénylés.

6.3 Propriétés des dérivés organiques du silicium

6.3.1 Les esters siliciques

D'une façon générale, ces composés présentent deux avantages importants:

Leur facilité de préparation: la réaction du tétrachlorure de silicium avec les alcools a lieu dans des conditions très douces. On peut l'orienter vers la formation préférentielle de l'orthosilicate ou de silicates condensés et, en outre, elle permet la synthèse d'esters mixtes dérivés de deux alcools différents.

Leur propriétés physiques remarquables: ces composés ne laissent rien à désirer en ce qui concerne le point de figeage et les relations viscosité-température et viscosité-volatilité.

(a) Point de figeage

A de rares exceptions près, qui n'intéressent d'ailleurs que des silicates à chaînes ramifiées de faible poids moléculaire et dépourvus d'utilité pratique, les silicates d'alkyle ne cristallisent pas par refroidissement: leur viscosité croît régulièrement à mesure que s'abaisse la température, jusqu'à atteindre une valeur telle que le liquide se fige. Les données publiées à ce sujet (3,4) montrent que le point de figeage est d'ordinaire inférieur à -54°C , souvent même à -65°C : les esters siliciques se prêtent donc à l'utilisation aux températures très basses.

Comme le point de figeage est régi par la viscosité du liquide surfondu et non par la cristallisation, on ne doit pas s'attendre à ce qu'un silicate à chaînes ramifiées présente un point de figeage inférieur à celui de l'isomère à chaînes droites. En réalité, c'est l'inverse qui prévaut, parce que la ramification a pour effet d'élever la viscosité aux basses températures, comme on le verra plus loin. Ceci ne revêt toutefois qu'une portée académique, car tous les esters siliciques commerciaux, ramifiés ou non, ont des points de figeage suffisamment bas pour satisfaire aux exigences les plus sévères.

(b) Viscosité

Les silicates d'alkyle dérivés d'alcools normaux ou peu ramifiés sont constitués de molécules souples et flexibles: c'est pourquoi ils apparaissent très fluides eu égard à leur poids moléculaire et présentent des indices de viscosité fort élevés, comme le montre le tableau n° 1 (Réf.5).

TABLEAU 1
Propriétés viscosimétriques des silicates à chaînes droites

Composé	Viscosité (cs) à			Ind. visc. ASTM	
	-40°F	100°F	210°F	VI	VI _E
<u>$\text{Si}(\text{OR})_4$, R =</u>					
n-butyl	12,4	1,85	1,04	233	-
n-pentyl	26,2	2,66	1,28	197	-
n-hexyl	57,8	3,78	1,59	195	-
n-heptyl	-	5,14	1,98	186	-
n-octyl	-	7,12	2,54	194	251
n-décyl	-	12,1	3,66	206	229
n-dodécyl	-	18,5	4,90	189	223
<u>$\text{OSi}_2(\text{OR})_6$, R =</u>					
n-butyl	-	3,07	1,43	189	-
n-hexyl	-	5,57	2,16	195	289
n-heptyl	-	8,06	2,81	203	256

Le degré de ramification des groupes alkyle influence la viscosité de la même façon que dans le cas des paraffines: le remplacement d'un groupe normal par un groupe ramifié accroît de façon notable la viscosité à basse température tandis que la viscosité au voisinage de la température ordinaire n'en est que faiblement affectée. Il s'ensuit une variation plus abrupte de la viscosité en fonction de la température, c'est-à-dire un abaissement de l'indice de viscosité. Le tableau n° 2 en fournit quelques exemples typiques (5).

TABLEAU 2
Influence de la ramification sur la viscosité des
tétraalkyl silicates

Composé	Viscosité (cs) à			VI
	-40°F	100°F	210°F	
<u>Si(OR)₄, R =</u>				
n-butyl	12,4	1,85	1,04	233
butyl-2	18,1	2,14	1,10	198
isobutyl	19,2	2,20	1,10	189
n-pentyl	26,2	2,66	1,28	197
2-méthylbutyl	35,7	2,80	1,33	193
3-méthylbutyl	34,0	2,81	1,21	143
pentyl-3	85,0	3,83	1,55	170
n-hexyl	57,8	3,78	1,59	195
2-méthylpentyl	132	4,85	1,83	162
2-éthylbutyl	65,6	4,04	1,67	163

En pratique, les ortho- et polysilicates dérivés du 2-éthylbutanol et du 2-éthylhexanol représentent un compromis avantageux entre la fluidité aux basses températures et la résistance à l'hydrolyse: on y reviendra plus loin.

(c) Volatilité

Le tableau n° 3 (Ref.6) reproduit les températures d'ébullition sous pression normale de quelques orthosilicates à chaînes droites, ainsi que la tension de vapeur de certains d'entre eux à une température donnée.

TABLEAU 3
Température d'ébullition sous pression normale et tension de vapeur
des orthosilicates à chaînes droites

Composé	Eb (°C) sous 760 mm	Tension de vapeur (mm)
<u>Si(OR)₄, R =</u>		
méthyl	121	
éthyl	166	
propyl	228	
butyl	275	2 à 108°C
pentyl	340	3 à 148°C
hexyl	355	3 à 175°C
heptyl	398	3 à 200°C
octyl	415	3 à 204°C
nonyl	465	2 à 240°C

Les tétraalkyl silicates bouillent à peu près à la même température que les orthocarbonates correspondants, et notablement plus bas que les hydrocarbures à squelette identique, c'est-à-dire les hydrocarbures obtenus en remplaçant l'atome d'oxygène par un groupe méthylène, comme on le voit d'après le tableau n° 4.

TABLEAU 4

Températures d'ébullition sous pression normale des orthosilicates, des orthocarbonates et des hydrocarbures isomorphes

Composé	<i>Eb</i> (°C) sous 760 mm
tétraméthyl silicate	121
tétraméthyl orthocarbonate	113,5
3,3-diéthylpentane	146,2
tétraéthyl silicate	166
tétraéthyl orthocarbonate	158
4,4-dipropylheptane	221
tétrapropyl silicate	228
tétrapropyl orthocarbonate	224
5,5-dibutylnonane	248

Il est bien entendu que les différences de volatilité s'atténuent à mesure que l'on s'adresse à des molécules plus volumineuses.

Au point de vue de la relation viscosité-volatilité, les silicates, en général, surclassent non seulement les huiles minérales, mais encore les hydrocarbures définis n-paraffiniques et n-alkyl-aromatiques, cependant supérieurs à tous les autres hydrocarbures à indice de viscosité élevé. Le tableau n° 5 en fournit un exemple assez suggestif.

TABLEAU 5

Relation viscosité-volatilité d'un silicate et d'hydrocarbures paraffiniques

Composé	<i>Eb</i> 760 (°C)	Viscosité (cs) à	
		100°F	210°F
Eicosane (n-C ₂₀ H ₄₂)	343	5,63*	1,94
Tétrapentyl silicate	340	2,66	1,28
Pentadécane (n-C ₁₅ H ₃₂)	270	2,61*	1,26

* Liquide surfondu.

On voit que le tétrapentyl silicate est beaucoup moins visqueux que la paraffine normale de volatilité comparable et moins volatil que la paraffine normale ayant la même courbe viscosité-température. Tout ceci peut être étendu à l'ensemble des silicates d'alkyle commerciaux, qui réunissent dès lors toutes les caractéristiques physiques requises pour opérer dans l'intervalle de température de -50 à 200°C: faible viscosité à froid, faible volatilité à chaud, indice de viscosité très haut.

Il est intéressant de signaler que les tétraalkylméthanes isomorphes des tétraalkyl silicates sont beaucoup plus visqueux que ces derniers au voisinage de la température ordinaire. A titre d'exemple, la viscosité du 5,5-dibutylnonane atteint 5,68 cs à 100°F, tandis que celle du tétrabutyl silicate n'est que de 1,85 cs à 100°F (VI_E négatif pour le premier et égal à 233 pour le second). Or la différence essentielle entre ces deux molécules réside dans la flexibilité accrue conférée à la molécule du silicate par la présence des quatre maillons oxygénés. Ce facteur explique la supériorité des silicates par rapport aux hydrocarbures aux points de vue à la fois de la relation viscosité-température et de la relation viscosité-volatilité: le silicate a beau être sensiblement plus volatil que la paraffine isomorphe, cela ne suffit pas à contrebalancer l'effet de la viscosité beaucoup moindre du premier.

(d) Inflammabilité

Quoique manquant d'informations précises à ce sujet, les silicates sont regardés comme équivalents aux huiles minérales en ce qui concerne le point d'éclair, le point de feu et le point d'auto-inflammation.

Les données publiées à ce sujet (7) apprennent en effet que différents polysilicates commerciaux, caractérisés par des viscosités à 100°F variant de 7 à 38 cs, présentent des points d'éclair échelonnés entre 130 et 243°C et des points de feu entre 146 et 316°C. Les esters siliciques paraissent donc n'afficher aucune supériorité marquée par rapport aux huiles minérales ou aux esters carboxyliques en ce qui concerne l'inflammabilité.

Compte tenu de la relation viscosité-volatilité spécialement favorable des silicates, on doit certes s'attendre à ce qu'ils présentent des points d'éclair et de feu quelque peu supérieurs à ceux des huiles hydrocarbonées ayant la même courbe viscosité-température, mais, de toute façon, ces esters ne peuvent être assimilés ni de près ni de loin à des fluides ininflammables.

(e) *Compressibilité*

La compressibilité d'un liquide s'exprime de la façon la plus pratique par le module de compression; plus sa valeur est haute, plus forte est la pression qu'il faut mettre en oeuvre pour obtenir une réduction relative de volume donnée, c'est-à-dire moins le liquide est compressible.

A défaut d'une étude systématique concernant le module de compression des silicates d'alkyle, on signalera que, pour une pression de 10.000 lb/in² (703 kg/cm²), un polysilicate commercial (8) présente un module de compression variant de 330.000 lb/in² à 100°F à 180.000 lb/in² à 400°F. Dès lors, sous une pression de 10.000 lb/in², ce liquide se contracte de 3,03% à 100°F et de 5,55% à 400°F.

(f) *Stabilité thermique*

En l'absence d'oxygène, les silicates d'alkyle résistent à la chaleur presque aussi bien que les paraffines normales, qui sont les plus stables parmi les composés aliphatiques. Ils surclassent à ce point de vue les esters carboxyliques courants, comme le prouvent les résultats reproduits dans le tableau n° 6 (Réf.9).

TABLEAU 6
Température de décomposition de divers liquides mesurée
au moyen de l'isoténiscope

Composés	Température de décomposition (°C)
n-octacosane	350
huile paraffinique surraffinée	338
tétrakis (2-éthylhexyl) silicate	337
hexakis (2-éthylbutyl) disilicate	330
tétrahexanoate de pentaérythritol	307
bis (2-éthylhexyl) sébaçate	284

Les résultats reproduits dans le tableau n° 7 (Réf.10) montrent comment évolue la viscosité du tétraoctyl silicate chauffé à l'abri de l'air à 260 et à 315°C.

TABLEAU 7
Evolution de la viscosité après stockage à haute température

Température (°C)	Durée (jours)	Viscosité (cs) à 25°C
260	0	10,3
	3	10,9
	13	12,1
	21	16,6
	34	18,5
	63	26,7
	79	36,5
315	0	10,3
	3	10,8
	10	13,1
	27	18,1
	46	29,2
	65	45,0
	92	26,1

(g) *Résistance à l'oxydation*

L'autoxydation des silicates d'alkyle n'a pas été étudiée de manière approfondie ni comparée directement à celle des hydrocarbures et des huiles minérales. Il apparaît cependant que les silicates sont plus réfractaires que les paraffines, puisqu'ils résistent sans altération importante à un barbotage d'air de 72 heures à 204°C (Ref. 8): l'on n'observe ni épaissement notable ni acidification nuisible, ni corrosion des métaux ni formation de précipités.

Sans doute doit-on attribuer cette résistance à un phénomène d'auto-inhibition, la décomposition des hydroperoxydes donnant naissance à un composé pourvu de propriétés anti-oxydantes.

En présence de certaines amines aromatiques telles que la phénothiazine et la phényl-1-naphtylamine, les silicates d'alkyle résistent à l'oxydation de façon satisfaisante jusqu'à 240°C (Réf. 11).

(h) *Résistance à l'hydrolyse*

D'une façon générale, on tend à sousestimer la résistance des silicates d'alkyle à l'égard de l'eau, sous prétexte que les silicates des alcools inférieurs s'hydrolysent à vue d'oeil dès la température ordinaire. En réalité, la vitesse d'hydrolyse est conditionnée avant tout par la solubilité mutuelle de l'eau et des silicates: pour peu que les groupes alkyle comptent plus de cinq atomes de carbone chacun, cette solubilité devient négligeable et la vitesse d'hydrolyse très faible. Dans ces conditions, cette vitesse est régie par des facteurs d'ordre stérique, plus précisément par la structure des radicaux alkyle au voisinage des atomes d'oxygène (3,4,7): la sensibilité à l'eau décroît dans le sens: alkyle primaire > 2-alkylalkyle primaire > alkyle secondaire > alkyle tertiaire.

A mesure que l'hydrolyse progresse, on assiste à la précipitation de silice gélatineuse; au bout d'un temps plus ou moins long, le liquide se prend en masse. Le tableau n° 8 donne les temps de gélification pour différents silicates en présence d'eau bouillante et d'air (4).

TABLEAU 8

Résistance à l'hydrolyse des esters siliciques
Essais effectués en présence d'eau bouillante et d'air

Silicate	Temps de gélification (heures)
tétra (butyl-1)	32
tétra (hexyl-1)	25
tétra (octyl-1)	30
tétra (2-éthylbutyl-1)	75
tétra (2-éthylhexyl-1)	72
tétra (octyl-2)	700
tétra (4-méthylpentyl-2)	1150
di (t-butyl) di (2-éthyl-hexyl-1)	1850

L'on peut aussi mesurer la résistance à l'hydrolyse par la quantité d'insolubles formés après un temps donné dans des conditions données. Le tableau n° 9 reproduit des résultats de ce type (7).

TABLEAU 9

Résistance à l'hydrolyse des esters siliciques
Essais de 48 heures à 93°C, en présence d'anti-oxydants
(quinizarine + bis (p-octylphényl) amine)

Ester	Insolubles (% par rapport à l'ester)
<u>Polysilicate, R =</u>	
hexyl	0,060
2-méthylpentyl	0,042
2-éthylbutyl	0,019
<u>Si(OR)₄, R =</u>	
2-éthylbutyl	0,050
<u>OSi₂(OR)₆, R =</u>	
2-éthylbutyl	0,033

Il ressort des chiffres du tableau n° 9 que, pour un groupe alkyle donné, la résistance à l'hydrolyse croît avec le degré de condensation du silicate.

En pratique, les silicates dérivés du 2-éthylbutanol et du 2-éthylhexanol représentent un compromis avantageux aux points de vue des propriétés physiques et de la résistance vis-à-vis de l'eau.

Notons enfin que l'hydrolyse des esters siliciques ne donne naissance qu'à des acides très faibles, dépourvus de tout caractère corrosif.

(i) *Propriétés lubrifiantes*

Hatton (12) résume parfaitement les connaissances à ce sujet en écrivant que les silicates d'alkyle sont considérés en général comme des lubrifiants plutôt médiocres mais qu'ils peuvent toutefois convenir, moyennant un choix judicieux des conditions de service, pour beaucoup d'usages requérant un minimum de qualités lubrifiantes. Au reste, ils sont facilement améliorables par incorporation d'additifs.

Comme leur viscosité varie relativement peu en fonction de la température, ils assurent un graissage hydrodynamique dans un intervalle de température plus étendu que les huiles courantes ayant la même viscosité au voisinage de la température ordinaire. En régime de graissage limite, ils exercent un effet anti-usure aux charges faibles; au contraire, ils ne sont pas d'un grand secours dans des conditions sévères, car ils ne relèvent pas le seuil de grippage.

Les meilleures études concernant les propriétés lubrifiantes des silicates d'alkyle à haute température (c'est-à-dire dans des conditions sévères) sont celles de Klaus et de ses collaborateurs (13,14). Ces auteurs notent que, au-delà de 260°C, aucune huile commerciale ne présente une viscosité élevée: ce facteur oblige à réduire le jeu des organes mobiles afin d'éviter les fuites et favorise la prédominance du graissage limite (graisage par réaction chimique) sur le graissage hydrodynamique.

Des essais comparatifs ont été effectués sur des huiles surraffinées, des diesters classiques, des silicones et des silicates, en particulier au moyen de la machine 4-billes et de la pompe Vickers. Dans le cas de cette dernière, une huile s'avère d'autant meilleure que le débit s'abaisse moins vite avec le temps et que la perte de poids des éléments de pompe est moindre. Le tableau n° 10 (Réf.13,14) reproduit les résultats fournis par l'essai à la pompe à 260°C pour un silicate, un diester et une huile surrafinée en régime de graissage limite.

TABLEAU 10

Essais à la pompe Vickers, à 260°C, de trois huiles

	<i>Silicate</i>	<i>Diester</i>	<i>Huile surrafinée</i>
Durée de l'essai (heures)	0,5	4	4
Viscosité (cs) à 260°C	0,9	0,8	0,9
Débit de la pompe (gal/min)			
- initial	1,8	3,4	1,8
- final	1,2	2,7	1,8
Perte de poids (mg/vanne)	1,3*	2,3	0,0

* Dommages importants dus à l'usure.

On voit que, dans les conditions très sévères de cet essai, le silicate est nettement inférieur au diester et à l'huile surrafinée; quant à un silicone, non mentionné dans le tableau, il se révèle inutilisable.

Le tableau n° 11 (Réf.13,14) montre qu'il en va de même à l'essai 4-billes, effectué à 316°C, le silicate donnant lieu à une usure particulièrement élevée.

TABLEAU 11

Essais de diverses huiles à la machine 4-billes

Charge (kg)	Diamètre (mm) des traces d'usure		
	<i>Silicate</i>	<i>Diester</i>	<i>Huile surrafinée</i>
1	0,98	0,29	0,38
10	1,17	0,47	0,51
40	1,43	0,78	1,04

Au voisinage de la température ordinaire et sous charge modérée, les silicates se comportent, à l'égard des huiles minérales et des diesters, comme des agents anti-usure, comparables au tricrésylphosphate mais beaucoup moins actifs, ainsi qu'il ressort du tableau n° 12 (Réf.13).

TABLEAU 12
Essais à la machine 4-billes

Huile	Diamètre (mm) des traces d'usure sous une charge de		
	1 kg	10 kg	40 kg
diester pur	0,36	0,52	0,70
diester pur + 1% TCP	0,14	0,26	0,37
diester pur + 1% TEHS	0,39	0,54	0,78
diester pur + 5% TEHS	0,15	0,25	0,60
huile minérale pure	0,49	0,62	0,99
huile minérale pure + 1% TCP	0,15	0,23	0,44
huile minérale pure + 5% TEHS	0,36	0,56	1,04
TCP = tricrésylphosphate TEHS = tétrakis (2-éthylhexyl) silicate			

Si les silicates exercent un certain effet anti-usure, ils n'en exercent aucun sur les seuils de grippage et de soudure. En somme, leur action est analogue à celle du tricrésylphosphate et doit être fondée sur un mécanisme identique: formation sur l'acier d'un film à bas point de fusion et chimiquement inerte.

Nemeth et Anderson (15) ont comparé le comportement, dans un roulement à billes, d'une huile minérale pour turbine et du tétrakis (2-éthyl-hexyl) silicate. Dans des conditions données, l'huile minérale donne une usure acceptable jusqu'à 280°C, tandis que le silicate trahit dès 200°C tout en assurant encore un certain graissage jusqu'à 290°C. Il suffit donc de peu de choses pour que le silicate équivalle pratiquement à l'huile minérale.

Cowley, Ultee et West (16) ont comparé les pouvoirs lubrifiants d'une huile minérale, du bis (2-éthylhexyl) sébaçate et du tétrakis (2-éthylhexyl) silicate au moyen d'un appareil dans lequel un patin hémisphérique glisse alternativement sur une surface dans un bain d'huile. Dans des conditions données, la vitesse d'usure s'accroît brusquement au-dessus d'une certaine température critique, caractéristique pour chaque huile et qui vaut, par exemple:

106°C pour l'huile minérale
170°C pour le diester
172°C pour le silicate.

Ceci confirme l'action anti-usure des silicates dans les conditions peu sévères.

Murray, Johnson et Bisson (17) ont comparé les pouvoirs lubrifiants du cétane, du bis (2-éthylhexyl) sébaçate et du tétrakis (2-éthylhexyl) silicate au moyen d'un appareil où une tige à bout arrondi frotte sur la surface d'un disque. De même que dans les essais de Cowley et al. (16), l'usure, pour une huile donnée et dans des conditions données, s'accroît soudainement au-dessus d'une certaine température critique, comme le montre le tableau n° 13 (Réf.17).

TABLEAU 13
Températures critiques de graissage de diverses huiles

Fluide	Température critique (°C)	Coefficient initial de frottement	Usure à la température critique
Cétane	24	0,55	soudure
Diester	210	0,11	soudure
Silicate	> 270	0,13	très faible

Enfin, Borsoff (18) a étudié le processus d'usure d'engrenages tournant à 3.000 tours/minute dans un bain d'huile, sous charge variable, au voisinage de la température ordinaire. L'usure se manifeste, pour une huile donnée, dès que la charge excède une valeur critique, qui provoque le rayage de l'acier; elle est de 5 lb pour l'huile minérale, 10 lb pour le bis (2-éthylhexyl) sébaçate et de 30 lb pour le tétrakis (2-éthylhexyl) silicate.

Les silicates d'alkyle sont loin de constituer, d'une manière générale, de "mauvais" lubrifiants: en fait, ils peuvent se révéler supérieurs aux huiles minérales et aux diesters pourvu qu'on les utilise dans des conditions bien choisies et pas trop sévères. Il faut seulement savoir que les silicates présentent des qualités anti-usure mais non extrême-pression.

(j) *Propriétés diverses*

L'effet des radiations ionisantes sur les silicates d'alkyle n'a pas été étudié. A priori, on ne peut pas s'attendre à ce que ces composés soient très résistants, compte tenu de leur structure purement aliphatique: il est vraisemblable que l'irradiation entraîne un épaissement rapide dû à la formation de silicates condensés.

Les silicates d'alkyle sont complètement miscibles et compatibles avec les huiles courantes naturelles et synthétiques. En outre, ils n'attaquent pas les peintures ni les métaux (8).

Leur toxicité est pratiquement nulle, de sorte que leur manipulation ne requiert pas plus de précautions que celle des huiles minérales ou des esters carboxyliques (8).

6.3.2 *Considérations sur les esters orthocarboniques et orthoformiques en comparaison avec les esters siliciques*

Lorsque l'on compare un tétraalkyl silicate au tétraalkylsilane correspondant, par exemple dans le cas des dérivés n-dodécyls, on s'aperçoit que le silane présente un point de figeage plus élevé et un indice de viscosité moindre. Le silane est aussi inférieur au silicate au point de vue de la relation viscosité-volatilité. Tout ceci indique que les différences entre les propriétés physiques de deux composés résultent de la présence, dans le silicate, de quatre atomes d'oxygène liant l'atome central à chacune des chaînes: le fait que les liaisons Si-O et O-CH₂ sont plus "souples" que la liaison Si-CH₂ justifie la fluidité plus grande du silicate aux basses températures (et partant son indice de viscosité meilleur) et, très probablement, sa répugnance à cristalliser.

Le seul reproche sérieux que l'on puisse adresser aux esters siliciques est leur facilité d'hydrolyse: celle-ci apparaît d'autant plus gênante que l'hydrolyse entraîne la précipitation de silice (mais il ne se forme aucun acide corrosif).

Ceci dit, il est permis de supposer que les esters dits orthocarboniques C(OR)₄, isomorphes des orthosilicates Si(OR)₄, devraient se rapprocher beaucoup de ces derniers au point de vue des propriétés physiques. Il en est bien ainsi en ce qui concerne les températures d'ébullition sous pression normale des termes inférieurs des deux séries:

C(OCH ₃) ₄	: 113,5°C	Si(OCH ₃) ₄	: 121°C
C(OC ₂ H ₅) ₄	: 158	Si(OC ₂ H ₅) ₄	: 166
C(OC ₃ H ₇) ₄	: 224	Si(OC ₃ H ₇) ₄	: 228
C(OC ₄ H ₉) ₄	: 273	Si(OC ₄ H ₉) ₄	: 275

(il s'agit toujours de groupes alkyle primaires normaux).

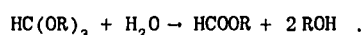
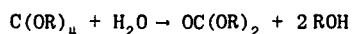
Il est impossible de poursuivre la comparaison, car les orthocarbonates ont été fort peu étudiés si ce n'est sur un plan tout à fait académique (moment magnétique, réfraction molaire, parachor). Arbusov et Shavsha (19) ont poussé l'effort de synthèse jusqu'au tétra (n-décyl) orthocarbonate mais il ne se sont pas souciés de mesurer les caractéristiques physiques intéressant le domaine de la lubrification.

De même, on ne relève dans la littérature aucune allusion au rôle des orthocarbonates d'alkyle en tant que fluides fonctionnels. Sans doute convient-il d'en chercher la raison dans le fait que les orthocarbonates sont beaucoup plus difficiles à préparer que les orthosilicates: si la synthèse de ces derniers se réduit à faire réagir le tétrachlorure de silicium sur un alcool en présence d'une amine tertiaire destinée à fixer l'acide chlorhydrique produit, celle des orthocarbonates est assez différente. En effet, la réaction du tétrachlorure de carbone sur un alcool n'a lieu que sous l'effet d'un initiateur radicalaire et, de toute façon, elle ne conduit pas à l'orthocarbonate; quant à la réaction du tétrachlorure de carbone sur un alcoolate alcalin, elle donne naissance non à l'orthocarbonate C(OR)₄, mais à l'orthoformiate HC(OR)₃, car l'atome de chlore qui réagit en premier lieu se comporte en "halogène positif" et se fait remplacer par un atome d'hydrogène plutôt que par un groupe alcoxy.

Pour obtenir un orthocarbonate, force est de faire réagir un alcoolate alcalin soit sur la chloropicrine CCl₃NO₂ soit sur le chlorure de trichlorométhanésulfényle CCl₃SCl, ces deux dérivés chlorés étant également inhabituels et incommodes. Les deux méthodes de préparation des orthocarbonates ont été décrites et comparées au point de vue des rendements par Tieckelmann et Post (20). Une fois en possession de l'orthocarbonate de méthyle, on passe aisément aux homologues supérieurs par transestérification, comme l'ont montré Smith et Delin (21), mais ceci ne fait que déplacer la difficulté.

La préparation des orthoformiates apparaît plus facile que celle des orthocarbonates, puisqu'il suffit de faire réagir un alcoolate alcalin sur le chloroforme - ou même sur le tétrachlorure de carbone, mais la réaction est plus complexe dans ce cas - conformément au procédé de Sah (22). Or on peut croire que les orthoformiates présentent des propriétés physiques avantageuses, proches de celles des orthocarbonates et des orthosilicates, et qu'ils mériteraient donc d'être essayés comme constituants de fluides fonctionnels.

De toute façon, orthocarbonates et orthoformiates sont hydrolysables au même titre que les orthosilicates; ils ont toutefois le mérite de ne donner naissance à aucun composé insoluble ou acide:



On voit qu'il se forme seulement un alcool et un ester neutre carbonique ou formique.

6.3.3 Les tétraalkylsilanes

Il n'y a guère qu'un seul article décrivant, de façon tant soit peu approfondie, les propriétés des tétraalkylsilanes: il s'agit d'un article de Baum et Tamborski (23) publié en 1961.

En général, les tétraalkylsilanes présentent des propriétés physiques sensiblement moins avantageuses que celles des orthosilicates correspondants. Ils ont toutefois le mérite d'être insensibles à l'action de l'eau, au contraire des silicates, dont la facilité d'hydrolyse constitue le seul point faible.

D'autre part, la préparation des silanes est beaucoup plus malaisée et plus coûteuse que celle des silicates, car elle fait appel à la réaction du tétrachlorure de silicium sur les réactifs de Grignard ou sur les alkyllithiums.

(a) Viscosité et indice de viscosité

Dans le cas des tétraalkylsilanes à chaînes droites, c'est-à-dire des seuls silanes étudiés de manière approfondie, la viscosité est essentiellement une fonction du poids moléculaire ou, ce qui revient au même, du nombre d'atomes de carbone. Le tableau n° 14 (Réf. 23) donne les valeurs des viscosités de -18 à 204°C de quelques silanes de poids moléculaire croissant appartenant à deux classes distinctes.

TABLEAU 14.
Propriétés viscosimétriques de quelques tétraalkylsilanes

Composé	Indice de viscosité ASTM (VI _E)	Viscosité (cs) à			
		0°F (-17,8°C)	100°F (37,8°C)	210°F (98,9°C)	400°F (204,4°C)
<u>C₁₂H₂₅SiR₃</u> , R =					
C ₃ H ₇	> 300	24,2	4,16	1,58	-
C ₄ H ₉	108	44,8	5,63	2,33	-
C ₅ H ₁₁	125	91,1	8,37	2,35	-
C ₆ H ₁₃	141	123,00	10,49	2,80	0,87
C ₇ H ₁₅	148	160,8	13,23	3,35	0,99
C ₉ H ₁₉	167	225,8	16,44	3,90	1,21
<u>(C₁₂H₂₅)₂SiR₂</u> , R =					
CH ₃	177	-	9,96	2,95	1,03
C ₂ H ₅	173	-	11,28	3,19	1,06
C ₄ H ₉	154	-	17,27	4,08	1,16
C ₆ H ₁₃	160	-	21,22	4,72	1,42
C ₈ H ₁₇	172	407,8	24,80	5,36	1,57
C ₁₀ H ₂₁	174	-	29,50	6,10	1,66
C ₁₂ H ₂₅	177	-	35,10	6,96	1,84

Comme on le voit, les indices de viscosité (VI_E) sont compris d'ordinaire entre 100 et 190: dès lors, les silanes sont inférieurs, à ce point de vue, aux tétraalkyl silicates ayant une viscosité identique à 210°F.

La comparaison des propriétés viscosimétriques des tétraalkylsilanes avec celles des tétraalkyl silicates correspondants n'est possible, faute de données, que dans le cas des dérivés dodécyls. Elle apparaît néanmoins révélatrice: le tableau n° 15 montre en effet que le silane est beaucoup plus visqueux que l'ester. La raison de cet état de choses réside, de toute évidence, dans le fait que les liaisons Si-O et C-O sont en quelque sorte plus souples, plus flexibles que les liaisons Si-C.

TABLEAU 15
Comparaison des propriétés viscosimétriques du tétradodécylsilane et du tétradodécyl silicate

Composé	Indice de viscosité ASTM (VI _E)	Viscosité à	
		100°F	210°F
(C ₁₂ H ₂₅) ₄ Si	177	35,10	6,96
(C ₁₂ H ₂₅ O) ₄ Si	223	18,50	4,90

Il est fort probable que la viscosité des tétraalkylsilanes ne diffère pas beaucoup de celle des tétraalkylméthanes correspondants. Pour ces derniers, on ne dispose malheureusement d'aucune donnée permettant de faire la comparaison.

On verra plus loin que les tétraalkylsilanes sont inférieurs aux tétraalkyl silicates correspondants, non seulement au point de vue de la relation viscosité-température mais encore, et par voie de conséquence, au point de vue de la relation viscosité-volatilité.

Baum et Tamborski (23) ont aussi préparé et évalué une série de cyclopentaméthylènedialkylsilanes (1,1-dialkyl-1-silacyclohexanes). Le tableau n° 16 reproduit les propriétés viscosimétriques de quelques représentants de cette classe de silanes.

TABLEAU 16
Propriétés viscosimétriques de quelques
cyclopentaméthylènedialkylsilanes

Composé	Indice de viscosité ASTM (VI _E)	Viscosité (cs) à			
		0°F	100°F	210°F	400°F
<u>C₅H₁₀SiR₂, R =</u>					
C ₈ H ₁₇	122	82,8	7,26	2,19	0,81
C ₉ H ₁₉	124	108,1	9,16	2,56	0,89
C ₁₀ H ₂₁	115	138,2	11,42	2,90	1,02
C ₁₁ H ₂₃	136	199,4	13,90	3,42	1,09
C ₁₂ H ₂₅	151	428,5	16,92	4,00	1,28
C ₁₄ H ₂₉	173	-	23,9	5,25	1,51
C ₁₆ H ₃₃	172	-	31,5	6,37	1,81
C ₁₈ H ₃₇	179	-	40,5	7,80	2,18

On note que les silanes cycliques sont plus visqueux, pour un nombre égal d'atomes de carbone, que les tétraalkylsilanes: c'est là une conséquence normale de la présence d'un cycle.

(b) Point de figeage

Les points de figeage des silanes (23) couvrent un intervalle extrêmement étendu. A l'intérieur d'une même classe, ils varient de façon régulière en fonction du poids moléculaire, la courbe présentant un minimum très accentué.

Dans le cas des dodécyltrialkylsilanes, les points de figeage les plus bas correspondent aux groupes pentyle, hexyle et heptyle. Dans le cas des didodécylidialkylsilanes, les points de figeage sont en général plus élevés que dans le cas précédent pour un nombre égal d'atomes de carbone, ce qui reflète simplement la symétrie accrue de la molécule. Le tableau n° 17 (Réf.23) reproduit les points de figeage des silanes les plus avantageux à ce point de vue.

TABLEAU 17
Points de figeage de quelques silanes

Composé	Point de figeage (°C)
<u>C₁₂H₂₅SiR₃, R =</u>	
C ₃ H ₇	-45
C ₄ H ₉	-49
C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₁₃ et C ₇ H ₁₅	< -60
C ₉ H ₁₉	-37
<u>(C₁₂H₂₅)₂SiR₂, R =</u>	
C ₇ H ₁₅	-23
C ₈ H ₁₇	-37
C ₉ H ₁₉	-22

Quant aux cyclopentaméthylènedialkylsilanes, leurs points de figeage sont inférieurs à -50°C lorsque les groupes alkyle ont moins de 11 atomes de carbone chacun. Ils s'élèvent ensuite rapidement pour atteindre -18°C dans le cas du dérivé dihexadécyclique.

En fait, les valeurs ci-dessus concernent des composés assez purs. Les silanes commerciaux renferment des impuretés siloxaniques qui abaissent notablement le point de figeage, comme le montre le tableau n° 18 (Réf.23).

TABLEAU 18

Points de figeage des silanes purs et commerciaux

Composé	Point de figeage (°C)	
	Produit pur	Produit commercial
$(C_{12}H_{25})_4Si$	15	-7
$(C_{12}H_{25})Si(C_{10}H_{21})_3$	-13	-37
$(C_{12}H_{25})_2Si(C_8H_{17})_2$	-37	-43

Il serait certes intéressant de comparer les points de figeage des tétraalkylsilanes à ceux des tétraalkylméthanes correspondants mais, une fois de plus les données manquent. Quoi qu'il en soit, il est certain que les silanes sont inférieurs aux silicates correspondants en ce qui concerne le point de figeage; certains d'entre eux peuvent cependant opérer jusqu'à des températures très basses, surtout s'ils renferment des impuretés oxygénées.

(c) Densité

Les silanes commerciaux ont des densités à 25°C comprises entre 0,810 et 0,870. Comme on pouvait s'y attendre, les silanes cycliques sont plus denses, à nombre d'atomes de carbone égal, que les tétraalkylsilanes. Dans une même classe, la densité croît avec le poids moléculaire.

Le diphenyldidodécylsilane, qui renferme deux noyaux aromatiques, se caractérise par une densité spécialement élevée (0,905).

(d) Volatilité

La comparaison des températures d'ébullition sous pression normale des tétraalkylsilanes et des silicates correspondants montrent que les premiers, dépourvus de caractère polaire, sont notablement plus volatils que les seconds: la différence va s'atténuant à poids moléculaire croissant, comme il ressort de l'examen du tableau n° 19.

TABLEAU 19

Points d'ébullition des silanes et des silicates correspondants

R =	Eb 760 (°C)	
	R_4Si	$(RO)_4Si$
CH_3	26	121
C_2H_5	153	166
C_3H_7	213	228
C_4H_9	231	275
C_5H_{11}	318	340

Or nous avons vu (tableau 15) qu'un silane est beaucoup plus visqueux que le silicate correspondant. Il s'ensuit que le silane, à la fois plus visqueux et plus volatil que le silicate, est inférieur à ce dernier au point de vue de la relation viscosité-volatilité.

Cet inconvénient est surtout marqué dans le cas des silanes cycliques, plus visqueux encore que les silanes acycliques ayant le même nombre d'atomes de carbone. Avec les silanes cycliques, il est donc particulièrement difficile de réaliser un compromis avantageux entre une faible viscosité à froid et une faible volatilité à chaud.

(e) Inflammabilité

Pas plus que les silicates, les silanes n'ont droit au titre de fluides ininflammables. Ils présentent toutefois des points d'éclair et de feu relativement élevés compte tenu de leur poids moléculaire et de leur viscosité, quand on les compare aux huiles minérales. Ceci doit résulter, au moins en majeure partie, du fait que les silanes, en tant que composés purs, ont un intervalle de distillation très étroit.

Pour une série de silanes commerciaux ayant des viscosités à 100°F comprises entre 8,5 et 37 cs, Baum (23) a mesuré des points d'éclair de 193 à 290°C, des points de feu de 213 à 329°C et des points d'auto-inflammation de 321 à 413°C.

(f) *Stabilité à la chaleur*

Baum (23) a mesuré l'altération subie par divers silanes commerciaux au bout de 9 heures passées en tube de verre scellé à 371°C. Au terme de l'essai, on observe des réductions de la viscosité à 210°F variant de 4 à 8%; ce qui indique une dégradation minime, sans que le liquide se colore ou s'acidifie.

D'après Baum, l'isoténiscope permet de définir un seuil de décomposition thermique voisin de 315°C pour le tétradodécylsilane. Opérant de façon quelque peu différente, Blake et al. (24) mesurent, au moyen de l'isoténiscope, un point de décomposition de:

- 350°C pour le $C_{12}H_{25}Si(C_{14}H_{29})_3$
- 350°C pour l'octadécane
- 331°C pour l'hexakis (2-éthylbutyl) disilicate
- 337°C pour le tétrakis (2-éthylhexyl) silicate
- 361°C pour le tétrakis (1-méthylcyclohexylméthyl) silicate.

Ainsi, au point de vue de la stabilité thermique, les tétraalkylsilanes apparaissent supérieurs aux silicates commerciaux et équivalents aux paraffines à chaîne droite, c'est-à-dire aux plus stables des hydrocarbures aliphatiques.

(g) *Résistance à l'autoxydation*

On serait tenté de croire, de prime abord, que les tétraalkylsilanes se comportent, à l'égard de l'oxygène, à peu près comme les huiles paraffiniques, qui, au-dessus de 160°C, s'oxydent à une vitesse excessive et répondent mal à la plupart des antioxydants.

Baum a soumis une série de silanes commerciaux, dépourvus d'inhibiteur, à l'essai d'oxydation-corrosion, extrêmement sévère, imposé par la norme MIL-L-9236 (24 heures à 260°C, 5 litres d'air/heure, 100 ml d'huile). Or on est surpris de constater que, au terme de l'essai, aucun silane n'a vu sa viscosité à 210°F s'accroître de plus de 50% ni son indice de neutralisation s'accroître de plus de 3 mg KOH/l. Le tétradodécylsilane, devenu solide après l'essai, représente la seule exception, d'ailleurs non expliquée.

La corrosion des métaux présents (Cu, Al, Ag, Ti, acier) apparaît minime dans tous les cas. En général, il n'y a ni formation d'insolubles ni dépôts, mais la couleur du liquide fonce fortement.

Que les silanes, avec leur structure quasi paraffinique, manifestent une telle résistance à l'oxydation - le fait est confirmé par Cole (25), sans résultats à l'appui - ne laisse pas d'étonner. Doit-on attribuer cette résistance à un phénomène d'auto-inhibition, par exemple à la formation in situ d'acides siliconiques ou de silanols pourvus de propriétés anti-oxydantes? Ou bien la méthode utilisée est-elle entachée d'un vice qui conduirait à surestimer la résistance des silanes?

La seconde hypothèse se fonde sur le fait que Dolle (26), au terme d'un essai analogue et de même durée, mais effectué à 218°C seulement, sur l'octadécyltri(décyl) silane, observe des modifications au moins aussi importantes que celles notées par Baum à 260°C.

Dolle (26) a décrit récemment des systèmes inhibiteurs aptes à protéger de manière efficace les tétraalkylsilanes au-delà de 200°C. Ces systèmes se composent d'une arylamine classique telle que la phényl-1-naphtylamine (PAN) ou une diphenylamine alkylée sur les noyaux et d'un dérivé arylé de l'étain tel que le tétraphénylétain: ces deux constituants donnent lieu à un effet synergétique très marqué alors que, mis en oeuvre isolément, ils apparaissent peu actifs. Le tableau n° 20 reproduit quelques résultats éloquentes (26).

TABLEAU 20

Autoxydation de l'octadécyltri (décyl) silane:
synergie entre les arylamines et les arylétains

Additif(s)	Propriétés de l'huile au terme de l'essai		
	Perte de poids %	Viscosité (cs) à 100°F (accroissement %)	Indice de neutralisation (accroissement mg KOH/g)
néant	10,5	2520	1,7
1% (A)	7,2	610	5,6
1% (B)	25,2	3610	0,2
1% (A) + 1% (B)	5,9	64,9	1,3

(A) = PAN (B) = bis (p-phénoxyphényl) diphenylétain
Conditions opératoires: 24 heures à 218°C - 20 ml de l'huile - 20 l. air/heure

Comme nous l'avons déjà signalé, les essais de Dolle, effectués à 218°C, ont donné lieu à une altération du liquide nettement plus importante que dans ceux de Baum, effectués à 260°C. Or la différence fondamentale entre les deux séries d'essais réside dans la vitesse d'aération, qui vaut 1 l/ml-h. dans les essais de Dolle et à peine 0,5 l/ml-h. dans ceux de Baum. Dans le premier cas, le liquide est saturé d'oxygène, de sorte que la vitesse d'oxydation n'est pas limitée par la vitesse d'aération; dans le second, l'oxygène est consommé à mesure qu'il atteint le liquide, de sorte que la vitesse d'oxydation est simplement égale à la vitesse d'oxygénation.

Dès lors, la vitesse d'aération par trop faible réalisée dans les essais de Baum fait surestimer la résistance des silanes: si le liquide était saturé d'oxygène, comme il l'est dans les essais de Dolle, il s'altérerait bien davantage.

Ceci dit, Dueltgen, Lugasch et Cosgrove (27) ont trouvé que certains dérivés organiques du sélénium ralentissent quelque peu l'oxydation des silanes à 260°C, mais provoquent une corrosion importante du cuivre, de l'argent, du magnésium et de l'aluminium. Dans les mêmes conditions, la phénothiazine n'est pas corrosive mais elle n'exerce aucun effet inhibiteur et, qui plus est, elle accélère l'épaississement du liquide. Le tableau n° 21 reproduit quelques résultats significatifs (27).

TABEAU 21
Effet des dérivés séléniés et de la phénothiazine
sur l'oxydation d'un silane non défini

Additif (concentration: 0,49% de Se)	Viscosité (cs) à 210°F (accroissement %)
néant	161
diphényldiséléniure	126
diphénylséléniure	70
5-méthylbenzo (2, 1, 3) séléniadiazole	75
triphenyl séléno phosphate	72
bis (N-morpholiny) diséléniure	78
phénothiazine (1%?)	700
Conditions opératoires: 48 heures à 260°C - 100 ml d'huile - 5 l air/heure	

On notera la vitesse d'aération faible, identique à celle utilisée par Baum, ce qui justifie l'altération relativement peu importante du fluide compte tenu de la température élevée.

Enfin, Cole (25), qui dit avoir étudié l'oxydation du tétradodécylsilane entre 316 et 371°C mais ne reproduit aucun résultat, insiste sur l'extrême résistance de ce fluide par rapport aux huiles courantes. Evidemment, comme on pouvait s'y attendre, aucun anti-oxydant ne se révèle fort efficace à ces températures: seuls certains dérivés séléniés exercent un certain effet.

On peut donc conclure que les tétraalkylsilanes sont assurément moins réactifs à l'égard de l'oxygène que les huiles hydrocarbonées. Il n'est, pour s'en convaincre, que de se référer aux résultats de Dolle (26): dans des conditions identiques d'aération et en l'absence d'inhibiteur, les huiles paraffiniques surraffinées et le tétraméthylpentadécane se gélifient après 24 heures à 204°C tandis que l'octadécyltri(décyl) silane demeure fluide après 24 heures à 218°C. On connaît depuis peu, grâce aux recherches du même Dolle, des systèmes anti-oxydants efficaces peut-être jusqu'à 240°C; au-delà, les silanes sont sans doute inutilisables en régime d'aération intense, ce qui n'exclut pas leur emploi en présence de quantités d'oxygène limitées.

(h) Résistance aux radiations

De prime abord, on n'est pas en droit de s'attendre à une grande stabilité radiochimique de la part des tétraalkylsilanes, ces composés étant proches des paraffines.

De fait, Mahoney et al. (28) ont trouvé que le tétradodécylsilane n'offre aux radiations ionisantes qu'une résistance moyenne, comparable à celle de l'ensemble des huiles aliphatiques. Les résultats du tableau n° 22 en font foi.

TABLEAU 22

Radiolyse sous azote de divers fluides (10^{10} ergs/g)

Composé	Viscosité (cs) à 100°F (accroissement %)
Tétradodécylsilane	33
Bis (2-éthylhexyl) sébaçate	26
Tricrésyl phosphate	50
o-terphényle	3
Diisooctyl phtalate	16
Squalane	18
Diamylnaphtalène	8
Triisooctyl phosphate	30

Le diphényldidodécylsilane, qui n'a pas été examiné à ce point de vue, pourrait constituer un compromis acceptable entre les propriétés physiques avantageuses des tétraalkylsilanes et la résistance aux radiations des tétraarylsilanes. Le produit commercial présente en effet, d'après Baum (23) un point de figeage de -32°C et un indice de viscosité (VI_E) de 126 (37,2 cs à 100°F , 6,2 cs à 210°F). Mais il faut ajouter que ce composé n'apparaît pas plus stable à la chaleur que les tétraalkylsilanes.

(i) Propriétés lubrifiantes

Le tableau n° 23 (Réf.23) reproduit les résultats obtenus à la machine 4-billes pour l'octadécyltri(décyl) silane.

TABLEAU 23

Propriétés anti-usure de l'octadécyltri(décyl) silane

Conditions opératoires	Concentration en TCP (%)	Diamètre moyen (mm) des traces d'usure sous une charge de		
		4 kg	10 kg	40 kg
75°C, 1200 t/min.	0	0,39	0,39	0,97
	3	-	0,31	0,51
204°C, 600 t/min.	0	0,42	0,58	1,34
	3	-	-	1,22
204°C, 1200 t/min.	0	-	0,87	3,75
	3	-	-	1,41

TCP = tricrésylphosphate
Durée des essais: 2 heures

Pour une charge de 10 kg, le fluide étudié donne lieu à un graissage hydrodynamique efficace. Sous 40 kg, on note une usure rapide par arrachement. Engin, à 204°C et sous 10 kg, on se rapproche du graissage-limite; dans les conditions extrêmes (204°C , 1200 t/min, 40 kg) le fluide trahit. On voit que le tricrésyl phosphate, en tant qu'additif anti-usure, donne satisfaction à 75°C mais non à 204°C .

Il apparaît donc que les silanes conviennent au graissage dans des conditions modérément sévères, l'incorporation d'un agent anti-usure s'imposant pour peu que la sévérité s'accroisse.

Leur difficulté de préparation et leur coût constituent pour les tétraalkylsilanes des handicaps sérieux, qui ne sont pas rachetés par des propriétés physiques éminentes. Au point de vue physique (point de figeage, relation viscosité-température et relation viscosité-volatilité), les silanes se révèlent nettement inférieurs aux tétraalkylsilicates et ne surclassent ni les meilleures huiles minérales ni les diesters courants.

Il faut toutefois mettre à leur actif une stabilité thermique excellente, une grande résistance naturelle à l'oxydation, une bonne réponse à certains anti-oxydants et une inertie totale vis-à-vis de l'eau.

En ce qui concerne la toxicité et la compatibilité avec les matériaux courants, les silanes ne paraissent pas poser plus de problèmes que les huiles minérales.

6.3.4 Les silicones

L'étude des silicones en tant qu'huiles lubrifiantes et fluides fonctionnels a donné naissance à une littérature luxuriante. Bien que le désir de perfection des chercheurs ait conduit à la synthèse de silicones de types fort divers, seules trois classes de silicones offrent à ce jour un intérêt pratique certain: il s'agit des silicones ordinaires ou polydiméthylsiloxanes, des silicones phénylés, constitués au moins en partie de chaînons phényl méthylsiloxane, et des silicones chlorophénylés, où chaque groupe phényle porte un ou deux atomes de chlore.

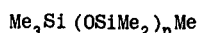
Chacune de ces trois classes présente des caractères bien spécifiques, et l'on aurait tort d'attribuer aux silicones en général telle ou telle propriété physique ou chimique. En bref:

- (a) les silicones ordinaires se distinguent par des propriétés physiques réellement hors-pair, surtout en ce qui concerne les relations viscosité-température et viscosité-volatilité. Leur résistance à la chaleur et à l'oxydation est très satisfaisante, sans plus; leur résistance aux radiations ionisantes est plutôt faible et leur pouvoir lubrifiant franchement insuffisant.
- (b) Les silicones phénylés apparaissent médiocres au point de vue des propriétés physiques mais rachètent ce handicap par une résistance remarquable à la chaleur, à l'oxydation et aux radiation ionisantes. Quant aux qualités lubrifiantes, elles sont encore inférieures à celles des silicones ordinaires.
- (c) Les silicones chlorophénylés sont voisins des phénylés à presque tous les points de vue, hormis leur faible résistance aux radiations ionisantes et leur pouvoir lubrifiant au moins passable.

Après cette mise en garde contre les généralisations hâtives, l'examen systématique des propriétés des silicones en fonction de leur nature chimique peut être abordé.

(a) Densité

Les silicones ordinaires (polydiméthylsiloxanes) peuvent être regardés comme les homologues du tétraméthylsilane SiMe_4 par insertions successives de groupes OSiMe_2 . Ils répondent donc à la formule générale:



où n vaut zéro pour le tétraméthylsilane.

Le poids moléculaire d'un polydiméthylsiloxane est donc donné par l'expression:

$$M = 88 + 74,1n$$

Quant au volume molaire, il est donné, en excellente approximation, au voisinage de la température ordinaire (20-25°C) par l'expression:

$$V = 136 + 76n \text{ (cc/mole)}$$

ce qui revient à dire que l'insertion d'une unité OSiMe_2 correspond à un accroissement du volume molaire de 76 cc. Il importe peu que nous ayons affaire à une espèce chimique pure ou à un mélange de molécules homologues.

Le poids spécifique au voisinage de 20°C se calcule donc a priori au moyen de la relation:

$$d = \frac{88 + 74,1n}{136 + 76n} \text{ (g/cc)}$$

Lorsque n tend vers l'infini, le poids spécifique tend vers la valeur $74,1/76$, soit environ 0,9975 g/cc. Cette relation approximative rend fort bien compte des densités mesurées à 20 ou à 25°C dans le cas d'oligomères définis ($n = 1-16$) et de mélanges dont le poids moléculaire moyen varie de 1.200 ($n = 15-16$) à 26.400 ($n = 355$) (29) (30) (31).

Le remplacement d'un groupe $-\text{SiMe}_2-$ par un groupe $-\text{SiPhMe}-$ accroît la densité. Pour une longueur donnée de la chaîne siloxanique, l'accroissement de densité est proportionnel au taux de substitution, comme le montrent les exemples suivants rassemblés dans le tableau n° 24.

TABLEAU 24

Densité et volume molaire de quelques siloxanes phénylés définis (32)

$n + m$	n	m	d_4^{20}	Volume molaire à 20°C (ml/mole)
1	1	0	0,9118	327,3
2	1	1	0,9244	402,9
	2	0	0,9761	445,1
3	1	2	0,9355	477,3
	2	1	0,9786	519,7
	3	0	1,0132	563,3
4	2	2	0,9807	594,1
	3	1	1,0132	636,4
	4	0	1,0400	679,5
5	4	1	1,0331	755,9
6	4	2	1,0327	827,5
7	5	2	1,0472	946,5
Formule générale: $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiPhMe})_n(\text{OSiMe}_2)_m\text{OSiMe}_3$				

Comme on le voit, le remplacement d'un groupe OSiMe_2 par un groupe OSiPhMe entraîne une élévation du volume molaire à 20°C d'environ 42 cc/mole, tandis que le poids moléculaire s'accroît de 62 g/mole. La contribution d'un maillon OSiPhMe au volume molaire est voisine de 118 cc/mole. Lorsque le poids moléculaire tend vers l'infini, la densité des silicones complètement phénylés (rapport Ph/Me = 1) doit donc tendre vers $136/118 = 1,154$ g/cc à 20°C .

Le tableau n° 25 concerne des silicones commerciaux.

TABLEAU 25

Influence du rapport Ph/Me sur la densité des silicones commerciaux (33)

Rapport numérique Ph/Me	Densité à 25°C (g/cc)
0,00	0,966
0,42	1,070
0,67	1,092

Le remplacement du groupe SiMe_2 par un groupe SiMeR , où R représente un radical alkyle primaire normal, abaisse la densité d'autant plus fortement que R est plus lourd, comme on le voit d'après le tableau n° 26.

TABLEAU 26

Densité de quelques poly-(alkyl, méthylsiloxanes) expérimentaux constitués entièrement d'unités (OSiMeR). Le poids moléculaire moyen varie de 1.500 à 10.000 selon les produits (34)

Nature du radical R	Densité à 25°C (g/cc)
Ethyle	0,9646
Propyle	0,9443
Butyle	0,9332
Pentyle	0,9214
Hexyle	0,9164
Octyle	0,9056
Décyle	0,8994
Dodécyle	0,8942
Tétradécyle	0,8932

Enfin, le remplacement du groupe SiMe_2 par le groupe $\text{MeSiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ entraîne un accroissement important de la densité. Le tableau n° 27 (Réf. 35) en donne quelques exemples.

TABLEAU 27

Densité de quelques silicones constitués entièrement d'unités ($\text{OSiMeCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)

Viscosité (cs) à 25°C	Densité à 25°C (g/cc)
300	1,25
1.000	1,28
10.000	1,30

Les méthylsilicones voient leur densité décroître d'environ 14% lorsque la température croît de 0 à 150°C (Réf. 36).

(b) Point de figeage

D'une façon générale, les composés renfermant la structure siloxanique $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ cristallisent avec une difficulté extrême ou demeurent en surfusion permanente; en tous cas, les points de congélation ou de figeage apparaissent très bas compte tenu du nombre d'atomes lourds (C, O, Si) de la molécule.

Le tableau n° 28 reproduit les températures de fusion des méthylsiloxanes renfermant de 1 à 8 atomes de silicium.

TABLEAU 28

Points de fusion des méthylsiloxanes définis légers (31,6)

$\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{Me}$ n =	Point de fusion °C
0	-100
1	-66
2	-86
3	-80
4	-70 (-84)
5	-59 (-80)
6	-78
7	-63

Les divergences importantes entre les valeurs mesurées par des expérimentateurs différents dans les cas du penta- et de l'hexasiloxane suggèrent que ces fluides cristallisent malaisément et de manière peu reproductible.

Pour les méthylsilicones commerciaux, qui sont des mélanges très dispersés, le point de figeage paraît tendre vers un plafond de -50°C à mesure que le poids moléculaire moyen augmente (31). Le fait que les viscosités de ces fluides à leur température de figeage varient de 500 à 10.000 cs, valeurs relativement faibles, indique que nous avons affaire à une cristallisation, au moins partielle, et non à une simple vitrification (36).

Le remplacement d'un groupe méthyle par un groupe phényle entraîne une élévation du point de figeage; cette élévation est d'autant plus grande que le rapport Ph/Me est plus grand. En fait, le point de figeage des silicones phénylés dépend essentiellement du rapport Ph/Me et très peu du poids moléculaire moyen.

Les méthylalkylsilicones préparés par Brown (34) présentent des points de figeage d'autant plus élevés que le groupe alkyle est plus lourd. Il n'est toutefois pas permis d'en tirer des conclusions précises, car ces fluides ont des poids moléculaires moyens très différents et, dès lors, on ne peut pas les comparer entre eux à longueur de chaîne constante ni à poids moléculaire constant.

Enfin, les méthyl trifluoropropylsilicones (rapport $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3/\text{CH}_3 = 1$) se solidifient plutôt qu'ils ne se figent. Leur point de congélation croît en même temps que le poids moléculaire moyen: il vaut respectivement -48 , -40 et -32°C pour des viscosités à 25°C de 300, 1.000 et 10.000 cs (Réf.35).

Tout ce qui précède montre à suffisance que, d'une façon générale, les silicones demeurent fluides jusqu'à des températures très basses compte tenu de leur poids moléculaire et de leur viscosité à température normale. De toute évidence, cette propriété constitue une caractéristique propre à la chaîne polysiloxanique.

(c) Viscosité

Entre autres propriétés dignes de remarques, les chaînes siloxaniques confèrent aux molécules qui les renferment une extrême fluidité, compte tenu de leur poids moléculaire et de leur structure.

Le tableau n° 28 reproduit les valeurs des viscosités absolues à 100°F et à 210°F des méthylsiloxanes inférieurs.

TABLEAU 29

Viscosité absolue des méthylsiloxanes légers (29)

$\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{Me}$ n =	Viscosité absolue (C poises) à:	
	100°F ($37,8^\circ\text{C}$)	210°F ($98,9^\circ\text{C}$)
1	0,412	0,236
2	0,703	0,373
3	1,09	0,541
4	1,50	0,716
5	1,91	0,883
6	2,58	1,15
7	2,87	1,26
8	3,38	1,47
9	3,94	1,65
10	4,52	1,89

Les valeurs de ces viscosités sont étonnamment faibles lorsque l'on songe que le tétracosaméthylhendécasiloxane ($n = 10$) a un poids moléculaire de 829, c'est-à-dire sensiblement égal à celui d'un alcane de formule $C_{59}H_{120}$.

Certes, nous manquons de données viscosimétriques dans le cas d'hydrocarbures aussi lourds. On peut toutefois estimer la viscosité absolue à 40°C de la paraffine normale $C_{59}H_{120}$ (état surfondu) par extrapolation comme étant voisine de 80 centipoises.

Si on compare à présent le tétracosaméthylhendécasiloxane à l'alcane pourvu du même squelette, en remplaçant les atomes de silicium par des atomes de carbone et les atomes d'oxygène par autant de groupes CH_2 , c'est-à-dire à l'alcane $C_{45}H_{92}$ de structure $Me_3C(CH_2CMe_2)_{10}Me$, très proche de l'hendécaisobutylène hydrogéné, nous pouvons estimer que la viscosité absolue de ce dernier avoisine 35 centipoises à 40°C.

Tout ceci confirme bien la grande fluidité des méthylsiloxanes, comparés aux huiles courantes du même poids moléculaire ou de même structure géométrique.

D'après Wilcock (29), la viscosité absolue (η) (centipoises) à 100°F des méthylsiloxanes purs répond en excellente approximation à la formule:

$$\log \eta (100^\circ F) = -0,82 + 1,41 \log X$$

où X représente le nombre d'atomes de silicium de la molécule.

Cette expression ne peut être étendue aux méthylsilicones commerciaux qui sont des mélanges polydispersés, où les molécules lourdes contribuent plus à la viscosité que les légères.

Dans le cas de ces produits, il existe une expression empirique (37) liant la viscosité cinématique (centi-stokes) à 25°C à la masse moléculaire moyenne au nombre M:

$$\log \nu (25^\circ C) = 1,00 + 0,0123 M^{\frac{1}{2}}$$

Cette expression, valable pour $M \geq 2.500$, permet de calculer les chiffres consignés dans le tableau n° 30.

TABLEAU 30

Viscosité cinématique des méthylsilicones commerciaux
en fonction du poids moléculaire moyen (37)

M	Viscosité cinématique (cs à 25°C)
2.500	40
5.000	75
10.000	170
20.000	550
50.000	5.600
100.000	7.800

Elle reproduit fidèlement les données expérimentales de Hunter et al. (31). Une fois encore, on est surpris de constater qu'un fluide de poids moléculaire moyen égal à 10.000 présente une viscosité d'à peine 170 cs à 25°C, tandis qu'un polyisobutylène de même poids moléculaire moyen constitue une véritable glu.

Il existe deux raisons principales à la fluidité étonnante des méthylsilicones par rapport à celle des polyisobutylènes isomorphes:

1. La faible cohésion interne des silicones, qui se traduit par une tension superficielle spécialement basse: celle-ci passe de 16 dynes/cm à 25°C pour l'hexaméthylidisiloxane à 21 dynes/cm pour les silicones dont la viscosité atteint ou dépasse 100 cs à 25°C.
2. La structure même de la chaîne siloxanique, qui permet la libre rotation des liaisons Si-O sans que les groupes méthyle portés par deux atomes de silicium voisins se "bousculent". Dans les polyisobutylènes, au contraire, les rayons atomiques et les angles de valence de la chaîne principale sont tels que la rotation des liaisons CH_2-CMe_2 se trouve entravée. De là résulte non seulement qu'un silicone est plus fluide que le polyisobutylène de même longueur de chaîne, mais encore que le premier se caractérise par une relation viscosité-température plus favorable et par une stabilité thermique très supérieure.

Il faut noter, à ce propos, que dans le polymère hypothétique $(O-CMe_2)_x$ ou polyoxyisopropylidène, la présence d'un atome d'oxygène en lieu et place de groupe CH_2 du polyisobutylène donnerait lieu à des embarras d'ordre stérique rendant la molécule inviable. Déjà le di-t-butyléther est fort instable et difficile à préparer, pour des raisons stériques exposées par Brown et al. (38).

Comme on peut s'y attendre, le remplacement d'un groupe méthyle par un groupe phényle entraîne un accroissement de viscosité important. Le tableau n° 31 en fournit quelques exemples.

TABLEAU 31

Influence sur la viscosité du remplacement de groupes OSiMe₂ par des groupes OSiPhMe (32)

n + m	n	m	Viscosité cinématique (cs à 20°C)
2	1	1	3,75
	2	0	7,05
3	1	2	3,85
	2	1	7,77
	3	0	15,71
4	2	2	8,50
	3	1	15,90
	4	0	31,41

Formule générale:
 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiPhMe})_n(\text{OSiMe}_2)_m\text{OSiMe}_3$

On peut s'attendre aussi à ce que le remplacement d'un groupe méthyle par un groupe alkyle primaire normal supérieur accroisse la viscosité, mais aucune donnée expérimentale ne permet de confirmer cette hypothèse. Il en est de même dans le cas des méthyltrifluoropropylsilicones, qui doivent présenter une viscosité supérieure à celle des méthylsilicones de même longueur de chaîne.

Outre une fluidité remarquable, la chaîne siloxanique confère aux liquides qui la renferment une relation viscosité-température particulièrement avantageuse. Comme la viscosité varie fort peu en fonction de la température, l'indice de viscosité ASTM (VI ou VI_E) n'est d'aucune utilité, ses valeurs étant trop élevées pour revêtir la moindre signification pratique; d'autre part, la grandeur dite "pente ASTM" est d'un calcul et d'une interprétation malaisés.

Aussi exprime-t-on au mieux la relation viscosité-température des silicones au moyen de la grandeur dite "coefficient viscosité-température", qui se définit par l'expression:

$$\text{CVT} = 1 - \frac{\nu_{210}}{\nu_{100}}$$

où ν_{210} et ν_{100} représentent respectivement les viscosités cinématiques à 210 et 100°F. En fait, ce coefficient correspond à la perte relative de viscosité lorsque la température passe de 100 à 210°F, donc de 37,8 à 98,9°C.

Dans le cas des méthylsilicones, le coefficient viscosité-température croît lentement à poids moléculaire moyen croissant: il vaut 0,53 pour un silicone de viscosité égale à 5 cs à 25°C et tend vers 0,60 à mesure que le poids moléculaire augmente.

Comme on le voit, l'intérêt du coefficient viscosité-température, dans le cas des méthylsilicones, réside dans le fait qu'il est à peu près indépendant du poids moléculaire. Lorsque l'on s'adresse aux autres classes de silicones, ce phénomène se reproduit à condition que l'on compare entre eux des fluides de même composition.

Le tableau n° 32 donne les valeurs du coefficient viscosité-température des méthylalkylsilicones préparés par Brown (34). On voit que ce coefficient s'élève assez régulièrement à mesure que croît la longueur du groupe alkyle, et cette tendance est d'autant plus frappante que les silicones cités présentent des viscosités et des poids moléculaires moyens fort différents.

TABLEAU 32

Coefficient viscosité-température de divers méthylalkylsilicones (34)

(OSiMeR) _n , R =	CVT
Ethyle	0,672
Propyle	0,686
Butyle	0,671
Pentyle	0,704
Hexyle	0,707
Octyle	0,748
Décyle	0,774
Dodécyle	0,792
Tétradécyle	0,805

Le coefficient viscosité-température des méthylphénylsilicones dépend essentiellement du rapport Ph/Me et augmente à mesure que ce dernier se rapproche de l'unité. Le CVT est de 0,595 pour un rapport numérique Ph/Me = 0, il passe à 0,800 pour un rapport Ph/Me = 0,62.

Enfin, dans le cas des méthyltrifluoropropylsilicone, le coefficient viscosité-température passe de 0,829 à 0,872 lorsque la viscosité à 25°C passe de 250 à 10.000 cs (Réf.35).

Le coefficient viscosité-température des huiles courantes ne descend presque jamais en-dessous de 0,80, et la valeur numérique de ce coefficient, pour un silicone, donne d'emblée une idée de sa nature chimique.

Au point de vue de la rhéologie, les silicones manifestent le comportement pseudoplastique, c'est-à-dire qu'ils deviennent de moins en moins visqueux à taux de cisaillement (gradient de vitesse) croissant. Ceci ne doit pas surprendre, car c'est une propriété générale des fluides macromoléculaires à structure linéaire. Le phénomène en soi s'explique sans peine: plus le taux de cisaillement est élevé, plus les molécules tendent à s'orienter parallèlement à leur vitesse de déplacement, ce qui produit le même effet qu'une réduction de la viscosité. Pareille modification est réversible pourvu que l'écoulement soit laminaire (la turbulence peut conduire à la dégradation chimique de certains polymères particulièrement fragiles tels que les polyisobutylènes et les polyméthacrylates). Lorsque la viscosité est très élevée, elle ne répond pas de façon instantanée aux variations du taux de cisaillement, et l'on assiste au phénomène d'hystérèse thixotropique.

D'une façon générale, le caractère pseudoplastique des méthylsilicones est d'autant plus apparent que leur poids moléculaire moyen est plus haut (39); le silicone le moins visqueux est insensible au cisaillement alors que le plus visqueux y est très sensible.

Johnson (40) a poursuivi les recherches de Currie et Smith (39) en opérant à différentes températures (de 21 à 224°C) et à des taux de cisaillement jusqu'à 750.000 sec⁻¹. En aucun cas une dégradation chimique des silicones n'a été observée. Chose curieuse, les courbes viscosité apparente-taux de cisaillement de tous les méthylsilicones examinés tendent à se confondre pour les valeurs très élevées du taux de cisaillement: ainsi, pour un taux de cisaillement de 750.000 sec⁻¹, la viscosité apparente vaut de 150 à 200 centipoises, indépendamment du poids moléculaire moyen et, qui plus est, de la température elle-même. Ceci s'explique sans peine; en effet, lorsque le taux de cisaillement tend vers l'infini, les molécules tendent à s'aligner de façon parfaite de sorte que leur viscosité réelle (viscosité tangente) s'affranchit non seulement à la longueur de la chaîne, pourvu que celle-ci soit supérieure à une valeur minimale, mais encore de l'agitation thermique, c'est-à-dire de la température.

Comme c'est le cas pour tous les liquides organiques, la viscosité des silicones augmente aussi avec la pression. Des mesures effectuées sur deux méthylsilicones différents, l'un de poids moléculaire moyen 8.800 (environ 140 cs à 25°C) et l'autre de poids moléculaire moyen 30.500 (environ 1.400 cs à 25°C), à 25, 40, 60 et 80°C montrent que les courbes donnant $\log \eta/\eta_0$ en fonction de la pression se confondent pratiquement pour les deux huiles, indépendamment de la température (41), jusqu'à une pression d'au moins 2.000 kg/cm². Cette courbe unique présente une légère concavité tournée vers le bas: lorsqu'on passe de 0 à 2.000 kg/cm², la viscosité absolue est multipliée par environ 12,5.

Compte tenu des difficultés inhérentes à la mesure précise de la viscosité aux pressions élevées, ces données concordent fort bien avec celles de Boelhouwer (42). Le tableau n° 33 reproduit quelques résultats significatifs concernant trois méthylsilicones de poids moléculaire très différent.

TABLEAU 33

Influence de la pression sur la viscosité des méthylsilicones à différentes températures (42)

	Silicone I (20 cs à 25°C)			Silicone II (100 cs à 25°C)			Silicone III (1.000 cs à 25°C)		
	30°C	90°C	150°C	30°C	90°C	150°C	30°C	90°C	150°C
Viscosité absolue (c poises) sous:									
0 bars	19,7	7,4	3,5	88	31,5	14,8	880	325	152
1.200 bars	113	40	20,2	530	174	84	5.200	1.730	890
$\eta_{1.200}/\eta_0$	5,74	5,40	5,76	6,02	5,52	5,68	5,91	5,32	5,85

On voit que le rapport des viscosités absolues sous 1.200 bars et sous pression ordinaire est compris entre 5 et 6 quels soient le poids moléculaire moyen et la température.

Les données font défaut au sujet de la relation viscosité-pression des silicones phénylés et autres. Toutefois la supériorité des méthyltrifluoropropylsilicones par rapport aux méthylsilicones en ce qui concerne les propriétés lubrifiantes à l'égard des métaux durs serait due au fait que la viscosité des premiers croît plus vite à pression croissante (43). Cette particularité expliquerait leur résistance de film plus élevée et, partant leur action anti-usure plus efficace.

(d) *Volatilité*

Les tensions de vapeur des méthylsiloxanes définis (de Si₂ à Si₁₁) ont été mesurées de 20 à 250°C (29). Le tableau n° 34 reproduit les températures d'ébullition sous pression normale -mesurées ou extrapolées- de ces composés, auxquels nous joignons le tétraméthylsilane.

TABLEAU 34
Températures d'ébullition sous pression ordinaire des
méthylsiloxanes inférieurs (29)

$\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{Me}$ n =	Eb_{760} (°C)
0	26,5
1	99,5
2	150,2
3	193,5
4	220,5
5	245,3
6	270,0
7	290,0
8	307,5
9	314,0
10	322,8

En comparant les températures d'ébullition des méthylsiloxanes avec celles des paraffines normales de poids moléculaire voisin, on constate que les siloxanes bouillent beaucoup plus bas, l'écart croissant avec le poids moléculaire. Par exemple, le point d'ébullition du disiloxane est de 99°C, alors que la n-paraffine C₁₁H₂₄ bout à 196°C, mais l'heptasiloxane bout à 270°C tandis que la n-paraffine qui s'y assimile (C₃₈H₇₈) bout à 511°C.

Certes, les alcanes ramifiés sont notablement plus volatils que l'alcane normal correspondant (la différence de volatilité est d'autant plus marquée que l'isomère renferme plus de groupes méthyles non géminés), mais aucun d'entre eux ne bout aussi bas que le méthylsiloxane de poids moléculaire voisin. Or les isoalcanes sont précisément, à poids moléculaire égal, les plus volatils de tous les hydrocarbures.

En bref, on peut dire que, à poids moléculaire égal, les méthylsiloxanes sont de loin les plus volatils de tous les fluides utilisables comme lubrifiants.

Il serait intéressant de pouvoir comparer la volatilité des méthylsiloxanes avec celle des isoparaffines isomorphes de formule générale Me₃C(CH₂CMe₂)_nMe. On manque malheureusement de données à ce sujet. On sait seulement que le 2, 2, 4, 4-tétraméthylpentane bout, sous pression normale, à 122,3°C, contre 99,5°C pour son isomorphe l'hexaméthylidisiloxane. Il semblerait que les méthylsiloxanes fussent légèrement plus volatils que les paraffines nanties d'un squelette identique.

Lorsque l'on porte en graphique les viscosités absolues à 40°C (ou à 100°F, ce qui revient à peu près au même) des méthylsiloxanes inférieurs et des n-alcanes en fonction des températures d'ébullition sous pression normale, il appert que les siloxanes sont un peu plus visqueux que les n-alcanes à point d'ébullition égal. Certes, la différence est peu importante au voisinage de 40°C, mais elle ne peut que croître à mesure que l'on envisage des températures plus basses, puisque la viscosité des siloxanes est moins sensible à la température que celle des alcanes. Par malheur, les données manquent au sujet de la viscosité des siloxanes inférieurs à basse température.

Quoi qu'il en soit, il est certain que les méthylsiloxanes présentent une relation viscosité-volatilité particulièrement avantageuse, car ils surclassent même les paraffines, déjà très intéressantes à ce point de vue.

Les choses se présentent de façon différente dans le cas des méthylsilicones commerciaux, qui constituent des mélanges de molécules homologues à dispersité plus ou moins large. Chaque fois qu'il importe de disposer d'une huile à la fois fluide et peu volatile, il y a intérêt à chasser par distillation les fractions légères, qui contribuent à accroître la volatilité plutôt que la viscosité.

En pratique, les méthylsilicones commerciaux ayant une viscosité d'au moins 50 cs à 25°C ont tous une tension de vapeur d'environ 0,01 mm de mercure à 200°C (36).

A défaut de données précises, on peut prévoir que les silicones autres que les méthylsilicones courants présentent une relation viscosité-volatilité nettement moins favorable. Cette hypothèse se confirme dans le cas des méthyltrifluoropropylsilicones, beaucoup plus volatils, à viscosité égale, que les méthylsilicones (44). On connaît par ailleurs l'influence néfaste, sur la relation viscosité-volatilité des huiles, du remplacement d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, d'où résultent à la fois un épaissement et un accroissement de volatilité considérables.

Les méthylsilicones étêtés d'une viscosité supérieure à 20 cs à 25°C ne perdent pas plus de 0,5% de leur poids après 24 heures à 150°C au contact de l'air (36).

(e) *Inflammabilité*

Comme on vient de le voir, les silicones et, en particulier, les méthylsilicones, se caractérisent par une relation viscosité-volatilité spécialement avantageuse. Or ils présentent, de surcroît, une résistance à la chaleur et à l'oxygène supérieure à celle de la plupart des fluides lubrifiants. On peut donc prévoir que les silicones seront moins inflammables, pour une viscosité égale, que les huiles courantes.

Cette prévision se vérifie fort bien en ce qui concerne le point d'éclair, du moins si l'on considère les méthylsilicones et les méthylphénylsilicones. Les silicones renfermant des groupes alkyle supérieures sont en effet beaucoup moins inertes, et partant plus inflammables, que les silicones ordinaires et phénylés.

Les méthylsilicones sont des fluides auto-extincteurs: il apparaît malaisé de leur attribuer un point de feu. Le tableau n° 35 reproduit les caractéristiques d'inflammabilité de quelques silicones commerciaux (45).

TABLEAU 35
Caractéristiques d'inflammation de quelques
silicones commerciaux

Composition	Viscosité (cs) à 100°F	Point d'éclair COC (°C)	Point de feu (°C)	Point d'auto- inflammation (°C)
Méthylsilicones (OSiMe ₂) _x	0,57*	< 40	-	493
	2,5	107	-	485
	8,1	177	-	468
	17,0	235	-	460
	44,9	243	-	482
	57,8	241	-	485
	82,5	316	-	477
	120	324	-	477
272	330	-	488	
Éthylsilicones (OSiEt ₂) _x	10,5	124	138	321
	38,3	160	193	263
	50,0	182	235	310
	96,0	146	163	321
Méthylphénylsili- cones (OSiMe ₂) _x (OSiPhMe) _y	2,8	152	163	504
	17,8	224	282	524
	32,0	?	?	532
	61,5	224	257	527

*Ce fluide est constitué d'hexaméthylsiloxane à peu près pur, dont le point d'éclair COC vaut -1°C.

On voit que les éthylsilicones n'ont rien de fluides difficilement inflammables; quant aux silicones phénylés, ils apparaissent inférieurs aux méthylsilicones en ce qui concerne le point d'éclair et supérieurs en ce qui concerne le point d'inflammation spontané.

Les méthylalkylsilicones expérimentaux de Brown (34) présentent des points d'éclair (COC) de 282 à 316°C pour des viscosités de 67 à 298 cs à 100°F. Ces valeurs très élevées ne laissent pas de surprendre, de l'avis même de l'auteur.

Les méthyltrifluoropropylsilicones ont des valeurs particulièrement élevées pour les points de feu, tandis que les points d'éclair sont plutôt inférieurs à ceux des silicones ordinaires de même viscosité.

(f) *Compressibilité*

D'une façon générale, le squelette polysiloxanique confère aux fluides qui le renferment une compressibilité assez élevée. Cette dernière constitue un inconvénient dans le cas des huiles destinées à actionner des dispositifs hydrauliques, car une partie de l'énergie mise en oeuvre est absorbée par l'huile sans produire de travail mécanique et restituée de façon intempestive lors de la décompression, d'où le risque de coups de bélier. Au contraire, une compressibilité élevée représente un avantage dans le cas des fluides destinés aux amortisseurs hydrauliques.

Le tableau n° 36 reproduit les valeurs de la densité en fonction de la pression, à 25 et à 100°C, pour divers fluides commerciaux.

TABLEAU 36

Densité en fonction de la pression pour divers fluides commerciaux (46)

Fluide	Densité (g/cc)					
	à 25°C sous :			à 100°C sous :		
	0 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²	0 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Huile paraffinique	0,900	0,921	0,940	0,855	0,884	0,905
Huile naphthénique	0,940	0,962	0,980	0,894	0,923	0,945
Extrait aromatique	0,980	1,001	1,018	0,932	0,961	0,982
Méthylsilicone	0,970	1,015	1,045	0,906	0,964	1,002
Bis(2-éthylhexyl)- sébaçate	0,913	0,938	0,959	0,861	0,894	0,920

A partir des données de ce tableau, on calcule sans peine les réductions relatives du volume et les modules de compressibilité sécants correspondant à une pression de 1.000 kg/cm². Le tableau n° 37 reproduit les résultats de ces calculs.

TABLEAU 37

Compressibilité de divers fluides hydrauliques
calculée à partir des données de (46)

Fluide	Réduction relative du volume sous 1000 kg/cm ² (%)		Module de compressi- bilité sécant sous 1000 kg/cm ² (kg/cm ²)		Module de compressi- bilité sécant sous 1000 kg/cm ² (lb/in ²)	
	25°C	100°C	25°C	100°C	25°C	100°C
Huile paraffinique	4,7	6,5	21.300	15.400	303.000	219.000
Huile naphthénique	4,4	6,1	22.800	16.400	324.000	233.000
Extrait aromatique	3,8	5,5	26.300	18.200	374.000	259.000
Méthylsilicone	7,4	10,6	13.500	10.600	192.000	151.000
Bis(2-éthylhexyl)- sébaçate	5,2	7,4	19.200	13.500	273.000	192.000

Les méthylsilicones sont donc environ deux fois plus compressibles que les huiles aromatiques.

Hopkins et ses collaborateurs (47) ont mesuré la compressibilité de différentes huiles commerciales, de 38 à 371°C, jusqu'à une pression de 10.000 lb/in² (703 kg/cm²). Dans les cas d'un silicone phényle et d'un silicone chlorophényle, les modules de compressibilité sécants croissent linéairement avec la pression à toutes les températures: le rapport des accroissements du module et de la pression varient de 5-6 à 3-5 à 371°C.

Enfin, le tableau n° 38 reproduit quelques données quant à la compressibilité de deux méthylsilicones commerciaux aux pressions élevées et au voisinage de la température ordinaire.

TABLEAU 38

Compressibilité de deux méthylsilicones commerciaux
au voisinage de la température ordinaire (36)

Pression (lb/in ²)	Silicone SF 96 (100) (100 cs à 25°C)		Silicone SF 96 (1000) (1000 cs à 25°C)	
	Diminution relative du vol. (%)	Module sécant (lb/in ²)	Diminution relative du vol. (%)	Module sécant (lb/in ²)
10.000	5,6	178.000	5,0	200.000
20.000	9,2	218.000	8,5	235.000
30.000	11,6	258.000	11,0	272.000
50.000	15,2	329.000	14,5	345.000

On constate, en accord avec ce qui précède, que le module sécant croît linéairement avec la pression. D'autre part, un accroissement du poids moléculaire moyen réduit quelque peu la compressibilité.

(g) *Stabilité thermique*

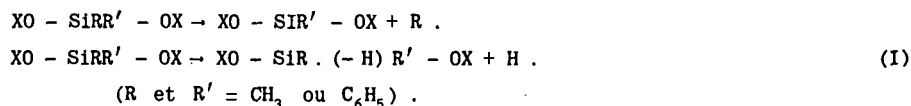
Les silicones courants (ordinaires et phénylés) ne constituent pas des milieux propices à l'initiation ou à la propagation des réactions radicalaires qui, le plus souvent, régissent la décomposition thermique des composés organiques.

L'initiation des processus radicalaires apparaît malaisée du fait que toutes les liaisons interatomiques sont relativement stables (Si-C, Si-O, liaisons C-H des groupes méthyle et phényle); en outre, la liaison Si-O présente un caractère polaire fort accentué et tend à se rompre par voie hétérolytique (cette rupture est favorisée par la catalyse acido-basique) plutôt que par voie homolytique.

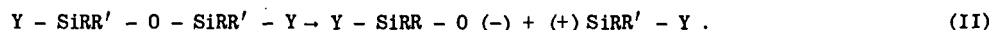
La propagation des processus radicalaires se heurte, quant à elle, à la stabilité toute particulière des liaisons C-H, de sorte que les réactions d'échange d'hydrogène sont fortement entravées. Aussi la décomposition thermique des silicones ordinaires et phénylés requiert-elle des températures plus élevées que celle des huiles courantes, mis à part les fluorocarbures et les polyoxyphénylènes.

Une fois la température suffisamment élevée pour que la pyrolyse ait lieu avec une vitesse mesurable, deux types de réactions sont possibles, qui entraînent des effets tangibles très différents (48):

1. Rupture, probablement homolytique, des liaisons Si-C et, sans doute aussi, des liaisons C-H, avec formation d'un radical léger (H , CH_3 ou C_6H_5) et d'un radical macromoléculaire:



2. Rupture, probablement hétérolytique, des liaisons Si-O, avec formation d'un couple d'ions macromoléculaires:



Si les réactions (I) prédominent, il se forme des fragments légers (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6) d'une part, des polymères réticulés par combinaison des radicaux siliciés d'autre part: le liquide perd du poids et s'épaissit, éventuellement jusqu'à la gélification totale. Si, au contraire, la réaction (II) prédomine, une réaction intramoléculaire ionique en chaîne donne naissance à des oligomères cycliques plus ou moins volatils: dès lors, le liquide se fluidifie au lieu de s'épaissir, surtout en système fermé, alors que les oligomères ne peuvent s'évaporer.

Le comportement des silicones à la chaleur en atmosphère inerte dépend donc beaucoup des conditions opératoires (température, présence d'espèces catalytiques, système ouvert ou fermé), car ces différents facteurs régissent l'importance relative des deux types de processus d'altération, et des essais aussi réalistes que possible sont requis en vue de fournir des résultats significatifs en pratique.

On sait depuis longtemps que la distillation destructive, à 350-400°C, des polydiméthylsiloxanes cycliques de haut poids moléculaire donne naissance aux oligomères cycliques renfermant de 3 à 9 atomes de silicium (49,50). Le fait que la dégradation soit catalysée par les bases indique un mécanisme ionique plutôt que radicalaire.

Les méthylsilicones linéaires ne se comportent pas autrement que leurs analogues cycliques. L'étude la plus ancienne effectuée à ce sujet (51) a consisté à chauffer un méthylsilicone commercial à 250°C durant 168 heures en tube de verre scellé, en présence d'une faible quantité d'oxygène, d'hélium ou d'azote. Dans ces conditions, il semble que seule la réaction de dépolymérisation ait lieu (réaction (II) ci-dessus, suivie d'une dégradation en chaîne) et qu'elle tende vers un équilibre, comme on peut s'y attendre dans le cas d'un système fermé. Cet équilibre s'établit plus ou moins vite en présence de différents métaux, et l'air exerce un certain effet accélérateur.

Le tableau n° 39 reproduit quelques résultats significatifs.

TABLEAU 39
Altération thermique d'un méthylsilicone commercial
en tube scellé à 250°C dans diverses conditions (51)

Atmosphère gazeuse	Métal présent	Viscosité (cs) à 100°F après:		
		24 heures*	72 heures	168 heures
Air	Néant	67,3	64,8	62,4
	Cu	67,4	64,8	63,8
	Acier	67,6	64,3	62,4
	Pb	66,5	64,2	59,5
	Se	55,9	57,3	57,9
	Te	65,9	64,9	52,1
Azote	Néant	72,3	70,9	69,2
	Cu	72,2	70,2	69,2
	Acier	72,4	71,4	69,1
	Pb	64,1	62,7	62,9
	Se	56,9	65,5 (?)	56,8
	Te	71,9	69,1	48,8

* Viscosité initiale: 72,4 cs à 100°F.

Comme on le voit, le cuivre et l'acier sont inertes; le plomb, le sélénium et le tellure exercent, au contraire, un effet catalytique certain. En outre, la dégradation apparaît d'une lenteur extrême en l'absence d'air et de métaux actifs. Au reste, il semble que les processus radicalaires conduisant à la formation d'un gel ne se manifestent pas encore à 250°C.

Les silicones phénylés sont plus réfractaires encore à la pyrolyse que les silicones ordinaires. Des essais analogues à ceux décrits ci-dessus ont été effectués à 300°C en atmosphère inerte (33): après 168 heures, on note des variations négligeables de la viscosité, aucun métal n'exerçant d'effet bien net, à l'exception peut-être du plomb, qui paraît favoriser la formation des oligomères les plus légers.

De deux silicones à haute teneur en groupes phényle, de composition identique mais de poids moléculaire moyen différent, le plus léger présente, mesuré à l'isoténoscope, un seuil de pyrolyse de 432°C contre 400°C pour le plus lourd, ce qui est normal. Ces produits apparaissent très proches, à ce point de vue, du bis(m-phénoxyphénoxy-phényl)éther, dont le seuil de pyrolyse est de 446°C (Réf.52).

Les silicones trifluoropropylés ne semblent pas jouir d'une stabilité thermique exceptionnelle: après avoir passé 24 heures à 288°C sous azote, en tube de verre scellé, un silicone fluoré commercial typique voit sa viscosité à 210°F passer de 30 à 26,4 cs (Réf.35). Pareil fluide est donc nettement moins stable que les silicones phénylés, sans doute à cause de la fragilité relative de la liaison unissant les deux groupes CH_2 - cette liaison ne bénéficie pas de l'effet stabilisant du groupe CF_3 .

On manque de données quant à la stabilité thermique des silicones renfermant des groupes alkyle supérieurs. Compte tenu de la présence de liaisons carbone-carbone non particulièrement robustes, on pourrait s'attendre à une stabilité réduite par rapport à celle des méthylsilicones ordinaires.

Tandis qu'il n'existe aucun additif capable d'augmenter de façon importante la stabilité thermique des fluides courants, celle des silicones ordinaires et phénylés se trouve exaltée par l'incorporation de quantités très faibles de cérium (0,02-0,03% de métal), pourvu que cette incorporation ait lieu dans des conditions définies. En même temps, on observe un accroissement notable de la résistance à l'égard de l'oxygène, comme si cette dernière était régie par la stabilité thermique (53,54). En bref, on obtient un silicone cérié pourvu de propriétés à la fois antioxydantes et stabilisantes en faisant réagir un chélate céreux ou cérique (par exemple un acétylacétonate) avec un silicone spécial riche en liaisons Si-H, puis en mélangeant le produit résultant avec le silicone à stabiliser et en soumettant le tout à un barbotage d'air de plusieurs heures au voisinage de 275°C.

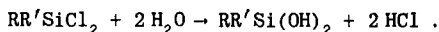
Ainsi traités, les silicones ordinaires et les silicones faiblement phénylés se décomposent beaucoup moins vite, même à 400°C, que les fluides non traités. L'effet caractéristique du cérium réside en une inhibition des processus générateurs d'oligomères cycliques: dès lors, la perte de viscosité est amoindrie et, dans certains cas (silicones phénylés), le liquide s'épaissit même au lieu de se fluidifier.

Il semblerait que le cérium opérât par voie catalytique, en orientant les réactions initiées par la rupture des liaisons Si-O dans le sens de la formation de molécules réticulées.

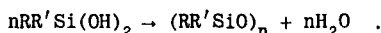
Enfin, l'incorporation de cérium n'exerce guère d'effet dans le cas des silicones fortement phénylés: au reste, pour ceux-ci, même en l'absence de cérium, la réticulation l'emporte de loin sur la dépolymérisation.

(h) Résistance à l'hydrolyse

En pratique, les silicones sont totalement inertes à l'égard de l'eau, et leur résistance à l'hydrolyse ne pose aucun problème. On pouvait s'attendre à ce qu'il en fût ainsi, du moins en ce qui concerne les liaisons siloxaniques Si-O. La préparation des silicones implique en effet la formation transitoire de silanediols à partir de dichlorosilanes:

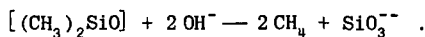


Or les silanediols sont instables; même en présence d'un grand excès d'eau, ils se déshydratent spontanément en constituant des oligomères linéaires cycliques:



Les acides et les bases accélèrent encore ce processus et favorisent, de surcroît, la conversion des oligomères en hauts polymères linéaires (réaction de redistribution).

Dès lors, le processus inverse, c'est-à-dire l'hydrolyse des polysiloxanes, ne peut avoir lieu sinon dans des conditions d'une extrême sévérité. A 100°C, la soude caustique aqueuse n'attaque ni l'hexaméthylidisiloxane ni les polydiméthylsiloxanes supérieurs; à 200°C, au contraire, elle détruit ces mêmes composés en quelques heures, avec formation de silicate et de méthane (55):



Il peut donc y avoir hydrolyse non seulement des liaisons Si-O, mais encore des liaisons Si-C; ce phénomène requiert toutefois des conditions si sévères (haute température et présence de bases fortes) qu'il n'est pas à redouter dans la pratique. Quant aux acides forts, ils pourraient, aux températures élevées, catalyser la formation d'oligomères cycliques volatils.

(i) Résistance à l'autoxydation

Comme signalé plus haut, les silicones courants constituent des milieux peu propices au déroulement des processus radicalaires. Aussi l'oxygène ne les attaque-t-il pas de façon notable en-dessous de 180°C; à ce point

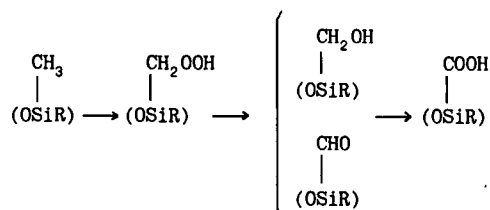
de vue, les silicones s'apparentent aux polyphénylènes, polyoxyphénylènes et fluides fluorés tout en se distinguant de ceux-ci par des propriétés physiques autrement avantageuses.

Dans les silicones ordinaires et phénylés, toutes les liaisons C-H font partie de groupements très réfractaires à l'oxydation (méthyle et, plus encore, phényle). Quant aux polydiphénylsiloxanes, qui n'offrent au reste aucun intérêt technique, l'oxygène ne les attaque pas du tout, même à 300°C (Réf.56).

Aux températures requises pour que l'oxydation des silicones commerciaux ait lieu à une vitesse mesurable, la vitesse de décomposition thermique est déjà importante: à côté des produits issus de l'oxydation proprement dite, on assiste à la formation d'oligomères cycliques, du moins en présence de certains métaux.

Des mesures effectuées en système dynamique, avec analyse des produits gazeux, montrent que l'oxydation comprend deux étapes distinctes (56):

- (a) Dans la première, l'oxygène se combine au silicone, très probablement à l'état de fonctions hydroperoxyde, alcool, aldéhyde et acide, la séquence réactionnelle partant de l'hydroperoxyde pour aboutir à l'acide:



- (b) Dans la seconde, la liaison unissant le silicium à un des carbones fonctionnels ci-dessus se rompt: il se forme surtout du formaldéhyde et de l'acide formique qui, à leur tour, peuvent se décomposer partiellement avec formation d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, d'hydrogène et d'eau. D'autre part, les radicaux siliciés issus de la rupture des liaisons Si-C se combinent entre eux et constituent des molécules réticulées.

Pour un rapport pondéral donné de l'oxygène consommé au silicone de départ, la fraction de l'oxygène consommé qui se retrouve dans les fragments gazeux croît avec la température, à cause de la fragilité des liaisons entre un atome de silicium et un carbone porteur d'oxygène (57).

Atkins et ses collaborateurs (51) ont étudié de façon assez détaillée l'autoxydation des méthylsilicones commerciaux, soit en système dynamique (barbotage d'air ou d'oxygène), soit en système statique (simple exposition à l'air). Les résultats de ces auteurs méritent un examen attentif.

A 175°C, les méthylsilicones commerciaux apparaissent totalement inertes. Soumis à un barbotage d'air, ils s'épaississent quelque peu au cours des premières 24 heures, après quoi leur viscosité ne varie plus: ceci s'explique par la vaporisation des fractions les plus légères, sans aucune altération chimique.

A 200°C et en système dynamique, on assiste d'une part à un épaississement d'autant plus rapide, en général, que le poids moléculaire moyen est plus élevé, d'autre part à un dégagement de formaldéhyde et d'acide formique. Il ne se forme pas, semble-t-il, à cette température, de quantités importantes d'oligomères volatils. Le tableau n° 40 reproduit quelques résultats caractéristiques, obtenus dans un appareillage de verre et en l'absence de métaux.

TABLEAU 40

Altération oxydative et thermique d'un méthylsilicone commercial en système dynamique (51)

Gaz	Viscosité (cs) à 100°F*	Formation de HCOH + HCOOH (mole/g x 10 ⁵)	Perte de poids (%)
Air	107	17	2
Oxygène	120	26	2
Hélium	84	1	1

* Viscosité initiale: 72,4 cs à 100°F.
Conditions opératoires: 200°C, durée 168 heures, 25 g d'huile, 20 ml de gaz/min.

On voit combien l'oxydation est encore lente à 200°C. En outre, si l'on remplace l'oxygène ou l'air par de l'hélium, ce qui équivaut à effectuer la pyrolyse en système ouvert, on assiste à un léger épaississement du liquide, sans dégagement d'oligomères cycliques volatils. Ainsi, la rupture thermique des liaisons Si-C, responsable des processus de réticulation, s'observe dès 200°C, tandis que celle des liaisons Si-O, responsable de la formation d'oligomères cycliques, requiert une température plus élevée.

Des essais semblables à ceux décrits ci-dessus, effectués sur le même fluide mais à 225°C, donnent lieu à la gélification en moins de 24 heures; l'aldéhyde et l'acide formique se dégagent en abondance. Il ne se forme pas

plus d'oligomères volatils qu'à 200°C; la pyrolyse apparaît néanmoins beaucoup plus rapide, si l'on en juge par la vitesse d'épaississement sous barbotage d'hélium.

A 250°C, l'étude de l'autoxydation n'est plus possible en système dynamique, car les réactions sont par trop vives et les produits gazeux s'enflamment spontanément.

Les essais dits statiques, où le fluide est chauffé au contact de l'atmosphère sans agitation, apparaissent d'ailleurs plus réalistes que les essais dynamiques, surtout aux températures élevées, lorsque la vitesse de réaction est régie en tous cas par la vitesse de diffusion et de dissolution de l'oxygène. Le tableau n° 41 reproduit quelques résultats d'essais statiques à 250°C.

TABLEAU 41
Oxydation d'un méthylsilicone commercial en système
statique à 250°C, au contact de l'air (51)

Metal présent	Viscosité (cs) à 100°F après		Perte de poids (%) après	
	24 heures	48 heures	24 heures	48 heures
Néant	102	(gel)	2,5	5,5
Cuivre	107	1.226*	2,4	4,9
Plomb	83,8	(gel)	10,3	16,9
Sélénium	75,8	(gel)	3,6	6,3
Tellure	88,4	(gel)	2,4	4,7
Nickel	90,0	(gel)	2,6	5,7
Zinc	91,0	(gel)	2,4	5,0

* Gélification après 72 heures.
Viscosité initiale du fluide: 72,4 cs à 100°F.

Comme on le voit, seul le cuivre, dans ces conditions, retarde la gélification dans une mesure importante. Quant au plomb, il exerce un effet double: d'une part, il ralentit quelque peu l'épaississement, de l'autre il accélère la formation d'oligomères volatils (perte de poids accrue) due à une décomposition purement thermique.

D'une façon générale, d'après les résultats d'Atkins, seuls le cuivre, le plomb, le sélénium et le tellure influencent de manière certaine l'autoxydation des méthylsilicones, mais leur action dépend beaucoup des conditions opératoires:

- Le cuivre ralentit notablement l'oxydation, tant en système dynamique qu'en système statique. En système dynamique, il favorise la formation d'oligomères volatils à 225°C mais non à 200°C.
- Le plomb exerce un effet complexe. En système dynamique, il ralentit le dégagement de formaldéhyde et d'acide formique (activité antioxydante), accélère la formation d'oligomères volatils (activité craquante) et se combine, de surcroît, avec le silicone en donnant naissance à des produits lourds et peu solubles. Ce dernier effet ne se manifeste pas en système statique.
- Le sélénium agit en partie à l'instar du cuivre mais, en outre, à 225°C, il favorise un type particulier de dépolymérisation thermique, qui donne naissance à des siloxanes plus légers mais non volatils. Dès lors, la viscosité du liquide s'abaisse au lieu de croître.
- Le tellure active l'oxydation à 200°C. A 225°C, il agit comme le sélénium, c'est-à-dire qu'il entraîne une fluidification du liquide.

Murphy et al. (33) se sont livrés, sur des silicones phénylés, à des essais d'oxydation semblables à ceux effectués par Atkins et al. (51) sur les silicones ordinaires. Il appert d'emblée que les silicones phénylés sont plus réfractaires et pratiquement inertes à moins de 200°C.

Il apparaît que les silicones phénylés s'altèrent beaucoup moins vite à 225°C que les silicones ordinaires à 200°C, toutes autres choses égales d'ailleurs. En outre, à 225°C, les silicones ordinaires se gélifient en moins de 24 heures.

La présence de cuivre est à peu près sans effet sur l'oxydation des silicones phénylés. Le plomb favorise l'épaississement et la formation d'oligomères volatils mais entrave l'oxydation proprement dite (formation de formaldéhyde et d'acide formique), comme il fait dans le cas des silicones ordinaires. Le sélénium accélère l'oxydation proprement dite et l'épaississement. Enfin, le tellure exalte l'épaississement mais non l'oxydation proprement dite.

En ce qui concerne les silicones trifluoropropylés, les données précises manquent. A 200°C, leur résistance à l'égard de l'air serait intermédiaire entre celle des silicones ordinaires et celle des silicones phénylés courants (35).

Il existe, au sujet des antioxydants destinés aux silicones, une littérature assez abondante mais rarement digne d'un examen approfondi. Cette question étant traitée au chapitre des additifs, on se limitera à citer les trois classes de composés chimiques qui paraissent les plus efficaces comme antioxydants dans le cas des silicones ordinaires et phénylés:

- Les hydrocarbures aromatiques à cycles condensés, par exemple le pyrène, le benzantracène, le benzo(a)-pyrène et le 1,1'-binaphtyle. Certains composés de ce type se révèlent utiles à 270°C pour des concentrations égales ou inférieures à 0,2%: ils agissent de toute évidence, en interceptant les radicaux libres, comme font l'anthracène, le pérylène et l'azulène dans le cas des aldéhydes et des huiles minérales (57).
- Certains dérivés organiques du sélénium, par exemple le diphénylséléniure, le diphenyldiséléniure et le dibenzylséléniure. Ces composés sont utiles à 260°C pour des concentrations correspondant à 0,5% de sélénium, mais ils corrodent le cuivre et l'argent. Ils agissent probablement, au moins en partie, comme réducteurs d'hydroperoxydes (58).
- Certains dérivés organiques du cuivre, du fer et, surtout, du cérium, à condition de les combiner chimiquement au silicone à protéger ou à un poly-(méthylhydrosiloxane): carboxylates de cuivre, de fer ou de cérium chélatés par la disalicylidènepropylènediamine (59), acétylacétonate cérique ou cérique (60), carboxylate de fer (61). On combine les deux réactifs en les chauffant sous barbotage d'air. Les produits préparés au départ d'acétylacétonate de cérium sont particulièrement efficaces, comme antioxydants et même comme stabilisants thermiques (53,54), dans le cas des silicones ordinaires ou faiblement phénylés mais tout à fait inopérants dans le cas des silicones chlorophénylés. Ces derniers répondent, au contraire, fort bien aux antioxydants préparés à partir d'un carboxylate de fer.

En général, les antioxydants à base de métaux à valence variable, présentent une efficacité digne de remarque car ils permettent d'atteindre des durées de service supérieures à 1.000 heures en présence d'air à 300°C. Ils offrent toutefois des inconvénients majeurs: leur préparation est malaisée et leur activité très variable en fonction de la concentration (leur concentration optimale couvre un intervalle étroit) et du degré d'aération. Plus celle-ci est intense, mieux l'antioxydant se comporte. Cette situation paradoxale d'un antioxydant qui n'opère de façon satisfaisante que dans les conditions les plus sévères n'est pas unique en son genre: on la retrouve dans le cas des esters inhibés au moyen d'un mélange d'une amine aromatique et d'un carboxylate ou phénolate de métal alcalin. L'explication de cette anomalie résiderait dans le fait que seule la forme oxydée du métal à valence variable exerce un effet inhibiteur (61), tandis que la forme réduite résultant de sa réaction avec les radicaux libres est inactive. A défaut d'une aération suffisante pour réoxyder la forme réduite à mesure qu'elle prend naissance, l'inhibiteur a tôt fait de se désactiver.

Enfin, on ne sait rien de précis quant à la résistance à l'autoxydation des silicones portant des groupes alkyle supérieurs. A priori, la présence de groupes CH_2 n'est pas de nature à sauvegarder, ni surtout à accroître cette résistance. D'après Brown (34), la température maximale de service continu de ces fluides au contact de l'air n'excéderait pas 150°C, même en présence d'antioxydants.

(j) Propriétés lubrifiantes

Dès le début de la commercialisation des silicones ordinaires et phénylés, on s'est aperçu que ces fluides constituaient des lubrifiants "durs", donnant lieu à un haut coefficient de frottement et à une usure élevée, et dépourvus de toute propriété extrême-pression. Si ces huiles peuvent donner satisfaction dans le cas du roulement (billes ou rouleaux), il n'en va pas de même, tant s'en faut, dans le cas du glissement, surtout s'il s'agit d'un couple de matériaux ferreux (62).

Grâce à leur relation viscosité-température très avantageuse et à leur bas point de figeage, les silicones ordinaires et phénylés sont certes des lubrifiants hors-pair en régime de graissage hydrodynamique. Au contraire, en régime de graissage limite, où la viscosité cesse de jouer un rôle, leur inertie chimique devient un handicap, car elle s'oppose à la formation d'un film lubrifiant par réaction avec les surfaces métalliques. Les inconvénients de cet état de choses ont beau être moins marqués pour certains couples de métaux que pour d'autres, des impératifs techniques et économiques permettent rarement de tenir compte de ce facteur. En outre, les agents d'onctuosité traditionnels sont soit insolubles dans les silicones, soit inactifs, soit corrosifs à l'excès.

Le moyen le plus sûr à ce jour de conférer aux silicones des propriétés lubrifiantes au moins passables sans entraîner d'effets secondaires gênants consiste à agir sur leur composition chimique par introduction d'atomes de chlore, de brome ou de fluor. Les mieux connus et les plus répandus de ces silicones modifiés sont les silicones chlorophénylés, dont la synthèse remonte à 1952 (Réf.63). Comme les atomes de chlore sont portés par des noyaux benzéniques et non par des carbones aliphatiques, ces fluides manifestent une stabilité à la chaleur très satisfaisante, égale ou supérieure à celle de leurs analogues non chlorés.

Il est hors de question d'examiner tous les articles publiés au sujet des propriétés lubrifiantes des silicones. De cette jungle, où pullulent contradictions et conclusions hâtives, on ne peut que tenter de dégager quelques principes généraux.

D'après les résultats d'une étude portant sur divers couples métalliques (64), les qualités lubrifiantes des silicones se dégradent de façon progressive à mesure que l'on passe des silicones ordinaires (rapport Ph/Me = 0) aux silicones complètement phénylés (rapport Ph/Me voisin de 1). Les couples acier-zinc, acier-chrome et acier-cadmium constituent toutefois des exceptions à cette règle. Les seuls résultats réellement satisfaisants sont enregistrés dans le cas des silicones ordinaires et du couple acier-métal blanc; ni les silicones ordinaires ni les silicones phénylés n'assurent un graissage correct des couples formés de deux métaux ferreux et, en particulier, du couple acier dur-acier tendre.

Le tableau n° 42 reproduit quelques résultats typiques obtenus au moyen de la machine Falex.

TABLEAU 42

Propriétés lubrifiantes comparées de silicones non chlorés et d'une huile minérale vis-à-vis du couple bronze-acier (64)

Huile	Température (°C)	Coefficient de frottement (relatif)	Usure (relative)
A	70	7	7
B	95	8	16
C	95	10	42
D	95	15	45
E	90	6	12

A: silicone ordinaire (grippage sous 23.000 lb/in²).
 B: silicone faiblement phénylé (grippage sous 20.000 lb/in²).
 C: silicone moyennement phénylé.
 D: silicone fortement phénylé (grippage sous 9.000 lb/in²).
 E: huile minérale SAE 30 (grippage sous 20.000 lb/in²).

Essai Falex: axe de bronze, mâchoires d'acier.
 Durée 2 heures, charge 4.500 lb/in².

Comme on le voit, les silicones ordinaires et peu phénylés s'apparentent aux huiles minérales courantes aux points de vue du coefficient de frottement, du pouvoir anti-usure et du pouvoir extrême-pression, tandis que les silicones moyennement et fortement phénylés leur sont fort inférieurs. Il semble que les silicones ordinaires et phénylés ne réagissent pas chimiquement sur les métaux: de cette inertie résultent leurs propriétés lubrifiantes défectueuses.

Par rapport aux silicones non halogénés, les chlorophénylés représentent un progrès sensible. Le tableau n° 43 reproduit quelques valeurs typiques du coefficient de frottement, mesurées à la machine Bowden-Leben à 25°C.

TABLEAU 43

Coefficient de frottement acier/acier en présence de silicones phénylés à teneurs croissantes en chlore (65)

Huile	Coefficient de frottement pour une vitesse de translation de:	
	0,01 cm/sec	1,00 cm/sec
D	0,53	0,41
A	0,49	0,36
B	0,41	0,32
C	0,29	0,19

D: silicone phénylé non chloré.
 A: silicone chlorophénylé (5,9% Cl).
 B: silicone chlorophénylé (10,2% Cl).
 C: silicone chlorophénylé (18,8% Cl).

Machine Bowden-Leben: plaque d'acier dur, bille d'acier tendre.

On constate que des teneurs élevées en chlore sont requises en vue d'une réduction importante du coefficient de frottement. Au point de vue du pouvoir anti-usure, mesuré à la machine 4-billes sous une charge de 20 kg, même l'huile C ci-dessus est quelquefois inférieure aux huiles minérales pures.

De toute évidence, les silicones chlorophénylés réagissent sur les métaux avec formation de chlorure, d'où résulte une amélioration du pouvoir anti-usure et du coefficient de frottement par rapport à ceux des silicones non chlorés. Les silicones chlorophénylés sont toutefois encore bien loin de donner toute satisfaction, surtout dans le cas du glissement acier/acier.

D'après Gainer (66), les silicones bromophénylés équivalent aux chlorophénylés et surclassent les fluorophénylés (sans doute à cause de l'inertie chimique du fluor porté par un noyau benzénique). On obtient des lubrifiants très efficaces - mais plus coûteux - en introduisant dans un silicone des groupes (trifluorométhyl)phényle.

Enfin, pour une même teneur en chlore, les silicones portant des groupes dichlorophényle sont plus efficaces que ceux portant des groupes monochlorophénylé.

Leur prix mis à part, les silicones trifluoropropylés constituent de bons lubrifiants: ils présentent d'excellentes qualités anti-usure à l'égard de l'acier et du bronze, des propriétés extrême-pression voisines de celles des meilleures huiles classiques et un coefficient de frottement très faible (35). De l'avis de Tabor et Winer (43), les qualités lubrifiantes de ces fluides vis-à-vis des métaux à dureté élevée résulteraient moins de leur réactivité chimique que du caractère particulier de leur relation viscosité-pression: leur viscosité s'accroît en effet plus vite à pression croissante que celle des silicones courants. Ces fluides assureraient dès lors un graissage hydrodynamique jusqu'à des pressions où les silicones classiques opèrent déjà en régime de graissage limite.

Il est possible de faire mieux encore en s'adressant à des silicones hautement élaborés, renfermant à la fois des groupes trifluoropropyle et des groupes dichloro-ou dibromophényle. Pareille association donne lieu à une synergie très marquée sans affecter par trop la relation viscosité-température ni le point de figeage (67). On peut toutefois mettre en doute l'intérêt pratique de fluides à ce point sophistiqués.

Les alkyl méthylsilicones préparés par Brown (34) concilient de façon plus ou moins heureuse les qualités physiques propres aux silicones et les qualités lubrifiantes des huiles hydrocarbonées. Au contraire des silicones courants, ces fluides répondent fort bien aux additifs extrême-pression chlorés, à l'instar des huiles minérales. En l'absence de tout additif, le tétradécyl méthylsilicone manifeste, à l'égard de différents couples métalliques, des propriétés anti-usure supérieures à celles des huiles minérales pures; à l'égard de l'aluminium, il surclasse même le stéarate de vinyle, c'est-à-dire un des meilleurs lubrifiants classiques.

Enfin, on ne peut passer sous silence les conceptions assez originales de Vinogradov et al. (68) concernant les propriétés lubrifiantes des silicones non halogénés. Ces auteurs montrent en effet que le pouvoir anti-usure des silicones se trouve exalté par l'addition d'hydrocarbures alkylaromatiques, par exemple de bright stock ou, mieux encore, d'un diarylméthane. D'une part, cette synergie se manifeste seulement au contact de l'oxygène, non sous atmosphère inerte; d'autre part, elle apparaît d'autant plus nette que le silicone et la fraction aromatique, pris isolément, sont plus oxydables. Ainsi, pour un silicone donné, le diphenylméthane constitue un additif supérieur au bright stock; de même, une fraction aromatique donnée est plus efficace à l'égard d'un silicone éthylé que d'un silicone ordinaire et, surtout, d'un silicone phénylé. Le pouvoir anti-usure d'une huile dépendrait donc de l'intervention de processus radicalaires. Si le déroulement de ces derniers est entravé par l'inertie chimique du milieu (silicones ordinaires et phénylé), le pouvoir anti-usure sera déficient, mais il sera possible de l'améliorer par addition de composés plus réactifs.

Cette théorie expliquerait que les alkyl méthylsilicones portant des groupes alkyle supérieurs constituent des lubrifiants meilleurs, parce que plus oxydables, que les silicones courants (34). Elle rendrait compte, en outre, du fait que les agents extrême-pression classiques, peu ou pas du tout actifs dans le cas des silicones ordinaires et phénylés purs, deviennent très actifs en présence d'un hydrocarbure oxydable, du moins au contact de l'oxygène (68). L'efficacité des additifs extrême-pression chlorés incorporés aux alkyl méthylsilicones, plus oxydables que les silicones courants (34), s'expliquerait de la même manière.

(k) Résistance aux radiations ionisantes

La radiolyse des différents types de silicones commerciaux a été assez bien étudiée, tant sur le plan académique que sur le plan pratique. L'altération subie par les silicones soumis aux radiations ionisantes résulte des réactions auxquelles participent les radicaux libres issus, en ordre principal, de la rupture des liaisons Si-C et C-H (69). Ces réactions sont de deux ordres:

- Formation de fragments gazeux (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6) par combinaison des radicaux légers.
- Formation de molécules réticulées par combinaison des radicaux polysiloxaniques: on assiste à l'épaississement du liquide, puis à l'apparition d'un gel et, enfin, à la gélification totale. Par exemple, dans le cas d'un silicone ordinaire d'une viscosité de 30.000 cs à 25°C, l'irradiation au moyen d'électrons accélérés, à la température ordinaire, entraîne l'apparition de gel pour une dose de 2,5 mégarads; pour une dose de 15 mégarads, le taux de gélification atteint 90%.

Si l'on admet que la densité de réticulation croisse linéairement avec la dose de radiations, la dose requise pour atteindre la gélification totale sera inversement proportionnelle au poids moléculaire moyen du fluide pour une composition donnée. Cette prévision se vérifie dans le cas des silicones ordinaires de poids moléculaire supérieur à 1.200 (Réf. 70). Il est fort probable qu'elle se vérifierait aussi bien dans le cas d'une série de silicones phénylés à rapport constant Ph/Me. En conclusion, lorsqu'un silicone d'un type donné est destiné à opérer en présence de radiations ionisantes, il y a intérêt à ce que son poids moléculaire soit aussi bas que possible, compte tenu des exigences concernant, entre autres, sa tension de vapeur (28).

Miller (69) a étudié l'effet de l'oxygène et de différents composés organiques sur l'altération radiochimique d'un silicone ordinaire. La présence d'oxygène entrave le processus de réticulation: il semble que cet élément se fixe sur les radicaux polymériques primaires en donnant naissance à des espèces peu aptes à former des "ponts" intermoléculaires.

Ajoutés au silicone à raison de 10% en poids, le n-butyl-et le n-dodécylmercaptan retardent considérablement l'apparition du gel, la dose critique passant de 2,5 à 30 mégarads et le rendement radiochimique de réticulation

de 3 à 0,3. Moyennant certaines hypothèses, Miller conclut que la rupture des liaisons Si-O n'intervient guère dans la radiolyse des silicones.

Le diéthylsulfure est moins actif, à concentration égale, que les mercaptans précités. Enfin, l'addition d'au moins 10% de benzène ou, mieux encore, de tétraline réduit de façon appréciable le rendement de réticulation.

D'après d'autres auteurs (71), l'anthracène est sans effet, l'iode et le soufre colloïdal entravent puissamment la réticulation mais non la formation de produits gazeux, et la benzophénone entrave à la fois les deux processus.

De toute façon, il est vain de chercher à renforcer la stabilité radiochimique des silicones par l'incorporation d'additifs. Une solution bien plus efficace consiste en effet à modifier la structure même du fluide en y introduisant des groupes aromatiques et, plus spécialement, des groupes phényle. On sait depuis longtemps que les composés renfermant des noyaux aromatiques manifestent une résistance particulière aux radiations ionisantes: en quelque sorte, ces noyaux amortissent l'impact des particules ou photons et répartissent entre plusieurs liaisons l'énergie libérée au moment du choc au lieu qu'elle se concentre sur une seule liaison, entraînant sa rupture.

Certes, le groupe phényle n'exerce pas l'effet de protection maximum, car les groupes naphthyle et biphényle lui sont supérieurs à ce point de vue (72); il a toutefois le mérite de ne pas avilir par trop les propriétés physiques, au contraire de groupes plus volumineux. En somme, l'intérêt technique des silicones phénylés résulte du fait qu'ils présentent tous à la fois des propriétés physiques satisfaisantes et une résistance excellente vis-à-vis de la chaleur, de l'oxygène et des radiations ionisantes.

Les silicones phénylés les plus réfractaires à la radiolyse sont ceux constitués en totalité de chaînons phénylméthylsiloxane OSiPhMe (rapport Ph/Me = 1), surtout si les atomes de silicium terminaux portent eux-mêmes un ou deux groupes phényle. Remarque importante, chaque groupe phényle ne protège que le chaînon dont il fait partie et non les chaînons voisins.

D'après Miller (72), lorsqu'un silicone est soumis à l'irradiation, la courbe représentant sa viscosité cinématique en fonction de l'inverse de la température absolue se déplace vers le haut sans se déformer. Le déplacement parallèle de cette courbe est linéairement proportionnel à la dose de radiations aussi longtemps qu'il ne se forme pas de gel; en outre, le rapport de ce déplacement au poids moléculaire initial du fluide apparaît linéairement proportionnel au rendement radiochimique de réticulation, le facteur de proportionnalité étant le même pour tous les silicones.

Grâce aux recherches de Miller, il est donc possible de définir la vitesse d'épaississement des silicones irradiés d'une façon indépendante de la température, ainsi que l'influence de la structure sur cette vitesse.

De toute évidence, les poly(phénylméthylsiloxanes) les plus réfractaires sont ceux portant des groupes terminaux diphénylméthylsiloxyle.

Quant aux silicones partiellement phénylés, c'est-à-dire renfermant à la fois des chaînons Me_2SiO et des chaînons PhMeSiO , leur résistance aux radiations est, cela va de soi, intermédiaire entre celles des deux types extrêmes.

Enfin, les silicones renfermant des groupes chlorophényle offrent peu de résistance à la radiolyse, la liaison C-Cl étant relativement facile à rompre (28).

(1) Propriétés diverses

Les silicones ordinaires, phénylés et trifluoropropylés sont dépourvus de toute toxicité aiguë ou chronique: tout au plus leur arrive-t-il de causer une irritation légère et transitoire des yeux ou de la peau. Pour le reste, ces composés traversent l'organisme sans y subir d'altération ni provoquer de troubles. Dans le cas des silicones chlorophénylés, il convient, à défaut d'informations précises, de prendre un minimum de précautions. Notons enfin que les produits gazeux issus de la décomposition thermique des silicones renfermant du fluor sont, quant à eux, franchement nocifs.

Les caractéristiques de solubilité des silicones courants obéissent à deux règles simples:

- (a) Pour un type de silicones donné, la solubilité dans tout solvant décroît à poids moléculaire croissant: sa valeur peut passer de l'infini (miscibilité totale) pour les produits légers à pratiquement zéro pour les produits lourds.
- (b) Les meilleurs solvants sont les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les éthers inférieurs et les cétones; les moins bons sont les hydrocarbures aliphatiques - à l'exception des plus légers - et les liquides fortement polaires tels que les alcools et polyalcools.

En général, les silicones courants sont tout à fait insolubles dans l'eau, peu ou pas du tout solubles dans les huiles lubrifiantes classiques (huiles minérales sinon fortement aromatiques, esters, polyglycols).

L'incorporation de groupes alkyle supérieurs rapproche, la chose va de soi, les silicones des huiles minérales; celle de groupes trifluoropropyle réduit, au contraire, la solubilité dans tous les solvants. En fait, les silicones trifluoropropylés apparaissent insolubles dans les hydrocarbures, même aromatiques, et peu solubles dans les solvants chlorés.

Quels qu'ils soient, les silicones manifestent un pouvoir solvant extrêmement faible et une inertie marquée à l'égard des matières plastiques, caoutchoucs et peintures. Comme, en outre, ils ne corrodent pas les métaux, les silicones ne posent que fort peu de problèmes de compatibilité. Il n'est cependant pas exclu que les silicones chlorophénylés attaquent quelque peu les polymères et certains métaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. Eaborn, C. *Organosilicon compounds*. Butterworths Scientific Publications, London 1960.
2. Andrianov, K. A. *Organic silicon compounds (traduction anglaise)*. US Department of Commerce, 1958.
3. Abbott, A.D.,
et al. *J. Chem. Eng. Data*, Vol.6, p.437-42, 1961.
4. Peeler, R.L.,
Kovacick, S.A. *Ind. Eng. Chem.*, Vol.51, p.749-52, 1959.
5. Morgan, C.R.,
Olds, W.R. *Ind. Eng. Chem.*, Vol.45, p.2592-4, 1953.
6. Kaufman, H.C. *Handbook of organometallic compounds*. Van Nostrand, 1961.
7. Miller, P.H.,
et al. *Am. Chem. Soc. Symposium on Functional Fluids and Synthetic Lubricants*, sept. 1958,
22 p.
8. Chevron Chem. Co.,
Oronite Div. *Oronite high temperature hydraulic fluid M2-V*. Technical Bulletin, oct. 1966.
9. Blake, E.S.,
et al. *J. Chem. Eng. Data*, Vol.6, p.87-88, 1961.
10. Kaufman, H.C.,
Douthett, O.H. *J. Chem. Eng. Data*, Vol.3, p.324-7, 1958.
11. Cole, J.W., Jr *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, Vol.1, No.4 - Additives in lubricants -
p.129-37, 1956.
12. Hatton *Synthetic lubricants*. p.341-2, Reinhold 1962.
13. Klaus, E.E.,
et al. *J. Chem. Eng. Data*, Vol.6, p.99-106, 1961.
14. Klaus, E.E.,
Fenske, M.R. *Lubrication Eng.*, Vol.14, p.266-73, 1958.
15. Nemeth, Z.N.,
Anderson, W.J. *SAE Trans.*, Vol.63, p.556-65, 1955.
16. Cowley, C.W.,
et al. *ASLE Trans.*, Vol.1, p.281-6, 1958.
17. Murray, S.F.,
et al. *Lubrication Eng.*, Vol.10, p.193-8, 1954.
18. Borsoff, V.N. *Lubrication Eng.*, Vol.12, pp.24-8, 1956.
19. Arbusov, B.A.,
Shavsha-Tolkacheva, T.G. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, Vol.68, p.515-7, 1949.
20. Tieckelmann, H.,
Post, H.W. *J. Org. Chem.*, Vol.13, p.265-7, 1948.
21. Smith, B.,
Delin, S. *Svensk Kem. Tidskr.*, Vol.65, p.10-6, 1953.
22. Sah, P.P.T.,
Ma, T.S. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.54, p.2964-6, 1932.
23. Baum, G.,
Tamborski, C. *J. Chem. Eng. Data*, Vol.6, p.142-5, 1961.
24. Blake, E.S.,
et al. *J. Chem. Eng. Data*, Vol.6, p.87-98, 1961.
25. Cole, J.W., Jr *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, Vol.1, No.4, Additives in lubricants,
p.129-37, 1956.

26. Dolle, R.E. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.6, p.177-83, 1967.
27. Dueltgen, R.L.,
et al. ASLE Preprint No.61, AM 2C-3, 1961.
28. Mahoney, C.L.,
et al. Proc. 5th World Petrol. Congr. sect. X, p.147-61, 1960.
29. Wilcock, D.F. J. Am. Chem. Soc., Vol.68, p.691-6, 1946.
30. Fox, H.W.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.39, p.1401-9, 1947.
31. Hunter, M.J.,
et al. J. Am. Chem. Soc., Vol.68, p.2284-90, 1946.
32. Kleinovskaya, M.A.,
et al. Plasticheskie Massy No.7, p.27-31 et No.9, p.19-24, 1962.
33. Murphy, C.M.,
et al. Ind Eng. Chem., Vol.42, p.2462-8, 1950.
34. Brown, E.D., Jr ASLE Trans., Vol.9, p.31-5, 1966.
35. Schiefer, H.M.,
Van Dyke, J. ASLE Trans., Vol.7, p.32-42, 1964.
36. General Electric Co. "Silicone Fluids, SF - 96 series: product data".
37. Barry, A.J. J. Appl. Phys., Vol.17, p.1020-4, 1946.
38. Brown, H.C.,
et al. J. Am. Chem. Soc., Vol.75, p.1-6, 1953.
39. Currie, C.C.,
Smith, B.F. Ind. Eng. Chem., Vol.42, p.2457-62, 1950.
40. Johnson, G.C. J. Chem. Eng. Data, Vol.6, p.275-8, 1961.
41. Kuss, E.,
Schultze, G.R. Proc. 4th World Petrol. Congr. sect. V, p.101-17, 1955.
42. Boelhouwer, J.W.M.,
Toneman, L.H. Proc. IME Conf. on Lubrication and Wear (London), p.214-8, 1957.
43. Tabor, D.,
Winer, W.O. ASLE Trans., Vol.8, p.69-77, 1965.
44. Dow Corning Corp. "Fluorosilicones" bulletin, p.15-200, 1961.
45. Sullivan, M.V.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.39, p.1607-14, 1947.
46. Roux, F.,
Maloubier, F. Rev. Inst. Français du Pétrole, Vol.14, p.1211-21, 1959.
47. Hopkins, V.,
et al. J. Basic Eng., Vol.86, p.463-8, 1964.
48. Scala, L.C. J. Appl. Polymer Sci., Vol.2, p.297, 1959.
49. Patnode, W.,
Wilcock, D.F. J. Am. Chem. Soc., Vol.68, p.358-63, 1946.
50. Hunter, J.M.,
et al. J. Am. Chem. Soc., Vol.68, p.667-72, 1946.
51. Atkins, D.C.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.39, p.1395-401, 1947.
52. Schiefer, H.M.,
et al. J. Chem. Eng. Data, Vol.6, p.155-60, 1961.

53. Murphy, C.M.,
et al. J. Polymer Sci., Vol.B2, p.715-8, 1964.
54. Kagarise, R.E.,
Ravner, H. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, Vol.11, No.1, p.161-77, 1966.
55. Kriehle, R.H.,
Elliott, J.R. J. Am. Chem. Soc., Vol.68, p.2291-4, 1946.
56. Scala, L.C.,
Hickam, W.M. Ind. Eng. Chem., Vol.50, p.1583-4, 1958.
57. Acton, E.M.,
et al. J. Chem. Eng. Data, Vol.6, p.64-75, 1961.
58. Dueltgen, R.L.,
et al. Lubric. Eng., Vol.18, p.218-23, 1962.
59. Baker, H.R.,
Singleterry, C.R. J. Chem. Eng. Data, Vol.6, p.146-54, 1961.
60. Baker, H.R.,
et al. J. Chem. Eng. Data, Vol.11, p.110-5, 1966.
61. Nielsen, J.M. 153rd Am. Chem. Soc. Meeting, Abstracts of Papers No.K-48, 1967.
62. Currie, C.C. Lubrication Eng., Vol.4, p.220, 1948.
63. Burkhard, C.A. J. Am. Chem. Soc., Vol.74, p.6275-6, 1952.
64. Currie, C.C.,
Hommel, M.C. Ind. Eng. Chem., p.2452-6, 1950.
65. Bowers, R.C.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.48, p.943-50, 1956.
66. Gainer, G.C. Ind. Eng. Chem., Vol.46, p.2355-62, 1954.
67. Schiefer, H.M. ASLE Trans., Vol.9, p.36-46, 1966.
68. Vinogradov, G.V.,
et al. J. Basic Eng., Vol.87D, p.747-53, 1965.
69. Miller, A.A. J. Am. Chem. Soc., Vol.82, p.3519-23, 1960, et Vol.83, p.31-6, 1961.
70. Charlesby, A. Proc. Royal Soc. (London), Vol.A230, p.120-35, 1955.
71. Charlesby, A.,
Garratt, P.G. Proc. Royal Soc. (London), Vol.A273, p.117-32, 1963.
72. Miller, A.A. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.3, p.252-6, 1964.

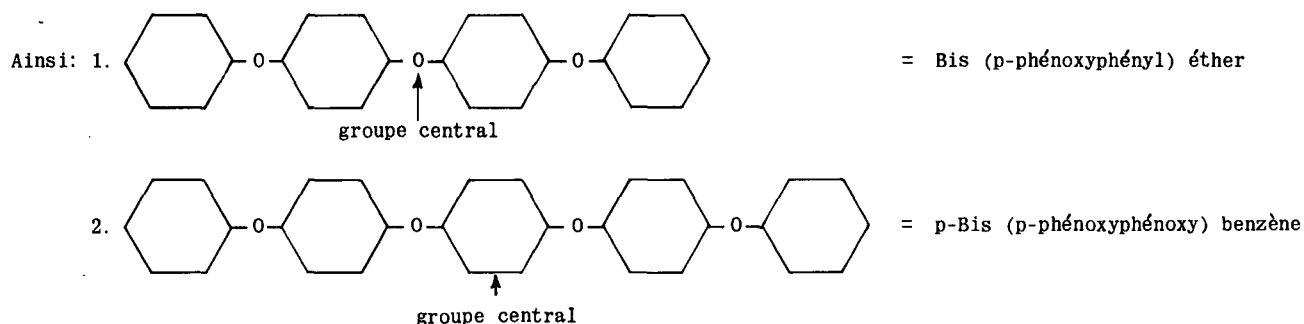
7. ETHERS DE POLYPHENYLE

Les éthers de polyphényle constituent une classe de composés ayant des propriétés qui en font des candidats intéressants comme fluides hydrauliques; ils sont parmi les composés organiques couramment disponibles les plus stables à la chaleur, à l'oxydation et aux radiations. C'est leur nature aromatique qui est responsable de leur inertie chimique tandis que leur conformation chimique leur confère une courbe de viscosité beaucoup plus favorable que celle des dérivés aromatiques correspondants. Malheureusement, cet ensemble de qualités est altéré par une température élevée de point de figeage difficilement compatible avec les spécifications actuelles.

7.1 Nomenclature

Les éthers de polyphényle peuvent être aussi classifiés sous la terminologie de polyoxyphénylènes, mais il est plus aisé de se référer au nom générique d'éther de polyphényle pour la seule raison que celui-ci est plus largement répandu.

D'après la nomenclature des Chemical Abstracts, ces composés sont dénommés à partir du groupe présent au centre de la chaîne éther principale. Ainsi, si le nombre de cycles benzéniques est pair, le groupe central est un oxygène éther et le composé sera répertorié comme éther, par contre si le nombre de cycles benzéniques est impair, le groupe central est un benzène et le composé sera répertorié comme benzène.

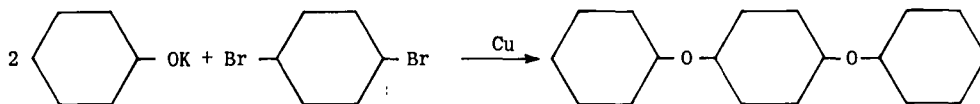


La nomenclature est simplifiée en notant comme P le groupement phényl, comme E l'oxygène éther, l'orientation des liaisons est précisée par une combinaison des lettres o (ortho), m (méta), p (para).

- le Bis (p-phénoxyphényl) éther devient le pp-4P3E
- le p-Bis (p-phénoxyphénoxy) benzène devient le ppp-5P4E
- le o-Bis (p-phénoxyphénoxy) benzène devient le pop-5P4E
- le m-Bis [m-(p-phénoxyphénoxy)phénoxy] benzène devient le pmmmp-7P6E.

7.2 Préparation

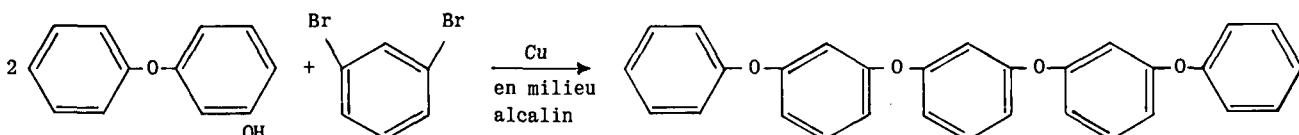
Les premières synthèses d'éthers de polyphényle ont été réalisées par Ullmann (1) en 1906 par réaction d'un aromatique halogéné avec un phénate alcalin en présence d'un catalyseur à base de cuivre suivant le schéma ci-après:



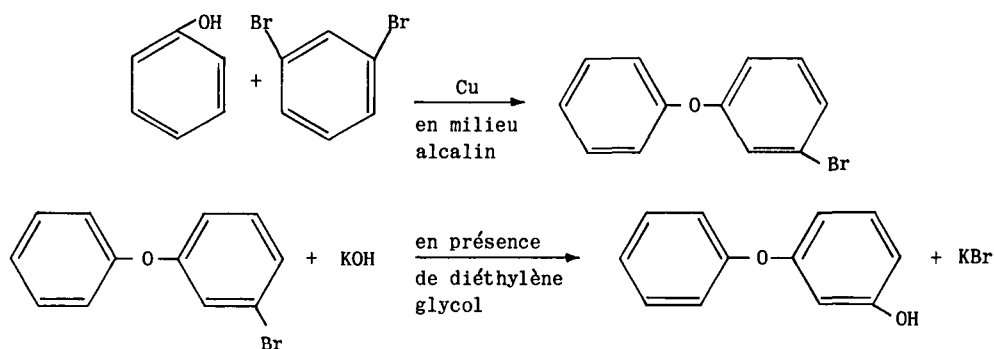
De nombreux types de dérivés phénoliques peuvent être utilisés pour la réaction, néanmoins avec les dihydroxyphénols, comme le résorcinol, la réaction est assez compliquée du fait de leur instabilité en présence des alcalis à la température de la réaction si bien qu'il faut bloquer d'abord un groupe hydroxyle, faire la réaction avec le groupement phénolique libre, libérer la fonction précédemment bloquée et poursuivre la réaction avec le second groupement phénolique.

Les aromatiques bromés sont préférés aux dérivés chlorés car ces derniers s'avèrent moins réactifs; par ailleurs, le point d'ébullition plus élevé des dérivés bromés évite de devoir mener la réaction sous pression. Le cuivre est un catalyseur essentiel pour la réaction, il peut être utilisé sous forme métallique ou sous forme de sels (2).

Le m-bis(m-phénoxyphénoxy) benzène (mmm-5P4E) étant, parmi les éthers de polyphényle, un des plus prometteurs, il est intéressant d'en voir la préparation. Il est obtenu par réaction du m-phénoxyphénol avec le m-dibromobenzène suivant le schéma ci-après:



Parmi plusieurs procédés de préparation du m-phénoxyphénol, la méthode partant du m-dibromobenzène est sans doute la plus employée et elle a l'avantage de permettre la synthèse du mmm-5P4E à partir du seul dérivé bromé. Le schéma de synthèse du m-phénoxyphénol est le suivant:



7.3 Propriétés physiques

7.3.1 Point de figeage: comme déjà mentionné, le point faible des éthers de polyphényle est le point de figeage qui est élevé; en fait beaucoup d'éthers de polyphényle sont solides à la température ambiante.

Pour les éthers non substitués, l'orientation des liaisons a un effet capital sur le point de fusion, dans une série d'isomères, les dérivés ortho- et para- ont des points de fusion plus élevés que les dérivés méta-, ainsi le pppp-6P5E a un point de fusion de 180°C tandis que le mmmm-6P5E est liquide à la température ambiante. Quand les dérivés para augmentent de poids moléculaire, leur point de fusion augmente; pour les dérivés méta- la règle est plus floue, mais généralement ceux de poids moléculaires plus élevés ont tendance à la surfusion. En général, les éthers substitués avec des groupes alkyles, par exemple, voient leur point de fusion abaissé, l'effet le plus net est obtenu quand les substitutions sont disposées asymétriquement.

Le mélange d'isomères est doublement bénéfique car les isomères forment des eutectiques qui ont généralement des points de fusion inférieurs aux constituants du mélange, par ailleurs la tendance à la surfusion est augmentée. Par exemple, les bis-phénoxyphényle éthers ont des points de fusion s'étagant entre un minimum de 41°C et un maximum de 122°C, mais il est possible de préparer des eutectiques dont les points de fusion se situent aux alentours de 25°C.

7.3.2 Viscosité: Contrairement à la plupart des dérivés aromatiques, les éthers de polyphényl ont d'excellentes caractéristiques viscosité-température; la flexibilité de la chaîne conférée par les liaisons éther est sans aucun doute responsable de cette situation favorable. La détermination de l'indice de viscosité des éthers de polyphényle n'a pas de sens car à 100°F (37,8°C) ils sont généralement ou bien solides ou bien en surfusion; pour comparer les caractéristiques viscosité-température il faut prendre les pentes ASTM entre des températures valables ou tracer les courbes de viscosité. La figure n° 1 montre que plusieurs éthers de polyphényle ont des courbes de viscosité avec des pentes similaires à celle du sébacate de di-2-éthylhexyle, tandis que le o,o-tétraphényle a une courbe beaucoup plus plongeante (3). Les isomères para- ont la plus forte viscosité et la plus faible pente viscosité-température, ce sont les isomères ortho- qui ont la pente la plus élevée. L'incorporation de groupes alkyles sur les noyaux de benzène terminaux augmente la viscosité mais a peu d'influence sur la pente ASTM.

7.3.3 Volatilité: La volatilité, tout comme la viscosité est dépendante du poids moléculaire (comme l'illustre la figure n° 2) mais est aussi influencée jusqu'à un certain point par la configuration moléculaire. La volatilité des isomères se classe dans l'ordre décroissant suivant: ortho, méta, para. Quant au point d'inflammation il est d'autant plus bas que la volatilité est plus élevée.

7.3.4 Température d'auto-ignition: Elle ne dépend pas de la volatilité mais plutôt de la stabilité thermique, en effet, quel que soit le poids moléculaire des éthers de polyphényle, leur température d'auto-ignition est comprise entre 550 et 600°C. L'ajoute de substituants alkyle entraîne une diminution de la température d'auto-ignition d'une cinquantaine de degrés centigrades.

7.3.5 Module de compressibilité (bulk modulus): Les différentes valeurs du module de compressibilité ont été déterminées sur le mmm-5P4E (5) à 370°C et sous une pression de 700 kg/cm²; les valeurs obtenues sont considérablement supérieures à celles déterminées pour les silicones, les huiles minérales et les esters. En pratique ceci veut dire qu'un système hydraulique utilisant cet oxyde de polyphényle aura une réponse très rapide compte tenu de la rigidité du fluide.

7.3.6 Stabilité thermique: Elle est déterminée en pointant sur un graphique la pression de vapeur mesurée à l'isoténiscope en fonction de la température. La température à laquelle une inflexion se manifeste sur la courbe peut être considérée comme la température initiale de décomposition (T_D). Pour les éthers de polyphényle non substitués, le T_D est compris entre 420 et 480°C, les dérivés substitués ont une stabilité thermique plus faible de 50 à 80°C. D.R. Wilson et al. (5) rapportent des résultats de stabilité thermique obtenus dans une bombe en acier inoxydable suivant une procédure mise au point par le Petroleum Refining Laboratory du Pennsylvania State University: soumis 6 heures et demie à 450°C, le mmm-5P4E ne se dégrade quasi pas, le changement de viscosité en

centistokes à 100°F n'est que de 0,1% et les éprouvettes métalliques ne sont pas altérées; par contre à 480°C la viscosité double presque et le bronze est corrodé.

7.3.7 Stabilité à l'oxydation: Les éthers de polyphényle font preuve d'une excellente stabilité à l'oxydation moins dépendante de la température que celle des autres dérivés organiques.

Mahoney et al. (6) ont soumis à l'oxydation divers types d'éthers de polyphényle en comparaison avec d'autres fluides: 5 grammes d'échantillon sont chauffés pendant 50 heures en présence de différentes éprouvettes métalliques et avec un barbotage d'air à un débit de 200 cc/h. Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau n° 1, montrent qu'à 316°C (600°F) les éthers de polyphényle n'augmentent que raisonnablement de viscosité (5 à 30%), n'accusent qu'une faible augmentation d'indice d'acide, ne donnent pas de dépôt et ne corrodent quasi pas les métaux considérés. Hormis le m-terphényle qui a un comportement similaire, les autres fluides étudiés ont une tenue à l'oxydation bien inférieure. Le mécanisme de l'oxydation des éthers de polyphényle a été étudié plus particulièrement par Wilson et al. (7) qui ont utilisé un système dynamique fermé inspiré de la technique de Dornte (8); il résulte de leur investigation que sur une très faible échelle il y a scission de la molécule, destruction des noyaux phényle, formation d'eau, d'acide carbonique et de dérivés oxygénés de plus haut poids moléculaire que le produit de départ.

Alors que l'orientation des liaisons a peu d'influence sur la stabilité à l'oxydation, les substitutions ont le plus souvent un effet nettement dépressif sur la stabilité. La résistance à l'oxydation peut encore être améliorée par l'emploi de certains sels métalliques tels que toluate et benzoate de métaux comme le cérium, le manganèse, le cobalt ou le baryum.

7.3.8 Stabilité à l'hydrolyse: Peu d'essais ont été faits pour vérifier si les éthers de polyphényle avaient une bonne stabilité en présence d'eau se trouvant inmanquablement dans les systèmes hydrauliques. Wilson et al. (5) ont procédé à un essai d'hydrolyse à 93°C pendant 48 heures qui prouve que le m-bis(m-phénoxyphénoxy) benzène, considéré dans ce cas, est très peu altéré par l'hydrolyse comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau n° 2.

7.3.9 Stabilité aux radiations: Les éthers de polyphényle se classent parmi les dérivés organiques les plus stables aux radiations. Jusqu'à un niveau de radiation de 10^{11} ergs/g, la viscosité du mm-4P3E demeure à peu près inaltérée, à 5×10^{11} ergs/g, l'altération de la viscosité est modérée, mais à ce dosage les huiles minérales, les diesters et les silicones sont gélifiés.

La stabilité à l'oxydation est plus affectée par l'irradiation que les caractéristiques physiques, bien qu'à nouveau le comportement des éthers de polyphényle soit supérieur à celui des lubrifiants ou fluides couramment utilisés.

Le graphique de la figure n° 3, emprunté aux travaux de Mahoney et al. (6) illustre bien le comportement à l'oxydation du mm-4P3E quand il est soumis à des intensités croissantes de radiation, le graphique exprime en pourcentage la chute de résistance à l'oxydation du produit soumis à des dosages d'irradiation croissants par rapport au produit non irradié.

Il faut aussi signaler que d'une façon générale les éthers substitués ont moins de résistance aux radiations que les éthers non substitués.

7.3.10 Propriétés lubrifiantes

Les éthers de polyphényle exhibent de bonnes propriétés lubrifiantes, bien supérieures à celles des dérivés aromatiques correspondants. Il faut en attribuer le bénéfice aux liaisons éthers. Soumis aux différents essais à la machine quatre billes, les éthers de polyphényle accusent des performances similaires au sébaçate de di-2-éthylhexyle; les coefficients de friction sont néanmoins légèrement supérieurs à ceux des diesters et des huiles minérales. Wilson et al. (5) ont le mérite d'avoir soumis un éther, le mmm-5P4E, à des essais sur circuit hydraulique avec pompe à piston qui permettent d'apprécier efficacement les qualités de l'éther. Sans entrer dans le détail des essais, il est instructif d'en résumer les conclusions. Les essais menés jusqu'à 370°C n'affectent pas sensiblement les qualités générales du fluide; la viscosité chute légèrement à cause d'une importante dissolution de gaz, un dégazage sous vide redonne pratiquement la viscosité initiale; jusqu'à 370°C, la formation de laque dans la pompe ou les circuits est négligeable mais il y a formation d'un dépôt noir retenu par les filtres et qui résulte de l'agglomération de fines particules. A 425°C le fluide a tendance à donner des petites quantités de gel, la viscosité augmente légèrement de même que l'indice d'acide; il semble aussi qu'il y ait formation de laque et corrosion. Il ressort d'autres essais que le tricrésylphosphate a un effet anti-usure intéressant quand il est ajouté au mmm-5P4E à la dose de 5% en poids, il serait sans doute préférable de faire appel au triphénylphosphate qui a une stabilité thermique s'assimilant mieux à celle des éthers de polyphényle.

Avant de conclure ce chapitre, il est intéressant de revenir sur cette formation de fines particules noires arrêtées par le filtre du circuit; le phénomène a été observé et étudié par Spar et Damasco (9). Après 100 heures d'essai à 370°C dans un circuit, il est possible de recueillir sur une membrane filtrante (0,45) 1,5 mg de particules par millilitre de fluide. Ces particules analysées révèlent être pour 70% une matière carbonée qui, en fait, semble être un mélange d'éthers de polyphényle de haut poids moléculaire et de carbone; les 30% restant sont des oxydes métalliques, principalement de fer, à côté d'un peu de silicium et de chrome. Il semble que ces particules noires prennent naissance aux points chauds apparaissant là où il y a érosion des aspérités se trouvant inmanquablement sur les surfaces en mouvement.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ullmann, F.
Sponagel, P. Ann. 350, 83, 1906.
2. Weston, P.E.
Adkins, H. J. Am. Chem. Soc. 50, 859, 1928.
3. Mahoney, C.L.
et al. J. of Chem. & Eng. Data, vol.5, n° 2, avril 1960, p.172-180.
4. Mahoney, C.L.
Baruum, E.R. Chapitre *Polyphenyl Ethers*, p.402 et suivantes de l'ouvrage de Gunderson et Hart *Synthetic Lubricants*, Reinhold Pub. Co., 1962.
5. Wilson, D.R.
et al. I. & E.C., prod. research and dev., vol.6, n° 2, juin 1967, p.81-88.
6. Mahoney, C.L.
et al. ASLE transaction, vol.3, n° 1, avril 1960, p.83-92.
7. Wilson, G.R.
et al. Proceedings of the USAF aerospace fluids and lubricants conference, San Antonio, juin 1964.
8. Dornte, R.W. Ind. Eng. Chem., vol.28, n° 26, 1936.
9. Spar, Charles
Damasco, F. ASLE Trans., vol.7, n° 2, avril 1964, p.211-217.

TABLEAU 1

Résultats obtenus avec les éthers de Polyphényle à l'essai de corrosion (x)

	Temp. d'essai (°C)	Augment. (%) de la viscosité (cs) à 210°F	Indice d'acide (mgKOH/g)	Dépôt	Corrosion des métaux perte en pds					
					Cu	Mg	Fe	Ag	Al	Ti
Ethers										
Bis(m-phénoxyphényl) éther (mm-4P3E)	316	7	0,8	aucun	1,08	+ 0,54	+ 0,12	+ 0,09	+ 0,08	+ 0,03
Bis(p-phénoxyphényl) éther (pp-4P3E)	316	5,0 (à 300°F) au lieu de 210°F	0,6	aucun	+ 0,14	+ 0,05	+ 0,06	+ 0,03	0	+ 0,06
m-Bis(m-phénoxyphénoxy) benzène (mmm-5P4E)	316	29	1,8	aucun	0,09	+ 0,57	+ 0,12	+ 0,09	+ 0,08	+ 0,05
mix-Bis(mix-phénoxyphénoxy) benzène (mix-5P4E)	316	26	1,9	aucun	0,76	0,43	+ 0,22	0,06	+ 0,35	+ 0,06
m-Bis[m-(p-phénoxyphénoxy) phénoxy] benzène (mmmm-7P6E)	316	84	3,2	aucun	2,33	2,89	+ 0,39	+ 1,34	+ 0,88	+ 1,08
Produits de référence										
m-Terphényle	316	8	0,7	aucun	0,12	+ 0,17	+ 0,17	+ 0,13	+ 0,08	+ 0,05
Méthyl phényl silicone	316	1020	-	aucun	0,02	0,08	+ 0,15	+ 0,12	+ 0,03	+ 1,08
Chlorophényl silicone	260	250	-	aucun	0,74	0,11	0,14	0,06	0,08	0,11
Diphényldi-n-dodécylsilane	260	410	6,0	abondant	-	13,2	0,54	0,12	0	0
huile MIL-L-7808C (à base de diesters)	232	80	14	très abondant	+ 0,12	0,08	0,43	0,38	0,31	0,18
huile minérale 1065	204	huile solide	16	solidifié	1,51	0,02	0	0,03	0,08	0

N.B.: Essai sur 5 gr. d'huile, pendant 50 heures avec un débit d'air de 200 cc/heure.

TABLEAU 2

Stabilité à l'hydrolyse du m-bis(m-phénoxyphénoxy) benzène (mmm-5P4E)

Changement de la viscosité cs à 210°F, %	- 1,1
Changement de l'indice de neutralisation de la couche huileuse (mg KOH/g)	- 0,02
Changement de l'indice de neutralisation de la couche aqueuse (mg KOH/g)	+ 0,01
Changement de poids de la plaquette de Cu mg/cm ² et apparence	
- avant nettoyage	- 0,01/2 B légèrement terni
- après nettoyage	- 0,01/2 B légèrement terni
Matière insoluble dans la couche huileuse	absence

N.B.: Essai à 93,3°C (200°F) pendant 48 heures, suivant Fed. test. Method Std. n° 791, meth. n° 3457.

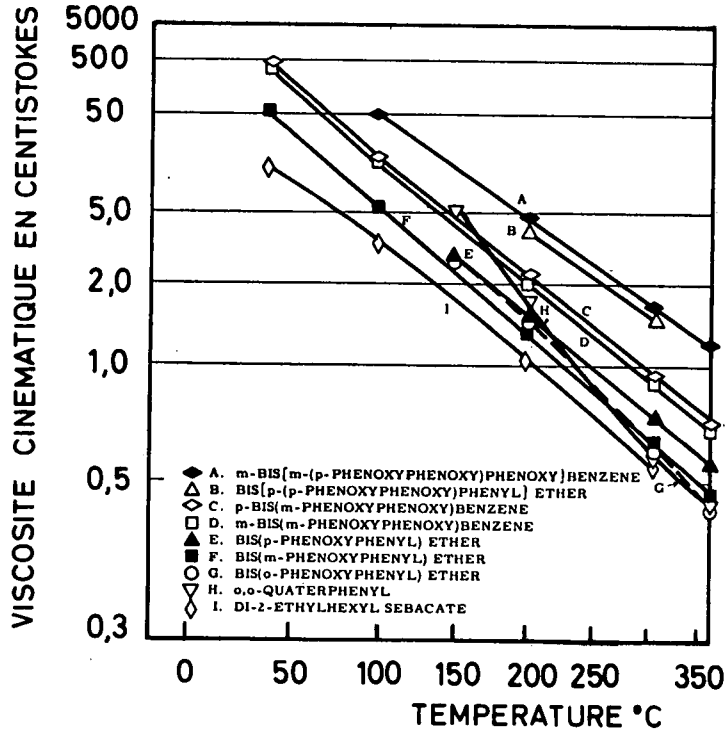


Fig.1 Viscosité d'éthers de polyphényle non substitués

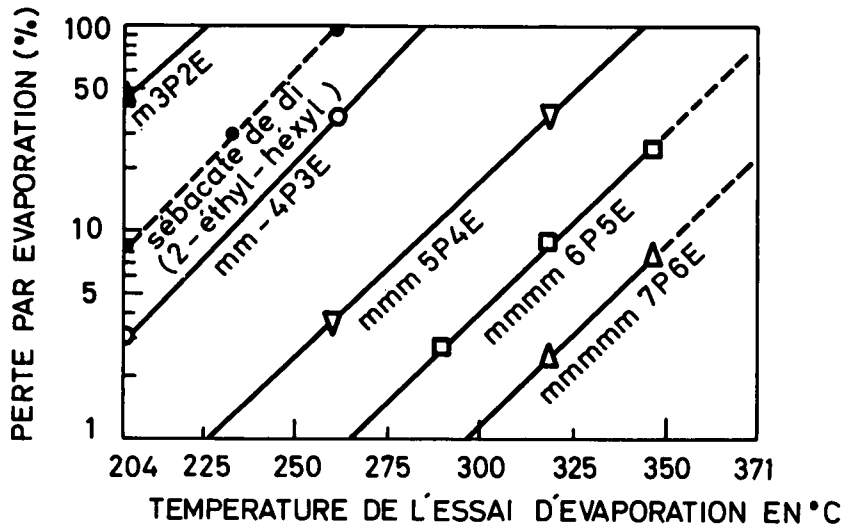


Fig.2 Volatilité des éthers de polyphényle à différentes températures
N.B.: Essai d'évaporation standard de 6,5 heures

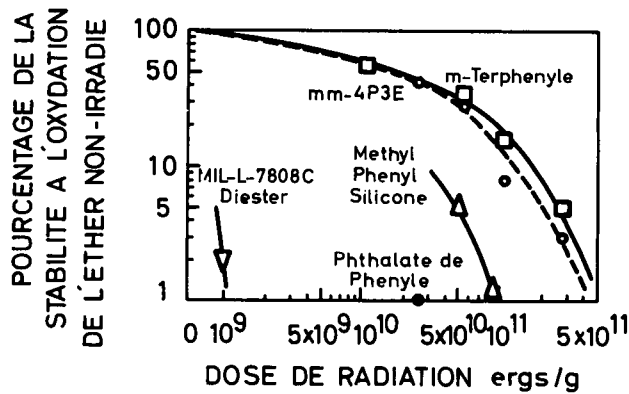


Fig.3 Influence de l'irradiation sur la stabilité à l'oxydation du mm-4P3E [bis(m-phénoxy-phényl)éther]

8. AUTRES DERIVES CHIMIQUES COMME MATIERES PREMIERES POUR LUBRIFIANTS ET FLUIDES HYDRAULIQUES

Toujours à la recherche de molécules susceptibles d'être une source valable de lubrifiants ou de fluides pouvant travailler à haute température les laboratoires fouillent sans relâche tout l'arsenal chimique et synthétisent des molécules dont la complexité est de plus en plus poussée. Ces recherches sont le plus souvent faites en ayant en tête uniquement la résistance thermique et le bon comportement à l'oxydation; il faut bien constater que le plus souvent ces objectifs sont honorablement remplis mais malheureusement les autres qualités que l'on attend d'un lubrifiant ou d'un fluide laissent tout à fait à désirer, ou bien les caractéristiques de viscosité sont insuffisantes, ou bien le point de figeage est trop haut à moins que ce ne soient les qualités lubrifiantes qui montrent quelques faiblesses. Cette investigation laborieuse permettra peut-être un jour de tomber sur des entités chimiques exceptionnelles, mais jusqu'à présent les molécules complexes envisagées ne fournissent pas encore de solution pouvant rallier tous les suffrages.

Il serait trop long de passer en revue tous les dérivés récemment investigués, certains dérivés du ferrocène (1,2,3), du borazène (4,5), de l'urée tétra substitués (6), des amines aromatiques (7), suscitent de l'intérêt mais beaucoup de travail reste à faire avant de pouvoir conclure au sujet de leurs aptitudes. D'autres dérivés hétérocycliques comme ceux dérivés de la pyrazine et des cycles phosphonitriles ont fait l'objet d'une investigation plus poussée bien qu'encore insuffisante.

8.1 Dérivés de la pyrazine

Le noyau aromatique de la pyrazine (1,4-diazine) est connu comme possédant une grande résistance à la chaleur et à l'oxydation. Belhun et Kan (8) ont cherché à mettre au point des dérivés portant des substituants tels qu'ils donnent lieu à un point de figeage raisonnable sans avilir par trop la stabilité chimique.

Il s'agit, en fait, d'obtenir des composés thermiquement stables jusqu'à 370°C et résistant à l'air jusqu'à 260°C.

Ce sont, comme on pouvait s'y attendre, les substituants aliphatiques qui donnent les meilleurs points de figeage et la fluidité la plus grande pour un nombre de carbones donné. Le tableau n° 1 donne quelques valeurs typiques.

TABLEAU 1

Point de figeage et viscosité de certains dérivés de la pyrazine

Substituants	Point de figeage (°C)	Viscosité (cs) à 100°F
2-méthyl 3-dipentylamino	?	5,95
2-méthyl 3-(2,2 diméthylpentoxy)	?	4,18
2 méthyl 6-heptyl	?	2,84
2-heptyl 3 dihexylamino	?	13,9
2(5 nonyl)3(2,2,4 triméthylpentoxy)	?	12,8
2-heptyl 6-nonyl	?	7,9
2(5-nonyl)3(butylhexylamino)	-57	20,1
2-heptyl 6(5-tridécyl)	-59	12,9

La stabilité thermique, mesurée par le degré d'épaississement du liquide après 9 heures à 370°C en atmosphère inerte, est maximum dans le cas des dérivés aliphatiques dont le ou les groupes alkyles sont rattachés directement au noyau. Les dérivés les plus remarquables sont:

- le 1,2 bis(6-nonylpyrazyl-1)éthane
viscosité à 100°F: (avant) 30 cs
(après) 31 cs
perte de poids: 6%
- la 1,6 dinonylpyrazine
viscosité à 100°F: (avant) 10 cs
(après) 10 cs
perte de poids: 7%.

Ces deux composés devraient, compte tenu de leur structure, bénéficier d'un très bon indice de viscosité.

La résistance à l'oxydation, mesurée en système dynamique à 260°C durant 6 heures, pour deux valeurs différentes du débit d'air, est maximum pour la 1,6 diphénoxy pyrazine, pratiquement inerte dans ces conditions (ce composé s'apparente de façon évidente aux polyoxyphénylènes). Il en est de même pour le bis(ψ -nonyl)2,6 pyrazinedi-carboxylate, qui s'apparente aux bis(ψ -alkyl)phtalates mais présente un point de fusion de 96°C.

Parmi les dérivés alkylés, les moins sensibles à l'oxydation sont:

1. le 2,2 diméthyl 1,3 dipyrazylpropane
viscosité à 100°F: (avant) 4,6 cs
(après) 5,3-5,5 cs
perte de poids: 5-7%
2. le 2-méthyl 2-hexyl 1,3 dipyrazylpropane
viscosité à 100°F: (avant) 118 cs
(après) 153-156 cs
perte de poids: 8-12%.

Les composés repris au tableau n° 2 réalisent un compromis avantageux entre les exigences de fluidité, de stabilité thermique et de résistance à l'oxydation.

TABLEAU 2

Stabilité thermique et résistance à l'oxydation
de quelques dérivés de la pyrazine

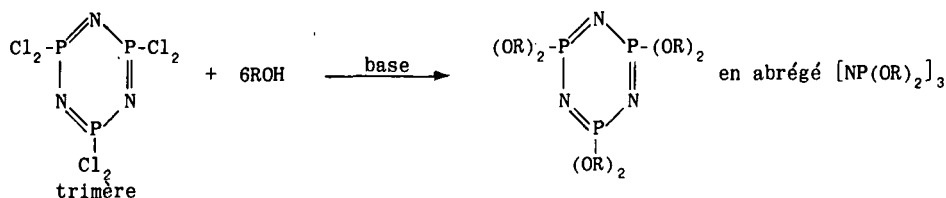
	Température maximum de service prolongé (°C)	
	présence d'oxygène	absence d'oxygène
Bis(2,2 diméthyldécyl)2,6 pyrazine-dicarboxylate (point de figeage: -29°C)	< 260	< 315
2(5 nonyl)3(2,2,4 triméthylpentoxy)pyrazine (point de figeage probablement bas)	260	315
2(5 nonyl)3(butylhexylamino)pyrazine (point de figeage: -57°C)	< 260	< 370
2 heptyl 6(5 tridécyl)pyrazine (point de figeage: -59°C)	260	370
2(5 hendécyl)5(5 tridécyl)pyrazine	< 260	370
Bis(2 méthyl 2 éthyloctyl)pyrazine	260	315-370
2 méthyl 2 hexyl 1,3 dipyrazylpropane (point de figeage: -12°C)	260	315
2,6 diphénoxy pyrazine (point de figeage: -12°C)	≥ 260	315

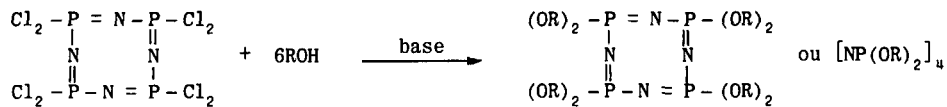
Malheureusement il est impossible de déduire du travail cité le comportement viscosité-température des dérivés de la pyrazine. Par ailleurs la littérature est peu abondante sur ce sujet et il n'est pas possible de connaître le pouvoir lubrifiant ou le comportement en présence des radiations ionisantes des dérivés de la pyrazine.

8.2 Les Fluoroalkylphosphonitrilates

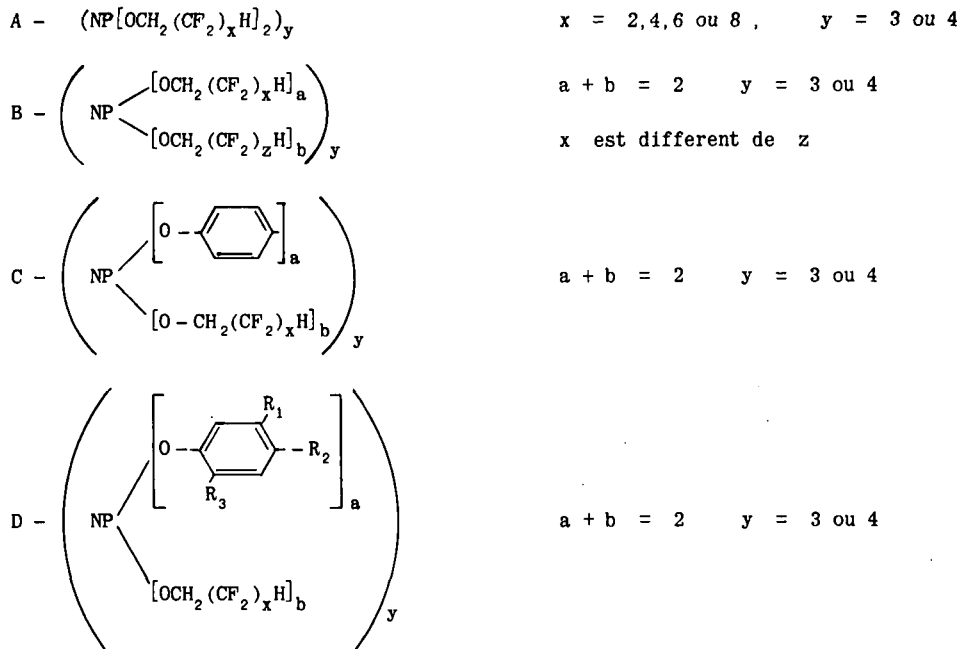
Les polyfluoroalkylphosphonitrilates trimères et tétramères ont été découverts récemment (9) et constituent une nouvelle classe de lubrifiants et de fluides hydrauliques potentiels; ils ont fait l'objet d'un important travail supporté par le Department of the Navy, USA (10), (11).

La préparation se fait au départ du chlorure phosphonitrilique trimère ou tétramère que l'on fait réagir avec un alcool ou un phénol en milieu basique:





Les auteurs ont considéré quatre types de dérivés:



8.2.1 *Classe A* - Les propriétés physiques optima sont obtenues avec le C₅-fluoroalcool. Les points de figeage peuvent être aussi bas que -45°C, en règle générale, et ceci est valable pour les 4 classes, le tétramère a une plus haute viscosité et une pente ASTM plus basse que le trimère équivalent.

La température d'autoignition est d'environ 560°C, la densité se situe aux alentours de 1,8. La viscosité à 100°F est comprise entre 100 et 250 cs, celle à 210°F entre 10 et 20 cs. On a essayé de chlorer ce type de molécule, les résultats se sont avérés décevants et cette voie a été abandonnée.

8.2.2 *Classe B* - Plusieurs dérivés sont liquides et ont un point de figeage situé entre -23 et -50°C. La viscosité à 100°F varie entre 90 et 450 et à 210°F entre 9 et 24. Le dérivé du C₃-fluoroalcool a une densité de 1,69, les autres ont une densité de l'ordre 1,8, le point d'autoignition est du même ordre de grandeur que celui des dérivés synthétiques de la classe A, à nouveau le dérivé du C₃-fluoroalcool se signale par un point d'autoignition plus faible.

8.2.3 *Classe C* - Tous les dérivés de cette classe sont liquides à la température ambiante. La viscosité à 100°F se situe entre 120 et 250 cs et entre 9 et 16 cs à 210°F. Le point de figeage va de -23 à -29°C, la température d'autoignition est comprise entre 580 et 660°C, la présence des groupes phényles ayant une influence favorable sur cette caractéristique. La teneur en fluor étant proportionnellement plus faible, il s'ensuit que la densité est plus faible (1,43 à 1,68).

8.2.4 *Classe D* - Les différences de propriétés physiques des différents produits de cette classe sont peu marquées. Le remplacement du p-H par un fluor augmente légèrement les viscosités et la densité sans améliorer la température d'autoignition. Un groupement m-CF₃ abaisse la viscosité en augmentant la densité et le point de figeage. Un groupement CH₃ augmente la viscosité et le point de figeage mais diminue la densité. Un groupement m-OCH₃ augmente nettement la viscosité et le point de figeage mais diminue la densité et la température d'autoignition. Un groupe m-phénoxy augmente considérablement la viscosité mais le point de figeage reste bas.

Les fluoroalkylphosphonitrilates ont une bonne stabilité à l'hydrolyse suivant l'essai préconisé par la spécification MIL-H 19457 A pour autant que le produit soit soumis à un reflux sur une solution alcoolique d'une base, distillé et passé sur charbon actif.

Chauffés à 350°C pendant 4 heures, les fluoroalkylphosphonitrilates changent peu de poids (2%), mais ils deviennent plus foncés et plus visqueux et donnent un peu de dépôt.

A la machine Falex ils donnent de meilleurs résultats que le tricrésylphosphate (charge max. 3.500 lb contre 3.100 lb, et usure plus faible). Les essais à la machine 4 billes exécutés par Dolle (12) ont montré que les 2 phosphonitrilates examinés donnent des diamètres d'usure plus faibles que le m-bis (m-phénoxy-phénoxy) benzène (5 P4E).

BIBLIOGRAPHIE

1. Rausch, M.D.
et al. J. Chem. Ed., vol.34, p.268, 1957.
2. Goldberg, S.I.
et al. J. Org. Chem. Vol.24, p.824, 1959.
3. Gunderson, R.C.
Hart, A.W. *Synthetic Lubricants*. pp.474-480, Reinhold Pub. Co., 1962.
4. Seyferth, D.
Kögler, H.P. J. Inorg. & Nucl. Chem., Vol.15, pp.99-104, 1960.
5. Rosso, Cl. Chimie et Industrie, vol.98, n° 3, p.389, sept.1967.
6. Chappelow, C.C.
Clark, R.N. *Development of High Temperature Stable Liquid Ureas and Amides*. W.A.D.C. tech. rep.58-84, 1958.
7. Kober, M.H.
et al. *Synthesis of N-Containing and Heterocyclic Fluid Systems*. W.A.D.D. tech. rep.60-315, 1960.
8. Belun, J.D.
Kan, P.T. *Pyrazines, New High Temperature Functional Fluids*. Am. Chem. Soc., Pet. Div., Preprints 8, n° 3, 35-48, 1963.
9. Rätz, R.
et al. J. Am. Chem. Soc. 84, p.551, 1962.
10. Lederle, H.F.
et al. Defense documentation center, AD432367, 1963.
11. Lederle, H.F.
et al. A.S.L.E. meeting, mai 1964, preprint n° 64 AM 504.
12. Dolle, R.E. *Examination of Base Stocks and Fluid Formulations for Use as High Temperature Gas Turbine Lubricants*. Report n° RTD-TDR-63-4065, nov. 1963.

PARTIE III

ADDITIFS*

1. ADDITIFS ANTIOXYDANTS POUR LES HUILES OPERANT A TEMPERATURE ELEVEE

Le choix et la formulation des huiles lubrifiantes appelées à opérer au contact de l'air, à des températures notablement supérieures à 150°C, pose des problèmes cruciaux en ce qui concerne leur résistance à l'autoxydation.

Le chercheur peut tenter de résoudre ces problèmes de deux façons distinctes. Ou bien il va s'attacher à la mise au point d'huiles synthétiques que leur structure même rend peu sensibles à l'action de l'oxygène - il s'agit de restreindre le nombre des liaisons C-H les plus réactives; ou bien il tentera de découvrir un antioxydant (ou un système antioxydant) apte soit à prolonger la durée de service d'une huile connue à température constante, soit à lui permettre de résister à des températures accrues.

En réalité, ces deux orientations possibles de la recherche se complètent plutôt qu'elles ne s'opposent. Compte tenu du coût élevé des huiles synthétiques en général et de l'intérêt d'avoir un temps de service aussi long que possible, il importe, quelle que soit leur résistance naturelle à l'autoxydation, de prolonger au maximum leur durée de vie utile, et la façon la plus expédiente d'arriver à ce résultat consiste à incorporer une faible quantité d'un antioxydant efficace.

Les recherches dans le domaine des additifs antioxydants revêtent dès lors une portée économique considérable: par exemple, le bis (2-éthylhexyl) sébaçate et ses proches parents ne seraient pas devenus des huiles de grande consommation sans la découverte des vertus inhibitrices de la phénothiazine et du 5-10-10 (5-éthyl, 10, 10-diphényl-phénazasiline). Ainsi, la synthèse d'huiles nouvelles est intimement liée à la recherche d'un antioxydant qui permette de tirer le maximum de parti de leurs qualités.

Le chimiste tend à n'envisager les phénomènes d'autoxydation qu'aux points de vue de la cinétique (période d'induction et vitesse d'absorption de l'oxygène) et du mécanisme (nature chimique et filiation des produits formés). L'ingénieur, plus pragmatique, se préoccupe plutôt de l'évolution des qualités techniques de l'huile: modification de la viscosité, propriétés corrosives à l'égard des métaux, présence d'insolubles, apparition de dépôts; les essais au banc lui paraissent plus dignes de foi que les essais de laboratoire.

Le point de vue de l'ingénieur est certainement le plus justifié dans la pratique. Imaginons en effet deux huiles opérant dans les mêmes conditions, et dont la première absorbe l'oxygène avec une grande rapidité sans que ses qualités en souffrent, tandis que la seconde absorbe l'oxygène très lentement mais s'acidifie, devient corrosive, se charge de boues et forme des dépôts. L'ingénieur n'hésitera pas à jeter son dévolu sur la première, même si le chimiste la juge excessivement oxydable.

Pareille situation n'a rien de fictif, et Ingold et Puddington (1) en offrent un exemple concret. Ces auteurs signalent, en effet, que l'incorporation de 1% d'hydroxyde de sodium à une huile minérale ordinaire, soumise au contact de l'oxygène à 190°C, en accroît considérablement la vitesse d'oxydation (vitesse d'absorption de l'oxygène). Toutefois l'huile ainsi traitée reste claire, limpide et exempte d'insolubles, elle ne forme aucun dépôt et ne devient pas corrosive, tandis que la même huile, non additionnée de soude, se colore, devient fortement acide et donne lieu à des boues et à des dépôts en dépit de sa vitesse d'oxydation beaucoup plus réduite.

Inversement, considérons le cas du bis (2-éthylhexyl) sébaçate inhibé au moyen de phénothiazine: même au voisinage de 200°C, la vitesse d'absorption de l'oxygène apparaît minime durant au moins 50 heures mais, bien avant ce terme, l'huile forme des dépôts qui nuiraient à la longévité d'une turbine à gaz. On en conclut à juste titre que la phénothiazine constitue, dans ces conditions, un antioxydant défectueux.

De toute façon, un antioxydant qui donne de bons résultats au cours d'essais de laboratoire, effectués le plus souvent dans des appareils de verre et sous aération intense (barbotage d'air ou d'oxygène), peut ne pas tenir ses promesses lorsqu'on le soumet à des essais au banc dans des conditions plus réalistes. Ainsi, par exemple, les systèmes arylamine-sel alcalin, qui au laboratoire protègent remarquablement les diesters jusque vers 250°C, ne les protègent plus du tout au cours des essais sur des turbines à gaz, où l'aération de l'huile est beaucoup moins intense.

En fait, la mise au point d'antioxydants destinés aux huiles opérant au-dessus de 150°C relève d'un empirisme total: elle impose, en particulier, que l'on s'affranchisse de tout préjugé fondé sur des résultats valables dans le cas des huiles minérales et dans les conditions courantes. Pouvaient-on prévoir que les sels organiques du cuivre, du fer, du cérium, etc., qui accélèrent l'oxydation des huiles naturelles et des diesters, inhibent au contraire celle des esters fluorés, des polyoxyphénylènes et des silicones?

* par Charles Guidée, Dr Sc., Labofina S.A.

1.1 Mécanisme de l'autoxydation: inhibiteurs et catalyseurs

Pour qu'un composé organique puisse s'autoxyder, c'est-à-dire réagir avec l'oxygène au voisinage de la température ordinaire, donc indépendamment du craquage thermique, il faut et il suffit que sa molécule renferme au moins une liaison carbone-hydrogène: aussi des composés dépourvus de telles liaisons, tels le pentachlorobenzoate de pentachlorophényle et les perfluoroparaffines, sont-ils tout à fait inertes vis-à-vis de l'oxygène.

La synthèse de molécules aussi pauvres que possible en hydrogène représente donc une des voies d'accès naturelles aux huiles lubrifiantes destinées aux températures supérieures à 150°C. Les huiles de ce type laissent malheureusement beaucoup à désirer au point de vue des propriétés physiques (relation viscosité-température et point de figeage).

Il s'en faut cependant de beaucoup que toutes les liaisons C-H soient également sensibles à l'attaque par l'oxygène. Il est admis, en effet, que le processus primaire de l'autoxydation consiste en la rupture homolytique d'une liaison C-H avec formation d'un radical libre carboné:



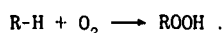
Encore que les idées ne soient pas des plus claires à ce sujet, on pense que l'agent X peut être soit la paroi, soit un catalyseur dissous, soit encore l'oxygène lui-même par réaction trimoléculaire. Quoi qu'il en soit au juste, le radical carboné primaire fixe une molécule d'oxygène, ce qui donne naissance à un radical organoperoxy:



Comme la liaison O-H est plus robuste que toute liaison C-H, le radical organoperoxy arrache un atome d'hydrogène au substrat: il en résulte un hydroperoxyde et un nouveau radical carboné, qui recommence le cycle:



Si l'hydroperoxyde est chimiquement stable dans les conditions où il prend naissance, la réaction globale se réduit à sa formation:



Mais il n'en est presque jamais ainsi dans le cas des huiles lubrifiantes en service réel, et l'hydroperoxyde se décompose spontanément en radicaux libres (au moins en majeure partie, car il peut aussi se décomposer en produits stables tels qu'une cétone et de l'eau):



Ces radicaux attaquent le substrat en initiant des chaînes nouvelles:



Les produits secondaires, tels que ROH, formés au départ de l'hydroperoxyde, s'autoxydent à leur tour, ce qui ne tarde pas à donner naissance à des mélanges complexes de dérivés oxygénés: alcools, cétones, acides, esters, etc.

Enfin la rupture des chaînes cinétiques a lieu par recombinaison des radicaux entre eux avec formation de molécules stables, mais non inoxydables pour autant.

Certes, toutes les liaisons C-H des molécules de départ participent au processus d'autoxydation. En réalité, les réactions d'initiation (I) et de propagation (III) et (V) sont d'autant plus faciles qu'elles intéressent une liaison C-H plus fragile. Dès lors, lorsqu'un composé organique compte une ou plusieurs liaisons C-H notablement plus faibles que toutes les autres, la ou les liaisons plus faibles supporteront presque à elles seules tout le poids de l'attaque par l'oxygène.

Les liaisons C-H les plus courantes se rangent dans l'ordre suivant de stabilité décroissante (réactivité croissante):

- (a) Liaisons C-H aromatiques: les plus réfractaires de toutes, comme nous le verrons à propos de polyoxyphénylènes, qui ne s'oxydent guère à moins de 250°C.

(b) Liaisons C-H aliphatiques (carbone saturé) non activées par la présence, en alpha, d'un cycle aromatique ou d'une liaison éthylénique; l'ordre de réactivité croissante est le suivant:

liaisons primaires	(R - CH ₃)
liaisons secondaires	(RR'CH ₂)
liaisons tertiaires	(RR'R''CH)

(c) Liaisons C-H aliphatiques dites "benzyliques" ou "allyliques", c'est-à-dire activées par la présence, en alpha, respectivement d'un cycle aromatique ou d'une liaison éthylénique: l'existence, dans un composé organique, de telles liaisons C-H est particulièrement préjudiciable au point de vue de la résistance à l'oxygène.

Pour être complet, ajoutons que, en outre, la contiguité d'une fonction alcool ou éther déforce (c'est-à-dire active) les liaisons C-H tandis que celle d'une fonction acide ou ester les renforce quelque peu. Ceci explique l'oxydabilité excessive des polyglycols, et aussi le fait que les esters ne sont pas attaqués en alpha du groupe fonctionnel.

Tout élémentaires qu'ils sont, les schémas réactionnels esquissés ci-dessus permettent de comprendre en vertu de quels mécanismes un additif peut soit accélérer, soit freiner l'autoxydation. Mais si ces phénomènes sont aujourd'hui bien compris dans leurs principes, le détail des réactions chimiques élémentaires demeure fort obscur.

1.1.1 Agents accélérateurs

Puisque l'autoxydation constitue un processus en chaîne radicalaire, tout agent donnant naissance à des radicaux libres ou accélérant les réactions I et IV activera l'autoxydation.

Les composés instables qui se dissocient thermiquement en libérant des radicaux activent la réaction I en fournissant l'espèce X responsable de l'initiation: ainsi agissent, par exemple, les azobinitriles et les peroxydes, y compris, cela va de soi, le ou les hydroperoxydes dérivés du substrat lui-même.

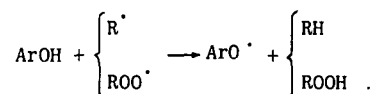
Certains composés solubles de métaux à valence variable paraissent agir en facilitant la réaction I avec le concours de l'oxygène, d'autres en accélérant la réaction IV. Ainsi, dans le cas particulier du cumène, d'après Wallace et Skomorovski (2), les cyclohexane butyrates du cuivre et du cobalt activeraient la réaction I (initiation), ceux du fer et du nickel la réaction IV (ramification).

Si les sels des métaux de transition exercent, le plus souvent, une influence accélératrice sur l'autoxydation des hydrocarbures et des huiles minérales, ils exercent au contraire un effet retardateur sur celle de beaucoup d'huiles synthétiques, comme on le verra plus loin.

1.1.2 Agents inhibiteurs

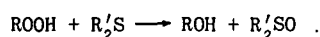
Agissent comme inhibiteurs d'oxydation les composés capables soit de céder un atome d'hydrogène à tout radical libre sans donner lieu au transfert de la chaîne, soit de convertir, par voie stoechiométrique ou catalytique, les hydroperoxydes en composés stables.

Nombre de phénols et d'amines aromatiques non tertiaires agissent, au moins en partie, d'après le premier mode. Dans ces composés, en effet, les liaisons O-H et N-H sont si relâchées que n'importe quel radical carboné ou peroxy se sature à leurs dépens:

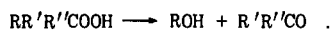


Les radicaux aryloxy ou arylamino ainsi formés disparaissent sans initier de chaînes nouvelles, soit qu'ils se recombinent entre eux, soit que la perte d'un second atome d'hydrogène les convertisse en composés stables si leur structure le permet.

Les dialkylsulfures et dialkylséléniures, étudiés par Denison et Condit (3), agissent à coup sûr (du moins dans une première étape) par voie stoechiométrique, en réduisant les hydroperoxydes en alcools, par exemple:



Les acides forts scindent catalytiquement les hydroperoxydes en deux molécules stables, dont l'une est un alcool ou un phénol et l'autre un aldéhyde ou une cétone:



Certains antioxydants agissent d'après plusieurs mécanismes successifs, qu'il n'est pas possible de définir clairement: tel paraît être, entre bien d'autres, le cas de la phénothiazine évoqué plus loin. Il faut dire tout de suite que l'on sait fort peu de choses au sujet du mode d'action des antioxydants opérant au-delà de 150°C.

Enfin, différents sels métalliques solubles entravent l'oxydation de certains composés organiques. Il paraît acquis que leur influence est de nature catalytique: ils convertissent les hydroperoxydes en composés stables soit en tant qu'acides de Lewis (par leur cation) soit par catalyse d'oxydo-réduction, et il serait hasardeux d'en vouloir dire davantage. Au reste, bien des indices suggèrent que la plupart des sels métalliques exercent à la fois un effet accélérateur et un effet inhibiteur, activant une étape de l'oxydation et en freinant une autre, d'où leur influence globale variable en fonction de la concentration, de la nature du substrat (c'est-à-dire des hydroperoxydes présents), du degré d'avancement de l'oxydation, de la température et même de l'intervention d'un second métal. En voici quelques exemples:

1. Diamond, Kennedy et Larsen (4) montrent que les naphthénates de cuivre et de plomb accélèrent l'autoxydation d'une huile minérale à 250°C aussi longtemps que leur concentration n'excède pas une valeur critique (100 ppm de cuivre ou 2000 ppm de plomb). La vitesse d'oxydation décroît dès que la teneur en métal dépasse cette limite, l'effet inhibiteur commençant à contrebalancer l'effet accélérateur.
2. Wallace et Skomorovski (2) montrent que les cyclohexane butyrates du cuivre et du cobalt accélèrent l'autoxydation du cumène dans sa phase initiale et la ralentissent par la suite. Ces métaux activent donc à la fois la formation de l'hydroperoxyde (accélération initiale) et sa destruction à l'état de composés stables (ralentissement ultérieur).
3. D'après Lloyd (5), les chlorures de cuivre, de fer et de manganèse inhibent l'autoxydation du diéthylène-glycol et accélèrent celle des polyglycols lourds. Ceci suggère que les hydroperoxydes alcooliques (alpha-hydroxyhydroperoxydes), qui prédominent dans le premier cas, sont convertis en composés stables, tandis que les hydroperoxydes étheriques (alpha-hydroperoxyéthers), qui prédominent dans le second cas, sont détruits avec production de radicaux libres. L'effet des sels métalliques dépend donc de la nature chimique des hydroperoxydes.
4. George et Robertson (6) signalent que, utilisés séparément, les sels de cuivre et les sels de cobalt activent l'autoxydation des paraffines. Au contraire, lorsqu'ils sont mis en oeuvre conjointement, le premier tend à annuler l'effet accélérateur du second. Ceci nous contraint à supposer que le cuivre agit en activant la formation du peroxyde en même temps que sa destruction en composés stables, cette dernière n'étant pas activée par le cobalt: si les deux métaux sont présents en même temps, le cuivre manifeste uniquement son effet inhibiteur.

Ainsi, l'influence des sels métalliques sur les processus d'autoxydation apparaît d'une extraordinaire complexité, et il ne faut pas s'étonner que des composés de ce type constituent des antioxydants vis-à-vis des esters fluorés, des éthers de polyphényle et des silicones.

Enfin, il arrive couramment que la mise en oeuvre simultanée de deux antioxydants agissant selon des mécanismes distincts, ou encore d'un antioxydant et d'un composé dépourvu en soi de propriétés inhibitrices donne lieu à un effet très supérieur à ce que l'on pouvait espérer raisonnablement. On parle, dans ce cas, d'effet synergétique. La synergie entre deux antioxydants dont l'un est un capteur de radicaux et l'autre un destructeur de peroxydes s'explique sans peine, d'après les idées de Kennerly et Patterson (7). Lorsqu'il s'agit d'un antioxydant (le plus souvent un phénol ou une arylamine) et d'un composé non inhibiteur en soi, on s'empresse de tirer parti du phénomène sans pouvoir l'expliquer, comme nous le verrons à propos des systèmes arylamine-sel alcalin et phénol-dialkylphosphite.

1.2 Anti-oxydants pour les huiles paraffiniques

Les huiles hydrocarbonées exemptes de cycles aromatiques (huiles blanches, paraffines isomérisées, huiles super-raffinées, oligomères hydrogénés de l'isobutène, de l'octène, etc.) sont, d'une façon générale, très sensibles à l'oxydation du fait qu'elles ne renferment aucun inhibiteur naturel ni aucune structure donnant lieu à de l'auto-inhibition. A ce point de vue, ces huiles s'apparentent aux diesters ordinaires, encore que certaines d'entre elles, par exemple les polyisobutylènes, même hydrogénés, apparaissent plus oxydables.

Ni les phénols ni les arylamines classiques ne permettent à ces huiles d'opérer fort longtemps au-delà de 160°C et, d'autre part, la phénothiazine et le 5 éthyl 10, 10-diphényl 5, 10-dihydrophénazasiline, plus connu sous le sigle 5-10-10, y sont à peu près insolubles - on peut se demander si le recours à la 3,7-dioctylphénothiazine ou aux carbalkoxyphénothiazines décrites plus loin ne résoudrait pas ce problème de solubilité. Les antioxydants sulfurés et sélénisés ne se comportent guère mieux que les capteurs de radicaux.

L'intérêt suscité par les huiles dites "super-raffinées", compte tenu de leur coût modéré et de leur stabilité thermique supérieure à celle des esters, justifie des recherches en vue de la mise au point d'antioxydants qui permettraient de tirer le parti maximum de leurs qualités. En fait, ce domaine n'a pas été exploré de manière approfondie à ce jour: seules trois publications apportent à la résolution du problème une contribution de quelque importance. Il y est question respectivement des systèmes phénol-alkylphosphite, du 10-hydroxy 10,9-boroxarophénanthrène et de ses esters, et des systèmes organostannique amine.

1.2.1 Systèmes phénol-dialkylphosphite

S'il est vrai que la synergie entre un phénol ou une arylamine et un réducteur de peroxydes constitue un phénomène banal, il arrive qu'elle atteigne des proportions tout à fait surprenantes. Ainsi en est-il de la synergie observée par Knapp et Orloff (8) dans le cas des phénols et bisphénols courants et des dialkylphosphites.

Ces auteurs ont mesuré la période d'induction d'une huile blanche additionnée de 2-éthylhexanoate de fer (0,05% calculés comme Fe_2O_3), à 150°C. Etant donné l'effet catalytique du sel ferrique, l'autoxydation non inhibée apparaît très rapide dans ces conditions, et le diméthylphosphite seul n'exerce aucun pouvoir inhibiteur.

TABLEAU 1

Effet synergétique du diméthylphosphite sur la période d'induction d'une huile blanche soumise à l'oxydation

<i>Antioxydant</i>	<i>Période d'induction (min)</i>
Néant	3
Diméthylphosphite (0,01 M) (A)	3
4,4'-méthylène bis(2,6-di-t-butylphénol) (0,01 M) (B)	85
(A) + (B)	350
Conditions: 150°C - barbotage d'oxygène - huile blanche additionnée de 2-éthylhexanoate de fer (0,05% Fe_2O_3)	

On voit combien le phosphite, inactif en soi, exalte l'effet du bis-phénol.

En réalité, le 4,4'-méthylène bis(2,6-di-t-butylphénol) ne constitue pas, tant s'en faut, le phénol le plus avantageux: l'expérience prouve en effet que les phénols les plus actifs sont ceux dont le ou les groupes hydroxyle sont flanqués à la fois d'un groupe méthyle et d'un groupe t-butyle, de façon à réaliser un encombrement stérique moyen (cfr. tableau 2).

TABLEAU 2

Périodes d'inhibition obtenues pour différents types d'inhibiteurs phénoliques

<i>Antioxydant</i>	<i>Période d'induction (min)</i>
0,01 M diméthylphosphite +	
- 0,01 M 2-méthyl 6-t-butylphénol	1250
- 0,01 M 4,4'-méthylène bis (2-méthyl 6-t-butylphénol)	2950
- 0,01 M thiobis (2-méthyl 6-t-butylphénol)	7000
Conditions: cfr. le tableau précédent	

Il faut noter au passage l'efficacité hors pair du thiobisphénol en présence de diméthylphosphite. Celle-ci se trouve au reste encore accrue lorsque l'on met en oeuvre 2 moles de phosphite par mole de bisphénol (cfr. le tableau 3).

TABLEAU 3

Effet inhibiteur du thiobisphénol sur une huile blanche

<i>Antioxydant</i>	<i>Période d'induction (min)</i>
0,005 M thiobis (2-méthyl 6-t-butylphénol)	63
idem + 0,01 M diméthylphosphite	19000 (env. 320 h)
Conditions: cfr. les tableaux précédents	

En pratique, les auteurs recommandent de remplacer le diméthylphosphite par le di-sec-butylphosphite, moins volatil et plus résistant à l'hydrolyse tout en manifestant une activité comparable.

Différents indices suggèrent que les dialkylphosphites agiraient, non en réduisant les peroxydes comme font, par exemple, les dialkylsulfures, mais en régénérant les fonctions phénoliques détruites au cours de leur réaction avec les radicaux libres. Peut-être d'autres cas de synergie inexplicables relèvent-ils d'un processus de ce type.

Quoi qu'il en soit, Knapp et Orloff ont le mérite d'avoir découvert des systèmes inhibiteurs extrêmement actifs (à température modérée, il est vrai) vis-à-vis des huiles blanches et, très probablement, de toutes les huiles paraffiniques.

1.2.2 9-hydroxy 10,9-boroxarophénanthrène

Il est connu que certains esters de l'acide borique exaltent l'effet inhibiteur des antioxydants classiques vis-à-vis des huiles minérales. Le tableau 4 en donne un exemple remarquable, publié par Harle (9).

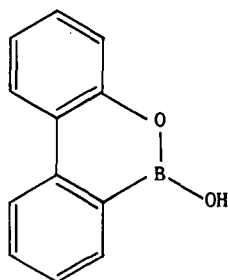
TABLEAU 4

Effet inhibiteur d'un ester de l'acide borique sur une huile blanche

Antioxydant	Période d'induction (heures)
0,2% PAN	3,6
0,2% PAN + 1% acide d-t-amylborique	110
Conditions opératoires: 171°C - huile blanche	

Pareil système antioxydant est au moins aussi actif que les mélanges phénol-dialkylphosphite de Knapp et Orloff (8), surtout si l'on tient compte du fait que Harle a opéré à 171°C, température fort élevée pour une huile blanche. Quant aux esters boriques utilisés seuls, ils ne sont pas plus efficaces que les dialkylphosphites dans les mêmes conditions.

Récemment, Bridger, Williams et McCabe (10) ont revendiqué la découverte des premiers composés organiques du bore qui, utilisés seuls, apparaissent hautement efficaces comme antioxydants pour les hydrocarbures: il s'agit du 10-hydroxy 10,9-boroxarophénanthrène ou HBP (cfr. formule ci-dessous), de ses esters d'alkyle et de composés apparentés.



Le tableau n° 5 permet de juger de l'activité de ces composés.

On voit que les esters borique et benzène boronique du 2,2'-biphénol présentent une activité du même ordre que celle du HBP et de ses esters d'alkyle, tandis que le 2,2'-biphénol lui-même est un antioxydant des plus faibles.

Différents indices donnent à penser que le HBP est un réducteur de peroxydes et que son oxydation donne naissance au borate acide du 2,2'-biphénol, pourvu à son tour de vertus inhibitrices. On peut se demander si le HBP et les composés apparentés donneraient lieu à une synergie avec les phénols et les aryl-amines classiques.

TABLEAU 5

Effet inhibiteur du 10-hydroxy 10,9-boroxarophénanthrène (HBP) sur une huile paraffinique

Antioxydant (0,0051 mole/kg)	Période d'induction (heures)
Néant	0,9
HBP	354
Ester t-butylique du HBP	463
Ester méthylique du HBP	270
Boratè acide du 2,2'-biphénol	230
Benzène boronate du 2,2'-biphénol	395
2,2'-biphénol	5,7
DBPC	18
PAN	64
Diisohexyldithiophosphate de zinc	78
Conditions opératoires: 150°C - barbotage d'oxygène	

1.2.3 Dérivés organostanniques

Dolle (11) a découvert que l'autoxydation de diverses huiles renfermant des chaînes paraffiniques est entravée puissamment, entre 200 et 220°C, par certains inhibiteurs binaires constitués de:

- (a) une amine aromatique commune telle que la phényl-1-naphtylamine (PAN) ou la 4,4'-dioctyldiphénylamine (DODPA),
- (b) un dérivé organique de l'étain tel que:
 - tétraphénylétain (TPE)*
 - octyltriphénylétain
 - allyltriphénylétain
 - diméthylidiphénylétain
 - tétrakis (2,5-diméthylphényl) étain*
 - tétrakis (pentafluorophényl) étain*
 - bis (4-phénoxyphényl) diphénylétain (DPPDPE)
 - 5-éthyl 10,10-diphénylphénazastannine (5-10-10-Sn)

Ces systèmes antioxydants ont été incorporés aux fluides suivants:

- (a) deux huiles hydrocarbonées synthétiques, qui sont probablement des oligomères hydrogénés de l'octène-1,
- (b) une huile paraffinique surraffinée,
- (c) un alcane défini: le 2,6,10,14-tétraméthylpentadécane,
- (d) la 2-heptyl 6 (tridécy-5) pyrazine,
- (e) l'octadécyltri (décy) silane.

Le tableau n° 6 reproduit quelques résultats spécialement instructifs (ce ne sont pas toujours les plus spectaculaires) dont l'éloquence se suffit à elle-même, car l'existence d'une synergie entre l'arylamine et la dérivé stannique saute aux yeux. On voit aussi que l'amine, utilisée seule, ralentit quelque peu l'oxydation des divers fluides tandis que le dérivé stannique, dans la même situation, ne se révèle généralement pas bénéfique.

Dolle a constaté que le système (1% PAN plus 1% 5-éthyl 10,10-diphénazasiline), qui protège fort bien les triesters aliphatiques au voisinage de 210°C, est peu actif, à cette température, à l'égard des hydrocarbures et des alkylpyrazines. Le fait de remplacer la siline par ne serait-ce que 0,1% de TPE donne lieu à un système bien plus efficace. En outre, les dérivés organiques du plomb et du germanium sont beaucoup moins actifs que les dérivés correspondants de l'étain. L'auteur signale encore, avec une prudence louable, n'avoir pas effectué d'essais d'oxydation à moins de 200°C: il n'est pas certain, observe-t-il, que la synergie notée vers 200°C se manifeste à des températures moins élevées.

* Composé insuffisamment soluble à froid.

A noter enfin que les systèmes antioxydants nouveaux gardent leur activité en présence de métaux et ne corrodent pas ceux-ci.

En conclusion, les résultats obtenus par Dolle apportent une contribution décisive au problème de l'utilisation vers 200°C de fluides pourvus de propriétés physiques remarquables mais écartés jusqu'ici à cause de leur oxydabilité excessive: par exemple les huiles minérales superraffinées, dont le coût relativement modeste constitue un atout supplémentaire, mais aussi les paraffines isomérisées, les oligomères hydrogénés du propène et ceux des 1-alcènes C₆-C₁₀.

TABLEAU 6

Effet antioxydant des couples arylamine - dérivé organostannique

Fluide et additifs (température de l'essai, °C)	Perte de poids (%)	Visc. à 100°F (cs) (accroissement %)	Indice neutralisation (accroissement mg KOH/g)
Hydrocarbure synthétique 18-H (204°C)			
Néant	27,2	2870	3,8
1% DODPA*	23,2	1670	4,9
1% DPPDPE**	32,8	897	4,2
1% DODPA + 0,5% DPPDPE	5,1	13,8	0
Huile paraffinique superraffinée (204°C)			
Néant	19,5	(gel)	-
1% PAN†	16,1	(gel)	-
1% PAN + 0,5% DPPDPE	5,4	5,4	0,1
1% PAN + 0,5% 5-10-10-Sn	5,3	6,2	0
2, 6, 10, 14-tétraméthylpentadécane (204°C)			
Néant	51,4	(gel)	-
1% PAN	45,0	26800	37,1
1% DPPDPE	44,1	(gel)	-
1% PAN + 1% DPPDPE	9,4	0	0
2-heptyl,6 (tridécyl-5) pyrazine (218°C)			
Néant	26,8	(goudron)	-
1% PAN	19,4	140	2,0
1% TPE††	19,6	(goudron)	-
1% PAN + 0,1% TPE	18,0	89,2	1,4
1% PAN + 1% TPE	11,7	15,3	0,6
Octadécyl, tri (décyl) silane (218°C)			
Néant	10,5	2520	1,7
1% PAN	7,2	610	5,6
1% DPPDPE	25,2	3610	0,2
1% PAN + 1% DPPDPE	5,9	64,9	1,3
Conditions opératoires: 20 cc d'huile - 20 l d'air/h - durée: 24 heures			

- * DODPA = 4,4'-dioctyldiphénylamine
 ** DPPDPE = bis (4-phénoxyphényl) diphenylétain
 † PAN = phényl 1-naphtylamine
 †† TPE = tétraphénylétain

1.3 Antioxydants pour les esters aliphatiques

Les esters les mieux connus et les plus utilisés dans les turbines à gaz d'aviation appartiennent aux types suivants:

- diesters dérivés d'un diacide à chaîne droite et d'un mono-alcool ramifié, par exemple le bis (2-éthylhexyl) sébaçate,
- diesters dérivés d'un glycol et d'un acide ramifié, par exemple le bis (2-éthylhexanoate) du 1,10-décane diol,
- triesters dérivés du 1,1,1-triméthylolpropane et d'un acide gras tel que l'acide caprique,
- tétraesters dérivés du pentaérythritol et d'un ou deux acides gras tels que les acides pentanoïque et heptanoïque.

Les composés des deux premiers types souffrent d'une sensibilité à l'égard de l'oxygène égale à celle des paraffines ou des huiles blanches, de sorte que même les plus actifs d'entre les antioxydants courants, par exemple la N-phényl 1-naphtylamine (PAN) et le di-t-butyl-p-crésol (DBPC), ne suffisent plus à les protéger pour une durée suffisante pour peu que la température excède 170°C.

Murphy et Ravner (12) ont suivi l'autoxydation, en l'absence de tout inhibiteur, de quelques diesters ainsi que de l'écicosane (constituant typique des huiles blanches) à 125, 135 et 145°C dans un appareil à circulation d'oxygène. Bien purifié, aucun de ces corps ne donne lieu à une période d'induction: l'oxydation s'amorce aussitôt, évolue de manière autocatalytique, et sa vitesse, à une température donnée, est du même ordre de grandeur pour tous les composés examinés. Quand on compare entre eux les sébaçates d'alcools diversement ramifiés, il apparaît que la structure des groupes alkyle n'influence guère l'oxydabilité; il semble donc vain de chercher à réduire cette dernière par le choix d'alcools de structure particulière, sans compter qu'il pourrait s'ensuivre une détérioration des propriétés physiques.

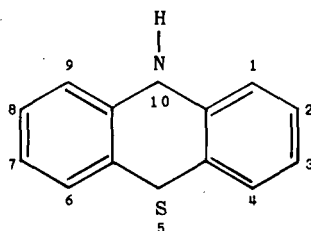
Quant aux esters dérivés du triméthylolpropane et du pentaérythritol, ils apparaissent nettement plus résistants que les diesters ci-dessus. En fait, d'une part, la partie de la molécule provenant du polyol compte peu ou pas du tout de liaisons C-H spécialement fragiles, surtout si l'on tient compte de l'influence désactivante du groupe ester; d'autre part, comme on utilise des acides à chaîne plus courte pour un poids moléculaire égal, les chaînes provenant de l'acide sont moins sensibles.

La quasi-totalité de l'oxygène consommé au cours de l'autoxydation des esters se retrouve à l'état de peroxydes, d'acides organiques, d'eau et d'anhydride carbonique. Etant donné la formation de peroxydes et d'acides, le liquide se fait corrosif à l'égard des métaux.

Des recherches très approfondies ont permis de découvrir différents composés ou systèmes aptes à retarder pour un temps suffisant l'altération des huiles à base d'esters au-dessus de 150°C. Toutefois, aucun antioxydant n'a donné à ce jour entière satisfaction.

1.3.1 Phénothiazine

Ce composé évoque, de prime abord, l'idée d'une association intime de deux antioxydants bien connus: la diphenylamine, qui est un capteur de radicaux libres, et le diphenylsulfure, qui est un réducteur de peroxydes, au demeurant des plus faibles:



On pourrait donc s'attendre à observer un certain degré de synergie entre les effets de la fonction amine et ceux de la fonction sulfure, en supposant que chacune opère pour son compte propre, en l'absence de toute interaction.

Murphy, Ravner et Smith (13), à qui on doit la découverte du pouvoir antioxydant remarquable de la phénothiazine vis-à-vis des esters, ont émis l'hypothèse ci-dessus et l'ont soumise au contrôle expérimental. Cole et ses collaborateurs (14) en ont fait autant par la suite. Dans les deux cas, les résultats obtenus excluent l'hypothèse que les deux fonctions de la phénothiazine puissent opérer indépendamment. Le tableau n° 7 reproduit les chiffres de Cole (14).

TABLEAU 7

Action antioxydante comparée des diphenylamine,
diphenylsulfure et phénothiazine

Antioxydant (0,0503 mole/l)	Viscosité à 100°F (% accroissement)	Indice d'acide (mg KOH/l)
Néant	100	30
Diphenylamine	167	26
Diphenylsulfure	95	26
Phénothiazine	7	4
Conditions opératoires: bis (2-éthylhexyl) sébaçate - 204°C - 72 heures		

On voit que, à 204°C, ni la diphenylamine, ni le diphenylsulfure n'exercent d'action antioxydante. Leur mélange apparaît, par ailleurs, tout aussi inerte.

Les mesures effectuées par Cohen et ses collaborateurs (15) permettent de comparer l'efficacité de la phénothiazine à celle du PAN (phényl 1-naphtylamine), qui est parmi les plus puissants d'entre les antioxydants classiques (tableau 8).

TABLEAU 8

Efficacité comparée de la phénothiazine et du PAN dans le bis (2-éthylhexyl) sébaçate

Antioxydant	Temp. (°C)	Conc. (%)	Pér. Ind. (heures)	Visc. 100°F (% +)	Ind. ac. (ac. fixes)
Phénothiazine	125	0,02	> 168	< 1,0	0,12
	150	0,09	> 168	< 1,0	< 0,01
	163	0,47	> 168	< 1,0	1,0
	175	0,94	> 168	3,8	2,0
PAN	125	0,02	> 168	< 1,0	< 0,01
	150	0,26	> 168	1,0	0,26
	163	1,00	> 168	6,4	0,56
	175	1,00	36	17	71
Bis (2-éthylhexyl) sébaçate - durée 168 heures					

D'une manière générale, la phénothiazine prend le relais des antioxydants classiques (phénols et arylamines) lorsque la température atteint 160-170°C. Le tableau n° 9 reproduit des résultats de Cole et ses collaborateurs (14), qui montrent que la phénothiazine elle-même faiblit au-dessus de 200°C

TABLEAU 9

Efficacité de la phénothiazine en fonction de la température

% Phénothiazine dans le bis(2-éthylhexyl) sébaçate	Période d'induction (heures)					
	Température (°C)					
	190		204		213	
	A	B	A	B	A	B
0,3	20	35	-	-	-	-
1,0	100	170	50	60	20	45
1,5	130	220	65	75	30	50
2,0	170	300	85	95	50	70
A: en présence de cuivre métallique B: en l'absence						

On voit que, au-delà de 200°C, surtout en présence de cuivre, des concentrations très élevées de phénothiazine sont requises en vue d'une protection satisfaisante.

Au-dessus de 250°C, la phénothiazine ne donne plus lieu à une période d'induction: l'oxydation se trouve seulement ralentie de façon plus ou moins durable.

Il est regrettable que les huiles minérales ne puissent bénéficier de l'action antioxydante de la phénothiazine, qui est insoluble dans les liquides non polaires. Peut-être certains dérivés porteurs de longues chaînes latérales, examinés plus loin, n'offrent-ils pas cet inconvénient.

La phénothiazine constitue certes un inhibiteur très utile, qui entrave efficacement la détérioration des esters jusqu'au seuil de 200°C. Par malheur, elle est convertie, au cours de la période d'induction, en composés insolubles, générateurs de vernis, et ce travers des plus gênants sévit dès 150°C.

Murphy, Ravner et Smith (13) et Cole et ses collaborateurs (14) ont tenté vainement de découvrir un dérivé de la phénothiazine qui présentât un pouvoir inhibiteur comparable sans donner naissance à des boues. Tous les dérivés étudiés se révélèrent soit moins actifs soit équivalents, à tous les points de vue, à la phénothiazine, et le remplacement du soufre par le sélénium n'entraîne aucune amélioration.

Elliott et Edwards (16) signalent que la 3,7-dioctylphénouthiazine ne forme pas de boues mais présente, en contrepartie, une efficacité molaire fort amoindrie, sans doute parce que les positions "stratégiques" 3 et 7 se trouvent bloquées.

Le mode d'action de la phénouthiazine n'a pas été tiré au clair. Il s'agirait d'un inhibiteur amphotère, à la fois capteur de radicaux et destructeur de peroxydes, et opérant en plusieurs étapes qui aboutissent in fine à la formation d'oligomères insolubles: on sait, au reste, que plusieurs dérivés oxygénés de la phénouthiazine, susceptibles de prendre naissance au contact des hydroperoxydes ou des radicaux libres, constituent eux-mêmes des antioxydants efficaces. L'atome d'azote doit, d'autre part, jouer un rôle car les N-alkyl-phénouthiazines ne deviennent actives qu'après désalkylation in situ.

D'après Adams (17), il existe une synergie remarquable entre le phénouthiazine et les amines aliphatiques: la période d'induction s'en trouve accrue notablement, mais la formation d'insolubles n'en est pas moins abondante. On peut se demander si pareille synergie vaut aussi dans les cas des dérivés phénouthiaziniques non générateurs de boues (3,7-dioctyl- et 2-(ou 3)-carbalkoxyphénouthiazines).

1.3.2 Carbalkoxyphénouthiazines

Cole et ses collaborateurs (14) avaient noté que la 2- et la 3-carbométhoxyphénouthiazine jouissent d'un pouvoir inhibiteur égal à celui de la phénouthiazine non substituée tout en formant autant de boues que cette dernière.

Tout récemment, Strange, McGrath et Pellegrini (18), ayant poussé plus avant dans cette voie, ont découvert que les phénouthiazine-1 (ou -2) carboxylates des alcanols supérieurs valent la phénouthiazine et, dans certains cas, la surpassent au point de vue du pouvoir inhibiteur tout en ne formant ni insolubles ni dépôts.

Le tableau n° 10 donne une idée de la supériorité des carbalkoxyphénouthiazines par rapport à la phénouthiazine.

TABLEAU 10

Action comparée des carbalkoxyphénouthiazines
et de la phénouthiazine

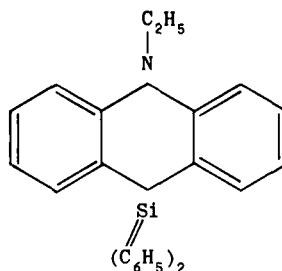
Antioxydant (1%)	Viscosité à 100°F (% accroissement)	Insolubles
à 175°C		
Néant	80	néant
Phénouthiazine	3,3	très abondants
2-carbométhoxy-PT	6,2	abondants
2-carboisooctoxy-PT	3,2	néant
2-carbotridécoxy-PT	2,7	néant
1-carbotridécoxy-PT	1,7	néant
à 218°C		
Néant	120,5	néant
Phénouthiazine	11,2	très abondants
2-carbotridécoxy-PT	16,3	néant
Conditions: diester commercial - barbotage d'air pendant 48 heures		

La 2-carbotridécoxyphénouthiazine, mise en oeuvre à la concentration de 1%, permet aux diesters courants de réussir l'essai d'oxydation-corrosion MIL-L-7808 D (175°C), sauf en ce qui concerne la formation d'acides. Les problèmes soulevés par la phénouthiazine ne sont pas encore résolus dans leur totalité, et des recherches complémentaires s'imposent dans ce domaine.

Comme la propriété de ne pas engendrer de boues est commune à la 3,7-dioctylphénouthiazine et aux phénouthiazine-carboxylates des alcanols supérieurs, il est clair que la présence, dans les composés, de chaînes latérales importantes a pour effet d'accroître la solubilité des oligomères formés au cours de l'oxydation à un degré tel que ceux-ci ne puissent plus précipiter.

1.3.3 5-éthyl 10,10-diphényl 5,10-dihydrophénazasiline (5-10-10)

Ce composé, proche parent par sa structure de la phénothiazine, est plus connu sous le sigle de "5-10-10".



Hormis les articles de Tamborski (19) et de Adams (17), il existe à son sujet peu d'informations précises. En fait, les essais effectués avec le 5-10-10 furent motivés par l'hypothèse que l'atome de soufre de la phénothiazine serait le seul responsable des processus parasites conduisant à la formation de boues.

Adams (17) a montré que le 5-10-10 ne donne la pleine mesure de son pouvoir inhibiteur qu'au-dessus de 200°C; en dessous de cette température, il apparaît moins actif que certains antioxydants classiques tels que le PAN. Lorsque les deux inhibiteurs opèrent conjointement, les esters sont protégés fort bien dans tout l'intervalle de 150 à 250°C (du moins les esters du triméthylolpropane, naturellement plus réfractaires que les diesters courants).

Il résulte d'essais sur turbine à gaz que la formulation (triester + PAN + 5-10-10) résiste au moins 100 heures à 218°C, c'est-à-dire environ 10 fois plus longtemps que les diesters inhibés à l'aide de phénothiazine. En outre, le système PAN + 5-10-10 donne naissance à fort peu d'insolubles.

L'effet synergétique spectaculaire auquel donne lieu la mise en oeuvre simultanée du PAN et du 5-10-10 est d'autant moins explicable qu'on ignore tout, à ce jour, du mode d'action du 5-10-10 pris isolément. Quoi qu'il en soit, le mélange de ces deux agents surclasse de loin la phénothiazine à tous les points de vue: en fait, c'est le plus puissant inhibiteur connu pour les esters en général.

1.3.4 Systèmes arylamine - sel de métal alcalin

Comme déjà signalé, il arrive que la mise en oeuvre simultanée d'un antioxydant et d'un composé dénué en soi de pouvoir inhibiteur donne lieu à un effet synergétique aussi imprévisible qu'inexplicable: tel est l'exemple de l'association phénothiazine - alkylamine qui, d'après Adams (17), se révèle remarquablement puissante à 230°C, alors que la phénothiazine seule n'est plus d'un grand secours.

Plus récemment, Davis et Thompson (20) ont découvert que l'effet antioxydant des amines aromatiques en général se trouve exalté en présence des carboxylates et des phénolates de métaux alcalins. Les sels des métaux des autres groupes, alcalino-terreux y compris, sont soit inertes soit prooxydants. En fait, la plupart de ces composés sont peu solubles dans les esters; les plus avantageux, sous ce rapport, sont les sels monoalcalins des tris (alkyl-amides) de l'acide éthylènediaminotétracétique, par exemple des tris (2-éthylhexylamides) de cet acide. Le tableau n° 11 reproduit quelques résultats obtenus dans le cas d'un diester commercial inhibé au moyen du mélange PAN+5-10-10, c'est-à-dire du système antioxydant le plus puissant connu à ce jour.

TABLEAU 11

Action inhibitrice de systèmes
PAN + 5-10-10 + sel de métal alcalin

Sel alcalin (0,01% de métal)	Durée de l'essai (heures)	Viscosité à 100°F (% accroissement)
Néant	20	190
1-naphtolate de K	120	11
Néotridécanoate de K	120	18
Naphténate de K	120	22
Propionate de Na	120	22
p-nonylphénolate de K	120	17
Sel de K de la tris (2-éthylhexylamide) de l'EDTA	120	24
Conditions opératoires: 218°C - barbotage d'air en présence de Al, Cu, Ti, Ag et acier - 2-butyl 2-éthylpropanediol 1,3 dinonanoate + 1% PAN + 1% 5-10-10		

On voit que des teneurs minimales en sel alcalin suffisent à renforcer de façon surprenante l'effet du système PAN + 5-10-10.

Lorsque l'on s'adresse à une amine aromatique isolée plutôt qu'au système ci-dessus, on voit que la synergie est plus ou moins marquée d'après la nature de l'amine: spectaculaire avec le PAN, moyenne avec les diphénylaminés alkylés et aralkylés, faible avec la phénothiazine (le 5-10-10 n'a pas été essayé de ce point de vue).

Ces conclusions apparaissent également valables pour tous les esters commerciaux: diesters ordinaires, triesters du triméthylolpropane, tétraesters du pentaérythritol. Il est même possible de protéger ces composés jusqu'à 260°C, à la seule condition d'accroître la teneur en métal alcalin (0,1% au lieu de 0,01%).

Il semblerait donc que les huiles à base d'esters puissent être inhibées très efficacement au moyen d'un mélange de composés peu coûteux, par exemple le PAN et d'un sel banal de sodium ou de potassium assez soluble à froid (on songe à un polyalkylphénolate, peut-être à un sulfonate).

Par malheur, ces systèmes inhibiteurs nouveaux, qui font merveille dans les essais de laboratoire, ne tiennent pas du tout leurs promesses une fois soumis à l'essai sur turbine à gaz: tout se passe comme si un contact intime entre l'huile et l'air était indispensable pour que se manifestât la synergie entre les constituants. Dès lors, les systèmes arylamine-sel alcalin ne sont d'aucun secours dans les huiles pour hautes températures à défaut d'une aération intense. C'est dire qu'ils pourront se révéler fort utiles dans certains cas particuliers.

De tout ceci résulte que des résultats favorables enregistrés au terme d'essais de laboratoire ne doivent jamais inspirer qu'un optimisme réservé.

1.3.5 Dérivés hydroxyphénylstéariques

Par addition de différents phénols soit à l'acide oléique (1 mole/mole) soit à l'acide linoléique (2 moles/mole), Snead, Messina et Gisser (21) ont préparé des produits qui, comme tels ou sous la forme de leurs sels alcalino-terreux, constituent, à l'égard des esters, à la fois des antioxydants de puissance moyenne et des agents antirouille.

Le meilleur antioxydant, parmi ces composés, est l'acide bis (p-hydroxyphényl) stéarique, efficace jusque vers 170°C et dont l'effet antirouille est également satisfaisant.

Le tableau n° 12 donne une idée de l'activité antioxydante de quelques-uns de ces dérivés.

TABLEAU 12

Action antioxydante de dérivés hydroxyphénylstéariques

Additif (2%)	Indice d'acide (accroissement)	Viscosité à 100°F (accroissement)	Période d'induction (heures)
Néant	23	75	10
Ac. p-hydroxyphénylstéarique	0,9	3,0	30
Ac. (2,3-dihydroxyphényl)-stéarique	0,2	1,1	62
p-hydroxyphénylstéarate de Ca	0,0	1,6	70
Ac. 9,12-bis(p-hydroxyphényl) stéarique	0,2	0,7	> 240

Conditions opératoires: bis (2-éthylhexyl) sébaçate - 150°C - barbotage d'air.
Mesures d'acidité et de viscosité après 24 heures.

En réalité, même le plus actif de ces composés constitue un inhibiteur beaucoup moins puissant que le PAN et, a fortiori, que la phénothiazine: au reste, on ne pouvait pas prétendre à mieux. Ces additifs sans prétention peuvent s'avérer fort utiles pour des huiles opérant dans des conditions de sévérité médiocre. En outre, ils sont faciles à préparer et peu coûteux, et conviennent probablement aussi bien dans le cas des huiles minérales.

1.3.6 Dérivés sélénisés

Dès 1949, Denison et Condit (3) avaient mis en évidence l'effet antioxydant des dialkylsélénures vis-à-vis des huiles minérales et l'avaient expliqué de façon convaincante par une séquence de réactions dans laquelle une mole de sélénure réduisait, in fine, deux moles d'hydroperoxyde.

Plus tard, Harle (9) montra que la dialkylsélénure inhibe encore très efficacement l'autoxydation des huiles blanches à 171°C, donnant lieu à des périodes d'induction bien nettes qui peuvent atteindre plusieurs dizaines d'heures.

D'après Cohen et ses collaborateurs (15), les dialkylsélénures protègent aussi les diesters, surtout si les groupes alkyles sont primaires plutôt que secondaires. Le tableau n° 13 rassemble quelques résultats-types.

TABLEAU 13

Action antioxydante du dilaurylsélénure

Concentration (%) en dilaurylsélénure	Température (°C)	Périodes d'induction (heures)	Viscosité 100 F (% accroissement)	Ind. acide (ac. fixes)
0,05	125	> 168	1,7	< 0,01
0,18	150	> 168	1,0	0,01
1,0	163	> 168	1,5	0,52
2,0	175	144	6,3	13,8
Conditions opératoires: bis (2-éthylhexyl) sébaçate - 168 heures				

En pratique, le dilaurylsélénure équivaut au PAN en ce qui concerne les propriétés antioxydantes, mais il tend à corroder fortement le cuivre une fois la période d'induction écoulée.

Duelgen, Lugasch et Cosgrove (22) ont étudié de façon plus détaillée une série de composés organoséléniques, incorporés à raison de 0,49% de métal dans un ester non défini soumis à un barbotage d'air durant 48 heures. A 260°C, alors que la phénothiazine accélère la détérioration de l'huile au lieu de l'entraver, le diphenylsélénure et le 5-méthylbenzo (2,1,3)-sélénadiazole exercent encore un certain effet antioxydant mais activent la corrosion du cuivre et de l'argent tout en protégeant le fer. A 218°C, le 4-aminodiphenylsélénure et le 5-diméthylamino-benzo (2,1,3) sélénadiazole équivalent au système (1% 5-10-10 + 1% PAN) tout en corrodant le cuivre, l'argent, le magnésium et l'aluminium.

On peut donc douter que les organoséléniques représentent des antioxydants avantageux pour les huiles à base d'esters.

Notons que le diphenylsélénure protège les esters à 260°C alors qu'il est inerte vis-à-vis des huiles minérales à 171°C (Ref.3) et du bis (2-éthylhexyl) sébaçate à 204°C (Ref.13). Il doit exister à coup sûr d'autres composés qui, pour réduire les peroxydes avec une vitesse notable, requièrent que la température excède une certaine valeur. Le fait qu'un composé donné ne manifeste aucun pouvoir inhibiteur, par exemple à 100 ou à 150°C, n'exclut pas qu'il en manifeste un à température plus haute.

1.4 Antioxydants pour les esters des fluoroalcools

Les esters dérivés d'un alcool ou glycol perfluoré et d'un (di)-acide carboxylique ordinaire présentent certes des propriétés physiques peu séduisantes, mais sont étonnamment résistants à l'égard de l'oxygène. Leur résistance est régie à titre exclusif par la nature de l'acide, le(s) segment(s) fluoré(s) de la molécule étant tout à fait inertes à ce point de vue: on peut donc, par un choix judicieux de la structure de l'acide (acides aromatiques, acides aliphatiques dépourvus de carbones tertiaires ou secondaires), obtenir des fluides qui, même en l'absence de tout antioxydant, ne s'altèrent pas à moins de 250°C.

Dans le cas des esters dont l'acide est facilement oxydable, l'incorporation de phénothiazine se révèle très utile. Le tableau n° 14 reproduit des données intéressantes dues à Faurote et ses collaborateurs (23).

TABLEAU 14

Action inhibitrice de la phénothiazine sur les esters fluorés

	Bis (ψ -amyl) glutarate + 0,2% phénothiazine	Bis (2-éthylhexyl) sébaçate + 1% phénothiazine
Période d'induction (heures)	> 168	< 72
Viscosité à 100°F (% accroissement)	1,8	8,6
Indice d'acide	0,28	21
Aspect du liquide	limpide	opaque, boueux
Conditions opératoires: 200°C - système dynamique - durée 168 heures		

D'autres diesters fluorés analogues, tels que les bis-(ψ -heptyl)- et bis-(ψ -nonyl) 3-méthylglutarate, même en l'absence de phénothiazine, résistent sans la moindre altération dans les mêmes conditions.

Le bis-(ψ -amyl)phthalate et le tris-(ψ -amyl) carballylate, qui dérivent d'acides peu oxydables, résistent plus de 168 heures, en l'absence de tout inhibiteur, à 225°C.

D'après Snead et Gisser (24), les dipivalates des glycols perfluorés font mieux encore: à 250°C, leur période d'induction atteint de 500 à 600 heures. Il apparaît donc que les esters fluorés sont, dans l'ensemble, fort peu sujets à l'autoxydation.

Ceux d'entre les esters fluorés qui sont incapables par eux-mêmes de résister à 250°C voient leur oxydation entravée par les sels solubles de différents métaux. Le tableau n° 15 rassemble quelques résultats typiques obtenus par Ravner, Russ et Timmons (25).

TABLEAU 15

Action inhibitrice de quelques sels organo-métalliques
vis-à-vis des esters fluorés

Additif	Viscosité à 100°F (% accroissement)
Néant	gel
0,5% ψ -heptyl 3-méthylglutarate de Cu	1,6
0,1% toluate de Cu	20
0,1% phénylstéarate de Cu	13
0,1% toluate de Ba	7,5
0,5% ψ -heptyl 3-méthylglutarate de Ce (IV)	13
0,1% benzoate de Ni	32
0,1% benzoate de Co	46
0,05% toluate de Sr	23
Conditions: 250°C - durée 72 heures - camphorate mixte de ψ -alkyle	

De ces différents additifs, seul le toluate de baryum a le mérite de maintenir l'huile limpide; aucun des autres ne suffit à prévenir la formation d'insolubles.

En bref, n'était leur tendance à précipiter des boues en présence de la plupart des antioxydants efficaces, tous les esters fluorés donneraient satisfaction jusqu'à 250°C au moins.

Quant aux dipivalates des glycols perfluorés, ils pourraient sans doute atteindre une température de service de 300°C. Malheureusement toutes ces huiles présentent des propriétés physiques defectueuses, surtout en ce qui concerne les relations viscosité-température et viscosité-volatilité.

1.5 Antioxydants pour les éthers de polyphényle

On vient de voir que certains esters fluorés sont à peu près inertes vis-à-vis de l'oxygène jusque vers 250°C sans le secours d'aucun antioxydant. A leur tour, les éthers de polyphényle sont plus inertes encore, car il faut dépasser 300°C pour les voir réagir avec une vitesse notable, du fait que ces composés ne renferment, en tant que liaisons C-H, que des liaisons aromatiques spécialement réfractaires à la peroxydation. En réalité, il n'est pas certain que le mécanisme classique de l'autoxydation prévaille encore à des températures aussi élevées.

Quoi qu'il en soit, Archer et Boozer (26) se sont livrés à une étude fondamentale de l'autoxydation de divers éthers de polyphényle où prédominent les liaisons méta, plus avantageuses que les liaisons ortho et para au point de vue de la température de fusion.

A la suite d'essais effectués à 316°C, les auteurs ont identifié et dosé en ordre principal le bis-phénoxy-benzène, l'hydroxydiphényléther, le diphényléther, le phénol, l'eau et l'anhydride carbonique. Il semble que l'oxygène attaque de préférence les liaisons C-H situées en ortho et en para des liaisons éther, et que l'hydroperoxyde ou le radical résultant évolue avec rupture d'une liaison C-O. Les isomères para sont beaucoup plus inertes que les isomères méta correspondants (en contrepartie, leur point de fusion est plus élevé).

Le tableau n° 16 donne les résultats de deux essais portant sur un bis (phénoxy) benzène additionné ou non de benzoate de cobalt.

TABLEAU 16

Effet inhibiteur du benzoate de cobalt
sur le bis (phénoxy) benzène (3P2E) riche en méta

	<i>Pas de cobalt</i>	<i>1200 ppm de cobalt</i>
Boues noires	26%	néant
Oxygène consommé (gr/250 gr)	28	7,6
Produits formés (mmoles/250 gr):		
- phénol	10,6	1,2
- diphényléther	8,8	1,5
- dibenzofurane	4,8	0,2
2-phénoxydibenzofurane	6,9	1,4
CO ₂	410	150
H ₂ O	850	40
Accroissement de la viscosité	considérable	faible
Conditions: 316°C - durée 168 heures - système dynamique		

On voit que le sel de cobalt a surtout pour effet d'entraver les réactions de condensation responsables de l'épaississement et de la précipitation d'insolubles.

Stemniski et ses collaborateurs (27) ont examiné les propriétés antioxydantes d'un grand nombre de composés vis-à-vis d'un bis (phénoxy-phénoxy) benzène riche en liaisons méta. Ces auteurs notent que les antioxydants classiques (phénols et arylamines) ne sont plus d'aucun secours vers 300°C et qu'ils accélèrent plutôt qu'ils n'entravent la détérioration du liquide.

Certains dérivés organostanniques ralentissent quelque peu l'oxydation, ainsi qu'il ressort du tableau n° 17.

TABLEAU 17

Action antioxydante de certains dérivés organostanniques
sur un bis(phénoxy-phénoxy) benzène (5P4E)

<i>Additif</i>	<i>Concentration %</i>	<i>Viscosité à 100°F (% accroissement)</i>
Néant	-	70
Bis (p-phénoxyphényl) diphénylétaïn	1,0	32
p-bis (triphénylstannoxy) benzène	1,0	20
p-bis (triphénylstannoxy) benzène	2,0	18
Tétraphénylétaïn	1,0	45
Tétraphénylétaïn	saturation	65
Conditions: 316°C - durée 48 heures; bis (phénoxy-phénoxy) benzène riche en liaisons méta		

On voit qu'il est inutile, ou même nuisible, d'accroître la concentration de l'additif au-delà de 1% et que, en tout état de cause, les résultats obtenus n'ont rien de spectaculaire.

Les acétylacétonates de cobalt, de cuivre, de titane, d'aluminium et d'autres métaux ne se comportent pas mieux, à concentration égale, que les organostanniques; en outre, ils donnent lieu à la précipitation de particules solides.

Les chélates de nickel et de cobalt de la N-phényl 5-nitrosalicylimine ne sont pas davantage dépourvus d'efficacité, mais le premier est presque insoluble et doit être mis en suspension. Enfin, certains dithiocarbamates métalliques N-substitués exercent un effet du même ordre, à l'exception du N,N-dibutyldithiocarbamate de nickel, qui est, à ce que disent les auteurs sans citer de chiffres précis, un antioxydant beaucoup plus puissant.

En résumé, il ne semble pas que les efforts de Stemniski et de ses collaborateurs aient conduit à la découverte d'inhibiteurs réellement avantageux dans le cas des éthers de polyphényle vers 300°C.

On a vu plus haut que le benzoate de cobalt se comporte, au contraire, comme un excellent inhibiteur. A vrai dire, Ravner, Russ et Timmons (25) avaient déjà examiné, plusieurs années auparavant, les toluates et benzoates de divers métaux. Leurs essais montrent que certains d'entre ces sels retardent puissamment l'oxydation des pentaoxyphénylènes riches en liaisons méta, même à raison de 0,1% et à 343°C (cfr. tableau n° 18).

TABLEAU 18

Action antioxydante de certains benzoates et toluates sur le bis (phénoxy-phénoxy) benzène (5P4E)

Antioxydant (0,1%)	Viscosité à 100°F (% accroissement)
Néant	gel
Toluate de cérium (IV)	27
Toluate de praséodyme	63
Benzoate de manganèse	52
Benzoate de cobalt	83
Toluate de baryum	65
Conditions: 345°C - durée 48 heures - bis (phénoxy-phénoxy) benzène riche en liaisons méta	

Toutefois, seuls parmi ces antioxydants le benzoate manganeux et le toluate de baryum ne donnent pas naissance à des insolubles. Le toluate de baryum se comporte d'ailleurs également bien dans le cas des esters fluorés.

1.6 Antioxydants pour silicones

Les silicones commerciales les plus courantes relèvent de deux classes: les polydiméthylsiloxanes ou silicones ordinaires et les silicones (chloro) phénylées, où une fraction des groupes méthyle est remplacée par des groupes (chloro) phényle. Comme les liaisons C-H font partie, en totalité, de groupements peu oxydables, on peut s'attendre à ce que les silicones présentent une oxydabilité intermédiaire entre celle des hydrocarbures et des esters communs d'une part, et celle des éthers de polyphényle d'autre part.

Les recherches effectuées à ce sujet par Atkins, Murphy et Saunders (28) ont montré que, de fait, les polydiméthylsiloxanes sont pratiquement inertes à 175°C et que, à 200°C, elles se gélifient en non moins de 168 heures en l'absence de tout antioxydant. Les silicones phénylées, étudiées par Murphy, Saunders et Smith (29) apparaissent plus réfractaires encore puisqu'elles ne se gélifient qu'après au moins 168 heures à 250°C, et après au moins 8 heures à 300°C. On note que la présence, dans les deux catégories de silicones, de groupes hydroxyle résiduels amoindrit fortement leur résistance.

D'après Acton, Moran et Silverstein (30), l'oxydation des silicones se traduit par l'épaississement du liquide, qui finit par se gélifier, tandis qu'il se dégage du formaldéhyde, de l'acide formique, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, accompagnés d'oligomères cycliques volatils. Le liquide subit une perte de poids considérable tandis qu'il s'épaissit.

Trois classes principales d'antioxydants se sont révélées plus ou moins efficaces dans le cas des silicones: chélates métalliques, hydrocarbures aromatiques à cycles condensés et dérivés organoséléniques.

1.6.1 Chélates métalliques

Baker et Singleterry (31) ont découvert que, sous leur forme oxydée, certains chélates formés par la disalicylalpropylènediamine (DSPD) avec le fer, le cuivre et le cérium protègent efficacement les diverses silicones jusqu'à 300°C.

Le tableau n° 19 donne les résultats d'essais effectués avec aération en couche mince.

TABLEAU 19

Action inhibitrice de certains chélates sur des silicones

Additif	Délai de gélification (heures)	
	silicone ordinaire	silicone phénylée
Néant	13	19
0,1% toluate de Cu + 0,9% DSPD	360	1008
0,1% toluate de Fe + 0,9% DSPD	264	1344
0,1% toluate de Ce (III) + 0,9% DSPD	> 720	> 2160
Conditions: 300°C - aération en couche mince		

Non seulement le chélate du cérium se révèle le plus actif mais, en outre, il est stable à chaud en l'absence d'oxygène, tandis que les deux autres précipitent dans les mêmes conditions. On notera aussi combien les silicones phénylées répondent mieux aux inhibiteurs que les silicones ordinaires. Enfin la perte de poids atteinte au moment de la gélification est plus grande en la présence qu'en l'absence de chélates.

Baker et ses collaborateurs (32) ont montré que la réponse des silicones aux inhibiteurs à base de cérium varie dans le même sens que leur teneur en liaisons Si-H: les silicones rigoureusement exemptes de telles liaisons ne bénéficient nullement de leur incorporation. En réalité, le rôle des liaisons Si-H est de permettre au cérium de se fixer chimiquement sur la silicone en donnant naissance à un composé pourvu, au contraire du sel de cérium initial, d'un pouvoir inhibiteur effectif.

Ces mêmes auteurs ont mis au point un procédé pour préparer un antioxydant cérié stable et soluble: on fait réagir d'abord de l'acétylacétionate céreux monohydraté avec une silicone spéciale, riche en liaisons Si-H, dans du benzène bouillant, puis on mélange le système résultant à la silicone commerciale à protéger, et on chauffe le tout vers 275°C durant au moins une heure avec aération.

La teneur optimale du produit final en cérium est de 0,025%, des concentrations plus faibles ou plus élevées s'avérant moins efficaces.

Les silicones cériées bénéficient encore d'une protection notable à 400°C pourvu qu'elles renferment des groupes phényle ou chlorophényle.

1.6.2 Hydrocarbures aromatiques

Acton, Moran et Silverstein (30) ont mis en évidence le pouvoir inhibiteur de certains hydrocarbures aromatiques à cycles condensés vis-à-vis d'une silicone chlorophénylée. Quelques exemples significatifs sont rassemblés dans le tableau n° 20.

TABLEAU 20

Action antioxydante d'hydrocarbures aromatiques sur une silicone chlorophénylée

Additif	Viscosité à 100°F (% accroissement)
Néant	gélification en 10h
1% phénanthrène	50 - 66
1% acénaphène	35 - 46
0,03% chrysène	101 - 105
0,2% 2,5-diphényloxazole	61 - 98
0,1% pyrène	21 - 46
0,2% binaphtyle-1,1'	56
0,2% benzanthracène	28
0,2% benzo(a) pyrène	15 - 20
Conditions: 270°C - durée 48 heures - barbotage d'air - silicone chlorophénylée	

Ces composés agissent, selon toute vraisemblance, en tant que capteurs de radicaux libres. On sait que l'anthracène, le pérylène et l'azulène inhibent puissamment, par cette voie, l'autoxydation des aldéhydes et des huiles minérales.

1.6.3 Dérivés séléniés

Dueltgen, Lugasch et Cosgrove (22) ont trouvé que certains dérivés organiques du sélénium manifestent des propriétés antioxydantes à l'égard des silicones (tableau n° 21).

TABLEAU 21

Action antioxydante de dérivés organo-séléniés sur les silicones

Additif (0,4% de selenium)	Viscosité à 100°F (% accroissement)
Néant	45
Diphényldiséléniure	9
Diphénylséléniure	4
Dibenzylséléniure	18
Triphényl séléno phosphate	19
Bis (N-morpholyl) diséléniure	12
Phénothiazine (?%)	16
Conditions: 260°C - durée 48 heures - aération	

On voit que l'antioxydant le plus efficace est le diphénylséléniure et que la phénothiazine est à peine moins active. En outre, cette dernière a le mérite de n'attaquer aucun métal, alors que les organoséléniques favorisent la corrosion du cuivre et de l'argent.

2. AUTRES ADDITIFS

Dans le domaine des huiles de synthèse, il existe très peu d'études systématiques consacrées aux additifs autres que les anti-oxydants. Sans doute faut-il en chercher la raison dans le fait que, au contraire des anti-oxydants, qui sont souvent spécifiques à l'égard d'un type donné d'huiles, les additifs anti-rouille, anti-usure, extrême-pression, etc... agissent, en général, de façon similaire vis-à-vis de toutes les huiles. L'exemple-type de cette absence de sélectivité est le tricrésyl phosphate (TCP), qui opère aussi bien dans le cas des esters et des éthers de polyphényle que dans celui des huiles minérales.

2.1 Additifs anti-rouille et anti-corrosifs

Gisser, Messina et Snead (33,21) ont étudié l'effet anti-rouille, dans le bis (2-éthylhexyl) sébaçate, de différents acides hydroxyphénylstéariques préparés par addition d'un phénol à l'acide oléique ou à l'acide linoléique en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4 , BF_3 ou $AlCl_3$).

Mis en oeuvre à une concentration de 2%, certains de ces composés, en tant que tels ou sous la forme de leurs savons alcalino-terreux, donnent de bons résultats à l'essai de la chambre humide, quoiqu'ils se révèlent inférieurs aux sulfonates alcalino-terreux traditionnels. Le tableau n° 22 reproduit quelques chiffres suggestifs.

TABLEAU 22
Effet anti-rouille de divers dérivés de l'acide stéarique dissous dans le bis (2-éthylhexyl) sébaçate

Additif	Durée de protection (heures)
Néant	24
Sulfonate de baryum (0,7%)	132
Ac. hydroxyphénylstéarique (2%)	192
Ac. hydroxycrésylstéarique (2%)	180
Ac. (dihydroxyphényl) stéarique (2%)	132
Ac. bis (hydroxyphényl) stéarique (2%)	128
Hydroxyphénylstéarate de calcium (2%)	162
Hydroxyphénylstéarate de baryum (2%)	186
Hydroxyphénylstéarate de strontium (2%)	132

On voit que ces composés n'exercent pas d'effet spectaculaire, compte tenu de la concentration élevée à laquelle ils sont utilisés. Ils présentent néanmoins un grand intérêt car ce sont en même temps des anti-oxydants, actifs jusque vers 150°C. C'est l'acide bis (hydroxyphényl) stéarique qui constitue le compromis le plus avantageux entre le pouvoir anti-oxydant et le pouvoir anti-rouille: dans des conditions de sévérité moyenne, ce composé dispense d'associer deux additifs distincts.

Pines et Spivack (34) ont mis en évidence l'intérêt que présente la N-oléylsarcosine (acide N-méthyloléamido-acétique) comme agent anti-rouille destiné aux silicones. Ce composé garde en effet son activité même après chauffage de l'huile à 232°C durant 8 heures.

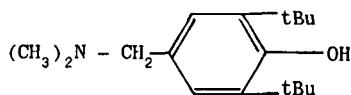
Schwoegler et Berman (35) ont examiné l'effet anti-rouille d'une série de dérivés aminés vis-à-vis du bis (2-éthylhexyl) sébaçate. Les agents les plus actifs sont la morpholine, la pipéridine et, surtout, la 2,5-diméthylpipérazine: mise en oeuvre à raison de 0,01% cette dernière assure une protection totale de l'acier durant 48 heures à 60°C en présence d'eau.

On doit à Murphy, Ravner et Timmons (36) la compréhension des facteurs qui déterminent la corrosivité des diesters à l'égard du plomb au cours de l'entreposage. Ces auteurs avaient noté que ces huiles n'attaquent quasiment pas le plomb lorsqu'elles ne renferment pas de TCP, mais que les huiles en renfermant ne sont pas toujours corrosives.

En fait, la corrosion n'est pas due à l'autoxydation, mais plutôt à la présence inévitable de 0,1 à 0,2% d'eau dissoute; elle n'a lieu que si le milieu contient une espèce chimique catalysant l'hydrolyse du diester en monoester acide. Par exemple, l'hydrolyse du bis (2-éthylhexyl) sébaçate donne naissance à l'acide 2-éthylhexyl sébacique, notoirement corrosif. Or, on constate que, dans une huile renfermant du TCP, cette hydrolyse est d'autant plus lente que le TCP est plus pur: ceci suggère que le catalyseur d'hydrolyse consiste en acide dicrésyl phosphorique, toujours présent en concentration plus ou moins élevée dans le TCP.

Il est certes possible d'inhiber la corrosion du plomb en incorporant au diester une petite quantité d'un acide di-ou tricarboxylique (malonique, sébacique, tricarballylique, etc... à raison de 2 à 7×10^{-3} M), mais cette solution apparaît boiteuse. Ces acides sont en effet peu solubles, et inactifs en présence d'eau; en outre, si l'huile renferme des traces de 2-éthylhexanol, ils forment avec celui-ci des esters partiels corrosifs.

Une solution tout à fait satisfaisante consiste à incorporer à l'huile renfermant du TCP (ou un phosphite) environ 0,1% d'une amine aliphatique apte à neutraliser ces traces d'acide fort (les arylamines, faiblement basiques, sont moins efficaces). Il est particulièrement avantageux de s'adresser au 2,6-di-t-butyl α -diméthyl-amino-p-crésol



qui agit à la fois comme anti-oxydant par sa fonction phénolique et comme neutralisant par sa fonction aminée.

2.2 Additifs anti-usure et extrême-pression

Il est bien connu que les éthers de polyphényle présentent des propriétés anti-usure et extrême-pression médiocres: à l'essai 4-billes, ils provoquent la soudure pour des charges de l'ordre de 140-150 kg. D'après un article de Wilson et al. (37), l'incorporation à ces fluides de 5% de TCP réduit notablement l'usure, comme l'on pouvait s'y attendre.

Smith, Wilson et Stemmiski (38) ont mesuré les effets anti-usure et extrême-pression de plusieurs dizaines de composés à l'égard des éthers de polyphényle. Les essais d'usure furent effectués à la machine 4-billes à trois températures: 75, 204 et 316°C. L'article original présente des données très complètes, dont on se contentera de reproduire seulement les conclusions.

Certains des additifs essayés n'agissent qu'à 75°C. Ce sont:

- le bis (trichloroacétate) de diphénylétain
- le dibutyldithiocarbamate de cuivre
- le dibutyl N-morpholinephosphonate.

D'autres ne sont actifs qu'à 204°C:

- le sulfure polymérique de dicyclopentadiényltitane
- l'hexachlorobenzène
- l'acétylacétonate cuivrique
- le bis (trichloro acétate) de dicyclopentadiényltitane.

D'autres encore ne sont actifs qu'à 316°C, par exemple:

- le phényl méthyl chlorophosphine-sulfure
- la N,N-diéthyl-2-benzothiazolesulfinamide
- le 2(N-pipérazinylméthylthio) benzothiazole
- le dioctyldithiophosphate de nickel

etc...

Le diisopropyl phosphite est actif à 75 et à 204°C. Enfin, quatre composés sont actifs à 204 et à 316°C:

- le triphénylstibine sulfure
- le bis (mercaptobenzothiazolate) de dibutylétain
- le triphénylphosphine sulfure
- le bis (pentachlorophénolate) de dibutylétain.

Aucun des composés essayés ne s'est avéré efficace aux trois températures à la fois.

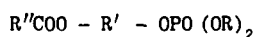
A l'essai 4-billes extrême-pression, les composés suivants (à la dose de 1%) ont permis d'atteindre les charges les plus élevées:

- l'acide trichloroacétique (>1000 kg) (très corrosif)
- le bis (trichloroacétate) de diphénylétain (750 kg)
- la bis (phénylamino) dichloro-p-quinone (490 kg)
- le (trichlorophényl) acétate de trichlorobenzyle (400 kg)
- la bis (2-nitroptalimido) dichloro-p-quinone (400 kg).

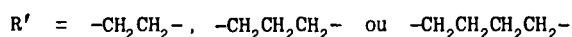
Smith, Wilson et Stemmiski concluent qu'ils n'ont trouvé aucun additif qui serait excellent à la fois comme agent anti-usure et comme agent extrême-pression.

Peale et la (39) ont mesuré les effets anti-usure et extrême-pression de différents esters phosphoriques et phosphoniques, incorporés au bis (2-éthylhexyl) sébaçate. Ces composés répondaient à l'une des formules générales suivantes:

(a) dialkyl acyloxyalkyl phosphates

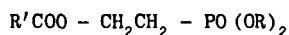


où: $R''\text{COO}$ dérive de l'acide laurique, oléique ou stéarique



$R =$ éthyle ou butyle.

(b) dialkyl acyloxyéthylphosphonates



où: $R'\text{COO}$ dérive de l'acide laurique, oléique ou stéarique

$R =$ éthyle, butyle ou 2-éthylhexyle.

Les propriétés anti-usure ont été mesurées au moyen de la machine 4-billes (120°C, charge 50 kg, 600 t/m, 1 heure). Le tableau n° 23 reproduit des résultats typiques.

TABLEAU 23

Effet anti-usure de divers composés phosphorés
dans le bis (2-éthylhexyl) sébaçate

Additif (%)	Diamètre (mm) des traces d'usure
Néant	0,859
Tricrésylphosphate	0,433
Dibutyl lauroxypropyl phosphate	0,501
Diéthyl stéaroxyéthylphosphonate	0,510

Au point de vue de l'action anti-usure, aucun des composés essayés n'est égal au TCP.

Les seuils de grippage et de soudure ont été mesurés également à la machine 4-billes. Les tableaux n° 24 et 25 reproduisent les résultats les plus favorables.

TABLEAU 24

Effet anti-grippage de divers composés phosphorés
dans le bis (2-éthylhexyl) sébaçate

Additif	Seuil de grippage (kg)
Néant	50
1% Bis (2-éthylhexyl) phosphite	110
1% Diisopropyl phosphite	110
2% Diéthyl lauroxyéthyl phosphate	110
2% Diéthyl oléoxyéthyl phosphate	110
2% Diéthyl oléoxybutyl phosphate	130

TABLEAU 25

Effet anti-soudure de divers composés phosphorés
dans le bis (2-éthylhexyl) sébaçate

Additif	Seuil de soudure (kg)
Néant	100
1% Bis (2-éthylhexyl) phosphite	160
1% Diisopropyl phosphite	160
2% Diéthyl lauroxyéthylphosphonate	180
2% Dibutyl lauroxyéthylphosphonate	180
2% Bis (2-éthylhexyl) lauroxyéthylphosphonate	180
2% Diéthyl stéaroxyéthylphosphonate	180
2% Dibutyl lauroxyéthyl phosphate	180

Le tableau n° 26 reproduit les meilleurs résultats enregistrés à l'essai Falex, destiné lui aussi à la mesure de l'effet extrême-pression.

TABLEAU 26

Effet extrême-pression (essai Falex) de divers composés phosphorés dans le bis (2-éthylhexyl) sébacate

<i>Additifs</i>	<i>Charge max. (kg)</i>
Néant	1000
1% Bis (2-éthylhexyl) phosphite	2250
1% Diisopropyl phosphite	1750
2% Bis (2-éthylhexyl) lauroxyéthylphosphonate	3250
2% Diéthyl lauroxyéthyl phosphate	2000
2% Diéthyl oléoxyéthyl phosphate	2500
2% Diéthyl oléoxybutyl phosphate	2250

On voit que, compte tenu des concentrations utilisées, les esters étudiés par Peale et al. constituent des agents extrême-pression quelque peu inférieurs aux dialkyl phosphites classiques.

Le tableau n° 27 reproduit les coefficients de frottement mesurés sur la machine Bowden-Leben entre une plaque et une bille d'acier.

TABLEAU 27

Effet anti-friction sur machine Bowden-Leben de divers composés phosphorés dans le bis (2-éthylhexyl) sébacate

<i>Additif</i>	<i>Coefficient de frottement</i>
Néant	0,15
2% Dialkylphosphite commercial	0,10
5% Tricrésylphosphate	0,10
2% Dibutyl lauroxypropyl phosphate	0,10
2% Diéthyl oléoxyéthyl phosphate	0,09

Les phosphates et phosphonates étudiés par Peale et al. présentent aussi une activité anti-oxydante, du moins vers 100°C et pour des concentrations de l'ordre de 2%. Dans ces conditions, ils réduisent la vitesse de formation d'acides et ralentissent la corrosion du cuivre et du fer. Il faut enfin noter que ces composés n'exercent aucun effet anti-rouille.

En résumé, les recherches de Peale et al. n'ont permis de découvrir aucun ester phosphorique qui surclasserait le tricrésyl phosphate et les dialkyl phosphites classiques:

BIBLIOGRAPHIE

1. Ingold, K.U.,
Puddington, I.E. J. Inst. Petrol., Vol.44, p.168-77, 1958.
2. Wallace, T.J.,
Skomorovski, R.M. Chem. & Ind. n° 8, p.348-9, 1965.
3. Denison, G.H.,
Condit, P.C. Ind. Eng. Chem., Vol.37, p.1102-8, 1945 et Vol.41, p.944-8, 1949.
4. Diamond, H.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.44, p.1834-43, 1952.
5. Lloyd, W.G. J. Polymer Sci. A.1, p.2551-63, 1963.

6. George, P.,
Robertson, A. J. Inst. Petrol., Vol.32, p.382-91, 1946.
7. Kennerly, G.W.,
Patterson, W.L., Jr Ind. Eng. Chem., Vol.48, p.1917-24, 1956.
8. Knapp, G.G.,
Orloff, H.D. Ind. Eng. Chem., Vol.53, p.63-6, 1961.
9. Harle, O.L.,
Thomas, J.R. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, Vol.2, n^o 1, p.43-74, 1957.
10. Bridger, R.F.,
et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.5, p.226-30, 1966.
11. Dolle, R.E. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div., Vol.6, p.177-83, 1967 et US Pat., n^o 3.322.671
du 30 mai 1967.
12. Murphy, C.M.,
Ravner, H. Ind. Eng. Chem., Vol.44, p.1607-12, 1952.
13. Murphy, C.M.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.42, p.2479-89, 1950.
14. Cole, J.W., Jr
et al. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, Vol.1, n^o 4, "Additives in lubricants",
p.102-14, 1956.
15. Cohen, G.
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.45, p.1766-75, 1953.
16. Elliot, J.S.,
Edwards, E.D. J. Inst. Petrol., Vol.47, p.39-52, 1961.
17. Adams, H.W. ASLE Preprint, n^o 60 AM 3B-3 (17 p.), 1960.
18. Strange, H.O.,
et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.6, p.33-5, 1967.
19. Tamborski, C. Ann. N.Y. Acad. Sci., Vol.125, n^o 1, p.242-8, 1965.
20. Davis, T.G.,
Thompson, J.W. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.5, p.76-80, 1966.
21. Snead, J.L.,
et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.5, p.222-5, 1966.
22. Duetlgen, R.L.,
et al. Lub. Eng., Vol.18, p.218-23, 1962.
23. Faurote, P.D.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.48, p.445-54, 1956.
24. Snead, J.L.,
Gisser, H. ASLE Trans., Vol.6, p.316-23, 1963.
25. Ravner, H.,
et al. J. Chem. Eng. Data, Vol.8, p.591-6, 1963.
26. Archer, W.L.,
Boozer, K.B. Ind. Chem. Prod. Res. Div., Vol.5, p.145-9, 1966.
27. Stemmiski, J.R.,
et al. ASLE Trans., Vol.7, p.43-54, 1964.
28. Atkins, D.C.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.39, p.1395-1401, 1947.
29. Murphy, C.M., Jr.
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.42, p.2462-8, 1950.
30. Acton, E.M.,
et al. J. Chem. Eng. Data, Vol.6, p.64-75, 1961.

31. Baker, H.R.,
Singleterry, C.R. J. Chem. Eng. Data, Vol.6, p.146-54, 1961.
32. Baker, H.R.,
et al. J. Chem. Eng. Data, Vol.11, p.110-5, 1966.
33. Gisser, H.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.48, p.2001-4, 1956.
34. Pines, R.M.,
Spivack, J.D. Corrosion, Vol.13, p.690-4, 1957.
35. Schwoegler, E.J.,
Berman, L.U. Corrosion, Vol.15, p.128-30, 1959.
36. Murphy, C.M.,
et al. J. Chem. Eng. Data, p.135-41, 1961.
37. Wilson, D.R.,
et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.6, p.81-8, 1967.
38. Smith, J.O.,
et al. ASLE Trans., Vol.6, p.295-9, 1963.
39. Peale, L.F.,
et al. ASLE Trans., Vol.3, n^o 1, p.48-54, 1960.

PARTIE IV

AUTRES TYPES DE LUBRIFIANTS

par G.J.Souillard et Guy van Doorne, Labofina S.A.

1. GRAISSES LUBRIFIANTES

Les graisses lubrifiantes sont des lubrifiants solides ou semi-solides composés d'un agent épaississant qui immobilise dans sa maille un lubrifiant fluide; elles peuvent contenir d'autres ingrédients susceptibles d'en améliorer les performances. La phase liquide représente toujours le composant majeur, intervenant pour 60 à 95% du poids total de la graisse. Il en résulte que les propriétés de la phase liquide telles que composition chimique, viscosité, stabilité chimique, propriétés lubrifiantes, etc. contribuent d'une façon primordiale aux performances de la graisse.

Les premières graisses lubrifiantes ont été fabriquées à partir d'huiles minérales, ayant un indice de viscosité moyen, et de savons métalliques. Avant 1939 tous les besoins étaient assurés par des graisses composées d'huiles minérales non inhibées épaissies avec des savons de calcium, de sodium ou d'aluminium. Pendant la seconde guerre mondiale la nécessité d'obtenir des graisses aux performances améliorées et couvrant une gamme plus large de températures a donné lieu à la mise au point des graisses à base de savon de lithium résistantes à l'eau et ayant un point de goutte assez élevé (env. 180°C) (Réf.1). Par ailleurs l'avènement des huiles de synthèse à base de diesters a permis de formuler des graisses pour aviation ayant de bonnes performances à basse température (-50°C) (Réf.2). Ce besoin pour des graisses applicables dans un éventail plus large de températures n'a fait que s'accroître, un domaine d'application de -70 à +300°C est un objectif communément admis pour la réalisation duquel un gros effort de recherche a été consenti, amenant le développement de nouveaux types d'épaississants et d'additifs.

1.1 Constituants des graisses lubrifiantes

1.1.1 Épaississants

L'épaississant confère à l'huile de base une structure consistante. Il existe plusieurs types d'épaississant, chacun d'eux a ses propres caractéristiques qui influencent directement les propriétés physico-chimiques de la graisse. On considère trois classes d'épaississants à savoir: les savons métalliques, les épaississants inorganiques, les épaississants organiques.

Les savons métalliques. Les graisses lubrifiantes à base de savons métalliques forment le groupe le plus important, les savons utilisés sont des sels métalliques d'acide gras d'aluminium, de baryum, de calcium, de lithium, de sodium et de strontium (3). Les graisses faites au départ de savons métalliques ne conviennent guère pour des usages prolongés au-dessus de 150°C.

Les savons métalliques complexes. Les savons métalliques peuvent être complexés avec différents sels d'acides aliphatiques à chaîne courte (C_4 à C_{10}). Les graisses à base de savon complexe les plus courantes sont celles à base de calcium, baryum, lithium, sodium et aluminium; elles ont l'avantage d'avoir des points de goutte excédant celui des graisses obtenues avec des savons métalliques conventionnels et pouvant dépasser 250°C.

La nécessité de pouvoir disposer de graisses lubrifiantes ayant des points de goutte de plus en plus élevés a donné lieu à la mise au point d'un grand nombre d'épaississants qui n'ont plus rien à voir avec les savons métalliques et qui permettent de réaliser des graisses considérées sans point de goutte, appelées parfois graisses sans savon. Ces épaississants peuvent être inorganiques ou organiques.

Épaississants inorganiques

Silice. La silice employée se trouve sous forme d'une poudre très fine, diamètre de l'ordre de 10 microns (4,5), ou d'un silicagel enrobé d'un ester (6).

Argiles. Les argiles rendues organophiles forment toute une classe d'épaississants dont les plus connus sont:

- (a) Attapulgite. C'est un silicate complexe d'aluminium et de magnésium hydraté traité avec des amines, le Permigel par exemple (7).
- (b) Bentone. C'est une montmorillonite combinée avec différentes amines (8,9).
- (c) Microgel. C'est une argile hectorite combinée avec une amine ou une amidoamine adsorbée (10).
- (d) Argiles enrobées d'un polymère. Le polymère est le plus souvent une résine aminoplaste ou phénoplaste (11).
- (e) Argiles enrobées de colorant. Le colorant peut être l'indanthrène, l'indigo ... (12).

Noir de carbone (3). Le carbone sous forme très divisée (environ 230 Å), tel celui obtenu par cracking d'un hydrocarbure léger en absence d'air, peut constituer un épaississant.

Nitrure de bore (13,14). C'est une poudre blanche impalpable dont les grains ont de 0,1 à 10 microns, elle est obtenue par réaction à haute température de l'ammoniaque et du trichlorure de bore ou combustion d'un mélange pentaborane et hydrazine.

Amiante. Sous forme submicronisée.

Epaississants organiques

Pigments. Quand certains pigments colorants se trouvent sous forme très finement divisée, ils conviennent très bien comme épaississants pour des graisses lubrifiantes pour hautes températures. Les graisses faites avec des pigments colorants, pour autant que la phase dispersante ait des qualités en harmonie avec le pigment, ont un point de goutte très élevé et une excellente stabilité chimique et thermique.

Il en existe plusieurs types tels que la phtalocyanine de cuivre (15), l'indanthrène (16), l'antraquinone-azine (17) qui donnent d'excellents résultats comme épaississant pour les graisses applicables à haute température.

Arylurées. Il est possible d'obtenir une graisse en faisant réagir directement dans l'huile une amine avec un isocyanate, on a ainsi, in situ, une urée substituée. Ces graisses lubrifiantes ainsi obtenues ont non seulement des points de goutte élevés mais aussi une excellente stabilité chimique et thermique (18,19).

Pour essayer de satisfaire des exigences qui peuvent se rencontrer sur les engins supersoniques et hypersoniques, il est nécessaire de disposer de graisses pouvant assurer leur fonction de -70 à 350°C, fonctionnant sous des pressions radiales ou axiales de 25 à 50 kg et à des vitesses de rotation allant jusqu'à 20.000 tours/min. Pour réaliser cet objectif d'autres épaississants organiques ont été investigués dont les plus prometteurs sont l'amméline [triuretdiamidine, $(CN)_3(NH)_2OH$], le téflon (20), des dérivés de la triazine et d'imide comme l'acide tétrachlorophthalimido benzoïque (21).

En règle générale, à consistance équivalente, une graisse obtenue avec un épaississant organique ou inorganique demande une plus grande proportion d'épaississant qu'en exigerait une graisse à base de savon. Le tableau n° 1 qui donne les quantités moyennes d'épaississant employées suivant les cas, illustre cette remarque.

1.1.2 *Phases dispersantes*

Il est possible d'épaissir tout fluide lubrifiant avec un agent épaississant approprié. Une graisse étant le résultat du mélange intime de ces deux constituants majeurs, il est clair qu'il serait vain de mélanger un épaississant thermostable avec une huile aux caractéristiques thermiques limitées, car il est bien sûr que les performances limitées de la phase huile s'imposeraient à l'ensemble de la graisse. Les huiles minérales s'associent harmonieusement avec les savons métalliques, mais pour tirer le maximum de profit des épaississants thermostables il faut les associer à des huiles lubrifiantes ayant une excellente résistance à la chaleur et à l'oxygène. Suivant la graisse recherchée il faudra faire appel à des diesters, des esters de néopentyl polyol, des esters siliciques, des huiles de silicone, des éthers de polyphényle, des dérivés fluorés.

1.1.3 *Additifs*

Un grand nombre d'additifs sont employés dans les graisses lubrifiantes afin d'en améliorer les performances.

Les antioxydants peuvent être des dérivés d'amine ou de phénol, la phénothiazine, le dilaurylsélénure etc.

Les agents anti-rouille sont le plus souvent des agents tensio-actifs.

Les additifs anti-usure et extrême-pression sont soit des savons de plomb soit des produits contenant du phosphore, du soufre ou un halogène sous des formes plus ou moins actives.

Il existe aussi des additifs ayant d'autres fonctions telles que l'amélioration de la stabilité de structure, la résistance au relarguage d'huile, l'adhésivité, la résistance à l'eau, etc.

Une assez volumineuse littérature traite du problème de l'emploi des additifs dans les graisses (22,23,24); néanmoins l'emploi et la sélection des additifs doit se faire avec une extrême prudence car beaucoup d'additifs deviennent sans utilité et même nuisibles quand ils sont employés sans discernement dans les graisses pour emploi à haute température.

1.2 *Fabrication des graisses*

Fabriquer une graisse consiste à mélanger suivant un processus strict l'épaississant et le milieu dispersant.

Les graisses conventionnelles à base de savon métallique peuvent se fabriquer en discontinu (en batch) ou en continu. Le procédé en continu n'est valable que pour les graisses de grande consommation, car un tel procédé n'est valable que si l'on a en vue de fabriquer de très grands tonnages d'une même graisse. Par contre le procédé discontinu, de par son principe même, permet une plus grande flexibilité dans le programme de fabrication, mais

en contre-partie le rythme de fabrication est plus lent. Il est certain que les graisses spéciales ne donnent lieu qu'à des tonnages réduits et de ce fait même c'est le procédé de fabrication discontinu qui s'impose.

La fabrication d'une graisse à base de savon se fait suivant un processus par gravité. A l'étage supérieur ou bien le savon est préparé in situ ou bien le savon tout préparé est mélangé à une certaine quantité d'huile. Pour former le savon on mélange et on chauffe, dans un autoclave, les esters et glycérides mélangés à un peu d'huile puis quand la dispersion est suffisante on saponifie avec une quantité aliquote d'alcali en présence d'une petite quantité d'eau pour faciliter la réaction. Si l'on utilise des savons préformés, une petite quantité d'eau facilite la dispersion. Une fois la saponification terminée ou la dispersion suffisante, le mélange est transféré dans une cuve à l'étage médian et allongé de la quantité d'huile nécessaire pour la formulation. L'intensité du chauffage varie suivant le type de graisse, l'apport des calories peut être assuré de différents moyens, par circulation d'huile ou de vapeur surchauffée dans la double enceinte de la cuve, par chauffage électrique, par brûleurs à gaz ou à fuel. L'agitation et le malaxage pendant la fabrication se font grâce à une agitation à double sens avec palettes raclant les parois intérieures de la cuve, pour éviter toute surchauffe de la graisse sur les parois, la vitesse de rotation est variable entre 10 et 50 t/min. L'ajoute des additifs se fait à des stades variables de la fabrication de la graisse suivant la nature de celle-ci et le type d'additif.

Une fois le stade de cuisson et malaxage achevé, on transfère le contenu du malaxeur dans une cuve de finition située à l'étage inférieur. L'allure du refroidissement a une importance capitale sur l'état final de la graisse, c'est en grande partie de cette étape que dépend la structure de la graisse. Finalement la graisse est homogénéisée pour obtenir un aspect lisse et uniforme puis conditionnée.

Les graisses sans savon font le plus souvent appel à un processus de fabrication très simple; on commence par disperser l'épaississant dans l'huile et le mélange est passé dans un appareil s'inspirant du moulin colloïdal, l'opération peut souvent se faire à la température ambiante.

1.3 Types de graisses pour usage en aviation

Les graisses à base d'huile minérale ne trouvent plus guère d'usage dans l'aviation moderne, et pour en satisfaire les exigences il faut faire appel aux graisses synthétiques. La nature des graisses varie d'après les usages et on peut tenter de les classer en quatre catégories:

1. Graisses lubrifiantes pour basse température (de -70 à $+120^{\circ}\text{C}$)
2. Graisses lubrifiantes pour large gamme de température (de -70 à $+230^{\circ}\text{C}$)
3. Graisses lubrifiantes pour haute température (de -40 à $+300^{\circ}\text{C}$) et grande vitesse de rotation (jusqu'à 20.000 t/min)
4. Graisses lubrifiantes pour usages spéciaux.

1.3.1 Graisses lubrifiantes pour basse température (-70 à $+120^{\circ}\text{C}$)

Les graisses de ce type commercialement disponibles sont généralement constituées par une dispersion homogène d'un agent épaississant dans une huile à bas point de congélation et peu volatile, additionnées d'additifs pour améliorer la résistance à la pression, à l'oxydation et à la corrosion. Les savons métalliques employés sont principalement le stéarate de lithium, le 1 2-hydroxystéarate de lithium, le 1 2-hydroxystéarate de calcium ... qui peuvent être employés individuellement ou en combinaison. Les huiles synthétiques à base d'esters d'acides dicarboxyliques conviennent très bien pour cette gamme de températures, car elles possèdent des points de congélation très bas (de -50 à -75°C) et ont à 120°C une perte par évaporation faible. Les diesters sont facilement épaissis avec des savons de lithium, permettant ainsi d'obtenir des graisses lubrifiantes ayant une bonne résistance à l'eau, un excellent pouvoir lubrifiant et une bonne stabilité à haute et basse température. C'est Hain (25) qui un des premiers a étudié les graisses de ce type et examiné l'incidence des propriétés physiques de différents esters sur les caractéristiques des graisses en résultant.

Il existe trois spécifications américaines satisfaites par des graisses lubrifiantes à base d'huiles synthétiques du type diester.

La spécification MIL-G-23827 A est une graisse extrême pression pour l'aviation et les instruments. C'est une graisse d'usage général utilisée pour la lubrification d'engrenages, de vis sans fin, de roulements à billes ou à rouleaux, de paliers à aiguilles et des surfaces glissant et tournant les unes sur les autres. Elle convient particulièrement pour les équipements devant travailler à la fois à basse température (jusqu'à -73°C) et à température assez élevée 120°C et même 150°C pour une courte période. Sa volatilité très basse la rend apte à éviter la vaporisation de l'huile de base dans les instruments optiques. Semblable graisse peut lubrifier des roulements tournant à 10.000 t/min à 120°C pendant au moins 100 heures.

Booser (26) et Glass (27) ont examiné les graisses lubrifiantes à base de différents types d'huile de synthèse. D'après le tableau n° 2 il ressort nettement que les graisses à base d'un diester possèdent de bonnes propriétés lubrifiantes et conviennent très bien pour cette gamme de températures.

La spécification MIL-G-21164 décrit une graisse contenant 5% de bisulfure de molybdène et destinée à la lubrification des surfaces en acier et des roulements fortement chargés dans une fourchette de températures allant de -70 à 120°C . C'est une graisse identique à la précédente dans laquelle l'additif extrême pression a été complètement ou partiellement remplacé par le bisulfure de molybdène.

La spécification MIL-G-4343 B décrit une graisse destinée au graissage des joints en caoutchouc synthétique des systèmes pneumatiques. La graisse convenant pour cet usage peut être composée d'un savon de lithium et d'une huile synthétique.

Rubin et Mosteller (28) ont examiné l'influence des diesters et des mélanges diester-silicone sur un caoutchouc synthétique, le tableau n° 3 montre que les graisses à base des diesters ne conviennent pas, car elles ne passent pas l'essai imposé de gonflement du caoutchouc synthétique. Par contre les travaux antérieurs de Merker et Zisman (29) démontrent que, non seulement, il est possible de mettre au point des graisses à base d'un mélange diester-silicone épaissi avec des savons de lithium, mais encore le gonflement du caoutchouc synthétique peut être contrôlé par un choix judicieux du mélange diester-silicone. Enfin les travaux de Boekringer et al (30) ont montré que les esters de l'acide isostéarique permettent de préparer des graisses au lithium ayant un meilleur comportement vis-à-vis du caoutchouc que les graisses préparées à partir de diesters plus classiques comme les sébaçates et azélates.

1.3.2 Graisses pour gamme de températures étendue (-70 à +230°C)

Les graisses lubrifiantes pour cette gamme de températures contiennent en général comme phase liquide des huiles de silicone, mais un bon résultat peut aussi être obtenu avec les esters de néopentyl polyol et les éthers de polyphényle.

Les huiles de silicone peuvent être épaissies aussi bien avec des savons comme le stéarate de lithium, qu'avec des épaississants organiques et inorganiques tels que la silice, le noir de carbone, les pigments. Les graisses faites d'huile de silicone épaissie au savon de lithium sont malheureusement assez compliquées à réaliser car elles ne peuvent se faire selon la méthode traditionnelle de préparation à base de savons métalliques, leur préparation doit se faire par double décomposition (29).

La spécification MIL-G-15719 A s'applique à un type de graisse qui doit être préparé à partir de polyméthylphényl silicone et d'un savon de lithium, cette graisse doit contenir différents types d'additifs pour en améliorer la stabilité à l'oxydation, la stabilité au travail, la structure, la résistance à l'usure et les propriétés anti-rouille. Cette graisse sert à graisser les roulements à billes ou à rouleaux des moteurs électriques travaillant de -20 à +150°C. Elle ne peut être utilisée là où il y a glissement métal-métal comme dans les paliers lissés, les trains d'engrenages, les glissières, etc.

Les graisses lithium-silicone ont un point de goutte voisin de 180°C, c'est ce qui limite leur usage à +150°C. Si on veut tirer profit au maximum de la stabilité thermique des silicones ou autres fluides thermostables il faut faire appel à des épaississants non savonneux tels que le noir de carbone, la phtalocyanine de cuivre, le bleu d'indanthrène, les arylurées substituées, etc. Semblables graisses peuvent avoir des températures maxima d'emploi allant de 200 à 300°C. Les caractéristiques intéressantes de ces graisses leur réservent de nombreux emplois, les trois spécifications américaines suivantes MIL-G-81322, MIL-G-25013 D et MIL-G-27549 ne peuvent être satisfaites qu'avec ce type de graisse.

La graisse MIL-G-81322 est principalement recommandée pour le graissage des moyeux des roues de train d'atterrissage, sans que cet emploi d'ailleurs ne soit limitatif. Elle peut opérer de -50 à 180°C

La graisse MIL-G-25013 D est surtout utilisée dans les roulements à billes ou à rouleaux pour l'aviation. Elle doit pouvoir assurer, dans une gamme de températures allant de -70 à +230°C, une lubrification continue des roulements dont la valeur du DN n'exécède pas 20.000 (DN = Diamètre en millimètres de l'alésage du roulement x vitesse en t/min).

La spécification MIL-G-27549 décrit une graisse apte à supporter de fortes charges et devant opérer à des températures allant de -50 à +220°C. Cette graisse est destinée à la lubrification des vis sans fin, des roulements oscillants et toutes autres applications où les charges sont fortes et les températures élevées.

La mise au point de ces graisses est délicate et demande en particulier une étude minutieuse de la phase dispersante. Ainsi dans les méthylphénylsilicones, les groupements méthyl et phényl possèdent des influences contradictoires sur les propriétés à basse et haute température, en augmentant la quote-part des groupements phényl on fait remonter le point de congélation mais en même temps la stabilité à l'oxydation.

Il faut aussi avoir en mémoire les faiblesses des huiles de silicone: au-dessus de 200°C leur stabilité à l'oxydation laisse à désirer, comme ce sont de mauvais solvants il est assez difficile d'en corriger les défauts avec des additifs; les silicones adhèrent très mal aux surfaces métalliques, aussi à grande vitesse et sous forte charge est-il difficile d'assurer une lubrification correcte, l'introduction d'halogène dans la molécule améliore les propriétés lubrifiantes mais au détriment de la température maximum d'emploi.

Avec les silicones on peut réaliser des graisses employables jusqu'à 300°C, avec les esters de néopentyl polyol (31) la limite supérieure est de 200°C. Avec une inhibition correcte contre l'oxydation et la corrosion il a été possible de lubrifier correctement pendant 3000 heures un roulement tournant à 10.000 t/min à la température de 177°C. Un des inconvénients des esters de néopentyl polyol est de favoriser le gonflement du caoutchouc naturel et de certains caoutchoucs synthétiques. Les graisses à base d'éther de polyphényle et d'épaississant non savonneux (17) conviennent aussi pour les usages à haute température, mais leur principal avantage est leur bonne stabilité aux radiations; un éther de polyphényle épaissi avec du noir de fumée doit donner une graisse capable de résister remarquablement bien aux radiations à des températures élevées, mais compte tenu du mauvais point de figeage des éthers de polyphényle elle risque d'être extrêmement consistante à basse température.

Le tableau n° 4 donne un aperçu des performances obtenues avec quelques types de graisses, actuellement disponibles, fabriquées à partir d'huile de synthèse et d'épaississants savonneux ou non (32).

1.3.3 Graisses lubrifiantes pour haute température (-40 à 300°C)

Plusieurs graisses spéciales ont été mises au point pour permettre la lubrification de roulements tournant jusqu'à 20.000 t/min pendant 500 heures au minimum à 200°C et pendant 100 heures au minimum à 315°C, ce sont les conditions prescrites dans les spécifications de l'armée américaine MIL-G-38220 et MIL-G-38277.

Christian (20,34) a particulièrement investigué ce domaine et a pu mettre en évidence les intéressantes propriétés d'épaississants organiques tels que l'amméline et le copolymère éthylène-propylène fluoré (FEP) (voir figure 1).

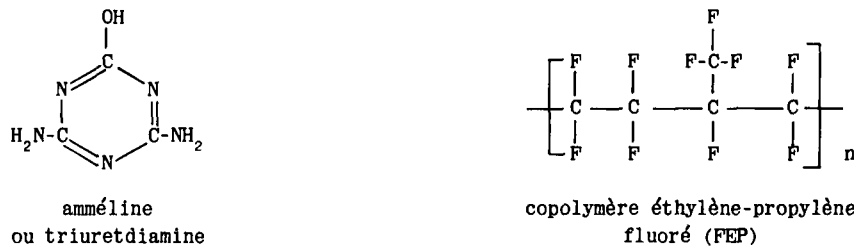


Figure 1

Avec ces épaississants et en utilisant comme phase dispersante des méthylphényl silicones à taux de phényl élevé il est possible de mettre au point des graisses capables de lubrifier correctement des roulements tournant à haute vitesse, à température élevée, sous une faible charge.

Pour préparer ces graisses on part d'une dispersion de l'épaississant dans de l'eau contenant un peu d'un mélange d'agents mouillants nonionique et anionique volatils, l'eau et les agents mouillants disparaissent au cours de la fabrication. Le tableau n° 5 résume les performances des graisses obtenues.

TABLEAU 5

Propriétés générales de graisses à base d'amméline et de FEP

Type d'épaississant	Amméline	FEP
Pénétration ASTM non travaillée	280 - 310 mm	
Pénétration ASTM travaillée	290 - 325 mm	
Performance dans un roulement de 20 mm tournant à 10.000 t/min:		
260°C, charge radiale 5 lb	1500 - 1700 h	1600 - 2450 h
288°C, charge radiale 5 lb	-	200 - 220 h
316°C, charge radiale 5 lb et charge axiale 25 lb	220 - 240 h	-

Christian (34) fait mention d'une graisse obtenue en mélangeant à une silicone fluorée 30 à 35% d'un polymère d'éthylène fluoré, elle permet de lubrifier convenablement pendant 1000 heures à 212°C un roulement tournant à 10.000 t/min, et pendant 220 heures si la température est portée à 316°C.

Spilner et Tempalski (35) ont mis au point une graisse lubrifiante contenant 13,8% de para-polyphényle, 1,0% de silice traitée (Cab-O-Sil) et 85,2% d'une huile de silicone; cette graisse permet de faire tourner à 20.000 t/min un roulement pendant un peu plus de 100 heures et à 316°C.

Tempalski (36) a pu pousser la performance à près de 300 heures avec une graisse obtenue par une préparation spéciale. Dans un premier stade un mélange d'amméline et de silicone ou de polyaryléther est chauffé en agitant jusqu'à perdre 15 à 45% de son poids. 34,6% de cette mixture réduite est mélangée avec 64,4% de silicone inhibée DC-QF-6-7039 et 1% de silice Cab-O-Sil; après homogénéisation on obtient une graisse ayant une pénétration travaillée de 425 et un point de goutte supérieur à 370°C.

Le nitrure de bore permet aussi d'obtenir des graisses aux performances exceptionnelles; il faut utiliser un nitrure de bore submicronisé (grains de moins de 1 micron) dispersé soit dans des silicones soit dans des huiles perfluorées (13,14), 7 à 10% de nitrure de bore est amplement suffisant pour obtenir une graisse valable. Cette graisse peut assurer une lubrification excellente pendant plus de 2400 heures à 200°C et sous une vitesse de 10.000 t/min.

Avec des graisses à base d'amméline il a été possible de lubrifier des roulements tournant jusqu'à 45.000 t/min pour une gamme de températures allant de -40 à 300°C (Ref.36).

Bien d'autres voies d'investigation sont à l'étude qui permettent d'entrevoir la possibilité de dépasser les objectifs déjà atteints.

Parmi les phases dispersantes à l'étude on peut citer les polyphényl polysiloxanes, les phosphosiloxanes, les silyl fluorocarbures, des polymères inorganiques, des hétérocycles, des silicones contenant des groupements nitriles, des polyphényls ramifiés.

Pour les épaissements le champ d'investigation est peut-être encore plus vaste, puisqu'ils peuvent être organiques ou semi-organiques. Les oxydes des métaux lourds à haut point de fusion et stabilité thermique excellente peuvent être des épaissements pour autant que la taille des grains soit submicronique.

Des dérivés de l'antraquinone, de l'acide pyromellitique, du dianhydride pyromellitique et de l'anhydride phtalique ont été synthétisés pour être utilisés comme épaissements des graisses pour haute température. Christian (37) attire l'attention sur l'intérêt des nombreux dérivés de l'acide phtalimido benzoïque, les imides présentent l'avantage d'être faciles à préparer in situ, ils sont stables à haute température et leurs nombreux dérivés offrent des possibilités étendues.

Un épaisseur prometteur incorpore les complexes aluminiques de l'acide pyromellitimidobenzoïque et de l'acide phtalimidobenzoïque.

Il y a aussi tout un autre aspect de la graisse qui mérite grande attention: c'est sa structure, largement dépendante de la granulométrie du dispersant et de la technique de fabrication.

1.3.4 Graisses résistant aux hydrocarbures

Ces graisses doivent pouvoir assumer leur fonction même lorsqu'elles sont en présence d'hydrocarbures (carburant ou lubrifiant).

Une première spécification américaine (MIL-G-6032 B) décrit une graisse résistant aux essences et aux huiles dans une gamme de températures très modérée puisqu'elle s'étend de 25 à 120°C, elle sert surtout à la lubrification des paliers de pompe à carburant et des robinets de canalisation véhiculant des hydrocarbures; elle peut aussi faire office de bourrage pour opposer une résistance à des essences ou des huiles. Ce type d'huile est le plus souvent fait à partir d'huile d'origine animale ou végétale, parfois à partir d'huile de synthèse pour autant que celle-ci ne soit pas soluble dans les hydrocarbures.

Il est possible de développer une graisse insensible aux hydrocarbures dans une fourchette de températures plus large en utilisant comme phase liquide des polyesters avec des poids moléculaires de 1000 à 6000 (Réf.38). Ces polyesters peuvent être épaissis avec des savons métalliques conventionnels mais de préférence par des épaissements genre bentone ou pigment ce qui facilite la fabrication et permet de bonnes performances à haute température. Ce type de graisse résiste bien non seulement aux hydrocarbures légers mais aussi à la vapeur vive, aux acides et aux bases.

Les huiles de silicones et plus encore les dérivés fluorés sont de très mauvais solvants des hydrocarbures, ils peuvent servir de phase dispersante pour réaliser une graisse suivant la spécification américaine MIL-G-27617; elle est réservée aux usages aéronautiques et peut être employée dans une large gamme de températures allant de -35 à 200°C, elle sert à lubrifier les roulements, les joints et les vannes opérant en présence d'hydrocarbures.

Pour résumer, on peut dire qu'à l'heure actuelle des graisses pour haute température sont disponibles, capables d'opérer jusqu'à 370°C. Il est possible de lubrifier avec des graisses des roulements tournant jusqu'à 50.000 t/min; certaines graisses peuvent supporter des charges importantes, d'autres résistent aux hydrocarbures.

Il est possible de formuler des graisses utilisables depuis -75°C jusqu'à 370°C mais à l'heure actuelle cette performance n'est accomplie qu'en sacrifiant la durée de service et les conditions d'application. Cette fourchette de températures devrait d'ailleurs être élargie vers les hautes températures jusqu'à 500°C, pour réaliser ce but on pourrait même accepter d'être moins sévère pour la limite inférieure de température.

BIBLIOGRAPHIE

1. Earle, C.E. US Pat. 2.274.673 - 2.274.676, mars 1942.
2. Horne, W.A. *Review of German Synthetic Lubricants.* Industr. & Eng. Chem., Vol.42, n° 12, 1950, p.2414.
3. Boner, C.J. *Manufacture and Application of Lubricating Greases.* Reinhold, New York, 1954.
4. Godfrey, L. Cabot Inc. Bulletin, Cab-O-Sil in Lubricating Greases Industry, mai 1957.
5. Milberger, E.C.
Swatik, L.J. *Preparation and Properties of Silica-Aerogel-Thickened Greases.* NLGI Spokesman, Vol.16, n° 10, 1953.
6. Meyer, G.C.
Braendle, R.O. *Estersils.* NLGI Spokesman, Vol.18, n° 9, 1954.
7. Marque Commerciale
(Trade Mark) *Colloidal Attapulgit for Use in Manufacture of Grease.* Attapulgit Clay Company Bulletin, octobre 1952.
8. Fariss, R.E. *Some Aspects of Bentone Greases.* NLGI Spokesman, Vol.20, n° 10, 1957.
9. House, R.F. *A Modified Clay Thickener for Corrosion Resistant Greases.* NLGI Spokesman, Vol.30, n° 1, 1966.
10. Loeffler, D.E.
et al. *Development and Characteristics of Microgel Greases.* NLGI Spokesman, Vol.27, n° 7, 1963.
11. Armstrong, J.W.
Preis, D.M. US Pat. 2.829.100, 1er avril, 1958.
12. Dupzyk, R.J.
Woods, H.A. US Pat. 2.940.928, 14 juin, 1960.
13. Gerstein, M. *Boron Nitride Greases.* ASLE Transactions (6) 1963.
14. Gerstein, M.
et al. *Submicron Size Boron Nitride as a Grease Thickener.* Lubrication Engineering 1964, Vol.20, n° 9.
15. Fitzsimmons, V.G.
et al. *Phthalocyanine Lubricating Greases.* NLGI Spokesman, Vol.16, n° 4, 1952.
16. Armstrong, J.W.
Woods, H.A. *Development of an Extreme High Temperature Grease.* NLGI Spokesman, Vol.22, n° 1, 1958.
17. Armstrong, J.W.
et al. *Grease for Extreme Environments.* NLGI Spokesman, Vol.24, n° 6, 1960.
18. Swakon, E.A.
et al. *Substituted Ureas as Grease Thickeners.* NLGI Spokesman, Vol.18, n° 1, 1954.
19. Kline, J.E.
et al. *A Preformed Organic Thickener for Lubricating Greases.* NLGI Spokesman, Vol.22, n° 12, 1959.
20. Christian, J.B.
et al. *Advanced Aerospace Greases.* Lubrication Engineering, Vol.23, n° 2, 1967.
21. Plummer, E.L. *Formulation, Characterization and Performance of Aluminium Complex Imido Acid Greases.* NLGI Spokesman, Vol.28, n° 5, 1964.
22. Calhoun, S.F.
Murphy, G.P. *Effects of Additives on Greases.* Symposium Int. Industr. Lubr., Londres, février 1963.
23. Dueltgen, R.L.
et al. *High-Temperature Antioxydants.* Lubrication Engineering, Vol.18, n° 5, 1962.
24. Calhoun, S.F. *Antioxydants for Greases.* NLGI Spokesman, Vol.19, n° 12, 1956.
25. Hain, G.M.
et al. *Synthetic Low Temperature Greases from Aliphatic Diesters.* Ind. Eng. Chem., Vol.39, n° 4, 1947, p.500.

26. Booser, E.R.
et al. *Performance of Synthetic Greases.* NLGI Spokesman, Vol.16, n° 9, 1952.
27. Glass, E.M.
Rubin, B. *Evaluation and Use of Synthetic Greases.* 18th Annual NLGI Meeting.
28. Rubin, B.
Mosteller, J.C. *USAF Grease Development and Lubrication Problems.* NLGI Spokesman, Vol.16, n° 11, 1953.
29. Merker, R.L.
Zisman, W.A. *Extreme Temperature Lubricating Greases.* Ind. Eng. Chem., Vol.41, n° 11, 1949, p.2546.
30. Boehringer, R.H.
Trites, R.T. *New Aspects in Synthetic Grease.* NLGI 1966 Annual Meeting, Chicago.
31. Blake, E.S.
et al. *Symposium "Lubrication Under Extreme Conditions".* Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem., 5 n° 2B, B21, 1960.
32. Gunderson, R.C.
Hart, A.W. *Synthetic Lubricants.* Rheinhold Publishing Co., NY, 1962.
33. Christian J.B. *Air Force Research Programs.* ASLE Transactions 6, mai 1964.
34. Christian, J.B. *Multipurpose Lubricating Grease.* US Patent 3.314.889.
35. Spilner,
Tempalski, *High Temperature Grease.* US Patent 3.291.732.
36. Tempalski, *High Temperature Grease.* US Patent 3.268.446.
37. Christian, J.B. *Air Force Grease Research Programs.* Proceedings of the USAF Aerospace Fluids and Lubricants Conference, juin 1964.
38. Schwenker, H. *Grease Lubricants.* ASLE Annual Meeting, mai 1964.

2. LUBRIFIANTS SOLIDES

Lorsqu'on parle de lubrifiants solides, on pense en premier lieu au graphite et au bisulfure de molybdène et encore sous des formes associées, telles que suspension dans un liquide, aérosol ou dispersion dans une graisse.

L'usage du graphite comme lubrifiant solide remonte à plusieurs siècles et le bisulfure de molybdène servait déjà à lubrifier les roues des chariots des pionniers traversant la région de Climax dans le Colorado où le bisulfure de molybdène était abondant.

La lubrification par les solides met en jeu un moyen de réduire le frottement et l'usure entre des surfaces en contact roulant ou glissant sans qu'il soit fait appel à des effets hydrodynamiques. Devine et al. (1) définissent un lubrifiant solide comme un composé constitué entièrement de substances solides et maintenu entre deux surfaces en mouvement relatif pour réduire la friction et l'usure.

Il faut noter que, dans les conditions de lubrification limite, il se forme, par réaction de l'additif extrême pression avec la surface métallique, un film solide qui assure la lubrification quand le régime hydrodynamique ne peut plus être assuré.

Pour les lubrifiants solides, les critères d'une lubrification efficace sont vagues et la sélection est avant tout empirique. Petterson et al. (2) considèrent que le seul critère valable a priori est que le solide soit doux, notion qui peut être rattachée à la détermination d'un indice de dureté déterminé pour la fourchette des températures prévues pour l'emploi du lubrifiant solide. Il va de soi que le solide doit être stable aux températures pour lesquelles son emploi est considéré et ne doit pas avoir d'action corrosive sur les surfaces qui le supportent. Une littérature abondante propose de nombreux mécanismes pour expliquer l'action lubrifiante de certains solides; le cadre de cet ouvrage ne permet pas d'entrer dans le détail de ces considérations, le lecteur intéressé peut toujours consulter les ouvrages de Braithwaite (3), de Benzing (4) et de Bowden et Tabor (5).

Comme c'est souvent le cas dans un domaine neuf, les lubrifiants solides ont souvent été pris comme des panacées et ils ont été plus souvent mal appliqués que bien, ce qui finalement a causé un préjudice à leurs réelles possibilités. Sliney (6) a fait l'inventaire des avantages et des inconvénients des lubrifiants solides et les conclusions reprises ci-après doivent être présentes à l'esprit chaque fois que l'on désire s'orienter vers ce type de lubrification.

Avantages

1. Ils ont une bonne stabilité sous des températures extrêmes et dans des milieux chimiquement actifs.
2. Ils permettent des conceptions avantageuses:
 - (a) poids plus léger et simplification du fait qu'un système de recirculation d'huile avec pompes et échangeurs est inutile et que le nombre de joints est diminué;
 - (b) la stabilité mécanique est améliorée, les paliers peuvent être placés plus près des sources de chaleur ce qui facilite l'emploi d'arbres plus courts permettant de pousser la vitesse limite.

Inconvénients

1. Ils ont un coefficient de frottement généralement plus élevé qu'en lubrification hydrodynamique.
2. Il faut accepter une certaine usure inévitable lors du glissement de deux surfaces solides.
3. Les revêtements en film sec ont une durée de vie limitée par suite de l'usure.

Cette énumération ne fait peut-être pas la part objective des avantages des lubrifiants solides qui, comme le mentionne Benzing (4), ne constituent souvent que la seule solution lorsqu'on doit travailler dans des conditions extrêmes telles que hautes et basses températures, radiations nucléaires, très haut vide, charges très élevées, milieu réactif. Les lubrifiants solides permettent des lubrifications pour la vie de certain types d'équipement ou représentent le seul moyen de lubrifier lorsque certaines pièces sont difficilement accessibles après montage. Peut-être, à cause du manque d'expérience, il n'existe vraiment pas de règle générale d'emploi et chaque cas doit être étudié en fonction des conditions particulières qu'il présente.

Les candidats lubrifiants solides sont très nombreux et la littérature technique a décrit des centaines de produits susceptibles d'assumer un rôle de lubrifiant; on peut les classer en:

- dérivés inorganiques: bisulfure de molybdène, graphite, talc, nitrure de bore, oxyde de plomb,
- métaux: argent, or, plomb, indium,
- dérivés organiques: polytétrafluoréthylène, phtalocyanine.

Mais c'est surtout sous forme associée que les lubrifiants solides voient leur plus grand développement; souvent, en effet, un agent de liaison est indispensable pour donner au lubrifiant la cohésion nécessaire et un accrochage efficace à son support: c'est d'ailleurs la première garantie de son efficacité. On peut donner à cette catégorie le nom de lubrifiants solides composites; compte tenu de son importance et de l'avenir qu'elle représente elle sera plus particulièrement développée.

2.1 Lubrifiants solides inorganiques

Très nombreux sont les produits entrant dans cette catégorie. Le tableau n° 1 que nous empruntons à l'ouvrage de Campbell et al. (7) en donne une liste non exhaustive, loin s'en faut, où est mentionné le coefficient de frottement à différentes températures des produits énumérés. Il faudrait aussi mentionner les produits de la classe des micas, les molybdates et les tungstates pour ne citer que ceux-là.

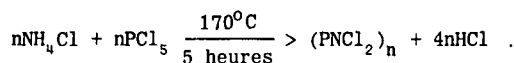
Dans cette classe, les solides lamellaires (graphite, bisulfure de molybdène, nitrure de bore ...) forment une catégorie privilégiée. Le mode d'action des solides lamellaires s'explique suivant la théorie généralement admise qu'ils sont formés de mailles cristallines disposées en couches; au sein d'une couche, les liaisons entre atomes sont solides, tandis que les liaisons intercouche sont lâches, si bien que le glissement entre couches peut se produire aisément. Si on prend le cas du graphite, on constate que son action est favorisée par la vapeur d'eau qui se loge dans les interstices laissés entre les couches. L'eau interstitielle agit à la manière de billes placées entre deux plans et c'est ce qui explique le faible coefficient de friction (8). Lorsque le graphite est mis sous vide, où travaille à une température supérieure à 500°C, l'eau interstitielle est extirpée du réseau ce qui permet un contact graphite-graphite (9,10). De plus, à 500°C, il y a oxydation des surfaces lubrifiées ce qui augmente l'adhérence du graphite au métal (11). L'accrochage à la surface du métal revêt une grande importance en lubrification solide, car si l'accrochage est faible, le lubrifiant est vite balayé des surfaces à lubrifier. C'est un problème qui ne peut guère être résolu que par l'expérience. Pour ne donner qu'un exemple, on constate que l'iodure de cadmium est un bon lubrifiant pour le titane mais le bisulfure de molybdène est à rejeter. La structure lamellaire ne peut être synonyme d'efficacité lubrifiante si les forces de liaison à une surface sont quasi nulles ou si les liaisons entre couches ne sont pas suffisamment labiles.

Tout ce qui vient d'être dit montre tout de suite que les conditions d'emploi des lubrifiants solides sont limitées à des zones et des conditions d'emploi. Ces limites peuvent être repoussées en recourant à des artifices; ainsi, pour reprendre le cas du graphite, il pourra être employé au-delà de 500°C ou sous vide, si les impuretés interstitielles peuvent être retenues dans la maille. Cet artifice peut être accompli par l'emploi de liants ($B_2O_3 - Na_2SiO_3$), par combinaison avec des halogénures métalliques (AgCl, AgF, AgBr ...), par mélange avec d'autres lubrifiants à film sec pour obtenir un effet synergétique (ceci sera examiné plus en détail au paragraphe des lubrifiants composites). Il est aussi possible d'altérer la maille de graphite par irradiation nucléaire et d'y glisser des impuretés stables à haute température.

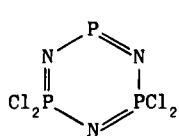
La dégradation du lubrifiant solide en service forme aussi une limitation à laquelle il faut être attentif, ainsi le bisulfure de molybdène (MoS_2), soumis à la chaleur se dégrade pour donner de l'anhydride sulfureux corrosif et un oxyde de molybdène (MoO_3) abrasif. Si bien qu'au-dessus de 300°C, le graphite est supérieur au MoS_2 , mais ce dernier est supérieur au graphite sous haut vide et il supporte mieux les charges élevées (12).

2.1.1 Polymères de chlorure phosphonitrilique

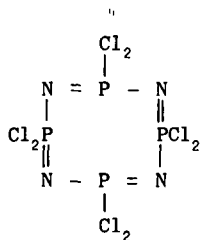
Ces polymères inorganiques constituent une nouvelle approche dans le domaine de la lubrification par les solides. Ils sont obtenus par réaction du chlorure d'ammonium et du pentachlorure de phosphore d'après le schéma suivant (13):



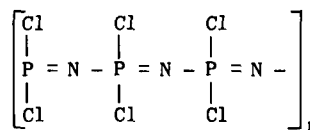
Les polymères formés suivant cette réaction sont principalement des trimères et des tétramères, une petite quantité de polymères plus lourds est aussi formée. Les trimères et tétramères possèdent une structure cyclique assimilable aux dérivés aromatiques, les polymères plus lourds ont une structure en chaîne et forment une sorte de caoutchouc inorganique:



Trimère
pt. f. 114°C



Tétramère
pt. f. 123°C



Polymères

Utilisés seuls les polymères de chlorure phosphonitrilique n'ont pas des qualités anti-usure exceptionnelles mais elles peuvent être largement améliorées quand les polymères $(PNC l_2)_n$ sont utilisés en association avec le graphite, comme le montre le graphique de la figure 1 emprunté au travail de Lipp et Klemgard (8); il ressort même qu'il y a un effet synergétique remarquable lorsque la teneur en graphite dans le mélange est de 16,4%. Ce mélange optimum accuse aussi une diminution nette du coefficient de frottement comparé à celui des deux constituants (fig.2) (Réf.2).

L'explication de cet effet synergétique varie suivant les domaines de température: jusqu'à 260°C, les polymères $(PNC l_2)_n$ assurent une adhésion efficace du graphite sur la surface du palier; au-dessus de 260°C, la polymérisation

des trimères et des tétramères est poussée plus loin ce qui entraîne la rupture des structures cycliques et il y a activation thermique des atomes terminaux; ces atomes activés viennent en contact intime avec le graphite et forment des associations qui affaiblissent les liaisons inter-lamellaires et par là-même diminuent le frottement.

2.2 Lubrifiants solides organiques

Cette catégorie de lubrifiants solides est avant tout constituée par des polymères qui trouvent leur emploi sous trois formes différentes:

- Comme parties constituantes de coussinets;
- Comme liant pour des pigments lubrifiants comme le graphite ou le MoS_2 (il en sera fait mention plus en détail dans le chapitre sur les lubrifiants composites);
- Comme pigment lubrifiant, c'est par exemple le cas du polytétrafluoréthylène (PTFE) qui, sous forme de poudre fine, peut être employé, par exemple, dans les aérosols ou dispersé dans un liant thermoplastique pour faire un enduit filaire lubrifiant; plus récemment, l'intérêt s'est porté sur les phtalocyanines.

2.2.1 Coussinets plastiques

Les coussinets plastiques autolubrifiants sont venus à point pour assumer un rôle que les roulements métalliques ne pouvaient que difficilement remplir, c'est-à-dire chaque fois qu'il fallait réduire ou même supprimer les exigences de lubrification. Les coussinets plastiques autolubrifiants aident à éliminer les problèmes résultant d'un défaut de lubrification, de l'inaccessibilité pour assurer la lubrification, de températures de service soit élevées, soit basses.

Plusieurs polymères ont des qualités lubrifiantes inhérentes à leur nature, par exemple le nylon, les résines acétal et phénoliques, les polytétrafluoréthylènes (PTFE), les polyimides. Comparées aux métaux, ces résines sont légères et résistantes à la corrosion; par moulage ou machinage, il est possible de leur donner les formes classiques, mais elles se prêtent bien à des dessins neufs. Les possibilités sont très grandes car si ces résines peuvent être utilisées telles quelles, elles peuvent être additionnées à d'autres produits qui en améliorent les performances lubrifiantes. Par exemple, des fibres de PTFE dispersées dans le nylon diminuent le frottement et améliorent très largement la résistance à l'usure; d'un autre côté, des fibres de verre en améliorent la rigidité et diminuent l'expansion thermique.

Le nylon a donné lieu à des applications nombreuses et variées mais il est impossible d'envisager son emploi à des températures excédant 200°C . A l'heure actuelle, les deux résines d'avenir pour les usages qui intéressent l'objet de cet ouvrage sont les PTFE et les polyimides qui peuvent supporter des températures plus élevées.

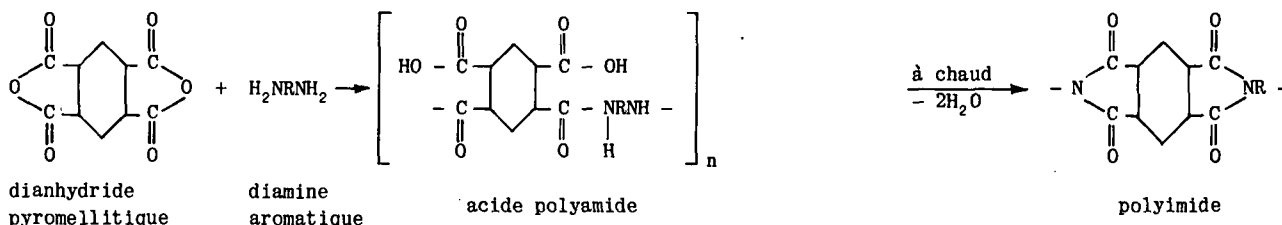
2.2.2 PTFE

De tous les plastiques connus, c'est celui qui a le plus faible coefficient de frottement et celui-ci diminue avec la température comme le montre les figures n° 3 et n° 4 empruntées aux travaux de Craig (14,15). Ce type de résine a une grande résistance à la chaleur, mais comme la plupart des matières plastiques, c'est un mauvais conducteur de la chaleur. Ses caractéristiques de fluage à froid limitent les pressions supportées à environ 140 kg/cm^2 , mais l'incorporation de charges permet d'améliorer cette caractéristique en faisant quelques sacrifices sur le coefficient de friction. La situation peut être complètement modifiée en employant le PTFE sous forme de fibres; des charges pouvant aller jusqu'à 4000 kg/cm^2 à faible vitesse de rotation peuvent être supportées.

Le PTFE a trouvé un emploi intéressant dans les roulements sphériques tel que celui schématisé dans la figure n° 5. Le roulement sphérique proprement dit est en acier chromé ou non, la couronne est en acier et le chemin de roulement est constitué par un tissu de PTFE collé à l'intérieur de la couronne par un ciment à chaud ou une résine époxy; la couche de PTFE une fois collée a de 0,20 à 0,17 mm. North American Aviation (16) a développé un tel roulement sphérique où le chemin de roulement est réalisé en deux couches: la couche d'enrobage, qui est associée à chaud à la couronne, est un tissu de fibres de verre imprégné d'une résine, la couche de roulement est un tissage mixte de fibres de verre et de fibres de PTFE. Un tel roulement fonctionne très bien sans aucune inspection jusqu'à 290°C , il est identifié par l'alésage du trou de l'axe. Pour l'ingénieur, les qualités d'un tel roulement sont données par la charge limite et la charge dynamique. La charge limite est la charge statique la plus élevée que le roulement peut supporter sans affecter par après ses performances. La charge dynamique est celle que le roulement en rotation peut supporter pour une durée de service définie. Au plus de diamètre du roulement est grand, au plus élevées sont les charges limites et statiques (fig.6).

2.2.3 Polyimides

Ils constituent une nouvelle classe de polymère particulièrement intéressante pour son comportement à haute température. Les polyimides aromatiques sont obtenus par une réaction de polycondensation entre l'anhydride pyromellitique et une diamine aromatique suivant le schéma suivant (17):



Ce polymère présente un ensemble de propriétés remarquables: c'est un polymère qui conserve sa rigidité à des températures bien supérieures aux autres plastiques; il a une bonne résistance à l'usure par abrasion et par frottement, il résiste bien à l'oxydation, aux radiations et aux vides poussés, il a d'excellentes propriétés électriques, il résiste à la plupart des agents chimiques à l'exception des alcalis. Chauffé à haute température dans l'air, il ne fond pas mais il charbonne. L'ensemble des propriétés d'une résine polyimide et d'une résine polyimide compoundée au graphite sont rassemblées dans le tableau n° 2 emprunté au travail de Devine et Kroll déjà cité.

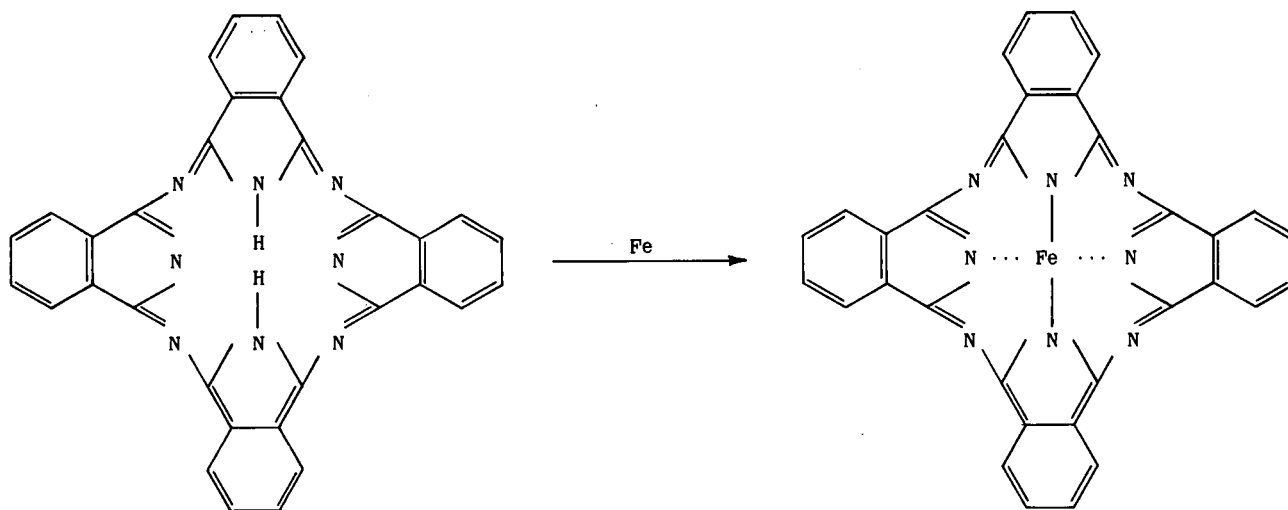
Les résines polyimides ont surtout été utilisées pour réaliser des bagues de retenue pour billes dans des roulements à billes suivant un montage schématisé dans la figure n° 7. L'élaboration du dessin du roulement joue un rôle important dans ses performances; à l'heure actuelle, il a été possible de faire fonctionner à 370°C un roulement avec bague de retenue en polyimide compoundée au graphite pendant près de 100 heures à 10.000 t/min; en travaillant sous atmosphère d'azote, il est possible d'aller au-delà de 400 heures. La lubrification est assurée par un transfert continu du polymère sur les billes qui sont ainsi couvertes d'un film de polyimide. Ces premiers essais sont prometteurs et ils ont montré que les résultats sont subordonnés à des astuces dans le dessin du roulement.

Les résines polyimides trouvent aussi leur utilisation pour l'élaboration de films sur substrat métallique. Campbell et Hopkins (18) ont montré que des films composés de $\text{MoS}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ liés avec des résines polyimides ont des performances exceptionnelles leur permettant de rivaliser avec des films à liants inorganiques. En présence d'air, de tels films sont efficaces jusqu'à 370°C et dans le vide jusqu'à 550°C pour une durée de vie acceptable.

De tout ce qui vient d'être dit, il ressort que ces résines polyimides offrent un champ d'investigation qui est loin d'être encore complètement exploré mais qui est certainement très prometteur.

2.2.4 Phtalocyanines

Des colorants organiques stables à la température ont aussi été étudiés (19) comme lubrifiants solides soit tels quels, soit associés au graphite ou au MoS_2 par exemple. Dans cette catégorie, ce sont les phtalocyanines qui présentent le plus grand intérêt étant thermiquement stables jusqu'à 600°C; cette stabilité est attribuable aux propriétés chélatantes de la molécule, ainsi dans le cas du fer, le schéma de réaction est le suivant:



Le coefficient de frottement des phtalocyanines utilisées comme lubrifiants varie beaucoup avec la température, le minimum se situant vers 650-700°C (inférieur à 0,1); l'addition de graphite diminue à peu près de moitié ce coefficient de friction comme le montre le graphique de la figure n° 8 (8). En liant la phtalocyanine et le graphite avec du B_2O_3 , le coefficient de frottement au-dessus de 700°C reste inférieur à 0,2. Il a été prouvé qu'à 800°C, la phtalocyanine et le métal du palier forment un chélate qui lie chimiquement au métal la phtalocyanine qui en retour sert de support au graphite.

2.3 Métaux

Il y a plusieurs métaux autres que ceux appartenant aux groupes des alcalins et alcalino-terreux qui sont suffisamment doux pour pouvoir être utilisés comme lubrifiants solides.

Le tableau n° 3 donne la dureté MHO et les points de fusion des métaux les plus intéressants. L'action lubrifiante de ces métaux varie suivant leur réactivité ainsi, l'or ne s'oxyde pas, l'argent donne un oxyde (Ag_2O) qui se décompose à 145°C et un second (Ag_2O) qui se décompose à 300°C, le platine forme un oxyde très adhérent, l'oxyde de rhodium se décompose vers 1000°C. C'est l'or et l'argent (2) qui ont fait l'objet de la plus grande attention et offrent le plus de promesses dans ce domaine.

Thornton et Wolanski (20) ont étudié les propriétés lubrifiantes de deux systèmes composites argent-rhénium (Ag-Re) et or-molybdène (Au-Mo) plaqués sur acier par électrodeposition. L'or et l'argent, métaux ductiles et

doux, forment l'élément de liaison poreux contenant comme élément lubrifiant d'appoint un métal réfractaire (Re ou Mo). L'oxydation des particules de métal réfractaire contribue à la lubrification aux températures élevées.

Les métaux peuvent aussi être utilisés comme pigment, Campbell et Van Wyk (21) ont montré que deux mélanges contenant respectivement 90% MoS₂, 8% Fe, 2% Pt et 80% MoS₂, 16% Fe, 4% Pt (le platine peut être remplacé par le palladium) forment des films qui permettent de faire fonctionner avec succès des paliers tournant à 15.000 rpm à 800°C dans l'air; ces films lubrifiants ont des valeurs de frottement et d'usure comparables au graphite mais ils sont beaucoup plus résistants.

2.4 Lubrifiants solides composites

Leur développement est récent et les premiers brevets sont apparus après la seconde guerre mondiale, c'est à peu près à la même époque que le MoS₂ a connu son essor comme lubrifiant solide. Une très grande variété de liants a été investiguée. La préférence va actuellement aux résines thermoplastiques et thermodurcissables, aux métaux, aux sels métalliques et aux céramiques. Les méthodes d'application sont variées et actuellement on explore l'application de techniques comme l'électrophorèse qui a été appliquée avec succès à des mélanges de MoS₂ + oxyde de bore et les plasma.

2.4.1 Lubrifiants solides associés à une résine

C'est sans doute actuellement la classe la plus importante. Elle est constituée du lubrifiant solide proprement dit, communément appelé le pigment, et d'un liant. Le pigment peut être constitué d'un seul ou de plusieurs lubrifiants solides, c'est lui qui assure la diminution d'usure et un bas coefficient de frottement.

Le liant permet d'accrocher le pigment lubrifiant à la surface métallique de façon qu'il ne soit pas entraîné et perdu quand le système entre en mouvement. Le rapport pigment/liant est important et varie suivant chaque cas compte tenu des matériaux employés. Pour la mise en oeuvre du film, il faut aussi tenir compte de la préparation de la surface portante qui, le plus souvent, doit être modifiée d'une façon ou d'une autre pour assurer un bon accrochage; la technique employée pour appliquer le film a son importance. Les films de lubrifiants solides, associés à une résine, peuvent être appliqués par pulvérisation, par trempage ou au pinceau. C'est la pulvérisation qui donne généralement les meilleurs résultats, les films ainsi obtenus ont une épaisseur comprise entre 0,005 et 0,02 mm, l'optimum se situant vers 0,01; un film trop épais a tendance à peler et à s'arracher tandis qu'un film trop mince s'use prématurément. Un film de lubrifiant solide subit au début une période de rodage durant laquelle l'usure est élevée du fait que les irrégularités du film sont extirpées et que la charge appliquée produit un certain tassement du film; passée cette période de rodage, le film s'use régulièrement et devient brillant.

Préparation

Il faut distinguer entre les films séchés à l'air et ceux traités à chaud.

Films séchés à l'air

Les pigments utilisés sont le MoS₂, le graphite ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le liant est une résine thermoplastique, cellulosique ou acrylique. Ce type de film est à utiliser chaque fois que la surface portante ne peut être chauffée. Ces films ont un assez faible pourcentage de pigment et sont sensibles aux solvants.

Films traités à chaud

Le pigment le plus utilisé consiste en un mélange de 90% de MoS₂ et 10% de graphite, le graphite améliorant les caractéristiques sous faible charge de MoS₂. On peut ajouter au mélange un faible pourcentage de métaux tels que plomb, argent, indium, etc.

Les liants utilisés sont des résines thermodurcissables telles les alkydes, les phénoliques, les époxy et les silicones. Les résines alkydes sont bon marché, faciles à manipuler et peuvent être traitées à basse température. Les résines phénoliques adhèrent bien au métal, elles sont plus dures que les alkydes, mais elles nécessitent une heure de chauffage à 150-200 C. Les résines époxy se caractérisent par une très bonne résistance aux solvants, une très bonne adhésion, mais elles sont moins dures que les phénoliques. Les résines époxy-phénoliques modifiées constituent un compromis alliant les qualités des deux types de résines. Les silicones permettent une température de service plus élevée, mais elles sont plus molles et leur adhésion est moyenne.

D'une façon générale ce type de films lubrifiants peut supporter des charges élevées et fonctionner pendant de longues périodes à des températures comprises entre -70°C et +230°C.

Pré-traitement de la surface métallique

Le pré-traitement a une influence primordiale sur la qualité finale du film de lubrifiant solide. La plupart de ces traitements tendent à augmenter la surface pour avoir un meilleur accrochage du film ce qui se traduit par une durée de vie accrue.

Devine et al. (22) suggèrent que le pré-traitement forme de petites cavités qui peuvent emmagasiner le lubrifiant et servir ultérieurement à nourrir le film. Ces conclusions sont d'ailleurs partagées par des spécialistes de Boeing Co.

Le type du pré-traitement dépend de la surface métallique sur laquelle le film est appliqué, quelques exemples sont donnés dans le tableau n° 4 (7).

Les pré-traitements les plus connus sont la phosphatation, l'anodisation et le sablage. La phosphatation a l'avantage d'assurer une protection contre la corrosion qui n'est pas réalisée par le film de lubrifiant solide. L'anodisation est surtout employée sur les surfaces en aluminium et leur confère une protection contre la corrosion. Plusieurs auteurs (23,24) ont insisté sur la nécessité d'appliquer le traitement de phosphatation dans des conditions bien contrôlées. Il semble qu'il faille une température de bain de 100°C, un bain d'acide de 7 à 8 points; le traitement doit se faire approximativement en 15 minutes.

Application

Il y a 3 procédés d'application: la pulvérisation, le trempage et l'application au pinceau, les deux premiers étant les plus répandus. Là aussi le soin dans l'application est de première importance pour le résultat final. La température à laquelle le film est cuit est aussi importante. Le tableau n° 5 (7) suggère des conditions d'application suivant la nature du métal. On peut conclure que la qualité finale du film de lubrifiant solide lié à une résine dépend essentiellement du soin qui est appliqué à la réalisation des différents postes de l'application.

2.4.2 Lubrifiants solides associés à un liant inorganique

Ce type de lubrifiants est réservé pour des usages à haute température, entre 250°C et 600°C, ce qui n'exclut pas nécessairement leur utilisation à des températures plus basses et même très basses. Dans ce cas, le pigment lubrifiant est un des produits suivants; oxyde de plomb, sulfure de plomb, fluorure de calcium, or, argent, tellures, séléniures, etc.; le graphite et le MoS₂ ne sont que plus rarement utilisés. Le liant qui permet une bonne tenue à température élevée est soit une céramique soit un sel inorganique.

Sels inorganiques comme liant

On emploie des sels solubles dans l'eau comme les silicates ou les phosphates. Ils donnent un revêtement dur qui a un peu tendance à être cassant une fois cuit. Semblables revêtements peuvent être employés dans une large gamme de températures (-180°C à +500°C). Les pigments utilisés peuvent être du graphite, du MoS₂, du sulfure de plomb et des métaux en poudre. Les charges supportées peuvent être très grandes (plusieurs milliers de kg/cm²), mais ces revêtements s'usent plus vite que ceux à base de résines. Ils ne donnent pas une bonne protection contre la corrosion et ils sont sensibles à l'eau.

Les lubrifiants solides liés avec des sels inorganiques ont l'avantage de bien résister aux très basses températures et à l'oxygène liquide, si bien qu'ils sont très intéressants pour les programmes spatiaux.

L'application de ce type de film requiert les mêmes précautions que pour les films plastiques. La cuisson du film se fait souvent en deux stades: tout d'abord, on chauffe pendant environ 2 heures à une température n'excédant pas 100°C, puis une seconde cuisson est faite aux environs de 200°C pour une durée allant de 2 à 16 heures.

Céramiques comme liants

Les liants céramiques sont des verres fondus qui ont l'avantage d'une excellente résistance à haute température ce qui permet de les utiliser à des températures comprises entre 250°C et 800°C. Les lubrifiants solides dispersés dans une céramique sont principalement le graphite, l'oxyde de plomb et le fluorure de calcium. En général, ce type de film n'est pas recommandé pour travailler à basse température, les films plastiques étant supérieurs; cependant, si la température ambiante est basse mais que le palier supporte un axe tournant à vitesse très élevée, la température locale peut devenir très élevée et le film céramique devient alors indiqué.

L'application du film céramique se fait généralement sur une surface métallique sablée mais il faut s'assurer que le coefficient de dilatation du verre soit similaire à celui du métal-support sans quoi le film se craquelle et devient impropre à l'usage.

Vu leurs performances aux températures élevées, les films céramiques ont fait l'objet de recherches supportées par la NASA (25,26). C'est ainsi qu'un revêtement céramique contenant une grande proportion d'oxyde de cobalt s'est révélé être un liant excellent pour le fluorure de calcium. Ce revêtement déposé sur des alliages de nickel peut être utilisé à des températures allant de 250°C à 900°C, le coefficient de frottement se situe entre 0,3 et 0,4.

North American Aviation Co. (27) a développé sous le nom de Vitrolube (28) un lubrifiant solide à liant céramique qui a trouvé de nombreuses applications sur l'avion XB-70 A volant à Mach 3. Le pigment est un mélange de disulfure de molybdène et de graphite dans le rapport 7/2, le liant céramique est constitué par un mélange de substances vitreuses. Il permet un service efficace de +20°C à +370°C sous des charges pouvant aller jusqu'à 3000 kg/cm².

2.4.3 Lubrifiants solides amalgamés avec le gallium

Une nouvelle technique a été récemment développée (29) consistant à lier le lubrifiant en poudre dans une sorte d'amalgame avec le gallium ou un alliage de gallium. Le lubrifiant en poudre, le diséléniure de tungstène

par exemple, est mélangé avec 10 à 30% de gallium; il y a formation d'un amalgame qui est comprimé sous 3000 à 4000 kg/cm²; après traitement thermique du mélange comprimé des pièces peuvent être machinées. Un semblable mélange peut supporter des températures de 800°C sans être altéré par l'oxydation. Le coefficient de frottement se situe aux alentours de 0,2 sous des pressions de 100 kg environ. Le pouvoir anti-usure est excellent.

2.5 Lubrification par une poudre entraînée par un gaz

Des essais ont été faits qui ont pu prouver qu'il est possible de lubrifier un palier avec un lubrifiant solide en poudre entraîné par un gaz. Jusqu'à présent, cette technique n'en est encore qu'au stade expérimental mais les travaux intensifs de Wallenstein et al. (30,31) pour le compte de l'aviation américaine ont montré la validité du procédé.

Le gaz porteur doit être inerte (azote, argon, etc.) pour éviter une oxydation du lubrifiant en poudre d'autant plus que cette technique est réservée pour les applications à haute température et que les possibilités réfrigérantes d'un semblable système lubrifiant sont largement inférieures à ce qu'on peut obtenir avec une huile lubrifiante.

Les travaux de Wallenstein et al. ayant avant tout comme but de prouver la validité du procédé de lubrification plutôt que la valeur d'un système lubrifiant, l'air, malgré la remarque précédente, a été pris comme gaz porteur et le lubrifiant pulvérulent est un mélange de 5 parties en poids de graphite avec une partie d'oxyde de cadmium, ce qui laisse encore un large champ d'investigation pour d'autres combinaisons.

De nombreux essais sur différents types de roulements ont été entrepris, après quoi des expériences ont été conduites sur un moteur à réaction, modèle J-69, entraîné par un moteur électrique tandis que la combustion est coupée. Les paliers de l'arbre principal ont été modifiés pour pouvoir être lubrifiés par une poudre.

Les essais tant sur roulements d'essai que sur moteur ont montré que, dans un environnement à température ambiante ou à la température de service de 280°C, la nature des métaux constituant le roulement de même que le dessin du roulement ont une influence sur la formation du film lubrifiant. La quantité du lubrifiant employé a aussi une grande importance; si on en emploie trop peu, il en résulte une usure prématurée, mais il ressort des essais que l'excès est beaucoup plus préjudiciable car la poudre accumulée est comprimée dans le roulement sous forme de dépôts durs qui réduisent les tolérances et créent des surfaces de roulement inégales; tout ceci se traduit par une marche défectueuse pouvant aller jusqu'à la destruction du roulement; les irrégularités de marche se manifestent aussi par des variations importantes de la température. Finalement les essais qui avaient débuté avec un débit de poudre de 0,08 gr/min. ont été stabilisés avec succès à un niveau quatre fois plus bas de 0,02 gr/min.

Il ressort aussi des essais qu'il est très difficile d'obtenir, à partir d'une même nourrice une distribution du flot de poudre en différents points qui soit précise et régulière; si bien que pour obtenir un bon résultat, il est préférable de pourvoir chaque roulement d'une alimentation séparée. Un modèle simple de nourrice a été conçu à cette fin qui est illustré à la figure 9.

Il a été constaté que l'air circulant dans les roulements à grande vitesse a un effet refroidissant non négligeable, c'est ainsi que dans des conditions identiques de température extérieure, la température de service d'un roulement tournant à 12.000 t/min est inférieure à celle du même roulement tournant à 8000 t/min; si bien que cette constatation tempère ce qui a été dit plus haut, à savoir que la lubrification par un débit de poudre était dépourvue de l'effet refroidissant des lubrifiants liquides.

Finalement, il ressort de tous ces essais qui ont été entrepris par l'équipe de Wallenstein qu'il est possible de faire fonctionner avec succès un réacteur J-69 en employant un débit de poudre comme lubrifiant; les modifications à faire subir au moteur sont minimes. Cette technique n'en est qu'à ses débuts, mais c'est une voie intéressante pour résoudre le problème de la lubrification des paliers à haute température.

BIBLIOGRAPHIE

1. Devine, M.J. et al. Lub. Eng., janv.1965, p.16-26.
2. Petterson, M.B. et al. ASLE trans., vol.2, n° 2, p.225-234.
3. Braithwaite, E.R. *Solid Lubricants and Surfaces*. Pergamon Press, New York, 1964.
4. Benzing, R.J. *Solid Lubricants. Modern materials advances in development and applications*. Vol.4, Academic Press, 1964.
5. Bowden, F.P. et Tabor, D. *The Friction and Lubrication of Solids*. Oxford Press, London, 1950 et Part. II, 1964.

6. Sliney, H.E. *Solid Lubricants. State of the art* - Communication présentée à un séminaire du Midwest Research Institute, avril 1965.
7. Campbell, M.E. et al. *Solid Lubricants Technology Survey*. NASA, mai 1966.
8. Lipp, Klemgard, E.N. *Lub. Eng.*, mai 1966, p.187-195.
9. Rollins, F.R., Jr *Investigation of the Effects of Absorbed Vapors on the Microphysical Properties of Solid Film Lubricants*. Final technical report, Midwest Research Institute, oct.1960
10. Bryant, P.J. *Friction and Wear Behavior of Solid Films*. Tech. report AFML, TR 65-5, 1965.
11. Bisson, E.E. Anderson, W.J. *Advanced Bearing Technology*. NASA, US Government printing office, Washington DC, 1964.
12. Johnson, V.R. Vaughan, G.W. *Investigation of the Mechanism of MoS₂ Lubrication in Vacuum*. J. Appl. Phys., vol.27.
13. Andrieth, L.F. et al. *Phosphonitric Chlorides and their Derivatives*. University of Illinois 27 mars, 1942.
14. Craig, W.D., Jr *Lub. Eng.*, avril 1962, p.174-181.
15. Craig, W.D., Jr Remorenko, R.P. *Lub. Eng.*, mai 1966, p.181-186.
16. Williams, F.J. *Lub. Eng.*, janv.1962, p.30-37.
17. Devine, M.J. Kroll, A.E. *Lub. Eng.*, juin 1964, p.225-230.
18. Campbell, M. Hopkins, V. *Lub. Eng.*, vol.23, n° 7, juillet 1967, p.288-294.
19. Allen, C.M. et al. Communication 59 AM, 1A-1, 14e réunion annuelle de l'ASC, Buffalo NY, 21 avril, 1959.
20. Thornton, H.R. Wolanski, Z.R. *Lub. Eng.*, vol.23, n° 7, juillet 1967, p.271-277.
21. Campbell, M.E. Van Wyk, J.W. *Development and Evaluation of Lubricant Composite Materials*. ASLE annual meeting, mai 1964.
22. Devine, M.J. et al. *Lubrication of Ball Bearings with Solid Films*. ASME lub. symposium, Miami, mai 1961.
23. Stupp, B. *Effect of Surface Preparation on Wear Life of Solid Lubricants Films*. AF, Navy, Industry lubricants conference, Dayton, Ohio, 1959.
24. Lavik, M.T. *High Temperature Dry Film Lubricant Research and Development*. AF, Navy, Industry lubricants conference, Dayton, Ohio, 1959.
25. Sliney, H.E. *Lubricating Properties of Some Bonded Fluoride and Oxide Coatings for Temperatures up to 1580°F*. NASA, TN-D-478, 1960.
26. Sliney, H.E. *Lubricating Properties of Ceramic Bonded Calcium Fluoride Coatings on Nickel Base Alloys from 75°-1900°F*. NASA, TD-D-1190, 1962.
27. - *Proceedings of USAF, SWRI Aerospace bearing conference, San Antonio, Texas, mars 1964.*
28. Campbell, M.E. et al. *Solid lubricants*, crf. réf.7, article de Williams, F.J., p.91 à 103.
29. Boes, D.J. *ASLE transactions*, vol.10, n° 1, 1967, p.19-27.
30. Wallenstein, S. *Development of Gas-Entrained Powder Lubricants for High-Speed and High-Temperature Operation of Spur Gears*. AFAPL, TR-65-24, mai 1965.
31. Wallenstein, S. *Application of a Powder Lubrication System to a Gas Turbine Engine*. AFAPL-TR-65-43, juin 1965; AFAPL-TR-65-63, déc.1966; SR 467-2, fév.1965; SR 467-3, juin 1965; SR 467-4, sept.1965; SR 467-5, nov.1965.

TABLEAU 1

Coefficients de frottement de composés susceptibles
d'être employés comme lubrifiants solides

Produits considérés	Charge (gm)	Coefficient de frottement		
		80°F (26,7°C)	500°F (260°C)	1000°F (538°C)
Ag ₂ Se	326	0,30 - 0,35	-	0,8 - 0,9
LiF	"	0,3 - 0,4	0,9	0,65 - 0,75
Si ₃ N ₄	"	0,3 - 0,9	-	0,9
SrS	"	0,7 - 0,9	-	0,7 - 0,9
Tl ₂ S	"	0,25 - 0,5	-	- (fondu)
ZnSe	"	0,4 - 0,6	-	0,55 - 0,70
ZrN	"	0,2 - 0,3	-	0,55 - 0,75
AgI	128	1,0	1,0	1,0
Ag ₂ S	"	0,36	-	-
Ag ₂ Te	"	0,44	-	-
AlPO ₄	"	1,33	1,31	0,31 - 0,37
AlPO ₄	"	1,0	1,0	0,80
AlPO ₄	326	0,60	-	0,51
BaSO ₄	-	-	-	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-
Bi ₂ S ₃	128	0,23 - 0,60	0,21 - 0,77	0,18 - 0,38
Bi ₂ S ₃	326	-	0,24 - 0,39	0,21 - 0,27
Bi ₂ S ₃	"	0,56 - 0,58	0,49 - 0,62	0,20 - 0,32
Bi ₂ S ₃ + Bi ₂ O ₃	128	0,38	0,20	0,20
Bi ₂ S ₃ + Bi ₂ O ₃	"	-	0,42	0,31 - 0,37
CaCO ₃	-	-	-	-
CdSe	128	0,23 - 0,33	0,58	0,27 - 0,38
CdS	"	0,58 - 1,0	0,84	0,55
CdTe	"	0,46	0,40	0,33 - 0,60
CoS	"	0,50 - 1,15	0,72	0,58
CoSO ₄	326	-	-	-
Cu ₂ S	128	1,0	1,2	1,2
GeO ₂	"	0,48 - 0,58	-	-
HgS	"	-	-	-
InSe	"	0,46 - 0,60	0,41 - 0,60	0,60 (à 750°F)
MoSe ₂	"	0,20 - 0,33	0,31 - 0,40	-
NiS	"	0,29 - 1,0	-	-
PbMoO ₄	"	-	-	-
PbSe	"	0,40 - 0,67	0,25	0,25
PbS	"	0,08	0,47	0,21
PbS	"	0,30 - 0,68	-	0,29
PbS (I)	326	0,27 - 0,39	0,48	0,20
PbS	"	0,47	0,27 - 0,47	0,15 - 0,19
PbS-MoS ₂	"	0,16 - 0,38	0,13	0,37
PbS-Graphite	"	0,20	0,29	0,21
Sb ₂ O ₅	128	0,21 - 0,96	-	-
Sb ₂ S ₃	"	0,38	0,21 - 0,49	0,49
Sb ₂ S ₅	"	0,31 - 0,80	0,35 - 1,0	-
Sb ₂ S ₅	"	0,50	1,0 (à 300°F)	-
TiTe ₂	"	0,36 - 0,58	0,95	0,77 (à 670°F)
TiTe ₂	"	0,48 - 0,58	0,86	0,38 - 0,48 (à 800°F)
ZnTe	"	0,60 - 0,68	0,32 - 0,40	0,58
ZrCl	"	0,45	0,48 - 0,96	0,27
Graphite n° 2	"	0,15	0,18 - 0,22	0,50 - 0,60
Graphite n° 1	"	0,15	0,10	0,13 - 0,23
Graphite	326	0,14 - 0,30	0,06 - 0,12	0,20 - 0,27
MoS ₂ + Graphite (7% en poids)	128	0,20 - 0,25	0,11	0,22 - 0,56
PbS (II)	-	0,55 - 0,70	0,3 - 0,7	-
MoS ₂ + Graphite (31% en poids)	128	0,16 - 0,21	0,12 - 0,14	0,13 - 0,16
MoS ₂ + Graphite (73% en poids)	"	0,15 - 0,21	0,08 - 0,11	0,11 - 0,17
MoS ₂	326	0,34	0,10	-

Conditions d'essai: Machine Mark III Pellet

Charge: 326 g

Vitesse : 200 m/min.

TABLEAU 2

Propriétés des polyimides

Propriétés	ASTM N°	Polyimide	Polyimide chargé de graphite
Poids spécifique		1,41 - 1,43	1,49
Tension de traction kg/cm ² à	D 638		
23°C		894	608
150°C		627	435
250°C		-	347
325°C		358	226
Elongation, % à	D 638		
23°C		10	4,9
150°C		10	4,4
250°C		-	4,1
325°C		6	2,7
Module de flexion kg/cm ² à	D 790		
-190°C		34.350	-
23°C		30.000	41.800
200°C		15.000 (150°C)	29.870
250°C		14.000	25.000
375°C		6.670 (320°C)	21.700
Tension de flexion kg/cm ² à	D 790		
23°C		980	833
265°C		535 (250°C)	500
Tension de cisaillement kg/cm ²	D 732	760	418
Déformation sous charge, % à 134 kg/cm ² (2000 psi) et 50°C	D 621	0,13	0,14
Résistance à la compression kg/cm ²	D 695	1.627	1.270
Température déformation thermique à 17 kg/cm ² (°C)	D 648	245	240
Chaleur spécifique gr cal/gr/°C	D 648	0,27	-
Conductibilité thermique gr cal/cm ² hr/°C/cm		2,73	-
Dureté Rockwell		H 83 - 89	H 73 - 75
Coefficient d'expansion thermique linéaire Exp. par °C (23 à 400°C)		54 × 10 ⁻⁶	40,5 × 10 ⁻⁶
Abrasion Taber (charge = 1000 gm, roue CS-17) mg/1000 cycles	D 1044-56	6,3	7,8

TABLEAU 4

Prétraitement suivant les types de métaux

Type du métal	Prétraitement
Aciers à l'exception des inoxydables	Grenaillage ou autre procédé mécanique Phosphatation Sulfuration
Aluminium	Anodisation Film chimique
Chrome et nickel plaqués	Décapage à la vapeur, grenaillage ou sablage
Titane	Décapage à la vapeur ou grenaillage
Cadmium plaqué	Phosphatation
Zinc plaqué	Phosphatation
Cuivre et alliages de cuivre	Décapage par trempage
Magnésium	Traitement au bichromate
Aciers inoxydables	Décapage à la vapeur ou grenaillage Décapage chimique

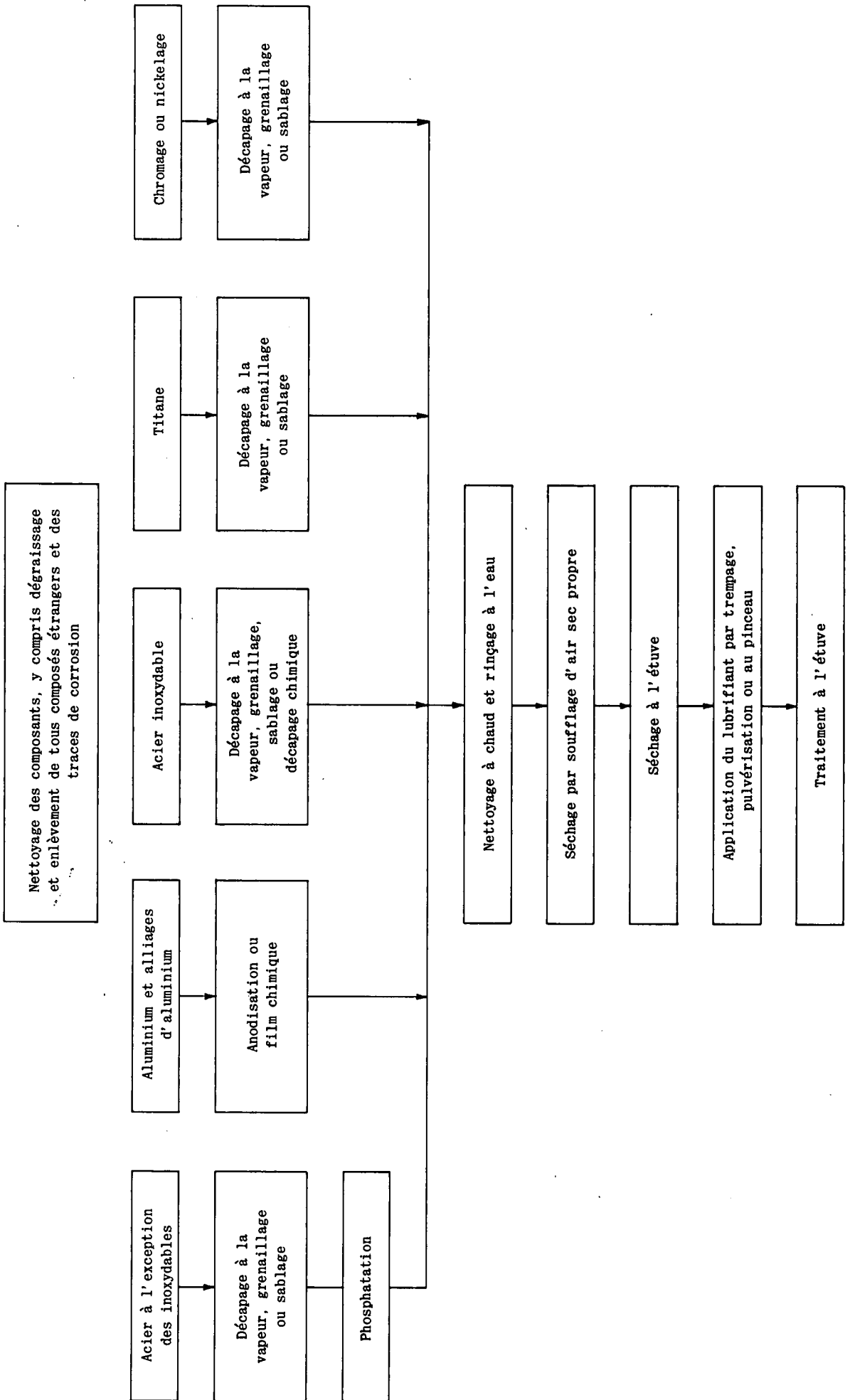
TABLEAU 3

Propriétés de métaux

Métaux	Dureté MHO	Point de fusion °C
Indium	1	155
Thallium	1,2	304
Plomb	1,5	328
Etain	1,8	232
Cadmium	2	321
Or	2,5	1063
Argent	2,5 - 3	961
Platine	4,3	1755
Rhodium	4,5 - 5	1955

TABEAU 5

Procédés d'application



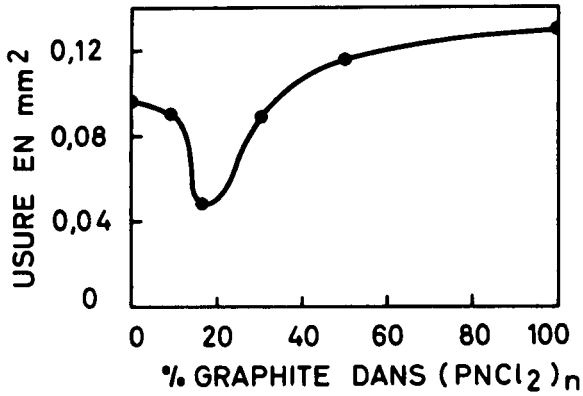


Fig.1 Usures de paliers trouvées avec différentes concentrations en graphite dans le $(PNCI_2)_n$

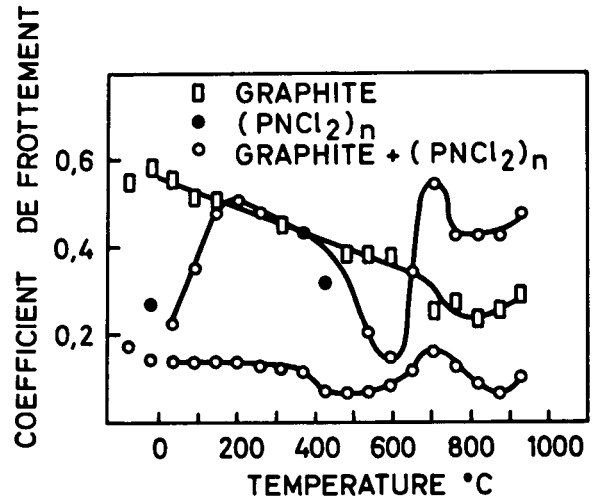


Fig.2 Coefficient de frottement en fonction de la température du graphite, du $(PNCI_2)_n$ et d'un mélange $(PNCI_2)_n$ + graphite (16,4%)

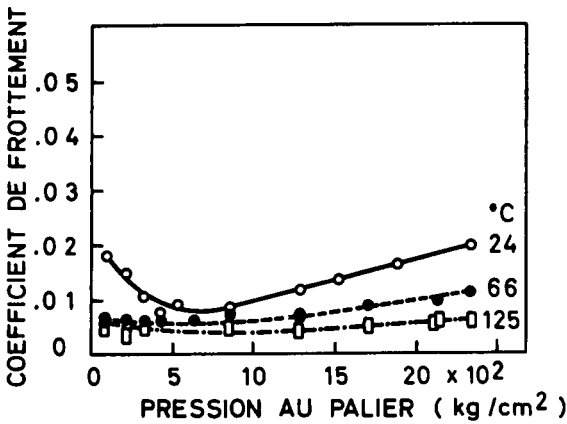


Fig.3 Effet des températures croissantes sur le frottement en fonction de la pression

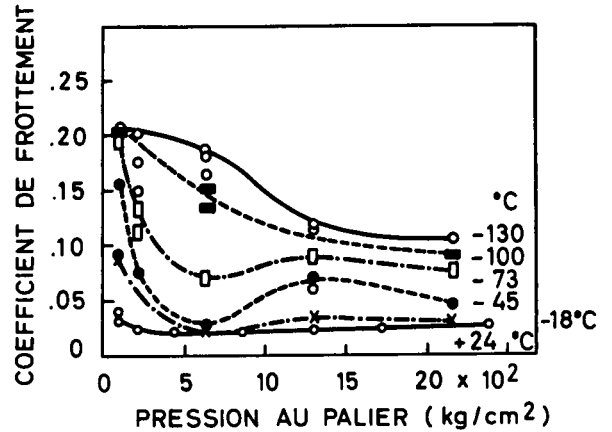


Fig.4 Effet de basses températures sur le frottement en fonction de la pression

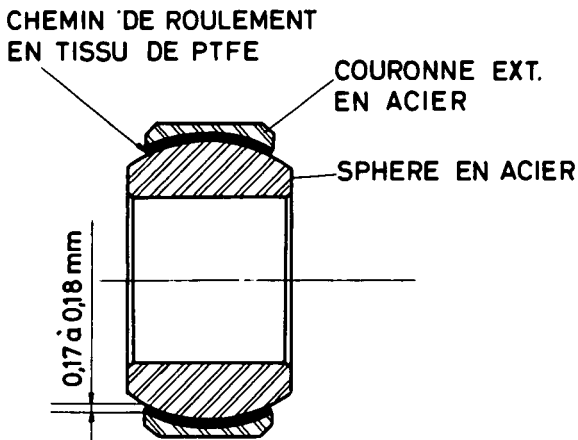


Fig.5 Roulement sphérique avec recouvrement en PTFE

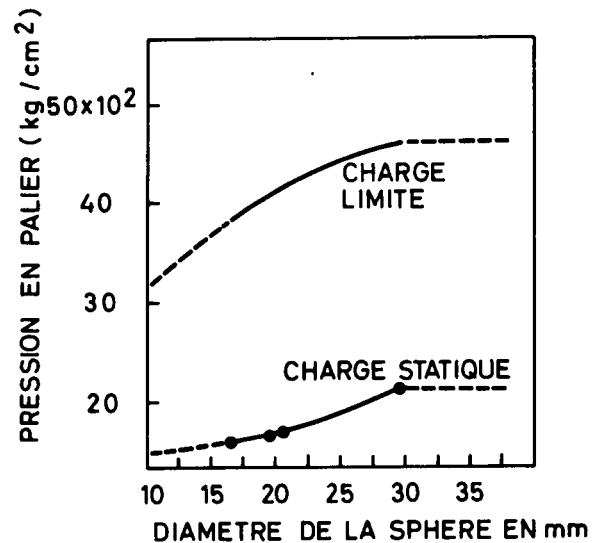


Fig.6 Pression dans un palier sphérique en charge limite et en charge statique

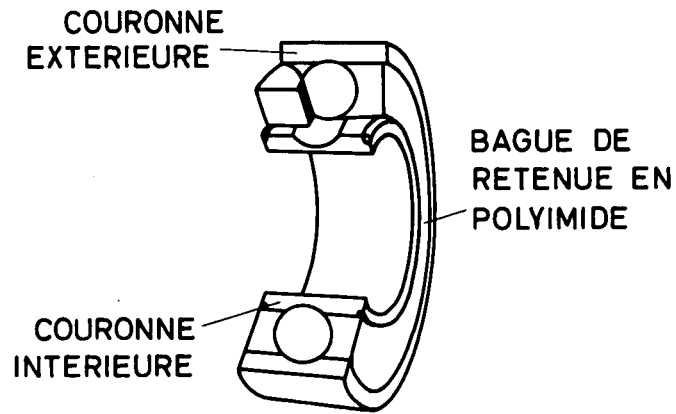


Figure 7 Roulement à billes avec bague de retenue en polyimide

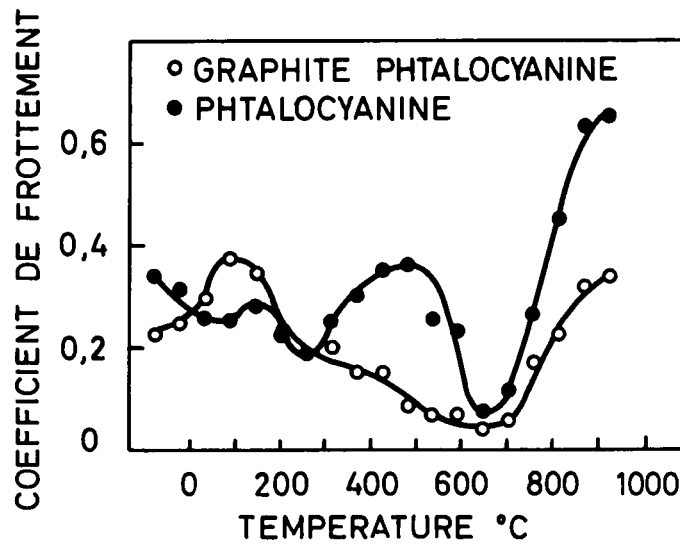


Fig.8 Coefficient de frottement de la phtalocyanine et d'un mélange graphite-phtalocyanine

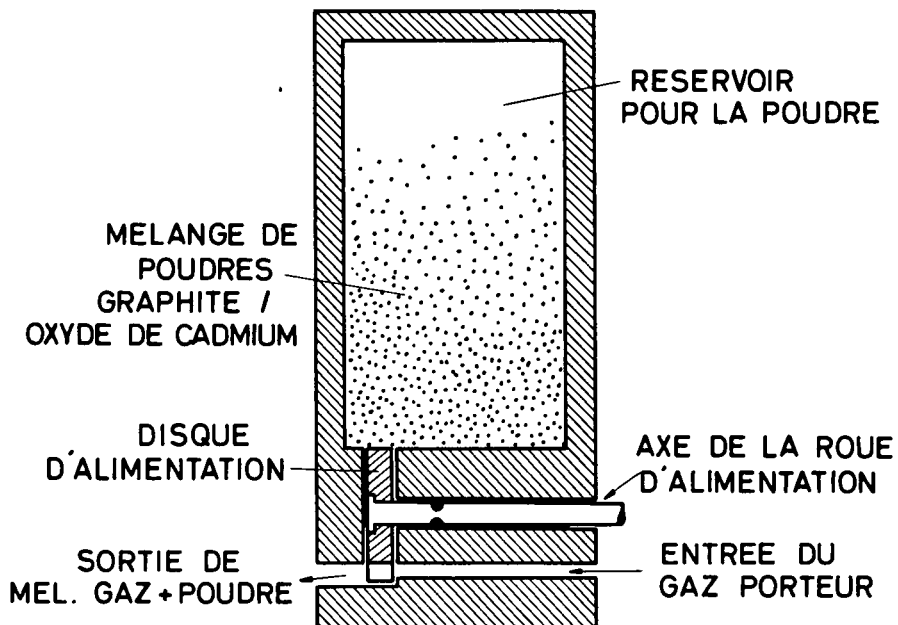


Fig.9 Nourrice d'alimentation pour le mélange gaz+poudre

3. SOLUTIONS FUTURES

3.1 Lubrification par les métaux fondus

Des exigences de plus en plus élevées en température finissent par écarter définitivement pour des usages en lubrification, les composés organiques dont les possibilités sont limitées par leur stabilité thermique ou leur état physique aux hautes températures. Les métaux fondus constituent dans ces conditions des candidats valables bien qu'il ne faille pas se cacher les difficultés énormes que représente leur application pour la lubrification des paliers.

Récemment, les métaux fondus ont été utilisés soit comme fluide de transfert de chaleur pour certains type de réacteurs atomiques, soit comme fluide de transfert de puissance pour les turbomachines opérant suivant le cycle de Rankine et qui sont utilisées sur certains engins spatiaux (1). Ces nouveaux usages ont permis aux chercheurs de se familiariser avec la technologie découlant de l'emploi de ces métaux fondus et de surmonter de nombreuses difficultés; on est d'ores et déjà certain que les métaux liquides peuvent assurer la lubrification de paliers pendant une longue période et dans des conditions satisfaisantes.

3.1.1 Métaux et alliages susceptibles d'assurer la lubrification à l'état fondu

Ce ne sont que des métaux et des alliages à point de fusion suffisamment bas qui peuvent être utilisés en tant que lubrifiants. Le mercure, métal ayant le point de fusion le plus bas, a fait l'objet d'études poussées découlant de son emploi comme fluide dans des turbomachines opérant suivant le cycle de Rankine. Mais bien qu'il soit liquide à la température ambiante, ce qui en facilite la manipulation, le mercure a deux sérieuses limitations: son point d'ébullition est bas (375°C) et ses vapeurs sont nocives.

Les alliages des métaux alcalins possèdent des points de fusion bas. Ainsi l'alliage Na-K fond à -12°C, l'alliage K-Cs fond à -47°C. Les alliages de bismuth, d'étain, de plomb et de cadmium possèdent des températures de fusion plus élevées, l'alliage eutectique de ces quatre métaux, connu sous le nom d'alliage de Wood, fond à 71°C. Le gallium, l'indium et leurs alliages sont de plus en plus étudiés, le gallium est liquide sur une large fourchette de température allant de 30 à 2000°C, le tableau n° 1 donne à titre d'exemple le domaine d'utilisation de quelques métaux fondus.

TABLEAU 1

Domaine d'utilisation des métaux liquides

Métal	Domaine d'utilisation (°C)
Mercure	- 35 à 355
Césium	30 à 700
Rubidium	30 à 650
Potassium	65 à 760
Sodium	80 à 850
Lithium	180 à 1300

A l'exception des métaux alcalins, les métaux ont des poids spécifiques élevés. Les métaux liquides possèdent une faible viscosité de l'ordre du centipoise alors que les lubrifiants conventionnels dans des usages classiques opèrent à des viscosités situées entre 10 et 1000 centipoises (3). Cette très faible viscosité peut être à l'origine de fuites dans le système. Les métaux fondus ont des courbes de viscosité en fonction de la température, qui sont en pente douce.

Avec les métaux fondus il est difficile d'assurer une lubrification en régime laminaire, au contraire c'est le régime turbulent qui prédomine. Arwas et Sternlicht (4) ont mis en parallèle les différences entre les deux types de lubrification, beaucoup d'études tant théoriques qu'expérimentales restent à faire pour mieux connaître la lubrification turbulente et aider à repenser le dessin des paliers devant travailler en régime turbulent.

Le pouvoir mouillant des métaux fondus est faible ce qui n'est pas sans entraîner des difficultés; en effet si la surface du palier n'est pas uniformément mouillée par le lubrifiant cela peut entraîner des contacts métal-métal, particulièrement pendant les cycles d'arrêt et de démarrage ou lorsqu'il y a surcharge momentanée.

Presque tous les métaux s'oxydent à l'air, souvent dès la température ambiante, avec des vitesses différentes, il y a formation d'une pellicule ou d'une poudre d'oxyde. Même à des températures très basses les métaux alcalins réagissent violemment avec l'oxygène ce qui en rend l'utilisation difficile et dangereuse. A l'exception des métaux alcalins, pratiquement tous les métaux qui forment des alliages à bas point de fusion ne réagissent pas avec l'azote jusqu'à 600 C et même ne le dissolvent pas (5). L'oxydation peut donc être évitée en travaillant en atmosphère inerte (azote ou argon), faute de quoi les pellicules d'oxyde viennent perturber la bonne marche du système.

La réactivité chimique des métaux liquides crée un problème difficile de choix des matériaux. Le matériau du palier doit pouvoir résister entre autres à la corrosion et à l'érosion.

La solution adoptée est souvent un revêtement en carbure soit de tungstène soit de titane appliqué en faisant appel à la technique des plasmas. Il faut que tous les matériaux qui peuvent venir en contact avec le métal fondu soient inertes pour éviter que des impuretés ne soient véhiculées dans le lubrifiant et ne finissent par aller se déposer sur le palier ou aller boucher les canalisations. Parmi les métaux liquides, les métaux alcalins et leurs alliages sont les moins agressifs par rapport aux aciers tandis que le gallium est sans doute le métal liquide le plus réactif vis-à-vis des alliages normalement utilisés dans la construction des machines. Le plomb et le thallium fondus réagissent avec le cuivre, mais sont peu réactifs avec les autres métaux.

Alliage eutectique NaK 77. Le NaK 77 (Réf.6) mérite une mention spéciale étant donné l'intérêt qu'il suscite. C'est l'alliage eutectique du sodium (77%) et du potassium (23%), il a une conductibilité thermique exceptionnelle et une haute résistance aux radiations, il a une excellente stabilité pour des usages au-dessus de 500°C et il peut être envisagé comme fluide hydraulique pour les futurs avions ou certains engins spatiaux.

C'est un liquide argenté qui a un point d'ébullition d'environ 790°C à la pression atmosphérique. Sa densité à 20°C est de 0,875, elle tombe à 0,7 à 760°C. Son point de fusion est d'environ -12°C et il peut être légèrement déprimé en ajoutant au mélange eutectique un peu de césium.

Sa viscosité est très basse, la figure n° 1 donne un graphique où la courbe de viscosité du NaK 77 est comparée à celles d'autres fluides connus. Il y a lieu de tenir compte de cette faible viscosité dans le dessin du matériel.

Son module de compressibilité est excellent soit 50.000 kg/cm² à 37,8°C (100°F) et 15.000 kg/cm² à 500°C.

Le NaK 77 est très stable pour autant qu'il soit protégé de l'oxygène. Sa résistance aux radiations nucléaires est bien établie du fait qu'il est utilisé régulièrement depuis plusieurs années dans les centrales nucléaires. Il est parmi les moins corrosifs des métaux liquides.

Son mauvais pouvoir lubrifiant est contrebalancé par son excellente conductibilité thermique, si bien que d'un point de vue usure Granan et al. (6) ont pu montrer dans un essai fait à 180°C que le NaK 77 a un comportement supérieur à celui d'une huile SAE 20.

3.1.2 Propriétés lubrifiantes des métaux fondus

Elles sont encore mal connues. Imai et Rabinowicz (7) ont étudié l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la température pour des métaux comme le plomb, le zinc, le cadmium et l'étain et l'alliage de Wood. Au départ, le métal est sous forme pulvérulente, il est amené à fusion par chauffage progressif. Le coefficient de frottement manifeste un maximum juste avant le point de fusion puis il tombe à une valeur plus basse à laquelle il se maintient quand on élève la température jusqu'à 600°C (coefficient de frottement à 600°C = 0,2 pour le plomb; 0,5 pour l'étain et le zinc; 0,4 pour le cadmium). Le coefficient de frottement maximum avant le point de fusion est associé à la formation de fragments de substance à bas point de fusion qui adhèrent sur la surface en mouvement. D'après Vinogradov et al. (8,9) le mercure et certains métaux fondus comme l'alliage de Wood ont des propriétés anti-usure et permettent de prévenir le grippage. Le processus d'action serait le suivant: le frottement met continuellement à nu la surface non oxydée du métal qui s'amalgame facilement donnant ainsi des couches plastiques superficielles. D'autre part, la haute conductivité thermique et la chaleur spécifique élevée des métaux fondus ont une influence modératrice sur les conditions du frottement.

Des essais de grande ampleur ont été réalisés par Mall et Siegler (10) pour le compte de la US Air Force. Ils ont réalisé un circuit capable de fonctionner avec du potassium fondu à des températures pouvant aller jusqu'à 650°C, à des pressions de l'ordre de 15 kg/cm² et à des débits dépassant 10 gpm; le tout fonctionne sous atmosphère d'argon pur. Des premiers essais accomplis, il ressort qu'après 502 heures de fonctionnement à 370°C (température du métal fondu), à une vitesse de rotation de 27.000 à 30.000 rpm et une charge de 13 kg/cm², l'ensemble du palier est en excellent état.

3.2 Lubrification par les sels fondus

Lorsque se pose un problème de lubrification à température élevée, par exemple à 500°C, certains sels fondus ou mélange de sels fondus peuvent être envisagés tout comme les métaux fondus.

3.2.1 Propriétés générales

Les sels inorganiques possèdent une stabilité thermique et une température d'ébullition élevées ainsi qu'une bonne conductivité thermique. Il est possible de réaliser des mélanges eutectiques de sels stables à 500°C. Dans l'intervalle de températures de 200 à 500°C ce sont surtout les nitrates, les nitrites, les halogénures et les bichromates qui se trouvent à l'état liquide. Un mélange eutectique particulièrement prisé est celui constitué par 53% de nitrate de potassium, 40% de nitrite de sodium et 7% de nitrate de sodium. Le tableau n° 2 en rassemble les caractéristiques principales (11).

TABLEAU 2

Propriétés de l'eutectique KNO_3 : 53%; NaNO_2 : 40%; NaNO_3 : 7%

Température d'utilisation	200 - >500°C
Viscosité CS à 400°F (204°C)	3,93
à 500°F (288°C)	1,47
à 700°F (371°C)	1,21
à 1000°F (538°C)	0,71
Point de fusion °C	140
Densité à 371°C	1,81
Toxicité	faible

Les sels fondus présentent deux avantages par rapport aux métaux fondus, ils ont des viscosités plus élevées et des densités plus faibles. Par contre, ils ont deux inconvénients: un point de fusion élevé et le plus souvent une hygroscopicité marquée. L'eutectique $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2/\text{NaNO}_3$ est considéré comme ayant un point de fusion acceptable (environ 140°C), néanmoins ceci oblige à maintenir tout le système à 170-180°C et le matériel doit être dessiné en conséquence. Pour pallier cette difficulté on peut faire appel à un fluide auxiliaire stable au moins jusqu'à 200°C, compatible mais non miscible avec le sel fondu; une huile minérale ou un polyphényléther peut convenir. Le fluide peut être couplé au sel fondu de deux façons différentes: par contact direct ce qui est possible puisque le fluide est choisi comme étant non miscible et sa densité est inférieure à celle du sel fondu; ou bien par l'intermédiaire d'un piston qui fait barrière entre le sel fondu et le fluide, de cette façon il n'y a pas risque de migration d'un fluide dans l'autre, mais l'emploi d'un joint dynamique à haute température est une complication dont il faut tenir compte.

Fialko et Dintsès (12) ont étudié l'hygroscopicité de sels ou de mélanges de sels pouvant être utilisés à l'état fondu comme lubrifiants, les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau n° 3. La vitesse d'absorption d'humidité par les sels diminue avec le temps. Les sels faiblement hygroscopiques (par exemple: fluorure de lithium, bichromate de potassium) sont saturés par l'humidité déjà au cours des premières heures et ensuite

TABLEAU 3

Hygroscopicité de certains sels minéraux et de mélanges eutectiques

Sels ou mélanges eutectiques	Augmentation du poids en % après				
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
KNO_3	0,16	0,23	0,24	0,30	0,30
NaNO_3	0,60	1,1	1,4	2,3	3,1
NaNO_2	1,5	2,8	5,5	8,1	11
K, NaNO_3 , NO_2	1,5	2,9	5,4	8,2	9,9
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,01	0,04	0,04	0,04	0,04
LiF	0,07	0,10	0,10	0,10	0,10
NaF	0,32	0,42	0,50	0,50	0,50
KF	2,9	5,6	11	15	20
K, Li, NaF	2,4	4,7	8,5	12	16
Li, NaF, SO_4	0,8	1,4	2,5	3,4	4,8
NaCl	0,62	1,1	2,3	3,5	4,5
KCl	0,75	1,5	2,8	4,2	5,1
CdCl_2	8,9	17	31	44	55
LiBr	4,9	9,0	15	22	28
NaBr	4,7	5,1	9,0	13	16
KBr	0,89	1,8	2,5	3,2	3,7
CdBr_2	0,6	1,1	2,0	3,1	4,0
K, LiBr	3,0	5,9	12	16	21
Cd, K, NaBr	0,80	1,4	2,5	3,4	4,8

l'absorption cesse; par contre, les sels très hygroscopiques se transforment rapidement en solutions aqueuses qui absorbent l'humidité de l'air et continuent à augmenter en poids. Il est intéressant de constater que l'hygroscopie des mélanges eutectiques se rapproche de celle du composant le plus hygroscopique. Les mêmes auteurs ont aussi étudié l'agressivité des sels fondus à 500°C sur différents aciers et alliages tels que le Monel et l'Inconel, les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 4. Parmi les sels étudiés, les moins agressifs sont les nitrates et les fluorures, les plus agressifs sont les chlorures et les bromures, surtout ceux de métaux lourds. A l'exception des nitrates de sodium et de potassium, les sels fondus détruisent l'amiante en 5 heures à 500°C, mais ils protègent le graphite de l'oxydation par l'oxygène de l'air.

TABLEAU 4

Agressivité corrosive des sels fondus et des mélanges eutectiques
(temp. = 500°C, durée des essais = 5 h)

Sels ou mélanges eutectiques	Variation de poids des éprouvettes (mg/cm ²)				
	EI347	R9K10	12KhN3a	Inconel	Monel
K, NaNO ₃ , NO ₂	+ 0,2	+ 0,4	+ 0,1	0	0
KNO ₃	+ 0,6	+ 0,4	+ 0,4	0	0
NaNO ₃	+ 0,5	+ 0,4	0	0	0
NaNO ₂	+ 0,1	+ 0,5	0	0	0
K, NaNO ₃	+ 0,5	+ 0,4	+ 0,4	0	0
LiNO ₃	+ 0,2	+ 0,4	+ 0,1	+ 0,1	0
K ₂ Cr ₂ O ₇	0	0	0	- 0,3	- 0,4
K, Li, NaF	+ 0,3	+ 0,2	0	- 0,1	+ 0,2
Li, NaF, SO ₄	- 0,3	0	0	+ 0,1	+ 0,1
K, LiNaCl	- 0,9	- 1,0	- 0,3	- 0,1	- 0,9
K, Na, ZnCl	- 8,5	- 6,6	- 0,3	0	- 2,6
K, LiBr	- 4,0	- 1,7	- 0,5	0	- 0,7
Cd, K, NaBr	- 8	- 1,7	- 0,2	- 0,1	- 1,0

3.2.2 Propriétés lubrifiantes des sels fondus

Les propriétés lubrifiantes des sels fondus n'ont pas encore fait l'objet de recherches nombreuses, mais certains réacteurs nucléaires utilisent des sels fondus pour assurer le transfert des calories, la lubrification des pompes qui véhiculent le sel fondu a fait l'objet de certaines études. Smith (13) a en particulier étudié la lubrification des pompes par le sel fondu 130 qui est un mélange de fluorure de lithium (LiF), de fluorure de béryllium (BeF₂) et de fluorure d'uranium (UF₄) dans des pourcentages molaires respectifs de 62, 37 et 1. Ce mélange fond à 460°C. Les essais ont été faits sur un palier en alliage nickel-molybdène (point de fusion = 1300-1330°C). Le palier a un diamètre de 7,5 cm et une longueur de 7,5 cm, à l'intérieur trois rainures axiales à 120° les unes des autres ont été prévues, dans une variante les trois rainures sont hélicofidales. Les essais ont été faits entre 650 et 800°C, la vitesse de rotation, 1200 rpm, est lente. Ces essais ont montré la validité du mélange 130 comme lubrifiant, un essai a même été poursuivi plus de 4000 heures, à des températures oscillant entre 600 et 730°C, et avec des arrêts et des remises en route nombreux (67), le palier s'est maintenu en excellente condition.

Fialko et Dintses (12) ont procédé à des essais 4-billes sur différents sels ou mélanges de sels fondus. Le mélange nitrate/nitrite K/Na décrit au tableau n° 2 a servi pour vérifier l'effet de la température qui se révèle faible, la courbe d'usure du mélange en poudre est pratiquement la même que celle du mélange fondu. Les chlorures et les bromures donnent des courbes d'usure plus favorables qu'une huile minérale (fig. 2), les fluorures, les sulfates et les tungstates donnent encore de bons résultats bien qu'inférieurs à ceux obtenus avec les chlorures et les bromures.

On constate donc, ce qui n'est pas surprenant, que les sels ayant une agressivité corrosive élevée possèdent de bonnes caractéristiques anti-usure et inversement les sels faiblement agressifs en ont de moins bonnes. L'amélioration des différentes caractéristiques des sels par l'addition d'autres sels n'est pas toujours facile par suite des faibles solubilités réciproques et de leurs réactions mutuelles indésirables.

3.3 Lubrification par les gaz

L'emploi des gaz comme lubrifiants a été suggéré il y a environ un siècle par le Français Hirn. Les premiers brevets de paliers à gaz sont apparus au début de ce siècle. Mais compte tenu que les huiles et les graisses assuraient il n'y a encore pas bien longtemps la solution pour pratiquement l'entière des problèmes de lubrification, ce n'est guère que depuis une dizaine d'années que, les besoins aidant, l'intérêt pour la lubrification par les gaz s'est manifesté.

L'idée de base est qu'un gaz étant un fluide, comme tel il peut supporter une pression et permettre un glissement, il n'en faut pas plus pour qu'il puisse assurer une lubrification.

Si du fait du mouvement relatif de deux surfaces superposées le gaz est momentanément comprimé entre elles, il y a formation d'un film lubrifiant. Malgré la similitude des mécanismes, il est évident qu'un film gazeux ne peut supporter les mêmes charges qu'un film liquide. Il y a à cela deux raisons: d'abord la viscosité d'un gaz est plusieurs milliers de fois plus petite que celle d'un liquide, ensuite un gaz est de loin plus compressible qu'un liquide.

Mais si la vitesse est faible le frottement est faible, c'est-à-dire que les surfaces glissantes peuvent se mouvoir relativement à des vitesses beaucoup plus grandes sans que pour cela la chaleur de frottement ne constitue une limite; c'est surtout la résistance mécanique du roulement qui est la limite.

La viscosité des gaz varie légèrement avec la température, et qui plus est suivant une loi inverse de celle à laquelle obéissent les liquides, c'est-à-dire que la viscosité des gaz augmente avec la température. Les gaz peuvent donc être utilisés dans une beaucoup plus large gamme de températures d'autant plus qu'ils sont stables et ne se décomposent pas aux températures élevées.

Au départ de ces considérations toute une technologie des paliers à gaz a été développée, essayer d'en pénétrer la complexité dépasserait l'objectif de cet ouvrage, le lecteur intéressé peut consulter l'ouvrage de William Gross (14) ainsi que différents articles (15,16,17,18,19), cette liste n'étant nullement limitative.

La lubrification par un gaz peut être obtenue par l'écoulement visqueux du gaz ou par la formation d'un film pour autant que le gaz puisse véhiculer une matière susceptible de former ce film ou puisse réagir avec la surface à lubrifier.

Le problème peut être envisagé de plusieurs façons: tout d'abord il y a le cas simpliste qui consisterait à charger le gaz, qui peut être simplement de l'air, d'une huile lubrifiante se trouvant sous forme de fines gouttelettes; dérivant de cette idée on peut concevoir que le gaz se charge d'un dérivé organique à tension de vapeur élevée, celui-ci jouerait par rapport au fluide gazeux le rôle d'un additif; pour l'un comme l'autre cas il vaudrait sans doute mieux parler de lubrification par produits vaporisés plutôt que de lubrification par gaz. Par contre, si le gaz de par sa constitution chimique peut réagir avec la ou les surfaces métalliques à lubrifier on peut sans réserve parler de lubrification par gaz.

3.3.1 Lubrification avec des composés organiques volatils

La lubrification est correctement assurée dans la mesure où le composé organique peut réagir avec le métal de la surface du palier, le composé organique volatil doit donc être sélectionné en fonction du métal.

Devine et al. (20) ont plus particulièrement exploré ce domaine en utilisant un montage très simple: le gaz porteur passe à travers un tube rempli de laine de verre sur laquelle est dispersé le solide organique volatil, le gaz chargé alimente le palier expérimental qui est un roulement à billes tournant à 10.000 t/min, il est logé dans une enceinte thermostatée. Plusieurs gaz porteurs ont été utilisés (air, oxygène, azote, gaz carbonique, argon, hélium); les composés organiques possibles sont nombreux et parmi ceux qui ont été essayés on peut citer des carbamates (dicyclohexylamine carbamate, morpholine carbamate, isopropylamine carbamate, pipéridine carbamate, cyclohexylamine carbamate), la morpholine, le camphre, la cyclohexylamine, le naphthalène, les chloro- et dichloro-phénols, le p-dichlorobenzène.

Les premiers résultats trouvés sont encourageants puisque avec l'azote sans composé organique la durée de fonctionnement à 25°C n'excède pas quelques minutes, par contre l'azote chargé avec le carbamate de morpholine permet un temps de fonctionnement de 400 heures à 180°C. Beaucoup de travail reste à faire pour mieux connaître l'incidence de paramètres comme le gaz porteur, la température, la distribution du composé organique volatil, etc. il n'en demeure pas moins que la technique est prometteuse.

3.3.2 Lubrification avec des gaz halogènes

Les dérivés du méthane substitués avec des halogènes sont chimiquement stables jusqu'à une température de 500°C en présence des surfaces métalliques, mais les aspérités qui se trouvent sur les surfaces en contact glissant peuvent être portées par écrasement à des températures de 600°C supérieures à la température moyenne. Ces températures sont suffisantes pour rompre les liaisons chimiques et l'halogène peut être libéré de la molécule, il réagit alors aux points chauds pour former des halogénures métalliques qui agissent comme lubrifiants solides. La lubrification des engrenages avec des huiles additivées extrême-pression s'effectue suivant un mécanisme tout à fait similaire.

Le résultat obtenu est une question de dosage: si la réaction de l'halogène et du métal est trop facile il y a corrosion, c'est ce qui se passe avec les matériaux ferreux dès qu'on dépasse 300°C. Il faut aussi que le film puisse se former et quand c'est le cas il doit avoir des propriétés lubrifiantes. L'atome de brome étant plus labile que celui de chlore, il permet un effet lubrifiant satisfaisant à une concentration en brome dans la molécule plus faible que pour le chlore.

Buckley (21) a étudié différents gaz halogénés à savoir le dichlorodifluorométhane (CF_2Cl_2), le dibromodifluorométhane (CF_2Br_2), le monobromotrifluorométhane (CF_3Br) et l'hexafluorure de soufre (SF_6) agissant avant

tout comme un additif pour favoriser la lubrification; au cours des essais il a été utilisé à la dose de 1%. Parmi les matériaux investigués ce sont les alliages à base de nickel (Inconel X, Hastelloy C ...) qui se sont avérés les moins sensibles à la corrosion. Il ressort des essais que le coefficient de frottement diminue avec la température, de l'ordre de 0,2 à 0,4 à la température ambiante suivant le gaz considéré, il tombe progressivement de 0,05 à 0,1 à 450°C; le coefficient de frottement change ensuite peu quand la température augmente. Cette évolution favorable du coefficient de frottement doit être interprétée par la formation d'un film plastique résultant de la réaction du gaz avec la surface métallique.

La principale conclusion des essais de Buckley est que les gaz halogénés peuvent assurer une bonne lubrification pour autant que la sélection du gaz (gaz halogéné avec ou sans hexafluorure de soufre comme additif) et des matériaux associés soit faite avec le plus grand soin.

BIBLIOGRAPHIE

1. Morris, J.L. Review of Liquid-Metal Lubrication Research Programs. Proceedings of the USAF Aerospace Fluids and Lubricants Conference, San Antonio, avril 1963, p.546.
2. Ono, G.Y.
Decker, O. *Experience with Liquid-Metal Lubricated Bearings for Rankine-Cycle Space Power Systems.* Proceedings of the USAF Aerospace Fluids and Lubricants Conference, San Antonio, avril 1963, p.594.
3. Coffin, L.F., Jr Lubrication Science and Technology, vol.1, n° 1, 1958, p.139-150.
4. Arwas, E.B.
Sternlicht, B. *A Review of Turbulent Lubrication Theory for Liquid-Metal Lubricated Journal Bearings.* Proceedings of the USAF Aerospace Fluids and Lubricants Conference, San Antonio, avril, 1963, p.554.
5. Fialko, M.M.
Dintses, A.I. Khimija i Tekhnologija topliv i masel, vol.9, n° 3, 1964, p.54-58.
6. Granan, J.R.
et al. S.A.E. Journal, vol.70, n° 10, octobre 1962, p.44-52.
7. Imai, M.
Rabinowicz, E. ASLE Trans., vol.6, n° 4, 1963, p.286-294.
8. Vinogradov, G.V.
et al. Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear, London, 1957, p.807.
9. Bezborodko, M.D.
Vinogradov, G.V. ISV. Ak. N. SSSR (Otd. tekhn. n.) 12, 1958.
10. Mall, J.
Siegler, R.S. *Alkali-Metal Lubricated Journal Bearing Experiments Applicable to Space Power Systems.* Proceedings of the USAF Aerospace Fluids and Lubricants Conference, San Antonio, avril 1963, p.623.
11. Spar, Ch. Mechanical Engineering, vol.88, n° 2, fev.1966, p.49-54.
12. Fialko, M.M.
Dintses, A.I. Khimija i Tekhnologija Topliv i Masel, vol.10, 1963, p.22-26.
13. Smith, P.G. ASLE Transactions, vol.4, n° 2, nov.1961, p.263-274
14. Gross, W. *Gas Film Lubrication.* Ed. Wiley, 1962.
15. Gross, W.
Tang, ASLE Transactions, vol.5, n° 1, 1962.
16. Raimondi, ASLE Transactions, vol.4, n° 1, 1961.
17. Ford,
et al. Proc. Inst. Mech. Engrs., vol.171, n° 2, 1957.
18. Block, J.R.W.
Braithwaite, J.D. Proceedings of 1st Annual Meeting of the Lubrication and Wear Group, The Inst. of Mech. Engrs., avril 1962, p.61.
19. Kerr, J. id (5), avril 1962, p.69.
20. Devine, M.J.
et al. ASLE Transactions, vol.9, 1966, p.242-248.
21. Buckley, D.H.
Johnson, R.L. Ind. & Eng. Chem., vol.51, n° 5, mai 1959, p.699-700.

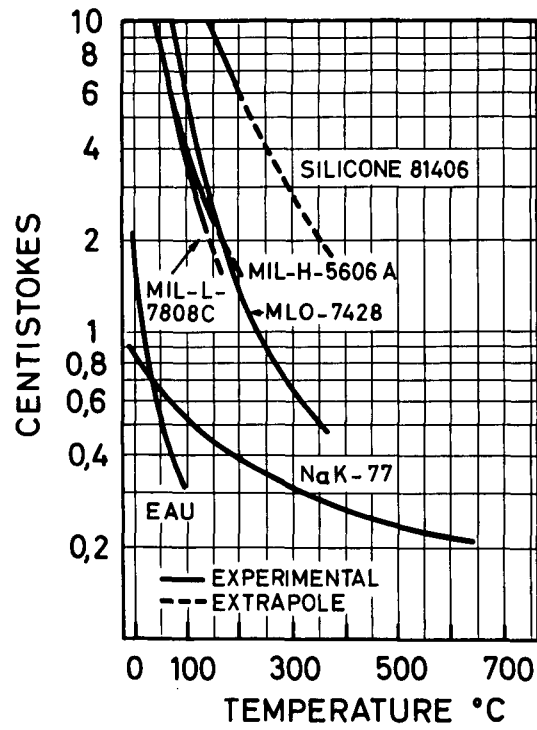


Fig.1 Courbe de viscosité du NaK 77 comparée à celle de l'eau et de divers lubrifiants

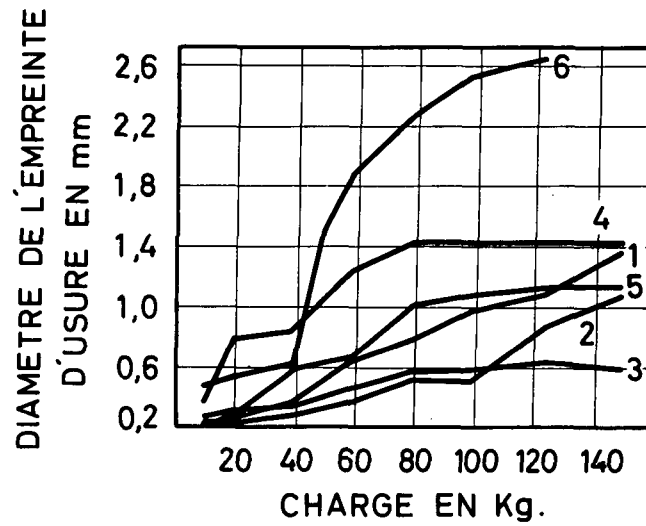


Fig.2 Propriétés anti-usure des halogénures à 20°C

1. NaCl; 2. KCl; 3. K, Na, Zn/Cl; 4. PbCl₂;
5. PbBr₂; 6. Huile minérale Mk.8

APPENDICE I

SPECIFICATIONS

APPENDICE I

SPECIFICATIONS

Dans cette annexe traitant des spécifications, il n'entre pas dans nos intentions d'aller dans les détails car finalement le lecteur intéresse à toujours davantage à consulter la spécification elle-même.

Nous avons cru faire oeuvre utile en rassemblant dans des tableaux les différentes spécifications qui touchent au sujet traité; elles sont comparées et analysées dans leurs grandes lignes.

Elles sont groupées en cinq sections:

- I. Carburants
- II. Huiles lubrifiantes
- III. Fluides hydrauliques
- IV. Graisses lubrifiantes
- V. Lubrifiants solides.

TABLEAU I. 1

Spécifications s'appliquant aux carburants pour aviation

Correspondance entre les spécifications OTAN, françaises, américaines et anglaises

Type de carburant décrit dans la spécification	Spécifications Symbole OTAN	Spécifications françaises	Spécifications américaines	Spécifications anglaises
Carburant JP 4 pour turbo-réacteur supersonique de l'aviation terrestre américaine (USAF)	F 40	AIR 3 407 A	MIL-J-5 624 G	D. Eng. 2 454
Carburant JP 5 pour turbo-réacteur supersonique de l'aviation embarquée américaine (équivalent du JP 4 pour l'US Navy) ⁽¹⁾	F 40	AIR 3 407 A	MIL-J-5 624 G	D. Eng. 2 454
Carburant JP 6 pour turbo-réacteur hypersonique (Mach 3, Appareils B 70) ⁽²⁾	-	-	MIL-J-25 656 B	-
Carburant thermiquement stable élaboré pour turbo-réacteur équipant un avion hypersonique à destination particulière non révélée ⁽³⁾	-	-	MIL-F-25 524	-
Carburant "avancé" en proposition (pour turbo-réacteur hypersonique à haute performance) ⁽⁴⁾	-	-	MIL-T-36 219 (?)	-

Remarques

(1) Les spécifications pour les carburants JP 4 et JP 5, en principe reprises sous un même symbole, sont légèrement différentes analytiquement ainsi que le montre le tableau des exigences physiques et chimiques s'appliquant à ces deux carburants.

(2), (3)

L'absence d'équivalences hors les Etats-Unis s'explique par l'absence d'un matériel réclamant ce genre de carburants.

(4) Carburant pour matériel en projet, le symbole USAF ne peut être avancé en toute certitude.

TABLEAU I. 2

Carburant pour avions à réaction - exigences physiques et chimiques

	JP 4 MIL-J-5624 G		JP 5 MIL-J-5624 G		JP 6 MIL-J-45656 B		Thermiquement stable MIL-F-25524		Combustible "avancé" en proposition MIL-T-36219(?)	
	°F	°C ⁽¹⁾	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C
Caractéristiques de volatilité										
Point éclair °F, °C	20	-7	150	66	70	21	120	49	150	66
Distillation °F, °C										
Début	140	60	360	182	325	163	335	168	375	191
10%	215	102	380	193	340	171	350	177	400	204
50%	300	149	410	210	350	177	360	182	420	216
90%	450	232	455	235	380	193	400	204	500	260
Fin	470	243	490	254	405	207	430	221	550	288
Pression de vapeur										
1b/in ² abs. à 300°F	48		4,7		12		6,6		2,6	
kg/cm ² à 149°C	3,37		0,33		0,85		0,46		0,18	
1b/in ² abs. à 500°F	300		69		110		80		44	
kg/cm ² à 260°C	21,07		4,85		7,73		5,62		3,10	
Caractéristiques de combustion										
Point de fumée mm	27		22		26		29		40	
Nombre de luminomètre	75		40		60		65		80	
Caractéristiques aux basses températures										
Viscosité (cs à -30°F) -36,5°C	2,6		10		4,5		5,5		11,8	
Point de congélation °F, °C	-76	-60	-59	-50,5	-65	-54	-73	-58,5	-60	-51
Stabilité thermique										
Coker breakpoint, °F, °C	400	204	400	204	550	288	550	288	650	343
Pouvoir calorifique										
Chaleur de combustion										
Btu/lb	18,700		18,500		18,600		18,700		18,800	
Kgcal/kg	10,400		10,300		10,350		10,400		10,480	
Btu/gal	119,000		126,000		123,000		122,000		124,000	
Kgcal/litre	7,180		7,570		7,400		7,330		7,450	

Remarque (1) Les températures originales étant données en degrés Fahrenheit, l'équivalence en degré centigrade est toujours arrondie au degré le plus proche.

TABLEAU II. 1

Spécifications s'appliquant aux huiles lubrifiantes synthétiques pour aviation à réaction

Correspondance entre les spécifications OTAN, françaises, américaines, et anglaises

Type d'huile lubrifiante décrit dans la spécification	Spécifications Symbole OTAN	Spécifications françaises	Spécifications américaines	Spécifications anglaises
Huile lubrifiante à base synthétique ⁽¹⁾	0148	AIR 3513 A	MIL-L-7808 F	DERD 2487 ⁽²⁾
Huile lubrifiante à film lubrifiant renforcé			MIL-L-25336 B	
Huile lubrifiante à base synthétique	0156		MIL-L-23699 A	
Huile lubrifiante pour application à haute température (environ 200°C)	-	-	MIL-L-9236 B	DERD 2497

Notes

- (1) Il est intéressant de rappeler que ces huiles sont sorties par perfectionnements successifs de l'huile à base de pétrole MIL-L-6081 actuellement à sa formule C.
- (2) Les conditions climatiques moins sévères en Grande Bretagne qu'aux USA pour les mises en marche, ont conduit les Anglais à adopter des huiles plus visqueuses que les huiles américaines et ce d'autant plus qu'ils accordaient une faveur particulière au "thermoprop" réclamant des huiles assez visqueuses pour ses réducteurs de vitesse à engrenages.
- Ceci apparaît dans la comparaison des normes MIL-L-7808 et de sa correspondante anglaise DERD 2487. Cependant, la création de la MIL-L-9236 modifiée successivement dans ses formulations A et B et doublée de la DERD 2497 anglaise atténue tant soit peu cette différence. Ces huiles sont conditionnées autant pour les basses que pour les hautes températures (bonne résistance à la chaleur et à l'oxydation).

	DERD 2487/3	MIL-L- 7808 D	MIL-L- 9236	MIL-L- 9236 A	MIL-L- 9236 B	DERD 2497
Viscosité à 500°F (260°C)	-	-	-	-	-	1,0 min
400°F (205°C)	-	-	-	3,0 min	1,0 min	2,0 min
210°F (99°C)	7,5 cs min	3,0 min	10,0 min	noter	-	8,5 min
100°F (38°C)	39,0 max	11,0 min	35,0 min	noter	noter	-

TABLEAU II. 2
Principales spécifications pour les huiles lubrifiantes synthétiques pour réacteurs d'avion

	MIL-L-9236 B (USAF) HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, 400°P 4 mars 1960 amendée le 9 août 1963	MIL-L-7808 F HUILE LUBRIFIANTE POUR REACTEUR D'AVION A BASE SYNTHETIQUE 5 février 1965	MIL-L-25336 B (USAF) HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, BASE SYNTHETIQUE, FILM LUBRIFIANT RENFORCE 5 juillet 1965	MIL-L-23699 A HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, BASE SYNTHETIQUE 4 février 1966
1. Aspect et constituants (Materials)	Composition non limitée. Des additifs antioxydants, contre la corrosion et contre l'usure sont autorisés.	Composition non limitée sauf: absence d'organométalliques du titane; % d'orthoisme dans le tricrésylphosphate éventuel	Composition non limitée. Des additifs antioxydants contre la corrosion et l'usure sont autorisés	Composition non limitée sauf absence d'organométalliques du titane; % d'orthoisme dans le tricrésylphosphate éventuel
2. Propriétés				
2.1 Viscosité	2.1.1 cs à 500°P (260°C) min. 2.1.2 " 400°P (204,4°C) min. 2.1.3 " 210°P (98,9°C) min. 2.1.4 " 210°P (98,9°C) max. 2.1.5 " 100°P (37,8°C) min. 2.1.6 " -40°P (-40°C) max. 2.1.7 " -65°P (-54°C) max.	- - 3,0 - 11,0 - -	- - 3,0 - 11,0 - -	- - 5,00 5,50 25,0 - -
2.2 Point d'Eclair min.	425°P (218°C) Ignition spontanée: min. 750°P (299°C)	400°P (204°C)	400°P (204°C)	450°P (232°C)
2.3 Point d'Ecoulement max.	-75°P (-60°C)	-75°P (-60°C)	-75°P (-60°C)	-65°P (-54°C)
2.4 Indice d'acide - Couleur ASTM max.	0,30	0,30	0,30	0,50
2.5 Capacité sous charge: 10 000 ± 100 rpm/10 min. (essai d'engrenage) temp. 165 ± 5°P (73,9 ± 2°C) Fed. Test. Meth. Stand. 791/6508 T.	Usure max. 22,5%	Usure max. 22,5%	Usure max. 22,5%	Usure max. 22,5%
2.5.1 Usure de la dent	-	-	-	-
2.5.2 Essai machine KYDER lb/inch (kg/cm) de dent	-	-	-	-
2.5.3 Test de conformité	Qualification: 8 déterminations 56% min. de l'huile de réf. B	Qualification: 8 déterminations 56% min. de l'huile de réf. B	Qualification: 8 déterminations 56% min. de l'huile de réf. B	Qualification: 8 déterminations 56% min. de l'huile de réf. B
Nombre de déterminations/Evaluation % de l'huile de réf.	Acceptation: Nombre de déterminations 2 4 6 8	Acceptation: Nombre de déterminations 2 4 6 8	Acceptation: Nombre de déterminations 2 4 6 8	Acceptation: Nombre de déterminations 2 4 6 8
	% de l'huile de référence 63 60 58 56	% de l'huile de référence 76 72 70 68	% de l'huile de réf. (min.) 116 111 109 107	% de l'huile de référence 96 91 88
2.6 Oxydation Corrosion: Temps/Température	Addendum: Température 400 ± 100°P (204,5°C ± 5°C). Usure max: 22,5% de la dent Fatigue huile: 10 détermin. noter l'estimation % de l'huile de réf.	347°P 175°P 0,4 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 -	347°P 175°P 0,4 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 -	347°P 175°P 0,4 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 -
2.6.1 Perte de poids mg/cm ² Temps/Température	72 h	72 h	72 h	72 h
2.6.1.1 Cuivre	400°P 204°P 0,47	400°P 204°P 0,47	450°P 232°P 0,47	400°P 204°P 0,4
2.6.1.2 Magnésium	-	-	-	0,4
2.6.1.3 Aluminium	-	-	-	0,2
2.6.1.4 Acier	-	-	-	0,2
2.6.1.5 Argent	-	-	-	0,2
2.6.1.6 Titane	-	-	-	0,2
2.6.1.7 Acier Cadmié	-	-	-	0,2

(à suivre)

	MIL-L-9236 B (USAF) HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, 400°F D'AVION, 400°F 4 mars 1960 amendée le 9 août 1963	MIL-L-7808 F HUILE LUBRIFIANTE POUR REACTEUR D'AVION A BASE SYNTHETIQUE 5 février 1965	MIL-L-25336 B (USAF) HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, BASE SYNTHETIQUE, FILM LUBRIFIANT RENFORCE 5 juillet 1965	MIL-L-23699 A HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, BASE SYNTHETIQUE 4 février 1966
2.6.2 Apparence	-	-	-	Le sédiment après le test de 400°F ne dépassera pas 50 mg par 100 ml huile sur filtre de 10 microns
2.6.3 Changement de viscosité à 100°F (37,8°C) % Temps/Température	-	-	72 h/100°F = -5 à +15% de la 37,8°C viscosité primitive	72 h/347°F: -5 à +15% 72 h/400°F: -5 à 25% 72 h/425°F: noter
2.6.4 Changement d'indice d'acide max.	-	-	0, 2	72 h/347°F: 2,0 72 h/400°F: 3,0 72 h/425°F: noter
2.6.5 Corrosion du plomb S.O.D. 1 h/325°F (163°C) Perte de poids: mg/cm ²	-	0,47 mg	0,47 mg	0,47 mg
2.7 Cokéfaction (8 h à 600°F (316°C)) mg max.	-	Température 625°F (339°C) 675°F (357°C) 700°F (371°C)	mg max. 50 175 300	-
2.7.1 R.T.D. Panel-Coker	-	-	-	-
2.8 Essai de roulement Fed. Test. M.S. 791/3410 Température: 500°F (260°C) max.	500°F (260°C) 50 h lim. max. Stabilisation de température atteinte en 60 min. max. Pas de dépôt excessif	-	-	-
2.8.1 Dépôt sur filtre. gr. max.	-	-	-	3 gr.
2.8.2 Consommation huile max.	-	-	-	2000 ml.
2.8.3 Changement de viscosité à 100°F (37,8°C)	Pas de changement "dangereux"	-	-	-5 à +25% de la viscosité primitive
2.8.4 Changement d'indice d'acide max.	Pas de changement "dangereux"	-	-	2
2.9 Stabilité au cisaillement Perte de viscosité après irradiation sonique à 100°F (37,8°C) max. %	-	-	-	4%
2.10 Stabilité à basse température -40°F (-40°C) 72 h	-	-	-	Détermin. initiale: 13 000 cs max. après 72 h: 6% de variation max.
2.11 Stabilité thermique F.T.M. St. 791/2508	-	-	-	Pas de séparation
2.11.1 Changement de visc. à 100°F (37,8°C) % max.	-	-	-	5%
2.11.2 Changement d'indice d'acide max.	-	-	-	2
2.12 Stabilité de la viscosité	-	-	-	Détermin. initiale: 13 000 cs max. après 72 h: 6% de variation max.
2.12.1 -65°F (-54°C) 3 heures Diff. % de la valeur inférieure - 2 déterminations	6% max. 13 000 cs	-	6% max. 13 000 cs	-
2.12.2 -65°F (-54°C) 72 h Viscosité cs max.	72 h: 24 000 cs	max. 17 000 cs	max. 17 000 cs	-
2.13 Mousseage maximum	-	-	-	-
2.13.1 Temp. vol. ml mousse apr. 5 min. soufflage vol. ml mousse apr. 1 min. d'attente	-	-	-	-

(à suivre)

	MIL-L-9236 B (USAF) HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, D'AVION, 400°F. 4 mars 1960 amendée le 9 août 1963	MIL-L-7808 F HUILE LUBRIFIANTE POUR REACTEUR D'AVION A BASE SYNTHETIQUE 5 février 1965	MIL-L-25336 B (USAF) HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, BASE SYNTHETIQUE, FILM LUBRIFIANT RENFORCE 5 juillet 1965	MIL-L-23699 A HUILE LUBRIFIANTE, REACTEUR D'AVION, BASE SYNTHETIQUE 4 février 1966
2.13.2 Séquence 1, 2, 3. Vol. ml max.	100 25 100 25 100	25 25 25	100 25 100	Température Vol. mousse apr. 5 min. apr. 1 min. soufflage d'arrêt
2.13.3 Séquence 1, 2, 3. Temps disparition mousse minutes max.	5 3 5	3 3 3	5 3 5	750P(240C) 25 ml 2000P(930C) 25 ml 750P(après test à 2000P) 25 ml
2.14 Evaporation (6 h 1/2 à 400°F (204°C)) % max.	-	-	-	-
2.15 Gonflement caoutchouc 158°C (70°F) 72 h min.% - max.%	15%	35%	35%	10%
2.16 Stabilité. Nombre de dépôt: F.T.M.S. 791/5003 T 4 essais pour qualification: moyenne: max. 2 essais pour conformité par essai: max.	400°F (204,5°C) 72 h Caoutchouc MIL-R-25897 de 12 à 25%	Caoutchouc H 12-35 F 2-35	Caoutchouc H 12-35	Caoutchouc H 1589F (70°C) 72 h : 10 à 25% Caoutchouc F 400F (204°C) 72 h : 10 à 25%
2.17 Compatibilité: F.T.M.St.791/3403 T	Moyenne acceptation - moyenne qualification: 1,0 max.	Moyenne max.: 3,5 par essai : 4,25	Moyenne max.: 5,0 qualification, 5,5 acceptations par essai: 6,25	-
2.17.1 Avec huiles approuvées	MIL-L-9236, MIL-L-7808 et MIL-L-25336	MIL-L-7808, MIL-O-6081/gr. 1010	MIL-L-25336, MIL-C-7808, MIL-L-9236, MIL-C-8188 MIL-O-6081/1010	MIL-L-23699 A (autres) et MIL-L-7808
2.17.2 Précipitation max.	0,005 ml/200 ml	0,005 ml/200 ml	0,005 ml/200 ml	0,005 ml/200 ml
2.18 Essai moteur 100 h Spécif. WAAD et MIL-E-5009	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
2.19 Essai en turbo-réacteur	-	-	-	-
2.20 Essai en "turbo-prop."	-	-	-	Conforme
2.21 Essai en transmission d'hélicoptère	-	-	-	Conforme
2.22 Stabilité en magasin 110°C (230 ± 2°F) Corrosion du plomb. Temps/mg/inch ² max. mg/cm ² max.	2 jours/max. 25 mg/inch ² (3,9 mg/cm ²) 7 jours/max. 150 mg/inch ² (23,2 mg/cm ²)	2 jours/max. 25 mg/inch ² (3,9 mg/cm ²) 7 jours/max. 150 mg/inch ² (23,2 mg/cm ²)	45 jours/max. 25 mg/inch ² (3,9 mg/cm ²)	48 heures/max. 25 mg/inch ² (3,9 mg/cm ²) 168 heures/max. 150 mg/inch ² (23,2 mg/cm ²)
2.23 Stabilité magasin basse température	-	-	-	6 semaines à 0°F (-18°C) pas de changement
2.24 Stabilité magasin longue échéance: homogène	12 mois/75 ± 5°F (24,5 ± 3°C) homogénéité conforme	12 mois/75 ± 5°F (24 ± 3°C) homogénéité conforme	12 mois/75 ± 5°F (24 ± 3°C) homogénéité conforme	-
2.24.1 Tests complémentaires: Viscosité 100°F - Pt d'éclair - Pt d'écoulement - Stabilité Viscosité à -65°F - Corrosion et oxydation à 347°F (175°C). Evaporation - Mousseage - Sedimentation - Homogénéité a vue. Test plomb pour information.	Sauf essai moteur, conforme	Sauf essai moteur, conforme	Sauf essai moteur, conforme	-
2.25 Présentation	Transparent, uniforme, homogène. Sediment max. 0,005 ml/200 ml	Transparent, uniforme, homogène	Transparent, uniforme, homogène	-

(suite)

TABLEAU III. 1

**Spécifications s'appliquant aux fluides hydrauliques
en aviation à réaction**

**Correspondance entre les spécifications
OTAN, françaises, américaines et anglaises**

<i>Type de fluide hydraulique décrit dans la spécification</i>	<i>Spécifications Symbole OTAN</i>	<i>Spécifications françaises</i>	<i>Spécifications américaines</i>	<i>Spécifications anglaises</i>
Huile hydraulique à base de pétrole ⁽¹⁾	H. 515	AIR 3520 A	MIL-O-5606	DTD. 885 + am ^t 1 et 2
Fluide hydraulique à base non hydrocarbonée	-	-	MIL-H-8446 B	-
Fluide hydraulique résistant au feu	-	- Avion TSS Concorde ⁽³⁾	AMS 3150 C ⁽²⁾	-

Notes (1) On a introduit dans la liste le fluide MIL-O-5606 actuellement dépassé dans les réalités et les tendances de l'aviation à réaction, car il est le point de départ des efforts d'adaptation aux sollicitations de plus en plus poussées des réacteurs actuels et futurs.

(2) Le fluide hydraulique AMS 3150 C n'est pas intégré aux équipements militaires OTAN et subdivisions.

(3) Le fluide hydraulique défini en première version pour le Concorde s'inspire comme on le verra dans ses spécifications des normes militaires américaines. Il était indiqué de l'introduire dans ce relevé comparatif, comme produit "avancé" définissant des tendances allant se précisant.

TABLEAU III. 2
Principales spécifications américaines pour les fluides hydrauliques pour aviation

	AMS 3150 C FLUIDE HYDRAULIQUE RESISTANT AU FEU 5 janvier 1948, revu le 15 janvier 1960	MIL-O-5606 HUILE HYDRAULIQUE POUR AVIATION, A BASE DE PETROLE 31 janvier 1950	MIL-H-8446 B FLUIDE HYDRAULIQUE, A BASE NON-HYDROCARBONNEE POUR L'AVIATION 5.1.1948, revu 15.1.1960	AVION TSS "CONCORDE" (1) 31 mars 1966
1. Aspect et constituants (Materials)	Aucune restriction sauf sur les éléments repris dans la présente spécification	Produit à base de pétrole pur contenant des additifs approuvés	Produit consistant essentiellement en une huile synthétique de base contenant des additifs définis	Fluide du type "haute température" qui, vu les pointes de fonctionnement doit pouvoir travailler correctement entre -60°C et +180°C.
2. Toxicité	Ne brûlera, ni n'irritera la peau et ne sera ni toxique ni délétère à l'inhalation à température ordinaire	-	Le produit ne contiendra aucune substance dont la toxicité n'est pas connue. Il sera soumis à l'examen des instances compétentes	Suivant MIL-H-8446 B. Le produit ne contiendra aucune substance de toxicité inconnue. Il sera soumis à l'examen des instances compétentes
3. Additifs	3.1 Add (Viscosité - température) % poids max. 3.2 Inhibit. d'oxydation, % poids max. 3.3 Inhibit. corrosion, % poids max. 3.4 Inhibit. usure. Tricrésylphosphate, % poids max.	Sur huile de base pure 10% Sur huile de base pure 2% - 0.5 ± 0.1%	- - - - 204°C + 400°F: min. 2, 5 cs 99°C + 210°F: mesurer, noter 38°C + 100°F: mesurer, noter -54°C - 65°F: 2500 cs	- - - + 100°C max. 20 cs + 20°C max. 75 cs - 40°C max. 1600 cs
4. Propriétés du fluide hydraulique	4.1 Caractér. du fluide hydraulique terminé 4.1.1 Viscosité 288°C 550°F min. ASTM.D. 445 99°C 210°F min. 54°C 130°F min. 38°C 100°F min. -18°C 0°F min. -40°C -40°F max. -54°C -65°F max. -62°C -80°F max. -68°C -90°F max. 4.1.2 Pt écoulement max. (Pour point) ASTM.D. 97 4.1.3 Pt d'éclair min. ASTM.D. 92 4.1.4 Teinte max. 4.1.5 Indice d'acide (ou de base) max. 4.1.6 Gonflement caoutchouc synthétique % max.	54°C (130°F): 10 cs -40°C(-40°F): 500 cs - -59,4°C (-75,0°F) 93,3°C (200,0°F) - 0,20 Conforme	- - - - -75°F (-60°C) 395°F (201,5°C) - 0,2 Caoutchouc S 70 h 250°F (121°C) (3 échant. précis à 5%) 15 à 25% de gonflement - FTMS 791/3603	- - - - -60°C Min. 201,5°C Pt de feu min 230°C - Max. 0,2 Essais de trempage aux températures prévues. Essais à compléter par essais d'endurance
4.1.7 Caractère lubrifiant Fed. Test. Meth. Std. n° 79) méth. 6514: 600 rpm/1 h/1 kg, 10 kg, 40 kg, diamètre de la trace impact	-	-	-	Essais sur machine 4 billes ou machine RYDER. Essais de pompe
4.1.8 Teneur en eau à 105° max. % ASTM.D. 1744-60 T	ASTM.D. 1533-58 T: 0,5% max.	-	0,01	100 ppm (0,01%)
4.1.9 Volatilité Fed. Test. Meth. Std. n° 791/353	-	99,8% de non volatil sur base pure	Pression vapeur à 400°F (204°C) 5,00 mmHg	A 204,4°C Isoténiscope à ±0,1 mmHg
4.1.10 Densité 15,5°C/15,5°C ASTM.D. 941	ASTM.D. 1298-55 max. 1,1	A 20°C/20°C: 1,150 à 1,180 (base pure)	Mesurer et noter	A 20° la plus faible possible et inférieure à 1,1 kg/dm ³
4.1.11 Sédiment, vol. % max.	-	-	-	-
4.1.12 Pouvoir diélectrique (mil. Volts) 20°C min.	-	-	-	(à suivre)

(suite)	AMS 3150 C FLUIDE HYDRAULIQUE RESISTANT AU FEU 5 janvier 1948, revu le 15 janvier 1960	MIL-O-5606 HUILE HYDRAULIQUE POUR AVIATION, A BASE DE PETROLE 31 janvier 1950	MIL-H-8446 B FLUIDE HYDRAULIQUE, A BASE NON-HYDROCARBONNEE POUR L'AVIATION 5.1.1948, revu 15.1.1960	AVION TSS "CONCORDE" (1) 31 mars 1966
4.1.13 Chaleur spécifique à 200°F (93°C) min.	-	-	BTU/lb of (°C) 100°F (38°C) mesurer et noter 200°F (93°C) " " " 300°F (149°C) " " " 400°F (204°C) " " "	A déterminer en fonction de la température
4.1.14 Conductibilité thermique à 400°F (204°C) min.	-	-	BTU/sq ft/hr of/°C 100°F (38°C) mesurer et noter 200°F (93°C) " " " 300°F (149°C) " " " 400°F (204°C) " " "	-
4.1.15 Coeff. de dilatation thermique à 400°F (204°C) min.	Max. 0,00053/°F à 68°F	-	-	-
4.1.16 Module de compressibilité (Bulk Modulus) Secant Isothermique (0 à 10 000 lb/in ² à 38°C) 700 kg/cm ²	168 h	-	-	Bulk Modulus tangent adiabatique min. 10 000 bars à 120°C sous pression de 275 bars Mêmes exigences que la spécification MIL-H-8446 B
4.2 Corrosivité (Fed. Test. Meth. Std. 791/53084)	Max. 0,2 mg/cm ²	0,2 mg/cm ²	-	-
4.2.1 Acier	-	-	72 h 0,2 mg/cm ²	72 h 0,2 mg/cm ²
4.2.2 Argent	-	-	-	-
4.2.3 Titane	-	-	-	-
4.2.4 Cuivre	Max. 0,6 mg/cm ²	0,6 mg/cm ² légère tache permise	72 h 0,4 mg/cm ² légère décoloration permise	72 h 0,4 mg/cm ² légère décoloration permise
4.2.5 Alliage aluminium	Max. 0,2 mg/cm ²	0,2 mg/cm ²	-	-
4.2.6 Alliage magnésium	Max. 0,2 mg/cm ²	0,2 mg/cm ²	-	-
4.2.7 Cadmium	Max. 0,2 mg/cm ²	0,2 mg/cm ² légère décoloration permise	-	-
4.3 Résistance à l'oxydation	-	-	-	-
4.3.1 Modification viscosité après Tests. F. T. M. Std. n° 791/5308	-5 à 10% à 130°F (54°C) de la viscosité initiale	54,4°C (130°F) -5 ou +20% du chiffre original en centistokes	Max. ±25% de la viscosité originale	A 99°: ±20%
4.3.2 Modification indice d'acide (ou de base)	+0,2 max.	0,20	Ind. d'acide total 1,0 max.	-
4.3.3 Homogénéité	Pas de séparation	Conforme	Pas de séparation	-
4.4 Stabilité basse température Fed. Test 791/3459 72 h/54 ±1°C	7 jours à -50°F (-46°C). Léger trouble permis. Homogène	Conforme	Conforme	-
4.5 Stabilité au cisaillement Fed. Test Meth. Std. 791/3471	-	-	-	A l'oscillateur sonique: 2 h temp. ambiante/10 000 cps 95% du fluide neuf à 99°C
4.5.1 Viscosité après	-	-	-	-
4.5.2 Indice d'acide ou de base. Augmentation max.	-	-	-	-
4.6 Evaporation Fed. T. M. Std. 791/351	Semblable à MIL-H-5606	Conforme à fluide de réf. MIL-F-5602 0,2	Semblable à fluide de référence 0,5	-
4.7 Stabilité à l'hydrolyse: 48 h/93 ±0,2°C + eau + agitation	-	-	-	Bombe PARR à 204,4°C 10 gr. fluide + 0,2 gr. eau dist. + cuivre pendant 336 heures cuivre: max. 2 de l'échelle de corrosion ASTM. Perte pds cuivre: 0,2 mg/cm ² . Pas d'inso-lubie. Variation viscosité 99°C ±40% max. Stabilité hydrolytique normal: mêmes exigences que la norme MIL-H-8446 B (à suivre)

(suite)

	AMS 3150 C FLUIDE HYDRAULIQUE RESISTANT AU FEU 5 janvier 1948, revu le 15 janvier 1960	MIL-0-5606 HUILE HYDRAULIQUE POUR AVIATION, A BASE DE PETROLE 31 janvier 1950	MIL-H-8446 B FLUIDE HYDRAULIQUE, A BASE NON-HYDROCARBONEE POUR L'AVIATION 5.1.1948, revu 15.1.1960	AVION TSS "CONCORDE" (1) 31 mars 1966
4.8 Corrosion (méth. copeau de cuivre) ASTM. (D 130) 17. Inférieure à standard n° 2	-	Conforme	-	-
4.9 Résistance à la combustion (140°F - 2500 lb/in ² gauge - 60°C - 176 kg/cm ²)	Equivalent au fluide HS-1 du S.A.E.	-	Pt d'inflammation min.: 700°F (371°C)	Pt d'inflammation spontanée: ASTM.D.286 min. 371°C
4.10 Particules solides par 100 ml (F.T.Meth. St. 791/3009)	-	-	-	-
microns N. max. particules 5 - 15 2500 16 - 25 1000 26 - 50 250 51 - 100 5 comptage automatique 5 - 25 10 000	-	-	-	-
4.11 Indice de réfraction à 20°C filtration tpe max. 15 min. résidu max. 0,3 mg	-	A 25°C (77°F) 1,550-1,560 sur base pure	-	-
4.12 Emulsifiabilité. Tps minute max. de rupture après agitation à 130°F (54°C)	-	-	-	-
4.13 Moussage Fed. Test. Meth. Std. 791/3211 à 24°C (ASTM. 892)	-	-	-	Mêmes exigences que MIL-H-8446 B
4.13.1 Tendence: ml mousse après 5 min. de soufflage	-	-	Huile + mousse: 600 cc	-
4.13.2 Stabilité: ml mousse après 10 min.	-	-	0	-
4.14 Stabilité thermique. 20 ml de fluide dans cylindre acier inox. de 46 ml. Sous azote 6 h/371 ± 6°C Pression 1,4 kg/cm ²	-	-	-	Suivant Fed. STD. 791/2508 260°/24 h tube scellé
4.14.1 Viscosité à 38°C après	-	-	-	Perte viscosité à 37,8°C à mesurer et noter
4.14.2 Perte poids catalyseur max. (catalyseurs: acier outil M.10 - acier 52100 bronze naval)	-	-	Conforme	Suivant MIL-H-8446 B à essayer AIR 3405 ou T.R.O. (F 34) ou DERD 2494 ou 2482 - AIR 3404 ou TR 5 (F 42) AIR 3520 (MIL-H-5606 B ou DTD 585) Liste non limitative
4.15 Compatibilité avec autres fluides hydrauliques admis. 200 cc à 10%, 50%, 90% dans flacon 250 cc 2 h/290°C puis 54°C/2 h: lég. trouble passage admis.	Sera compatible avec fluides USAF 3580 et MIL-H-5606 (5% min. de AMS 3150 C) Egalement avec MIL-H-6083	-	Conforme	-
4.16 Stabilité en magasin: F.T.M. Std. 791/3645	7 jours de -50°F à +180°F (-46°C à +72°C). Homogénéité. Léger trouble permis à -50°F	-	Conforme	-
4.17 Présentation	Homogène, exempt de matières insolubles. Filtration à la presse avant conditionnement	Produit exempt d'additifs autres que les additifs requis, homogène. Aucune opération de mélange ou autre sur le fluide ou ses composants ne pourra se faire à une température supé- rieure à 300°F (149°C)	Exempt de matières insolubles: filtration à travers filtre de 10 microns (MIL-F-5504)	Compatibilité avec métaux et protections: Essais à 150°C, à l'abri de l'air durant 168, 336, 772 h. Déterminer ensuite Pt Eclair, de Feu, Indice d'acide et viscosité à 99°C

N. B. Pour plus de précision, on consultera les spécifications pour chaque fluide pour la définition de méthodes particulières et les spécifications des fluides de base non reprises ici pour ne pas alourdir le tableau qui les implique d'ailleurs.

(1) Il est intéressant d'insérer dans un but de comparaison, les spécifications projetées du fluide hydraulique destiné à l'avion hypersonique "CONCORDE" de demain. Ces normes sont l'oeuvre de Sud-Aviation à Toulouse, France.

TABLEAU IV. 1

Spécifications s'appliquant aux graisses pour aviation

Correspondance entre les spécifications
OTAN, françaises, américaines et anglaises ⁽¹⁾

Type de graisse décrit dans la spécification	Spécifications Symbole OTAN	Spécifications françaises	Spécifications américaines	Spécifications anglaises
Graisse pour usage général type diester pour gamme de température allant de -54 à 121°C	G-350	AIR 4225 A	MIL-G-3278 A ⁽²⁾	DTD 825 B
Graisse synthétique aviation type "Extrême pression" pour gamme de température allant de -54 à 121°C	G-354	AIR 4210 A	MIL-G-7118 B ⁽²⁾	DTD 844 B ⁽³⁾
Graisse pour très basses températures (de -73 à 121°C)	G-352	AIR 4226	MIL-G-7421 B ⁽²⁾	DTD 866 A ⁽³⁾
Graisse type diester au bisulfure de molybdène	G-353	AIR 4217	MIL-G-21164 A	DTD/900/4420/4459
Graisse pour circuits pneumatiques	G-392	-	MIL-G-4343 B	-
Graisse pour roulements de moteurs électriques pour haute température	-	-	MIL-L-15719 A Am. 3	-
Graisse aviation pour usage général, pour gamme de température allant de -40 à 121°C	G-382	AIR 4215 A	MIL-G-7711 A ⁽⁴⁾	DEF-2261 A
Graisse aviation à haut point de fusion, pour gamme de température allant de -18 à 150°C	G-359	AIR 4205 A	MIL-G-3545 A ⁽⁴⁾	DTD 878 A
Graisse aviation pour large gamme de température allant de -40 à 175°C	G-361	AIR 4207	MIL-G-25760 A ⁽⁴⁾	-
Graisse aviation pour roulements, pour gamme de température allant de -73 à 232°C	G-372	-	MIL-G-25013 D	-
Graisse aviation à capacité de charge élevée pour gamme de température allant de -54 à 218°C	-	-	MIL-G-27549 Am.1	-
Graisse aviation pour roulements grande vitesse, gamme de température allant de -40 à 204°C	-	-	MIL-G-38220 Am.1	-
Graisse aviation pour roulements grande vitesse, gamme de température allant de -4 à 316°C	-	-	MIL-G-38277	-
Graisse résistante aux Hydrocarbures	G-363	AIR 4214 A	MIL-G-6032 B	-
Graisse aviation résistante aux carburants et huiles	-	-	MIL-G-27617 Am.1	-

Remarques

- (1) La correspondance entre ces diverses spécifications peut être légèrement différente pour certains essais.
- (2) Une nouvelle spécification US MIL-G-23827 A, datée du 1^{er} août 1965, remplace les spécifications:
MIL-G-3278 A MIL-G-7118 B MIL-G-7421 B
- (3) Il entre dans les intentions des autorités britanniques de remplacer ces deux spécifications par une seule.
- (4) Une nouvelle spécification US MIL-G-81322, datée du 16 septembre 1965, remplace les spécifications:
MIL-G-3545 A MIL-G-7711 A MIL-G-25760 A

TABLEAU IV. 2
Principales spécifications américaines pour les graisses lubrifiantes pour aviation

	MIL-L-15719 A Amd. 3	MIL-G-21164 A	MIL-G-23827 A	MIL-G-25013 D	MIL-G-27549	MIL-G-28330 Amd. 1	MIL-G-38277	MIL-G-81322
Point de goutte °C	190	163	163	232	232	-	345	260
Pénétration non travaillée après 60 coups	260/330	280/310	200 270/310	260/330	270/340	-	350/400 350/400	265/320
Augmentation pénétration après 6 mois stockage non travaillée après 60 coups différence	-	30	200 30	200 30	200 30	200 20	max. 400 20	200 30
Stabilité au travail après 100 000 coups	375	375	375	375	375	-	-	375
Impuretés solides	7500	-	1000	-	-	-	-	-
particules 25 microns ou plus par cm ³	1600	-	néant	-	-	-	-	-
75	néant	-	-	-	-	-	-	-
125	à 99	à 99	à 99	à 121	-	à 121	à 121	à 99
Stabilité à l'oxydation perte en lb/in ² après 50 heures	5	5	10	5	-	5	5	-
100 heures	-	25	15	-	-	-	-	-
500 heures	pas	pas	-	pas	-	-	-	25
Corrosion - lamelle de cuivre 24 hrs à 25°C	-	-	-	-	-	-	-	pas
Corrosion cuivre à la bombe	-	-	1	-	-	-	-	-
perte en lb/in ² en 20 heures à 99°C	-	-	néant	-	-	-	-	-
décoloration du cuivre	-	-	néant	-	-	-	-	-
changement aspect et couleur de la graisse	-	-	néant	-	-	-	-	-
Protection roulement contre la rouille	-	-	2	2	2	-	-	2
Résistance à l'eau	à 49	à 38	à 38	à 38	à 38	à 38	à 38	à 41
perte en poids %	20	20	20	20	20	20	50	20
Performance roulement à température élevée	Essai appareil MIL-L-15719 min. 2000 h à 150°C	121	à 121	à 232	-	à 204	à 315	à 177
vitesse t/min	10 000	10 000	10 000	10 000	-	20 000	20 000	10 000
durée heures min	50 h à 150	22 h à 121	22 h à 99	22 h à 204	22 h à 204	22 h à 204	22 h à 315	22 h à 177
perte en poids %	2	3	2	4	10	10	28	10
Séparation d'huile heures à °C	100 h à 150	30 h à 100	30 h à 100	30 h à 232	30 h à 204	30 h à 204	30 h à 315	30 h à 177
perte en poids %	12	5	2	7,5	7,5	15	20	10
Couple à basse température au démarrage en régime après 1 heure	Essai appareil MIL-L-15719 A 1 tour max. 15 sec	à -54	à -73	à -73	à -54	à -40	à -4	à -54
Capacité de charge portante moyenne de Hertz	50	50	30	-	60	-	-	30
Gonflement caoutchouc synthétique Type L % vol.	-	-	-	-	-	-	-	15
Propriétés d'usure essai 4 billes	-	-	-	-	-	-	-	1,3
Usure d'engrenages charge 5 lb/1000 cycles 10 lb/1000 cycles	-	-	2,5	-	-	-	-	-
Viscosité apparente	-	-	3,5	-	-	-	-	-
poises à 20 sec récipro.	à -18	à 54	-	-	à -54	-	-	-
50 sec	10 000	10 000	6000	-	20 000	-	-	-
	-	±5% MoS ₂	-	-	Essai d'oscillation min. 200 000 cycles	-	-	-

TABLEAU IV. 3

Principales spécifications françaises pour les graisses lubrifiantes pour aviation

	AIR 4205 A	AIR 4207	AIR 4210 A	AIR 4215 A	AIR 4217	AIR 4225 A	AIR 4226
Point de goutte °C	177	260	163	149	163	163	163
Pénétration non travaillée après 60 coups	250/300	260/320	200/310	265/340	260/310	260/310	260/310
Augmentation pénétration après 6 mois de stockage non travaillée	min.	200	-	-	-	-	-
après 60 coups différence	max.	entre 260/320	30	30	30	30	30
Stabilité au travail après 100 000 coups	max.	-	375	375	375	375	375
Impuretés solides	max.	-	1500	5000	-	1500	7500
particules 25 microns ou plus par cm ³	10 000	-	néant	1000	-	néant	1600
75	néant	-	-	néant	-	-	-
125	-	-	-	-	-	-	-
Stabilité à l'oxydation perte en lb/in ² à 99°C après 100 heures	max.	5	5	10	5	5	10
500 heures	max.	-	15	-	25	15	-
Corrosion - lamelle de cuivre 24 h à 100°C	pas	pas	-	pas	pas	-	pas
Corrosion cuivre à la bombe	-	-	1	-	-	1	-
perte en lb/in. ² en 20 heures à 99°C	-	-	néant	-	-	néant	-
décoloration du cuivre	-	-	néant	-	-	néant	-
changement aspect et couleur de la graisse	-	-	2	-	-	2	2
Protection roulement contre la rouille	max.	2	2	2	2	2	2
Résistance à l'eau	Temp. °C	à 38	à 38	à 38	à 80	à 38	à 50
perte en poids %	max.	40	20	15	20	20	20
Performance roulement à température élevée	Temp. °C	à 149	à 121	à 121	à 121	à 121	à 121
vitesse 10 000 t/min	min.	600	1000	1000	1000	1000	650
durée heures	-	400	1000	1000	1000	1000	22 h à 100
Perte par évaporation heures à °C	max.	-	22 h à 121	-	22 h à 121	22 h à 121	22 h à 100
perte en poids %	-	7	2,5	-	3	2,5	2
Séparation d'huile heures à °C	max.	30 h à 100	30 h à 100	30 h à 100	30 h à 100	30 h à 100	30 h à 100
perte en poids %	max.	5	5	5	5	5	5
Couple à basse température	Temp. °C	à -18	à -54	à -40	à -54	à -54	à -73
au démarrage	gcm max.	15 000	5000	10 000	5000	5000	5000
en régime après 1 heure	gcm max.	5000	500	1000	500	500	500
Capacité de charge portante moyenne de Hertz	min.	-	40	-	60	-	-
Gonflement caoutchouc synthétique Type L	% vol. max.	10	-	29	-	-	-
Propriétés d'usure essai à 4 billes	mm max.	-	1,3	-	-	-	-
Usure d'engrenages charge 5 lb/1000 cycles	mg max.	-	2,5	-	-	-	2,5
10 lb/1000 cycles	mg max.	-	3,5	-	-	-	3,5
Viscosité apparente	Temp. °C	-	à -54	-	à -54	à -54	à -73
poises à 20 sec récipro.	max.	-	10 000	-	10 000	10 000	15 000
50 sec	max.	-	6000	-	6000	6000	-
Cendres sulfatées	-	-	à déterminer	à déterminer	±5% MoS ₂	à déterminer	à déterminer

TABLEAU IV. 4

Spécifications pour graisses lubrifiantes spéciales pour aviation

Usage		MIL-G-4343 B	AIR 4214/A	MIL-G-27617 Amd. 1
		pour circuits pneumatiques	résistante aux hydrocarbures	résistante aux carburants et huiles
Point de goutte °C	min.	163	127	-
Pénétration non travaillée après 60 coups	min.	- 260/300	100 max. 310	200 280/340
Augmentation pénétration après 6 mois stockage non travaillée après 60 coups différence	min.	-	pas de détérioration	200
	max.	30	-	30
Stabilité à l'oxydation perte en lb/in ² à 99°C après 100 heures	max.	5	-	-
Corrosion lamelle de cuivre 24 h à 100°C		pas	pas	pas
Protection roulement contre la rouille	max.	2	-	-
Résistance aux solutions aqueuses (a) eau distillée (b) solution 50/50 eau-alcool		-	pas de dissolution	pas de dissolution
		-	"	"
Résistance au carburant standard solubilité % pds aspect graisse	max.	-	20	20
		-	inchangée	inchangée
Perte par évaporation heures à °C perte en poids %		22 h à 99	-	22 h à 204
	max.	2,5	-	7
Séparation d'huile heures à °C perte en poids %		30 h à 100	-	30 h à 204
	max.	5	-	12
Performance roulement à température élevée vitesse durée	Temp. °C	-	-	à 204
	t/min	-	-	10 000
	h/min	-	-	400
Couple à basse température au démarrage au régime après 10 min	Temp. °C	-	-	-34
	gcm max.	-	-	7000
	gcm max.	-	-	2000
Viscosité apparente à -54°C poises à 20 sec récipr.	max.	5000	-	-
Gonflement caoutchouc synthétique type L % vol.		19 à 30	-	-
Stabilité du film et corrosion sur acier		-	inchangé	inchangé
Sensibilité aux chocs en présence d'oxygène		-	-	sans réaction
		Essai de recyclage 50 000 cycles	-	-
Cendres sulfatées		-	a déterminer	-

TABLEAU V. 1

Spécifications s'appliquant aux lubrifiants solides pour aviation

Correspondance entre les spécifications OTAN, françaises, américaines et anglaises

Type de lubrifiant décrit dans la spécification	Spécifications Symbole OTAN	Spécifications françaises	Spécifications américaines	Spécifications anglaises
Disulfure de molybdène	S 740	AIR 4223	MIL-M-7866 B	DEF 2304
Graphite ⁽¹⁾	S 732	AIR 4224	MIL-G-6711	-
Lubrifiant à film solide séchant à l'air ⁽²⁾	S 749	-	MIL-L-23398 A	-
Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud ⁽³⁾	-	-	MIL-L-8937	-
Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud protégeant contre la corrosion ⁽⁴⁾	-	-	MIL-L-46010	-
Lubrifiant à film solide, à forte sollicitation ⁽⁵⁾	-	-	MIL-L-81329	-

Remarques

- (1) Les équivalences OTAN, française et anglaise se rapportent plutôt au graphite repris sous la norme américaine SS-G-659 dont la granulométrie est légèrement différente de celle du graphite décrit sous la norme américaine MIL-G-6711.
- (2), (3), (4), (5)
L'absence d'équivalence dans l'une ou l'ensemble des rubriques autres que celle des spécifications américaines est explicable par l'absence de matériel nécessitant le lubrifiant solide considéré.

TABLEAU V. 2

Spécifications américaines pour les lubrifiants solides en poudre

	MIL-G-6711 (6.6.1950) Graphite lubrifiant	MIL-M-7866 A (15.7.1965) Sulfure de molybdène, technique, qualité lubrification
1. Description	Poudre sèche, sans agglomérations	Poudre de qualité convenable pour lubrification
2. Caractères chimiques		
2.1 Perte de poids: 10 gr/16 h/107° = 3°C % max.	-	0,7% max.
2.2 Soluble eau: % max.	-	0,5% max.
2.3 Extrait acétone (huile) % max.	-	0,5% max.
2.4 Insoluble ou cendres % max.	Cendres: 2% max.	1,0% max.
2.5 Produit pur % min.	96%	98,5%
2.6 Acidité pH	min. 5,0; max. 9,0	Pas demandé
3. Résistance à la corrosion	Pas prévu	
3.1 Constitution du film		1 poids MoS ₂ + 2 poids résine phénolique + addition 50 méthylcétone + 25 xylène jusqu'à bonne consistance
3.2 Polymérisation: température durée		149°C/60 minutes
3.3 Méthode		Exposition à atmosphère à 95 ± 3% eau - température 49 ± 1°C
3.4 Durée		500 h examen toutes les 100 heures
3.5 Examen		Piqûres, dépôts, etc.
4. Corrosion de l'acier et du cuivre	Pas prévu	
4.1 Mise en oeuvre du lubrifiant solide		10 gr MoS ₂ + 5 gr naphte
4.2 Température d'essai		102 ± 2°C (étuve)
4.3 Durée d'essai		24 h
4.4 Examen		Piqûres, attaque, tache. Essai à blanc
5. Adulteration		Pas demandé
5.1 Méthode	Coloration HNO ₃ conc.	
5.2 Limites	Max. Gardner 6	
6. Abrasivité		Pas demandé
6.1 Méthode	Usure disque laiton standard	
6.2 Limites	Perte poids après 6000 tours: max. 5 mg	
7. Finesse		
7.1 Granulométrie	-	4 microns minimum; 10 microns maximum
7.2 Refus sur tamis 200 mesh Fisher	2% exempt de grains durs	Pas demandé
8. Présentation	Produit homogène et régulier	Produit homogène et régulier

TABLEAU V. 3
Spécifications américaines pour les lubrifiants solides enrobés

	MIL-L-23398 (17.3.1964) Lubrifiant à film solide, séchant à l'air	MIL-L-8937 (22.1.1963) Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud	MIL-L-46010 (14.9.1964) Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud, protégeant contre la corrosion	MIL-L-81329 (25.10.1965) Lubrifiant à film solide, à forte sollicitation
1. Matière				
1.1 Température de séchage ou de cuisson	Application à 77 ± 30°F (25 ± 20°C) de 0,0002 à 0,0005" 10 min de séchage entre chaque couche	Séchage de 10 min à 25 ± 1,7°C entre chaque couche	149 ± 5°C	Séchage à l'air 30 min à 25 ± 20°C. Puis 2 h
1.2 Durée de séchage ou de cuisson	Temps de séchage: 6 heures	15 minutes après la dernière couche puis à 149°C pendant 1 h	2 heures	A 180°C. Puis 2 h à 149°C
2. Film				
2.1 Aspect	Examen microscopique à 15 diamètres pour imperfections	Examen microscopique à 12 diamètres pour imperfections	-	Examen microscopique à 12 diamètres: homogénéité requise
2.2 Epaisseur	Application à 77 ± 30°F (25 ± 20°C) de 0,0002 à 0,0005" 10 min de séchage entre chaque couche	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm
3. Durabilité sous charge				
3.1 Appareil	Falex Lubricant Testing Machine	Falex Lubricant Testing Machine	Falex Lubricant Testing Machine	Falex Lubricant Testing Machine
3.2 Temps/charge moyenne minimale	3 minutes/300 lb, puis 1 minute/500 lb, puis 1 minute pr augmentation de 250 lb jusqu'à 1000 lb. Puis sous 100 lb jusqu'à destruction du film	Minimum 60 minutes sous 1000 lb	Minimum 450 minutes sous 1000 lb	1000 minutes/1000 lb
3.3	-	Minimum 50 minutes sous 1000 lb	-	80 minutes/1000 lb
4. Charge limite				
4.1 Appareil	Falex Lubricant Tester	Falex Lubricant Tester	2000 lb	Pas prévu
4.2 Charge moyenne limite minimale	Augmentation de 250 lb/minute à partir de 1000 lb pendant 1 min jusqu'à destruction du film	Augmentation de 250 lb/minute à partir de 1000 lb pendant 1 min jusqu'à 2500 lb ou destruction du film. A 2500 lb pousser jusqu'à destruction du film	1750 lb	
4.3 Charge limite minimale par essai	1000 lb/1 minute N.B. 2 essais prévus	N.B. 2 essais prévus		
5. Protection contre la corrosion				
5.1 Durée de l'essai	Par tranches successives de 100 h jusqu'à 500 h	Par tranches successives de 100 h jusqu'à 500 h	100 h (température 49 ± 1°C. % humidité 95 ± 3)	Pas prévu
5.2 Exigences de l'essai	Panneaux d'aluminium anodisés préchauffés 2 h à 65,5°C puis exposés à atmosphère à 95 ± 3% d'humidité, température 49 ± 1°C. Examen toutes les 100 heures	Panneaux d'aluminium anodisés préchauffés 2 h à 65,5°C puis exposés à atmosphère à 95 ± 3% d'humidité, température 49 ± 1°C. Examen toutes les 100 heures	3 taches de corrosion maximum par panneau	

(à suivre)

(suite)	MIL-L-23398 (17.3.1964) Lubrifiant à film solide, séchant à l'air	MIL-L-8937 (22.1.1963) Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud	MIL-L-46010 (14.9.1964) Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud, protégeant contre la corrosion	MIL-L-84329 (25.10.1965) Lubrifiant à film solide, à forte sollicitation
6. Adhésivité du film 6.1 Température de séchage ou de cuisson adhésive	Application à 77 ± 30°F (25 ± 2°C) de 0,0002 à 0,0005" 10 min de séchage entre chaque couche	Séchage de 10 minutes à 25 ± 1,7°C entre chaque couche	149 ± 5°C	Séchage à l'air 30 min à 25 ± 2°C. Puis 2 h
6.2 Durée de séchage ou de cuisson	Temps de séchage: 6 heures	15 minutes après la dernière couche puis à 149°C pendant 1 h	2 heures	A 180°C. Puis 2 h à 149°C
6.3 Essai d'enlèvement du film par bande adhésive	Immersion 24 h dans eau distillée à température ambiante séchage. 2 griffes parallèles distantes de 2,5 cm 1 minute après sortie de l'eau; méthode de la bande adhé- sive: pas de métal à nu	Immersion 24 h dans eau distillée à température ambiante séchage. 2 griffes parallèles distantes de 2,5 cm. Ruban adhésif pour griffes. Enlèvement brusque du ruban: pas de métal à nu	Méthode du ruban adhésif. Pas de métal à nu lors de l'enlèvement brusque du ruban	2 panneaux d'aluminium anodisés. L'un 24 h dans l'eau distillée, l'autre 24 h dans le liquide de dégivrage. 2 griffes au stylet, ruban adhésif collé sur griffes et arraché. Pas de métal à nu
7. Résistance aux solvant	Application à 77 ± 30°F (25 ± 2°C) de 0,0002 à 0,0005" 10 min de séchage entre chaque couche	Séchage de 10 minutes à 25 ± 1,7°C entre chaque couche	149 ± 5°C	Pas prévu
7.1 Température de séchage ou de cuisson	Temps de séchage: 6 heures	15 minutes après la dernière couche puis à 149°C pendant 1 h	2 heures	
7.2 Durée de séchage ou de cuisson	24 h à ¼ longueur dans solvants sélectionnés	24 h à ¼ longueur dans solvants sélectionnés	24 heures	
7.3 Durée d'immersion	23 ± 1°C	23 ± 1°C	23 ± 1°C	
7.4 Température d'immersion	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	Test d'adhésivité suivant 6.3	
7.5 Adhésivité film suivant 6.6				
8. Stabilité thermique	Application à 77 ± 30°F (25 ± 2°C) de 0,0002 à 0,0005" 10 min de séchage entre chaque couche	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm
8.1 Epaisseur du film	Temps de séchage: 6 heures	Séchage de 10 minutes à 25 ± 1,7°C entre chaque couche	30 minutes	Séchage à l'air 30 minutes à 25 ± 2°C. Puis 2 h à 180°C. Puis 2 heures à 149°C
8.2 Durée de séchage à l'air	Comme 8.1	idem	149 ± 5°C	
8.3 Température de séchage ou de cuisson	Comme 8.2	15 minutes après la dernière couche puis à 149°C pendant 1 h	2 heures	
8.4 Durée de séchage ou de cuisson	260°C	260°C	260°C	399°C
8.5 Test de stabilité	3 heures	3 heures	3 heures	3 heures
8.5.1 Température	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	Adhésivité suivant 6.3	
8.5.2 Durée	Pas prévu	Pas prévu	Pas prévu	
8.6 Adhésivité suivant 6.3				Examen microscopique à 12 dia- mètres: homogénéité requise. Epaisseur du film fini: 0,0002 à 0,0005 inch (0,0054 à 0,013 mm)
9. Stabilité à haute température				
9.1 Préparation du film				(à suivre)

(suite)	MIL-L-23398 (17.3.1964) Lubrifiant à film solide, séchant à l'air	MIL-L-8937 (22.1.1963) Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud	MIL-L-46010 (14.9.1964) Lubrifiant à film solide, polymérisé à chaud, protégeant contre la corrosion	MIL-L-81329 (25.10.1965) Lubrifiant à film solide, à forte sollicitation
9.2 Méthode et appareillage				Méthode 333, F. E. D., Std. 791 adaptée
9.3 Température, vitesse				399°C/10 000 révol par minute
9.4 Vie minimale				500 heures
10. Stabilité à basse température				0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm
10.1 Epaisseur du film	Application à 77 ± 3°F (25 ± 2°C) de 0,0002 à 0,0005" 10 min de séchage entre chaque couche	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm	0,0002 à 0,0005 inch soit 0,0054 à 0,013 mm	Séchage à l'air 30 minutes à 25 ± 2°C. Puis 2 heures à 180°C. Puis 2 heures à 149°C.
10.2 Durée de séchage à l'air	6 heures	Séchage de 10 minutes à 25 ± 1,7°C entre chaque couche. 15 minutes après la dernière couche puis à 149°C pendant 1 heure	30 minutes	idem
10.3 Température de séchage ou de cuisson	Comme 10.1	Comme 10.2	149 ± 5°C	idem
10.4 Durée de séchage ou de cuisson	6 heures	Comme 10.2	Comme 10.1	idem
10.5 Essai	-53,9 neige carbonique	-54°C	-53,9 neige carbonique	-184°C
10.5.1 Conditions de température	3 heures	3 heures	3 heures	3 heures
10.5.2 Durée	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	Essai à la bande adhésive comme en 6.3	-
10.6 Adhésivité suivant 6.3	Pas prévu	Pas prévu	Pas prévu	Pas prévu
11. Comportement sous vide				
11.1 Préparation du film				
11.2 Méthode et appareillage				Séchage à l'air 30 minutes à 25 ± 2°C. Puis 2 h à 180°C. Puis 2 h à 149°C. Epaisseur du film fini: 0,0002 à 0,0005 inch (0,0054 à 0,013 mm)
11.3 Température/vide/vitesse				"Ball bearing" Assay. Test du roulement à billes
11.4 Vie minimale				538 C/1 x 10 ⁻⁶ torr/1.250 rpm
12. Sensibilité au choc de l'oxygène liquide				500 heures
12.1 Méthode				ASTM. D. 2512/18. Compatibilité des matières avec l'oxygène liquide
12.2 Limites minimales				20 chutes sous 70 lb/1 pied
13. Inclusions mécaniques				Pas prévu
13.1 Définition	Présence éventuelle d'hétéro- génités solides	Présence éventuelle d'hétéro- génités solides	Présence éventuelle d'hétéro- génités solides	Présence éventuelle d'hétéro- génités solides
13.2 Spécification	Le film ne peut en contenir	Le film ne peut en contenir	Le film ne peut en contenir	Le film ne peut en contenir
14. Stabilité en magasin				25 ± 2°C
14.1 Température				6 mois
14.2 Durée				
15. Présentation du produit				
15.1 Définition	Produit homogène et régulier	Produit homogène et régulier	Produit homogène et régulier	Produit homogène et régulier

BIBLIOGRAPHIE

Pour se procurer les spécifications compilées dans les divers tableaux, on s'adressera aux organismes répertoriés ci-après.

1. *Normes françaises*

Service de Documentation et d'Information Technique de l'Armement
avenue de la Porte d'Issy, 4
PARIS 15e

2. *Normes anglaises*

H.M. Stationery Office
P.O. B. 569, LONDON S.E.1.

3. *Normes américaines*

Parmi les adresses possibles, on suggère la suivante:
Department of the NAVY
Naval Supply Depot
5801 Tabor avenue
PHILADELPHIA Pa 19120

On y demandera le formulaire prévu à cet effet. Ce formulaire rempli sera renvoyé à la même adresse qui fera suivre.

4. *Normes OTAN*

Il ne s'agit ici que d'un simple numéro d'intégration non accompagné d'une version particulière des spécifications.

APPENDICE II**METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI**

APPENDICE II

METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI

Les méthodes d'analyse et d'essai ont un double but: dans un travail de recherche, elles représentent l'outil indispensable pour savoir si les produits mis au point approchent ou atteignent la solution recherchée; une fois les produits trouvés, elles sont les garants de leur qualité et elles permettent de suivre leur comportement en service.

Qu'il s'agisse d'un carburant ou d'un lubrifiant, celui-ci doit présenter certaines caractéristiques chimiques et physiques qui, a priori, garantissent que le produit considéré est susceptible d'assumer la fonction à laquelle il est destiné. C'est le rôle des méthodes analytiques de dire si le produit examiné remplit les conditions minima de validité. Malgré un préalable analytique favorable, le produit peut ne pas donner en service les résultats escomptés; le succès de l'application pratique du produit est la réponse finale au problème. Mais le banc d'essai que constitue l'application pratique n'est pas toujours valable, ne serait-ce que pour des questions de sécurité et de coût.

Par exemple, essayer sur une voiture automobile un nouveau lubrifiant répondant favorablement au préalable des méthodes analytiques n'entraîne pas de grands risques; mais essayer sans plus de garanties une nouvelle formule lubrifiante sur un chasseur supersonique serait une folie. Par élémentaire prudence, il faut donc s'entourer des garanties supplémentaires que fournissent les méthodes d'essai. Une méthode d'essai simule avec le maximum de réalisme certaines conditions que l'on rencontre en application pratique. Si l'on est bien d'accord que le nouveau lubrifiant ne peut être directement utilisé sur le chasseur supersonique, on peut l'essayer sur son réacteur monté au banc. La méthode d'essai est très réaliste et la sécurité est sauve, mais on prend le risque d'une dépense élevée, pouvant atteindre 100.000 dollars, pour un résultat aléatoire. Aussi, avant d'arriver à ce stade d'essai ultime, il y a lieu de soumettre le candidat à un ensemble d'essais représentatifs de certains paramètres importants. Les stades de l'essai sur réacteur au banc et de l'essai en vol seront alors accomplis en toute connaissance de cause et avec le maximum de chance de succès. Cette façon de faire, encore que coûteuse, reste néanmoins la solution la plus économique pour arriver à une conclusion valable.

Dans le domaine des lubrifiants et des carburants, les méthodes d'analyse jouissent d'une acceptabilité quasi universelle et les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) se sont imposées pour la plupart d'entre elles et, le plus souvent, les spécifications nationales sont des transpositions des normes américaines à quelques variantes près.

Pour les méthodes d'essai, en particulier celles appliquées au domaine général des lubrifiants, on assiste à une situation bien moins satisfaisante. Comme il s'agit de simuler l'un ou l'autre paramètre ou un ensemble de conditions, l'imagination du chercheur peut aller bon train si bien qu'on assiste à une floraison de techniques d'essai, chacune ayant son intérêt propre, le plus souvent dans un domaine très restreint. La sanction de l'usage aidant, certaines méthodes d'essai se sont imposées et ont été prises en considération dans les spécifications, c'est surtout vrai pour les domaines bien affirmés que sont les carburants, les huiles lubrifiantes et les fluides hydrauliques. Il n'en va pas de même dans un domaine neuf comme celui des lubrifiants solides. Devine et al. (1) énumèrent, sans avoir la prétention d'être complets, 26 machines différentes pour la détermination du coefficient de frottement et des caractéristiques anti-usure des lubrifiants solides; cette multiplicité n'est que le reflet de la perplexité des chercheurs se consacrant à la lubrification par les solides; aucune de ces machines ne s'est réellement imposée et on peut être assuré que d'autres seront développées et proposées comme l'outil de travail le plus valable; mais finalement, une méthode d'essai s'appuyant sur l'une ou l'autre machine finira peut-être par s'imposer.

Il n'est pas question de transformer cet ouvrage en un recueil de méthodes d'analyse et d'essai qui pourrait d'ailleurs difficilement être complet; notre seule ambition est de répertorier les méthodes analytiques les plus usuelles et de décrire succinctement les méthodes d'essai les plus représentatives.

I. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES CARBURANTS

Il est dès maintenant certain que l'aviation supersonique devra, pour être rentable, opérer avec un carburant économique que seul le pétrole peut procurer. Le kérosène qui satisfait fort bien l'aviation à réaction subsonique alimentera donc les engins supersoniques, ce qui d'ailleurs aura l'avantage d'éviter une multiplication du stockage sur les aérodromes. Ceci ne veut pas dire que la qualité du kérosène restera ce qu'elle est actuellement, on peut prévoir entre autres que les qualités thermiques seront améliorées et que les exigences de propreté du carburant seront encore plus poussées. Les méthodes d'analyse et d'essai actuellement en vigueur sont donc immédiatement valables.

Quant à l'aviation hypersonique, si elle voit le jour, elle fera vraisemblablement appel à des carburants chimiques qui devront être analysés par les méthodes généralement employées pour les espèces chimiques telles que spectrographie, chromatographie...

1. METHODES D'ANALYSE

Les méthodes analytiques les plus couramment utilisées ont été rassemblées dans le tableau n° 1 qui donne les équivalences des numéros des normes pour les principaux recueils de normalisation.

1.1 Densité

C'est le poids d'un volume unité de carburant dans des conditions données de température.

1.2 Distillation

Cette méthode donne la courbe de distillation du carburant dans des conditions opératoires déterminées. Le point d'ébullition initial est la température donnée par le thermomètre à l'instant où la première goutte de condensat tombe du tube du réfrigérant; par contre, le point final est la température maximum obtenue pendant l'essai, il se produit quand tout le liquide est évaporé du ballon.

1.3 Point d'inflammabilité

Le point d'inflammabilité est la température à laquelle une flamme-pilote cause l'inflammation des vapeurs au-dessus du liquide chauffé progressivement. (Pour les carburants la détermination se fait en vase fermé.) L'appareil le plus communément utilisé est celui de Pensky-Martens.

1.4 Soufre total

La détermination se fait en brûlant l'échantillon dans une lampe spéciale, le soufre est transformé en oxydes de soufre qui sont oxydés en acide sulfurique, ce qui permet une titration aisée.

1.5 Soufre mercaptan

Un excès de solution de nitrate d'argent est ajouté à la prise d'essai, éventuellement débarrassée de l'hydrogène sulfuré par un traitement préalable au sel de cadmium.

Il se forme un précipité de mercaptide d'argent et l'excès de réactif est dosé par titration avec le thiocyanate d'ammonium en présence d'alun ferrique comme indicateur.

1.6 Doctor test

Cet essai permet de repérer les dérivés sulfurés. On agite l'échantillon avec du plombite de soude. S'il y a présence d'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité noir de sulfure de plomb. S'il ne se forme pas de précipité noir, on ajoute du soufre en fleur: la présence de mercaptans provoque une série de réactions détectables par évolution de couleurs allant de l'orange au noir en passant par le brun.

1.7 Corrosion du cuivre à la bombe

Le carburant est chauffé à 100°C pendant 3 heures dans une bombe en présence d'une plaquette de cuivre poli; l'aspect de la plaquette de cuivre après l'essai permet d'évaluer le comportement du carburant.

1.8 Gommages existantes

Une quantité mesurée de carburant est évaporée dans des conditions déterminées, les gommages sont formées par le résidu obtenu après évaporation maximum.

1.9 Indice de neutralisation

Cette donnée permet de connaître la présence de composés acides ou basiques dans le carburant.

1.10 Tenue au froid

C'est une méthode pour détecter la séparation de matières solides quand le carburant est placé dans des conditions de température qui peuvent se rencontrer soit au stockage soit en vol.

1.11 Indice de brome

Il permet de détecter la présence des doubles liaisons; c'est le nombre de grammes de brome consommé par 100 gr d'échantillon dans des conditions données de réaction. La détermination est faite par une titration potentiométrique avec une solution bromure-bromate.

TABLEAU 1
Tableau d'équivalence des méthodes d'analyse pour les carburants pour moteur à réaction

Méthode d'analyse	Etats-Unis ASTM	Grande-Bretagne I.P.	Allemagne Occident. D.I.N.	France AFNOR	U.R.S.S. GOST
Densité	D. 1298-55	160/64	51757 (55)	T 60-101 (59)	3900-47 ⁽¹⁾
Distillation (10 en 10%)	D. 86-66	123/67	51751 (64)	M 07-002 (62)	2177-59
Couleur	D. 156-64	-	-	M 07-003 (56)	2667-52
Point d'inflammabilité	D. 93-66	34/67	51758 (63)	M 07-019 (58)	6356-52
Soufre total	D. 1266-64	107/65	51771 (58) ⁽²⁾	M 07-031 (64)	1771-48
Soufre mercaptan	D. 1219-61	104/53	-	M 07-022 (60) ⁽³⁾	9559-60 ⁽⁴⁾
Doctor Test	D. 484-52	30/56	51765 (57)	M 07-029 (63)	-
Corrosion cuivre à la bombe (2 h. à 100°C)	D. 130-65	154/64	51759 (63)	M 07-015 (63)	6321-52 ⁽⁵⁾
Chaleur de combustion	D. 1405-64	193/65	-	-	5080-53 ⁽⁶⁾
Gommex existantes au jet de vapeur	D. 381-64	131/65	51776 (63)	M 07-004 (61)	1567-56
Indice de neutralisation	D. 974-64	139/65	51778 ⁽⁷⁾	T 60-112 (59)	5985-59
Tenue au froid	D. 1477-65	16/66 ⁽⁸⁾	51782 (58)	-	-
Indice de brome	D. 1159-66	130/67	51774 (66) ⁽⁹⁾	M 07-017 (59) ⁽¹⁰⁾	8997-59
Teneur (vol.) en oléfines et aromatiques (méthode FIA)	D. 1319-66	156/67	51791 (64)	M 07-024 (61)	-
Réaction à l'eau	D. 1094-57	-	-	-	-
Viscosité cs à basse température (0 et -30°F ou -17,8 et -34,4°C)	D. 445-65	71/66	51561-2 (55)	T 60-100 (60)	33-53 ⁽¹⁾
Tension de vapeur Reid	D. 323-58	69/63	51754 (61)	M 07-007 (59)	1756-52

(1) Utilise hydromètre, balance hydrostatique et pycnomètre

(2) La méthode est plus ou moins équivalente à la norme américaine, mais l'appareillage est différent

(3) Cette norme bien que techniquement équivalente à la norme ASTM ne s'applique pas aux carburants pour moteur à réaction

(4) Utilise une titration potentiométrique avec du nitrate d'argent

(5) Au lieu d'opérer deux heures à 50°C, la méthode soviétique se réalise à 100°C pendant 2 heures

(6) Alors que les autres normes procèdent par calcul, la norme soviétique fait appel à un procédé calorimétrique correspondant à l'ASTM D 240

(7) La norme allemande utilise une titration colorimétrique au bleu alcalin, tandis que les autres normes utilisent le p-naphtholbenzène comme indicateur

(8) Matériel différent, la méthode donne des résultats de 1,5 à 3°C plus élevés que l'ASTM, la méthode allemande utilise un matériel et un mode opératoire différents

(9)(10) Les méthodes allemande et française sont colorimétriques tandis que les méthodes américaine et anglaise sont électrométriques

(11) La méthode soviétique est valable de -50° à +100°C

1.12 Teneur en oléfines et en aromatiques

Les teneurs en oléfines et en aromatiques et, par voie de conséquence, celle en hydrocarbures saturés peuvent être évaluées par une technique d'absorption sur colonne, connue sous le nom de FIA (fluorescent indicator absorption). L'échantillon est passé sur une colonne remplie de gel de silice activé. Une petite couche de gel de silice contient un mélange de colorants fluorescents. Quand tout l'échantillon a été adsorbé sur le gel, il est désorbé à l'alcool et entraîné vers le bas de la colonne. Les hydrocarbures sont séparés selon leur affinité d'adsorption en aromatiques, oléfines et saturés. Les colorants fluorescents sont aussi entraînés sélectivement avec les différents types d'hydrocarbures, ce qui permet de les différencier en zones distinctes à la lumière ultraviolette et la longueur des zones est directement liée aux pourcentages en volume.

Il faut noter que les dioléfines, les aromatiques avec des chaînes oléfiniques, les dérivés sulfurés, nitrés et oxygénés sont comptés comme aromatiques, ce qui fausse quelque peu le résultat.

1.13 Réaction à l'eau

C'est une mesure de l'affinité du carburant pour l'eau. On agite un volume d'eau tamponnée à pH 7 avec quatre volumes de carburant, on laisse décanter pendant 5 minutes puis on mesure l'augmentation de volume de la couche aqueuse.

1.14 Tension de vapeur Reid

On utilise la bombe Reid qui est constituée de deux récipients métalliques, le plus petit pour le carburant et le plus grand pour l'air et les vapeurs de carburant. Son volume interne est quatre fois supérieur à celui du petit récipient. Le petit récipient porté à 0°C est rempli avec le carburant qui a été préalablement amené à la température de 0°C. Le petit récipient est vissé à l'autre qui a été porté à 100°F (37,8°C). L'ensemble est placé dans un bain réglé à 100°F et l'augmentation de pression est mesurée avec un manomètre à mercure.

2. METHODES D'ESSAI

Le carburant est soumis à un nombre d'essais restreint se référant principalement à la stabilité à l'oxydation, à la stabilité thermique, à la combustion. Le contrôle de la pureté du carburant est de toute première importance et mérite aussi d'être passé en revue.

2.1 Stabilité à l'oxydation des carburants d'aviation

Méthode du résidu potentiel (ASTM D. 873-65; I.P. 138/65; DIN 51799 (Réf.63); AFNOR M 07-013 (Réf.62).

Cette méthode décrit un moyen pour déterminer la tendance qu'ont les carburants d'aviation à former des gommages et des dépôts dans des conditions accélérées de vieillissement.

Le résultat est une indication de la stabilité au stockage de ces carburants. L'essai consiste à oxyder le carburant dans une bombe sous atmosphère d'oxygène suivant les conditions suivantes: l'essai se fait sur 100 cc de carburant, sous une pression de 7 kg/cm² d'oxygène et à une température de 100°C. La durée X de l'essai est variable. Quand l'essai est fini, on pèse les gommages solubles et insolubles et les précipités formés.

Les précipités peuvent être définis comme des sédiments et matières en suspension dans le carburant vieilli et recueillis par filtration.

Les gommages insolubles sont des dépôts adhérents à la paroi du récipient en verre qui sont déterminées par pesée du dit récipient avant et après l'essai.

Les gommages solubles sont constituées par le résidu non volatil qui subsiste après évaporation du carburant vieilli allongé des solvants de lavage.

2.2 Stabilité thermique des carburants pour réacteurs (ASTM D. 1660-64; I.P. 197/66; FTMS 791a n° 3464-6)

Cette méthode a été développée sur la base d'un travail entrepris sous les auspices du Coordinating Research Council de 1955 à 1958 (Références 2 and 3). Elle a été adoptée comme méthode standard par l'ASTM en 1964 et par l'I.P. en 1966; c'est la méthode 3464.6 du Federal Test Method Standard n° 791a.

Elle permet de déterminer la tendance qu'a un carburant pour réacteur à déposer, dans le système d'alimentation en combustible, des produits provenant de la décomposition thermique; c'est donc un moyen pratique pour juger de la stabilité thermique d'un carburant dans des conditions de température données.

Pour mesurer la stabilité à haute température d'un carburant pour réacteur, la méthode utilise l'appareil appelé "Fuel Coker ASTM-CRC" qui soumet le carburant à essayer à des températures et des conditions similaires à celles que l'on peut rencontrer dans un réacteur d'avion. Le carburant est pompé, dans des conditions prédéterminées, à travers un préchauffeur qui peut être assimilé à une section chaude de la ligne d'amenée du carburant. Il passe ensuite à travers un filtre chauffé qui peut être assimilé à la zone du nez du brûleur ou aux étranglements dans le circuit de carburant soumis à une température élevée; c'est à ces endroits que les produits de dégradation du carburant risquent d'être retenus ce qui peut entraîner des colmatages.

Le filtre chauffé est constitué par une cartouche en acier inoxydable fritté qui arrête les produits de dégradation du carburant formés pendant l'essai. L'extension de l'accumulation de dépôt se signale par la variation de perte de charge à travers le filtre; la stabilité thermique du carburant est aussi mesurée par l'importance de la formation de dépôt dans la section du préchauffeur.

Le Fuel Coker peut être manuel (modèle 01 FC), semi-automatique (modèle 02 FC) ou automatique (modèle 03 FC). Le principe de base des trois types d'appareil reste identique; dans le modèle semi-automatique, les températures du préchauffeur et du filtre sont automatiquement contrôlées, dans le modèle automatique, il y a en plus le contrôle automatique du débit ainsi que l'enregistrement de la perte de charge à travers le filtre. La figure n° 1 donne le diagramme schématique de l'unité manuelle qui est la base du Fuel Coker quel qu'en soit le modèle.

Avant chaque essai, l'appareil est nettoyé à fond suivant une procédure bien établie; le tube du préchauffeur est poli jusqu'à obtention d'un poli miroir, il est alors remonté dans son logement et la cartouche chauffante est insérée à l'intérieur du tube.

L'essai se fait en utilisant un carburant préalablement filtré et saturé d'air par un barbotage de trois minutes d'air à travers un verre fritté plongé dans la masse du carburant. En général, le débit est de $6,0 \pm 0,1$ lb par heure (environ 2,72 kg/h), la température du préchauffeur peut aller de 200 à 450°F (93 à 232°C) suivant le type d'essai; la température du filtre est soit de 400°F (204°C), soit de 500°F (260°C).

La durée de l'essai peut être préétablie à 5 heures par exemple ou bien déterminée par le temps nécessaire pour atteindre une pression différentielle de 25 pouces de mercure (environ 63,5 cm). Le résultat de l'essai est donné en mentionnant les points suivants:

1. la température du préchauffeur,
2. la température du filtre,
3. le débit nominal de carburant,
4. le poids du réservoir à carburant avant et après l'essai,
5. le débit moyen de carburant,
6. la cotation des dépôts.
7. la chute de pression à travers le filtre à la fin de l'essai ou le temps nécessaire pour atteindre une pression différentielle de 25 pouces de mercure (63,5 cm).

Le Fuel Coker qui vient d'être décrit est loin d'être la seule méthode pour apprécier la stabilité thermique des carburants pour réacteur; il en existe un grand nombre dont plusieurs ont été évoquées dans le chapitre traitant des carburants; toutes ces méthodes, par une voie ou l'autre, cherchent à évaluer la tendance qu'a le carburant à former des dépôts. Il serait trop long de les décrire mais le lecteur pourra consulter les références (4) à (13).

2.3 Point de fumée des carburants pour turbine d'aviation (ASTM D. 1322-64; I.P. 57).

L'échantillon de carburant est brûlé dans une lampe à mèche s'inspirant des anciennes lampes à pétrole et munie d'une échelle dont le zéro est exactement au niveau du haut du guide-mèche.

Le point de fumée est exprimé par la hauteur de flamme maximum, exprimée en mm, qui peut être obtenue sans apparition de fumée; l'estimation se fait à 0,5 mm près. On laisse d'abord brûler la lampe pendant 5 minutes avec une hauteur de flamme d'environ 1 cm, puis on fait monter la flamme jusqu'à ce qu'elle se termine par une flammèche noire; à partir de ce point, on diminue lentement la hauteur de flamme de façon à faire disparaître la fumée noire et à donner à la flamme une forme correcte s'inspirant de ce qui est défini dans la norme. La lampe est calibrée avec un carburant de référence qui est un mélange de toluène et d'isooctane; l'idéal est de pouvoir faire des essais sur deux carburants de référence dont le point de fumée encadre celui du carburant à étudier.

2.4 Mesure des caractéristiques de combustion - luminomètre

Le luminomètre a été développé en 1958-59 sous les auspices du Coordinating Research Council - CRC (Réf.14) dans le but de disposer d'un moyen de mesure adéquat des caractéristiques de combustion des carburants pour réacteurs. En 1960, la méthode au luminomètre a été adoptée sous forme tentative par l'ASTM (ASTM D. 1740-60T).

Cette technique a pour but de mesurer les caractéristiques de luminosité de la flamme d'un carburant; les résultats sont exprimés sous forme d'"indice de luminosité". L'indice de luminosité, tel que décrit dans cette méthode, est une mesure de la radiation de la flamme dans la bande vert-jaune du spectre visible. Les carburants ayant les flammes les moins lumineuses ont les indices de luminosité les plus élevés et ont tendance à former des condensations.

2.4.1 Description de la méthode et de l'appareil

L'indice de luminosité d'un carburant est déterminé en brûlant ce carburant dans un luminomètre ASTM-CRC et en comparant la montée de température de la flamme, pour une luminosité constante, à celle obtenue avec les deux carburants de référence, la tétraline et l'isooctane. Il s'exprime par la formule suivante:

$$\text{Indice de luminosité} = \frac{\Delta T \text{ carburant à essayer} - \Delta T \text{ tétraline}}{\Delta T \text{ isooctane} - \Delta T \text{ tétraline}} \times 100 .$$

Le luminomètre ASTM-CRC est illustré schématiquement à la figure n° 2, il est constitué par 3 parties principales:

1. une petite lampe à mèche dans laquelle l'échantillon est brûlé,
2. un filtre optique orange et une cellule photoélectrique raccordée à un amplificateur et un enregistreur; l'intensité de la luminosité de la flamme est prise dans la bande de 4800 à 7000° Å,
3. un thermomètre compensé relié à un potentiomètre qui indique directement la montée en température de la lampe.

2.4.2 Mode opératoire

Une fois que l'échantillon est mis en place et brûle sans fumée, on monte la mèche jusqu'à ce que l'indicateur de luminosité atteigne 40-50 ou bien jusqu'à ce qu'on soit à la limite du point de fumée. On laisse brûler l'échantillon à ce niveau pendant 15 minutes, ensuite on abaisse le porte-échantillon jusqu'à ce que l'indicateur de luminosité atteigne 30 environ. Après avoir procédé au réglage de l'appareil, on monte la mèche de façon à obtenir un niveau de luminosité légèrement plus élevé, environ 40. Après 5 minutes, on note les indications des cadrans. Ce mode opératoire est répété jusqu'à ce qu'on dispose de quatre points, deux en dessus et deux en dessous du niveau de mesure. Les données sont reportées sur un graphique ayant en abscisse la température de la lampe et en ordonnée la lecture de l'indicateur de luminosité. Tous les points doivent sensiblement se disposer sur une droite à pente douce.

Le niveau de mesure est obtenu en faisant un essai avec la tétraline. On fait brûler dans le luminomètre de la tétraline jusqu'à ce qu'on soit à la limite de l'apparition de fumée, on enregistre alors le niveau de luminosité qui se situe entre 45 et 55. Pour obtenir le meilleur résultat, le mieux est de dresser une courbe lecture du luminomètre - température de flamme, jusqu'à l'apparition d'une trace de fumée.

Un essai identique est fait avec de l'isooctane; à partir de la courbe, il est facile d'obtenir la température de flamme correspondant au niveau de mesure.

Les données rassemblées pour chaque carburant sont exprimées sous forme d'un unique indice de luminosité par la formule suivante:

$$\text{Indice de luminosité} = \frac{\Delta T \text{ carburant à essayer} - \Delta T \text{ tétraline}}{\Delta T \text{ isooctane} - \Delta T \text{ tétraline}} \times 100 .$$

Chaque ΔT est déterminé au niveau de mesure, c'est-à-dire au point de fumée de la tétraline.

3. CONTROLE DE LA PURETE DES CARBURANTS (15)

3.1 Echantillonnage sur une conduite

De nombreuses recherches ont été entreprises pour étudier les conditions idéales pour un échantillonnage en cours de fonctionnement sur un circuit de remplissage d'avion. Malgré cela, il existe une certaine confusion en ce qui concerne les précautions nécessaires à l'obtention d'un échantillon représentatif - élément à la base de telles analyses. Cette confusion provient d'une connaissance plus étendue des conditions d'échantillonnage de circuit de gaz. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'utiliser des sondes époutées et dirigées vers l'arrivée du gaz pour en effectuer le prélèvement. De plus, si l'échantillon de gaz n'est pas prélevé de façon isocinétique (c'est-à-dire que la vitesse linéaire dans la sonde soit la même que celle dans le conduit), il peut ne pas être représentatif de l'état du circuit. Mais avec les carburants d'aviation, la situation est tout à fait différente. La viscosité et la densité supérieure du liquide, en même temps que la turbulence engendrée dans le conduit, sont suffisantes pour maintenir dans le carburant une répartition homogène de la pollution. Les conditions d'échantillonnage de circuits de liquides sont donc bien moins strictes que pour les gaz.

Il a été démontré que, lorsque le flux de liquide dans le conduit se trouve dans une région de turbulence (c'est-à-dire tant que le nombre de Reynolds est supérieur à 2.100), l'aspect représentatif de l'échantillon ne se trouve pas affecté par la forme de la prise d'échantillonnage ni par le débit du liquide prélevé. Alors que l'on peut s'attendre à quelques erreurs lorsque la particule ou la gouttelette dépasse les 100 microns, ou lorsque le flux tend à devenir laminaire, par contre, les conditions normales de travail permettent presque toujours de ne pas tenir compte de ces différents facteurs.

3.2 Prélèvement de l'échantillon

Il existe deux façons usuelles de prélever un échantillon sur un circuit dynamique. La première est une méthode indirecte, au cours de laquelle l'échantillon est recueilli dans une bouteille, et par la suite filtré et analysé en laboratoire. Des méthodes détaillées d'échantillonnage en bouteilles sont indiquées dans la norme ASTM "Tentative methods of test for particulate contamination in aviation fuels" (méthode de contrôle de la pollution par particules dans les carburants d'aviation) D. 2276-65 T.

De tels procédés nécessitent une préparation soignée des bouteilles avant le prélèvement et la mise au point des techniques de laboratoire pour éviter des erreurs importantes. Par conséquent, elles ne sont pas recommandées pour les contrôles de routine des circuits de carburant.

Une méthode bien plus facile et plus directe consiste à concentrer la pollution simultanément au prélèvement. De cette façon, les particules peuvent être recueillies sur un filtre Millipore durant l'échantillonnage. Dans

ce cas, il n'est plus nécessaire de disposer de récipients propres, et de nombreuses sources potentielles d'erreurs sont éliminées. L'expérience a montré que des échantillons parfaitement représentatifs pouvaient être obtenus régulièrement de cette façon.

Si le liquide à contrôler se trouve à une pression minimum de 700 grammes, les échantillons peuvent être filtrés directement au point de prélèvement à l'aide du dispositif Millipore et d'une boîte-filtre en plastique, non récupérable, propre, contenant un filtre Millipore. C'est la meilleure méthode pour un contrôle sur le terrain, et son emploi est recommandé dans toute la mesure du possible afin d'éviter le nettoyage des bouteilles d'échantillonnage et une repollution de l'échantillon.

L'ensemble pour le prélèvement est simplement branché à une vanne à connection rapide, installée sur le circuit, la pression dans le circuit force le fluide à en sortir, d'abord par une dérivation afin de rincer la vanne et le tuyau amenant le fluide à la boîte-filtre, puis à travers le Millipore contenu dans cette dernière, dans un récipient gradué fixé à l'extrémité du système de prélèvement. La pression maximum admissible est de 7 kg/cm². Dans certains cas, il est plus économique d'installer tout un jeu de vannes, en permanence, aux points appropriés pour l'échantillonnage, tout au long d'un circuit donné. Il est alors facile d'aller de place en place et de prélever à chaque fois un échantillon sur une boîte-filtre différente à l'aide d'un seul dispositif d'échantillonnage. Après le prélèvement, la boîte est envoyée au laboratoire aux fins d'analyse. Très souvent, cependant, une pollution importante du circuit pourra être immédiatement constatée par la coloration du filtre Millipore.

3.3 Mesure de la pollution par particules

3.3.1 Analyse gravimétrique

Les analyses gravimétriques de contrôle, quelles que soient les méthodes selon lesquelles elles sont effectuées, donnent des mesures de routine très reproductibles, simples et peu onéreuses. Lors des manipulations, il est recommandé d'utiliser la méthode du "filtre de contrôle" qui permet d'obtenir une excellente précision. Elle consiste à placer deux filtres Millipore prépesés, l'un sur l'autre, dans une même boîte-filtre à travers laquelle passe ensuite l'échantillon. Tandis que la totalité de la pollution sera retenue par le filtre supérieur (filtre de mesure), tous deux subiront des modifications identiques de poids, de tare, résultant d'une perte ou d'un gain d'humidité, d'une adsorption ou désorption de l'échantillon ou d'un autre facteur dû à l'ensemble des opérations. Toute modification en poids du filtre inférieur (filtre de référence) est appliquée comme facteur correctif au poids de pollution trouvé.

3.3.2 Méthode dite du filtre de contrôle (16) (17) (18)

La méthode la plus simple, la précision la meilleure sont réalisées grâce aux "boîtes-filtres appariées" fournies, chacune, avec deux filtres Millipore dont le poids de tare est apparié à $\pm 0,05$ mg avant le montage en usine de façon à éviter à l'utilisateur toute prépesée. Après l'échantillonnage, le poids de la pollution est simplement déterminé par une pesée différentielle des deux filtres. Ceci est particulièrement utile lorsque, pour des mesures sur le terrain, il est nécessaire d'opérer rapidement et que l'on ne dispose pas de conditions de travail suffisamment satisfaisantes pour la pesée. La précision est encore augmentée par le fait que l'on supprime les erreurs dues à d'éventuelles imprécisions ou infidélités de la balance.

Un peu plus longue, quant aux préparatifs, que la méthode des boîtes-filtres appariées, une autre méthode utilisant les boîtes-filtres standard permet cependant d'obtenir des résultats extrêmement précis dans les mesures gravimétriques. Dans ce cas, le filtre Millipore doit être retiré de la boîte-filtre, marqué, prépesé et remis dans la boîte. Dans chaque série de contrôles, au minimum un filtre supplémentaire doit être pesé et assemblé sous un filtre test, dans une même boîte-filtre, pour être utilisé comme filtre de contrôle. On obtient régulièrement une précision de 0,1 mg pour ces mesures de routine. La norme ASTM "Tentative Methods of Test for Particulate Contamination in Aviation Fuels" (D. 2276-65 T) constitue la méthode officielle la plus largement suivie pour les analyses gravimétriques par filtre de contrôle.

3.4 Mesure de la teneur en eau

L'une des recherches de pollution les plus difficiles dans les circuits de remplissage des turbines est la détection et la mesure de l'eau en suspension. En conditions normales d'utilisation, une installation moderne de filtres séparateurs doit être capable de retenir pratiquement toute l'eau en suspension d'un carburant pompé dans le circuit. Pour détecter un cas de pollution par eau résultant d'une défectuosité mineure d'un filtre séparateur, ou d'une introduction par une rupture de conduite, il est donc nécessaire de pouvoir détecter la présence de quelques parties par million d'eau en suspension. Le problème se complique par le fait que la solubilisation de l'eau dans les hydrocarbures dépend essentiellement de la température. Tout retard entre l'échantillonnage et l'analyse peut se traduire en une modification importante de la température, et par conséquent une augmentation ou une diminution du taux d'eau en suspension dans l'échantillon.

Diverses méthodes de détection sur le terrain existent depuis plusieurs années. Ces méthodes sont basées sur l'utilisation de colorants solubles dans l'eau qui provoquent des modifications de coloration facilement décelables lorsqu'ils sont mis en contact avec des échantillons de carburants contenant de l'eau en suspension. Tout efficaces qu'elles soient comme contrôle "tout ou rien" lorsque l'on est en présence de quantités importantes d'eau, ces méthodes ne sont généralement pas assez sensibles pour détecter des concentrations d'eau inférieures à 30 ppm. De plus, elles sont inutilisables pour des mesures quantitatives.

Une nouvelle méthode pour la détection de l'eau a été mise au point récemment. Elle nécessite l'emploi d'un tampon poreux imprégné d'un colorant à la fluorescéine sensible à l'eau. Lorsque du carburant contenant de l'eau en suspension passe à travers ce tampon détecteur, il se produit une modification du colorant au point de contact de chaque gouttelette d'eau. Cette modification provoque une vive fluorescence du colorant lorsque le tampon est exposé à une source de rayons ultra-violet. En filtrant ainsi un échantillon d'un volume donné, et en comparant le tampon avec des tampons étalons, il est possible d'obtenir des mesures semi-quantitatives du taux d'eau en suspension, et ceci en quelques minutes. La concentration en eau est décelable bien au-dessous de 5 ppm.

3.5 Mesure de la contamination microbiologique

Les micro-organismes présents dans les carburants d'aviation peuvent être isolés et cultivés sur la surface d'un filtre Millipore. Cependant, comme il est nécessaire de travailler en conditions stériles pour l'échantillonnage et l'analyse, il est recommandé d'opérer dans un laboratoire équipé de façon adéquate, et que les manipulations soient effectuées par du personnel spécialisé.

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons stériles et envoyés au laboratoire pour filtration et analyse.

Lorsque l'on filtre des carburants d'aviation, le filtre Millipore devient hydrophobe. Le carburant résiduel doit être rincé de façon à ce que les milieux nutritifs, en solution aqueuse, utilisés pour des incubations à fin d'analyse, puissent diffuser à travers le filtre Millipore afin d'alimenter la croissance des micro-organismes.

3.6 Mesures de la pollution par surfactants

Une détermination quantitative de surfactants dans les carburants peut être effectuée en laboratoire à l'aide de techniques utilisant la mesure de la tension interfaciale entre le carburant et l'eau. De telles techniques nécessitent un matériel spécial, et une grande habileté aussi bien dans la manipulation des instruments que dans l'interprétation des résultats.

Le "Surfactomètre" est un instrument portatif capable de donner rapidement une mesure quantitative de la concentration de surfactants dans le carburant en fonction de la séparation eau/carburant.

En de nombreux points, la méthode de contrôle par le Surfactomètre est comparable au fonctionnement du deuxième étage d'un filtre séparateur.

Lorsqu'un échantillon de carburant contenant quelques millilitres d'eau finement dispersée (énergiquement mélangée) est filtré à travers un filtre Millipore hydrophobe, sous une pression différentielle connue et contrôlée, la phase carburant passera directement, mais la phase aqueuse sera arrêtée. L'eau va s'agglomérer en grosses gouttes et restera en amont du filtre. Si ce dernier est monté horizontalement, l'eau agglomérée va s'accumuler jusqu'à couvrir entièrement la surface du filtre et colmater ainsi ce dernier, arrêtant tout débit. Si la pression différentielle le long du Millipore hydrophobe est alors augmentée, il arrivera un moment où la surface de contact eau/carburant, sur la surface du filtre, va se rompre, et l'eau pénétrera dans le filtre. La pression de pénétration est fonction de:

1. la dimension des pores du filtre,
2. la concentration de surfactants dans le carburant,
3. le temps écoulé depuis la création de la surface de contact eau/carburant (étant donné que les molécules de surfactants ont tendance à migrer vers la surface de contact et à s'y concentrer).

Donc, en contrôlant soigneusement le taux d'augmentation de perte de charge le long d'un filtre Millipore hydrophobe, il est possible de déterminer la pression à laquelle l'eau y pénétrera, pression proportionnelle à la concentration de surfactants dans le carburant.

3.7 Contrôle automatique en continu de la pollution

Malgré les efforts les plus rigoureux pour le contrôle des circuits de distribution de carburants, il peut survenir et il survient la réunion de certaines conditions, provoquant une pollution. Un échantillonnage périodique de routine peut, par exemple, déceler une défektivité d'un filtre séparateur seulement après que plusieurs milliers de litres de carburant pollué aient été envoyés dans les réservoirs de l'avion.

L'emploi d'un système de contrôle continu et automatique améliore considérablement la sécurité en vol en signalant instantanément des seuils excessifs de pollution. Un matériel automatique de contrôle, non seulement détecte les défektivités longtemps avant qu'elles présentent de sérieux problèmes, mais encore, s'il est relié à un système de commande du circuit, il peut en provoquer la fermeture et éviter ainsi l'introduction de la pollution dans l'avion lui-même.

En plus de l'accomplissement de cette fonction de contrôle aux points de remplissage, un appareil de contrôle automatique peut également être utilisé pour la surveillance du fonctionnement des différents éléments d'un circuit de carburant. En déclenchant des alarmes sur les circuits lorsqu'il a détecté un certain taux de pollution, il peut éviter l'emploi ou la répétition de nombreux composants ou de nombreuses opérations, telles que l'emploi de multiples filtres séparateurs et de tanks de sédimentation.

Il est ainsi possible de réaliser de sérieuses économies.

Lorsqu'une particule (ou une gouttelette d'eau) dans un flot de carburant, passe entre les deux plaques du condensateur constitué par le détecteur du Micro-Scan, la capacité change d'une façon proportionnelle au volume de la particule. Cette modification de capacité est transformée en une impulsion d'amplitude et de fréquence donnée. Le train d'ondes qui en résulte est envoyé à travers une série d'amplificateurs afin de donner une mesure intégrée du niveau de pollution.

Cet appareil est sensible à la fois aux particules et à l'eau en suspension dans les carburants. Il n'est pas affecté par la présence de bulles d'air, car il n'y est pas sensible. Bien qu'incapable de distinguer entre particule et eau, il actionne un circuit d'alarme si l'un ou l'autre se trouve dépasser un niveau acceptable préétabli, compte tenu que chacun d'eux constitue un risque certain de malfonction.

Le Micro-Scan peut être installé à tout point d'un circuit de remplissage, y compris des camions citernes et les stations de pompage. Le Micro-Scan échantillonne le carburant à un débit de 5,4 litres par minute et détecte une concentration de particules jusqu'à 0,025 mg par litre ou d'eau non dissoute jusqu'à 0,01 ppm.

II. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES HUILES LUBRIFIANTES ET LES FLUIDES HYDRAULIQUES

Alors que pour les carburants, les méthodes d'analyse sont plus nombreuses que les méthodes d'essai, il n'en va pas de même pour les huiles lubrifiantes et les fluides hydrauliques. Cette différence se comprend aisément si on a présent à l'esprit les nombreux paramètres qui interviennent dans la lubrification, ce qui entraîne une grande diversité dans les méthodes d'essai.

Alors que les méthodes analytiques sont sensiblement les mêmes pour les huiles lubrifiantes et les fluides hydrauliques, certaines méthodes d'essai s'appliquent plus spécifiquement à l'un ou l'autre type de produit.

1. METHODES D'ANALYSE

Les méthodes analytiques les plus couramment utilisées ont été rassemblées dans le tableau n° 2 qui donne, de plus, les équivalences des numéros des normes pour les principaux recueils de normalisation.

1.1 Densité

C'est le poids d'un volume unité d'huile dans des conditions données de température.

1.2 Viscosité

La viscosité cinématique d'un liquide est mesurée par le temps d'écoulement par gravité à travers un tube de verre calibré d'un volume fixé de liquide à une température donnée. L'unité CGS de viscosité cinématique est le Stoke (st), le plus souvent, on utilise la centième partie du Stoke qui est le centistoke (cst ou plus souvent cs).

La viscosité dynamique ou viscosité absolue est le produit de la viscosité cinématique par la densité du liquide déterminée à la même température. L'unité CGS de viscosité dynamique est le poise (P).

1.3 Indice de viscosité

C'est un nombre empirique qui indique l'effet de la variation de la température sur la viscosité d'une huile. Au plus l'indice de viscosité (VI) est bas, au plus la température a une influence marquée sur la viscosité.

L'indice de viscosité, limité entre 0 et 100, est calculé à partir de la formule suivante:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

U = viscosité à 100°F de l'huile dont on calcule l'indice de viscosité,

L = viscosité à 100°F d'une huile d'indice de viscosité 0 ayant la même viscosité à 210°F que l'huile l'huile dont on calcule le VI,

H = viscosité à 100°F d'une huile de VI = 100 ayant la même viscosité à 210°F que l'huile dont on calcule le VI.

En pratique, l'indice de viscosité s'obtient à partir de tables ou d'abaques (19) (20) (21).

TABLEAU 2

Tableau d'équivalence des méthodes d'analyse pour les huiles lubrifiantes et les fluides hydrauliques

Méthode d'analyse	Etats-Unis ASTM	Grande-Bretagne I.P.	Allemagne Occident. D.I.N.	France AFNOR	U.R.S.S. GOST
Densité	D. 1298-55	160/64	51757 (1955)	T 60-101 (1959)	3900-47
Viscosité	D. 445-65	71/66	51561 et 2 (1955)	T 60-100 (1959)	33-53
Indice de viscosité (VI)	D. 567-53	73/53	51563 (1959)	-	3153-51 ⁽¹⁾
Point de figeage	D. 2270-64 ⁽²⁾	-	-	-	-
Point d'inflammabilité	D. 97-66	15/67	51597 (1963)	T 60-105 (1956)	1533-42 ⁽³⁾
Point d'autoinflammabilité	D. 92-66	36/67	51584 (1959) ⁽⁴⁾	T 60-118 (1963)	4333-48
Perte par évaporation	D. 2155-66	-	-	-	-
Indice de neutralisation - potentiométrique colorimétrique	D. 972-56	183/63 ⁽⁵⁾	51581 (1958) ⁽⁶⁾	-	9566-60 ⁽⁷⁾
Séparation de l'eau	D. 664-58	177-64	-	-	1784-47
Propriété anti-mousse	D. 974-64	139/65	51778 (1959) ⁽⁸⁾	T 60-112 (1959)	5985-59 ⁽⁹⁾
	D. 1401-64	19/61 ⁽¹⁰⁾	51589 (1963) ⁽¹¹⁾	T 60-125 (1961)	1321-57 ⁽¹²⁾
	D. 892-63	146/66	-	T 60-129 (1962)	-

(1) L'indice de viscosité soviétique est défini par $\frac{D_{100} - D_{100}}{D_{50}}$

(2) Détermine un indice de viscosité (extended VI) étendu aux valeurs supérieures à 100

(3) Chaque fois qu'on sort le récipient pour examen visuel, on le porte à 50°C

(4) La méthode allemande est différente dans son exécution et dans son matériel (appareil Marcusson), c'est néanmoins une méthode en vase comme la méthode Cleveland

(5) La méthode britannique est seulement applicable aux graisses

(6) Alors que les méthodes US et GB se font entre 99 et 150°C pendant 22 heures, la méthode allemande (NOACK) ne dure qu'une heure et la température utilisée est généralement de 250°C, bien qu'elle puisse aller jusqu'à 350°C, l'appareillage est aussi différent

(7) La méthode soviétique ne s'applique qu'aux graisses; l'essai dure une heure à la température choisie

(8) L'indicateur coloré est le bleu alcalin, alors que l'ASTM, l'I.P. et l'AFNOR utilise le p.naphtolbenzène

(9) La titration se fait à chaud avec le jaune de nitrosine (delta) comme indicateur

(10)(11) Alors que l'ASTM et l'AFNOR se sont ralliées à une méthode de désémulsion à l'eau, l'I.P. et D.I.N. utilisent deux méthodes différentes à la vapeur

(12) L'émulsion préalable est faite à la vapeur d'eau

Il est possible de calculer un indice de viscosité au-delà de 100, ou indice de viscosité étendu VI_E , en utilisant la formule suivante:

$$VI_E = \frac{(\text{antilog. } N) - 1}{0,0075} + 100 ,$$

où $N = (\log H - \log U) / (\log KV_{210})$, U et H ont été définis plus haut, KV_{210} est la viscosité à 210°F de l'huile dont on cherche l'indice de viscosité.

En pratique le VI_E , comme le précédent, est obtenu à partir d'abaques.

1.4 Point de figeage

C'est la température au-dessous de laquelle une huile refroidie dans des conditions prescrites cesse de couler.

1.5 Point d'inflammabilité

Quand on chauffe progressivement une huile, il se forme des vapeurs qui sont susceptibles de s'enflammer quand on approche une flamme, la température la plus basse à laquelle cette inflammation est possible est le point d'inflammabilité. Cette inflammabilité est fugace et cesse dès qu'on retire la flamme-pilote.

1.6 Point de combustion

Si après avoir déterminé le point d'inflammabilité on continue à chauffer l'huile, on finit par atteindre une température à laquelle la combustion se poursuit lorsqu'on retire la flamme-pilote. La température minimum à laquelle ce phénomène se produit est le point de combustion.

1.7 Température d'autoignition

C'est la température à laquelle une huile, progressivement chauffée, s'enflamme spontanément à l'air sans le secours d'une flamme extérieure.

1.8 Perte par évaporation

C'est la perte de poids exprimée en pourcentage que subit un échantillon d'huile quand il est chauffé à une température déterminée pendant un temps donné, l'essai pouvant se faire en la présence ou en l'absence d'un courant d'air suivant la méthode.

1.9 Indice de neutralisation

Cette donnée permet de connaître la présence de composés acides ou basiques dans une huile neuve ou usagée.

1.9.1 Acidité totale

C'est la quantité de base, exprimée en milligrammes d'hydroxyde de potassium, nécessaire pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme d'huile.

1.9.2 Acidité forte

C'est la quantité de base, exprimée en milligrammes d'hydroxyde de potassium, nécessaire pour neutraliser les constituants à acidité forte présents dans un gramme d'échantillon.

1.9.3 Basicité totale

C'est la quantité d'acide, exprimée en milligrammes d'acide chlorhydrique, nécessaire pour neutraliser tous les constituants basiques présents dans un gramme d'huile.

1.9.4 Basicité forte

C'est la quantité d'acide, exprimée en milligrammes d'acide chlorhydrique, nécessaire pour neutraliser les constituants à basicité forte.

La neutralisation peut être déterminée soit colorimétriquement soit potentiométriquement suivant les méthodes.

1.10 Séparation de l'eau

L'essai permet d'observer la façon dont se sépare l'eau de l'huile après que les deux phases aient été intimement mélangées.

1.11 Propriétés anti-mousse

Une huile mousse lorsqu'on y souffle de l'air dans des conditions données; au plus vite disparaît la couche de mousse ainsi formée, au mieux se comporte l'huile. La méthode ASTM (D. 892-63) consiste à créer une couche de

mousse dans des conditions données et à mesurer le temps nécessaire pour la disparition partielle ou totale de la couche de mousse. Il existe une autre méthode, plus précise, qui mériterait un meilleur développement, elle a été développée par le Technischer Überwachungs-Verein à Essen (R.F.A.). Dans un premier stade, l'échantillon d'huile est gorgé d'air dans des conditions données et à la température choisie; quand l'aération est terminée, on plonge aussi vite que possible dans l'huile un flotteur relié à une balance de Mohr, on note la densité après 1, 2, 3, 4, 5, 7½ et 10 minutes et ensuite toutes les 5 minutes jusqu'au moment où on a atteint la valeur initiale de la densité. C'est en quelque sorte un essai de désaération.

2. METHODES D'ESSAI S'APPLIQUANT AUX HUILES LUBRIFIANTES ET AUX FLUIDES HYDRAULIQUES

2.1 Stabilité thermique

Pour tous composés organiques il y a une température au-dessus de laquelle il se produit une dégradation rapide, c'est le seuil de stabilité thermique encore appelé la température de décomposition ou la température de craquage. Pour apprécier la stabilité thermique d'un corps organique, il suffit de le chauffer mais encore faut-il prendre quelques précautions pour éviter des réactions parasites; ainsi si on travaille en présence d'air, il y aura oxydation, de l'eau même en trace peut entraîner une hydrolyse, la présence de métaux peut avoir un effet catalytique qui accélère la dégradation.

De nombreuses techniques empiriques ont été décrites qui permettent d'avoir une bonne indication de la résistance relative des composés chimiques à la dégradation thermique. La pyrolyse du fluide à essayer peut être accomplie dans une cellule sous une atmosphère d'azote, dans un cylindre fermé avec manomètre, dans un tube en verre scellé ou dans un récipient ouvert travaillant sous débit d'azote.

2.1.1 Isoténiscope

L'isoténiscope de Smith et Menzies (22) déjà décrit en page 94 est de plus en plus utilisé pour mesurer la stabilité thermique déterminée par la température de décomposition (T_D). Comme cette méthode est délicate et longue et qu'elle exige de l'opérateur une attention constante, Fisch et Verderame (23) se sont appliqués à l'automatiser. La détection de l'augmentation de pression résultant de la décomposition est faite au moyen d'un manomètre à spirale en quartz de Bodenstein. Une source de lumière et un système de lentilles permettent de détecter les changements de pression au moyen de deux cellules photoélectriques. Le courant reçu sert après amplification à manoeuvrer une vanne solénoïde qui admet l'azote dans le système. Quand le faisceau de lumière atteint la seconde cellule, la vanne est fermée et en même temps l'alimentation d'azote. La distance entre les cellules correspond à un incrément de pression bien défini et le temps qui s'écoule entre l'activation des cellules est enregistré. Tout le système est déconnecté quand la pression atteint un niveau préétabli. Un tel système, outre qu'il élimine le besoin d'une constante attention, permet des déterminations précises et reproductibles.

2.1.2 Méthode ASTM D. 2160-63 T

L'ASTM a standardisé une méthode qui s'adresse plus particulièrement aux fluides hydrauliques, la technique décrite dans cette norme a pour elle la simplicité, tout en ayant l'avantage de se dégager des influences parasites telles que l'oxydation ou l'effet catalytique des métaux. La cellule d'essai est constituée par un tube en verre de 15 mm de diamètre intérieur et de 250 mm de long, d'une capacité suffisante pour contenir 20 cc de fluide échantillon et permettre le scellement sans risquer d'altérer le fluide. Le tube d'essai en verre est placé dans un porte échantillon en acier ayant une épaisseur de paroi de 5 mm.

Pour les températures d'essai supérieures à 200°C, il est recommandé d'utiliser un bloc en aluminium pour le chauffage des tubes d'essai, le réglage de température doit pouvoir se faire à $\pm 2^\circ\text{C}$; en général l'essai est réalisé soit à 260 soit à 316°C.

Pour procéder à un essai, il faut mettre d'abord en marche le bloc thermostatique jusqu'à la température désirée. Le fluide après filtration sur papier est introduit dans le tube d'essai en verre soigneusement nettoyé. Le tube contenant l'échantillon est relié à une pompe à vide et dégazé en appliquant pendant 10 minutes une pression de 1,0 mm de Hg; pendant l'opération de dégazage, l'échantillon est agité. Le tube, scellé sous vide et pesé à 0,1 gr près, est placé dans son étui métallique et l'ensemble est plongé dans une alvéole du bloc réglé à la température de régime. L'essai dure 6 heures, après quoi le tube étant froid est repesé pour s'assurer qu'il n'y a pas eu de fuites. L'aspect du fluide est noté. Le tube est alors ouvert et on verse le fluide dont on détermine la viscosité et l'indice de neutralisation tandis que le tube d'essai est examiné pour repérer toutes traces de dépôt. Le résultat de l'essai mentionne la température de l'essai, l'apparence du fluide et du tube d'essai, le changement d'indice de neutralisation et de viscosité cs, l'essai doit être fait en double.

2.1.3 Méthode 2508 (27 juillet 1964) du Federal Test Meth. Std. n° 791a

Elle est très proche de celle de l'ASTM dans ses principes généraux. Le fluide est essayé dans un récipient en verre pour éviter l'effet catalytique des métaux; le tube étant scellé, les produits de décomposition volatils restent en contact avec le fluide pendant l'essai. Pour éviter les risques d'oxydation et d'hydrolyse, l'air et l'humidité sont enlevés par chauffage et agitation sous vide. Les 20 cc d'échantillon sont transférés dans le tube avec une seringue, on fait d'abord un dégazage sous vide à la température ordinaire pendant 5 minutes ou

jusqu'à la disparition de la mousse. Le tube, toujours sous vide, est mis dans un bain à 80°C pour enlever les traces d'eau. L'échantillon ainsi préparé est scellé dans son tube et inséré dans une alvéole du bloc. L'essai est conduit à 260°C pendant 24 heures. Comme dans la méthode ASTM, on repèse le tube, on en note l'apparence, sur l'huile, on détermine le changement de viscosité et la variation de l'indice d'acide.

2.1.4 Méthode Rolls Royce n° 1004

Dans le but de se rapprocher de ce qui se passe dans un moteur, cette méthode n'a pas cherché à se débarrasser de l'influence de l'air et d'une éventuelle humidité. Il en résulte une certaine imprécision dans les résultats que deux amendements à la méthode ont essayé de corriger.

L'essai est fait dans un récipient en acier inoxydable (diamètre 6 cm, hauteur 7 cm) fermé par un couvercle percé d'un petit trou de 1,6 mm de diamètre. Le récipient est rempli au 3/4 de son volume avec 100 cc d'échantillon. Le chauffage se fait dans une étuve à circulation d'air. L'essai dure 5 heures ou 192 heures; la température d'essai n'est pas strictement fixée, elle se situe entre 250 et 300°C pour l'essai de 5 heures et entre 150 et 250°C pour l'essai de 192 heures.

Après chaque essai, on mesure la perte par volatilité, les insolubles et les variations de viscosité et d'acidité. La température de décomposition est celle pour laquelle on obtient 0,2% poids d'insolubles.

Pour augmenter la répétabilité de la méthode, cette dernière a été modifiée (supplément 1). Le récipient est équipé avec un bouchon à visser, si bien que les matières volatiles et l'air ne peuvent passer que par le trou du couvercle. Le volume du récipient est réduit à 85% de ce qu'il était à l'origine et l'échantillon n'est plus que de 85 cc. Le mode opératoire reste identique dans ses grandes lignes, la durée de l'essai est soit de 5 heures, soit de 192 heures et les températures ne sont pas fixées de façon stricte. Si l'essai est de 5 heures, des essais sont faits entre 250 et 350°C par incréments de 20°C; si la durée est de 192 heures, les températures varient entre 150 et 275°C.

La méthode modifiée suivant le Supplément 2 revoit à nouveau la température de façon à diminuer les pertes par évaporation, pour ce faire le couvercle est muni d'un condenseur qui est une simple longueur de tube en acier inoxydable. Pour que le condenseur puisse avoir son plein effet, le chauffage ne se fait plus dans une étuve mais en immergeant le récipient dans un bain de sel fondu. Mise à part cette modification du matériel, le processus d'essai est le même que précédemment.

2.1.5 Méthode Rolls Royce n° 1001

Cette méthode pouvant être aussi bien une méthode d'évaluation de la stabilité thermique que de la stabilité à l'oxydation, est décrite au chapitre suivant.

2.2 Stabilité à l'oxydation et à la corrosion

Il existe de très nombreuses méthodes pour évaluer la stabilité à l'oxydation d'une huile lubrifiante ou d'un fluide hydraulique. Chaque fois que dans un essai l'huile est chauffée en présence d'oxygène, on la soumet à l'oxydation, c'est ainsi que de nombreux essais mécaniques sur roulement et sur engrenages sont simultanément des essais de stabilité à l'oxydation. L'oxydation d'une huile est fortement affectée par la présence de métaux agissant comme catalyseurs, qui plus est, les métaux présents peuvent être corrodés par les produits de dégradation de l'huile, c'est pourquoi beaucoup d'essais d'oxydation sont aussi des essais de corrosion.

2.2.1 Résistance des lubrifiants et autres fluides à l'oxydation et à la décomposition thermique (Méthode Rolls Royce n° 1001)

Cette méthode d'essai est intéressante car elle permet avec un même matériel d'évaluer soit la résistance à l'oxydation d'une huile soit sa résistance thermique, il suffit dans un cas de faire barboter de l'air et dans l'autre de l'azote.

La détérioration du produit est évaluée en en déterminant l'indice d'acide, la variation de viscosité, la formation de matières insolubles et la perte par évaporation.

Dans sa version type II, l'appareillage a été conçu pour pouvoir travailler à des températures pouvant aller jusqu'à 450°C. Le système de chauffage est constitué par un bloc d'aluminium percé d'alvéoles permettant de loger les tubes d'essais; le jeu entre la paroi extérieure du tube et la paroi de l'alvéole est comblé par remplissage avec une huile de silicone si on travaille jusqu'à 250°C ou par un mélange de sels fondus (7% NaNO₃ + 40% NaNO₂ + 53% KNO₃) pour les températures plus élevées. Dans le cas d'un essai d'oxydation l'air est fourni soit par un compresseur soit par une bonbonne, il est de toute façon lavé et passé sur laine de verre pour le débarrasser de toutes impuretés; il est distribué dans l'huile à essayer par des orifices calibrés. Le débit est réglé à 2 l/min.

Pour l'essai de stabilité thermique on utilise de l'azote totalement débarrassé d'oxygène pour éviter toute oxydation parasite, après désoxygénation l'azote est traité comme l'air.

Le réacteur est un tube en pyrex à fond rond de 250 mm de long et 25 mm de diamètre intérieur, le tube central pour l'arrivée d'air ou d'azote a un diamètre intérieur de 5 mm, il plonge jusqu'à 5 mm du fond.

Dans sa dernière version la durée de l'essai est de 192 heures et différentes températures sont possibles.

Quand l'essai est terminé, on commence par mesurer la perte par évaporation puis on ramène l'échantillon à son poids antérieur par addition d'huile fraîche; sur l'échantillon ainsi réajusté, on mesure la viscosité, l'indice d'acide et les matières insolubles.

2.2.2 Corrosivité et stabilité à l'oxydation des huiles légères (Fed. Test Method Standard n° 791a, méthode 5308-5 du 27 juillet 1964)

A l'origine cette méthode a été établie pour les fluides hydrauliques pour en déterminer la résistance à l'oxydation et la tendance à corroder différents métaux. Par après, elle a été quelque peu modifiée pour être appliquée aux huiles lubrifiantes répondant à la spécification MIL-L-9236, c'est cette forme modifiée qu'on retiendra.

Dans le fluide à essayer, on immerge 6 éprouvettes de métaux disposées de façon à former un pentagone coupé d'une diagonale. L'ordre des métaux est le suivant: alliage d'aluminium, alliage de magnésium, acier, cuivre et titane; la plaquette d'argent forme diagonale entre les intersections aluminium-magnésium et titane-cuivre.

L'ensemble est chauffé à 260°C pendant 168 heures, l'agitation de l'huile est produite par courant d'air. A la fin de l'essai, on note les changements intervenus aussi bien pour le fluide que pour les éprouvettes métalliques.

Les différentes éprouvettes sont rincées successivement avec du benzène, du chloroforme et de l'acétone bouillants puis, après séchage, on détermine le changement de poids. Chaque éprouvette est examinée au microscope à un grossissement de 20 pour noter la présence de pitting ou etching, de plus, pour l'éprouvette de cuivre, on note les décolorations.

Pour le fluide on note la présence possible de matières insolubles et de gommes ainsi que les changements de viscosité et d'indice de neutralisation.

2.2.3 Essai d'oxydation-corrosion du Southwest Research Institute

Baber et al. (24) décrivent un essai d'oxydation-corrosion réalisé dans un tube en verre en présence d'éprouvettes métalliques et pouvant être réalisé dans une large gamme de température, de 218 à 260°C; on utilise un bain d'huile tandis que de 260°C à 427°C, on a recours à un bloc d'aluminium.

Domaine de 218 à 260°C (425 à 500°F): le réacteur en verre (25) peut contenir 350 cc de liquide et son diamètre intérieur est de 64 mm. Il est muni d'un tube de sortie latéral et d'une arrivée d'air centrale. Dans le liquide, on immerge cinq éprouvettes (1 in x 1 in) respectivement en aluminium, en argent, en titane, en acier et en acier inoxydable.

L'air, séché préalablement, barbote dans le lubrifiant par le tube central, les vapeurs quittent le tube par le bras latéral et sont collectées séparément.

L'essai à 218°C dure 18 heures, on travaille sur 350 cc d'échantillon, le débit d'air est de 197 l/h; l'essai peut aussi se faire à 232, 245 ou 260°C. A la fin de l'essai, on mesure les changements de viscosité et d'indice de neutralisation, la variation de poids des éprouvettes; le condensat est pesé et on en détermine l'indice de neutralisation.

Domaine de 260 à 425°C (500 à 800°F): pour l'aviation supersonique, la limite de 260°C est insuffisante, aussi l'essai a-t-il été modifié pour pouvoir travailler dans un domaine plus élevé de température, en particulier le chauffage est assuré par un bloc d'aluminium forgé plutôt que coulé, ce qui permet une meilleure homogénéité du métal et par là une meilleure répartition de la chaleur. Le bloc est pourvu de 8 alvéoles et d'un bon calorifugeage pour éviter des déperditions inutiles de chaleur. La liaison entre la paroi de l'alvéole et le tube de verre est assurée par de la soudure étain-plomb (60/40).

Le tube de réaction en verre a un diamètre de 51 mm, une longueur totale de 450 mm et une longueur immergée de 250 mm; il est achevé par un rodage permettant d'emboîter le tube d'arrivée d'air, la sortie latérale est connectée à un condenseur. Les éprouvettes métalliques ont la forme de disques percés d'un trou (diamètre du disque = $\frac{3}{8}$ in, diamètre du trou = $\frac{1}{4}$ in), elles sont empilées et séparées les unes des autres par de petits cylindres de verre (hauteur = 6 mm, diamètre = 9 mm). On utilise 7 métaux différents: aluminium, argent, titane, acier, acier inoxydable, cuivre, magnésium.

Au-delà de 260°C, la durée d'essai est de 48 heures, le débit d'air est de 130 l/h; on utilise 200 cc d'échantillon que l'on porte à 250 cc si l'on travaille au-dessus de 310°C dans le seul but de compenser les pertes par évaporation qui peuvent devenir importantes.

L'évaluation du résultat d'essai se fait comme mentionné précédemment.

2.2.4 Détermination de la corrosivité des lubrifiants (Méthode Rolls Royce n° 1002)

Cette méthode a pour but principal la détermination des propriétés corrosives des lubrifiants synthétiques ou pétroliers vis-à-vis des matériaux typiques qu'ils peuvent rencontrer.

La température d'essai sélectionnée est de 150°C car une température plus basse (100°C par exemple) donne plus tardivement des phénomènes de corrosion, par contre à 200°C, la formation de laque interfère avec les phénomènes de corrosion et peut en compliquer l'interprétation.

La durée de l'essai est de 192 heures, c'est le temps minimum pour obtenir une répétabilité raisonnable.

Il y a deux types d'essai A et B qui diffèrent par la sélection des éprouvettes métalliques. Le type A englobe les principaux matériaux structuraux d'un moteur, le type B prend surtout en considération les métaux de plaquage.

L'essai se fait dans un tube en pyrex de 25 cm de long et 2,5 cm de diamètre, il est rempli de 50 cc de lubrifiant à étudier. Les éprouvettes sont assemblées sur une tige en acier inoxydable, cet équipage est introduit verticalement dans le tube. Pour la méthode A, l'assemblage de métaux se fait dans l'ordre suivant, de haut en bas: bronze, magnésium, cuivre; pour la méthode B, l'ordre est le suivant: cuivre, cadmium, cuivre, étain, cuivre, nickel, cuivre, argent, cuivre. Dans les deux cas, l'espacement entre les éprouvettes métalliques est assuré par des colliers en acier inoxydable, l'ensemble est maintenu serré sur la tige par un écrou vissé à l'extrémité inférieure de la tige. L'empilage d'éprouvettes une fois immergé dans l'huile est tenu en place par un bouchon, l'extrémité inférieure de la tige est placée à environ 6 mm du fond du tube.

Il est prescrit que le niveau de l'huile dans le tube, même à 150°C, doit se trouver au moins à 12 mm au-dessous du niveau du bain. Chaque 24 heures, le fluide est agité simplement en retirant l'ensemble des éprouvettes hors de l'huile puis en les remettant en place.

A la fin de l'essai, les éprouvettes métalliques sont démontées, chacune d'elles est lavée par immersion successive de 2 minutes dans un solvant chloré bouillant, du benzène ou toluène bouillant et finalement de l'acétone bouillante. Après séchage, chaque spécimen est soigneusement essuyé avec un tissu fin pour enlever les dépôts non adhérents et pesé à 0,1 mg près. On note la présence de dépôts et leur nature, l'importance et le degré de décoloration du métal, l'importance et le type d'attaque.

2.2.5 *Tendance à former des dépôts des lubrifiants pour turbine d'avion* (WADC deposition tester) (Fed. Test Method n° 791a, méthode n° 5003 du 30.12.61)

La méthode Rolls Royce ne prend en considération que l'aspect corrosion; celle-ci néglige cet aspect pour ne prendre en considération que l'oxydation de l'huile. Cet essai a la particularité de s'opérer en régime dynamique à la différence des essais précédemment mentionnés qui sont statiques.

L'échantillon de lubrifiant à essayer circule dans des conditions définies pendant une période de temps prescrite, à travers une cellule d'essai aérée qui contient un tube d'aluminium maintenu à température constante. Après être passée dans la cellule, l'huile traverse successivement un système de refroidissement, un filtre, une pompe de circulation puis retourne à la cellule; la figure n° 3 illustre le schéma de l'appareil. Les conditions de l'essai sont les suivantes:

Température du tube de cokéfaction	310 ± 2°C
Température à l'entrée dans la cellule	150 ± 2°C
Température de l'air dans la section d'essai	50°C
Débit d'huile, en cc/min.	300 ± 5
Débit d'air, en cc/min.	300 ± 5
Durée de l'essai	12 heures.

A la fin de l'essai, on détermine le poids de boue qui s'est déposé sur le filtre et le poids de coke qui s'est formé sur le tube d'aluminium; l'indice de dépôt est exprimé par: (poids de boue + poids de coke) × 10. On note aussi le temps nécessaire pour que la pression de pompage augmente de 350 gr, la consommation d'huile et tout fait opératoire anormal (moussage par exemple); si l'essai a dû être arrêté avant l'échéance de 12 heures, on en note le motif.

On peut, si on le désire, noter les changements de viscosité et d'indice de neutralisation de l'huile après l'essai.

2.2.6 *Essai de dégradation et de formation de dépôt sur machine Erdco (26)*

On a affaire à nouveau à un essai dynamique plus réaliste que le précédent puisque l'huile lubrifie un roulement, mais ce réalisme est atteint au prix d'un matériel coûteux. L'appareil utilise un roulement d'essai d'un modèle normalement utilisé pour supporter l'arbre d'une turbine de réacteur, c'est un roulement Erdco de 100 mm de diamètre, à rouleaux cylindriques; la température de régime est obtenue à l'aide d'une couronne chauffante de 4700 W qui enveloppe le roulement. Pour pouvoir travailler à haute température, l'appareillage a été quelque peu modifié, les circuits ont été raccourcis pour éviter les déperditions de chaleur; le réservoir d'huile a été conçu en acier inoxydable, il est démontable pour en faciliter le nettoyage. La figure n° 4 donne le schéma de la section du roulement qui est la partie principale de la machine, tandis que la figure n° 5 illustre le circuit hydraulique associé. Le tableau n° 3 donne les conditions d'essai qui varient suivant le type d'huile; dans tous les cas, l'essai dure 100 heures et la vitesse de rotation est de 10.000 tours/minute.

TABLEAU 3

Machine d'essai ERDCO

Conditions d'essai	Huile			
	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
Durée en heures	100	100	100	100
Vitesse de rotation de l'arbre (tours/minute)	10.000	10.000	10.000	10.000
Charge du roulement (kg)	225	225	225	225
Température de l'huile à l'entrée	149°C (300°F)	204°C (400°F)	260°C (500°F)	316°C (600°F)
Température globale de l'huile	171°C (340°F)	227°C (440°F)	282°C (540°F)	388°C (640°F)
Température du roulement d'essai (max.)	260°C (500°F)	260°C (500°F)	316°C (600°F)	371°C (700°F)
Température à proximité de l'élément chauffant du réservoir (max.)	218°C (425°F)	274°C (525°F)	330°C (625°F)	385°C (725°F)
Débit d'huile (cc/min.)	600	600	600	600
Débit d'air (l/min.)	10	10	10	10

L'huile d'essai est contenue dans un réservoir rectangulaire de 2 gallons de capacité (environ 7,5 l) muni d'une agitation, le chauffage de l'huile est assuré par une résistance de 4.500 W. L'huile sortant du réservoir passe par un tamis de 100 mesh et arrive sur le roulement d'essai par un orifice calibré; avant de retourner au réservoir, l'huile passe à travers un filtre de 40 mesh. Le débit d'huile est réglé par une pompe à engrenage à vitesse variable; les canalisations, la pompe et le réservoir sont calorifugés.

Dans une modification mentionnée par Baber et al. (24), la pompe d'alimentation en huile d'essai et la pompe de retour sont montées directement dans le réservoir cylindrique en acier inoxydable, cette façon de faire d'une part évite les variations de température quand l'huile passe à travers la pompe et d'autre part réduit les risques de fuite. De l'air est soufflé dans l'huile par un ajutage et des informations supplémentaires peuvent être obtenues en immergeant dans l'huile des éprouvettes métalliques, ce sont des disques empilés les uns sur les autres sur une tige et maintenus séparés; cinq types de métaux ont été sélectionnés: l'aluminium, l'argent, le titane, l'acier et l'acier inoxydable.

Le mode opératoire approuvé (27) se fait dans les conditions générales suivantes: la durée de l'essai est de 100 heures et toutes les 10 heures un échantillon d'huile est prélevé pour en déterminer la viscosité et l'indice d'acide. Dans l'essai tel que décrit par Baber et al. (24), la durée est de 48 heures, divisée en trois périodes de 16 heures avec entre elles deux arrêts de 4 heures.

Au départ la température de l'huile d'essai est stabilisée à 138°C (280°F) et celle de l'huile support à 82°C (180°F).

Le débit d'huile d'essai est de 600 cc/minute tandis que le débit d'air à l'ajutage situé sur le couvercle de la tête d'essai est réglé à 10 l/minute. Si l'essai le demande, l'air dans le réservoir est débité à raison de 28 l/minute quand le régime est atteint. La machine est alors mise en route et la charge est appliquée, on la laisse tourner pendant 1 heure sans chauffage; si, pendant cette période, la température du roulement n'excède pas 190°C (375°F), le chauffage de la couronne enveloppant le roulement est mis en route et on règle aux conditions d'essais choisies. Une période de 16 heures commence quand le chauffage est branché, elle s'achève en coupant le chauffage du roulement et de l'huile; la machine continue néanmoins à tourner jusqu'à ce que le roulement d'essai atteigne une température de 204°C (400°F). C'est alors que la machine est arrêtée et que le couvercle de la boîte de roulement est démonté pour inspection; on repère tous les dépôts visibles. Les filtres sur les circuits d'alimentation et de retour sont démontés et remplacés. Les dépôts sur les filtres sont pesés. Si, après une période de 16 heures, le résultat de l'inspection s'avère mauvais, l'essai est arrêté.

En régime de marche, le débit d'huile d'essai est vérifié toutes les 3 heures et un échantillon de 50 cc est prélevé toutes les cinq heures aux fins d'analyse en laboratoire. Chaque fois une quantité d'huile fraîche est ajoutée pour compenser le prélèvement et les pertes.

Quand l'essai est fini on fait la cotation des dépôts qu'on exprime en démérite. La cotation est faite sur la base de l'examen de six éléments de la machine, à savoir: le couvercle, les rondelles et les écrous, les montures de l'élément chauffant (avant et arrière), le plateau de joint et le roulement d'essai.

Le nombre de démérite qui s'exprime de 0 à 20 tient compte du genre des dépôts présents sur la pièce et de leur épaisseur; la cotation de chaque élément est obtenue en multipliant le nombre de démérite par un facteur allant de 0 à 10 suivant l'importance de la surface couverte par le dépôt. A chacun des six éléments quotés, on attribue

un facteur arbitraire qui tient compte de l'importance de l'élément (tableau n° 4). Le démerite total est obtenu en additionnant l'ensemble des démerites que l'on divise par 6.

En cours d'essai, si la viscosité cs à 210°F augmente de 100%, on arrête l'essai à moins qu'une inspection des pièces ne se révèle favorable, auquel cas l'huile est vidangée et une nouvelle charge est mise en place, l'essai pouvant alors être poursuivi.

TABLEAU 4

Essai à la machine ERDCO
Calcul du démerite total

	Facteur	Cotation	Démérite
Couvercle	1	x	X
Rondelle et écrou	2	x	X
Monture de l'élément chauffant (avant)	3	x	X
Monture de l'élément chauffant	3	x	X
Plateau de joint	1	x	X
Roulement d'essai	5	x	X
Démérite total = $\frac{\text{ensemble des démerites}}{6}$			

2.2.7 Essai d'évaluation d'huile sur pompe cônica de Bristol Siddeley

Cet essai imaginé en Grande Bretagne par Bristol Siddeley est conçu pour tenir compte des sollicitations auxquelles une huile est soumise. La température élevée, le mélange d'air et d'huile, les réactions chimiques avec les métaux présents concourent à la dégradation de l'huile. De plus dans les paliers lisses et à un moindre degré sur les engrenages, l'huile est soumise à un laminage sévère tandis que dans les roulements à billes et aux lignes de contact des dents d'engrenage se développent des pressions élevées. Tenant compte de tous ces facteurs, Bristol Siddeley a mis au point un appareillage et un mode opératoire adéquat.

Appareillage: c'est avant tout un réservoir d'huile contenant un cône tournant dans un logement qui en épouse la forme. L'arbre d'entraînement de la pompe cônica est maintenu par deux roulements de mêmes caractéristiques (Ransome et Marles de 25 mm de diamètre), le roulement inférieur est le roulement d'essai; il est en acier à haut taux de carbone et 12% de chrome alors que la couronne du roulement est en acier à 1,6% de chrome; le roulement supérieur est standard et lubrifié par un circuit d'huile extérieur. Le cône femelle est percé à son extrémité d'un orifice par où l'huile est pompée et envoyée sur le roulement d'essai.

Les roulements sont soumis à une poussée de 10 kg/cm² à l'aide de 3 ressorts, l'arbre tourne à une vitesse de 6000 tours/minute, entraîné par un moteur de 1,5 CV.

Le réservoir qui a un Imperial gallon (4,54 l) de capacité a un système de chauffage électrique; de l'air préalablement filtré et séché passe à travers le réservoir à raison de 7 l à la minute et s'échappe par une cheminée d'environ 1 m de haut et 25 mm de diamètre.

L'essai ayant été prévu pour mesurer la tendance corrosive de l'huile, un jeu d'éprouvettes métalliques est immergé dans l'huile. Les éprouvettes sont des disques de 20 mm environ de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur, elles sont empilées sur une barre en acier inoxydable en maintenant un espace entre chacune d'elles; l'ordre des métaux est le suivant: bronze, magnésium, cuivre, aluminium, cuivre, plomb, cuivre, cadmium, cuivre, nickel, cuivre, argent, cuivre.

Mode opératoire: l'huile à essayer (1 imp. gal) est versée dans le réservoir et amenée à la température spécifiée, le débit d'air est mis en route puis le moteur est démarré. L'huile passe dans la pompe cônica où elle est soumise à un cisaillement sévère, puis dans le roulement où elle subit une pression élevée. L'huile retombe dans le réservoir en fines gouttelettes ce qui, en présence d'air, la soumet à une oxydation sévère. L'essai dure 40 heures et un échantillon est prélevé toutes les cinq heures pour mesurer l'acidité, la variation de viscosité et noter la présence possible de matières insolubles. A la fin de l'essai, le réservoir et les parties en rotation sont examinées pour contrôler s'il y a ou non présence de vernis et de dépôts. L'essai se fait à quatre températures successives: 225, 250, 275 et 300°C dans le cas de la spécification DERD 2497.

2.3 Stabilité à l'hydrolyse

A des degrés variables, beaucoup de dérivés organiques sont sensibles à l'action de l'eau et les esters sont, de par leur structure, tout particulièrement sensibles à l'hydrolyse.

2.3.1 Méthode Rolls Royce pour la détermination de la stabilité hydrolitique des lubrifiants (méthode n° 1006)

L'expérience montre que le niveau d'acidité auquel l'huile partiellement hydrolysée peut devenir corrosive se situe entre 1,5 et 4 mg KOH/gr suivant la structure chimique de l'huile. Mais à partir du moment où le niveau inférieur de 1,5 est atteint, la vitesse d'hydrolyse devient rapide, c'est pourquoi il est raisonnable, dans un essai, de se fixer à la limite inférieure. Le temps ($D_{1,5}^{\theta}$ heures) auquel ce niveau d'acidité est atteint en présence d'un excès d'eau et à température constante est une fonction exponentielle de la température répondant à l'équation $\text{Log } D_{1,5}^{\theta} = a - b\theta$, a et b étant des constantes particulières pour chaque type de fluide, pour $\theta = 0^{\circ}\text{C}$, $D_{1,5}$ se situe entre 6.000 et 300.000 heures.

L'essai se fait normalement à 90°C mais il est aussi intéressant de se référer à la température de 40°C , qui peut être considérée comme une température moyenne limite de stockage. Connaissant $D_{1,5}^{90^{\circ}\text{C}}$ il est possible de passer à $D_{1,5}^{40^{\circ}\text{C}}$ à l'aide de la formule expérimentale suivante: $\text{Log } D_{1,5}^{40} = \text{Log } D_{1,5}^{90} + 1,55$. L'appareillage d'essai est simple: on utilise un flacon Erlenmeyer de 500 cc de capacité en Pyrex avec rodage, un double absorbeur est ajusté sur l'Erlenmeyer, chaque boule de l'absorbeur a une capacité de $5 \text{ cc} \pm 1 \text{ cc}$ (figure n° 6). Après nettoyage minutieux du flacon et du système d'absorption, on introduit 250 cc d'huile échantillon et 25 cc d'eau dans le flacon qui est alors fermé avec un bouchon émeri. Le tout est agité pendant 30 secondes à la fréquence de 150 à 200 coups verticaux par minute (amplitude = 8 à 10 cm). L'eau étant ainsi dispersée dans l'huile, on monte les absorbeurs où on a mis 2 cc d'eau dans chaque boule. Le tout est mis à l'étuve réglée à $90 \pm 1^{\circ}\text{C}$; toutes les 24 heures, on retire le flacon de l'étuve et on prélève un échantillon de 15 cc pour en déterminer l'indice d'acide après séchage préalable sur papier filtre. Ce qui reste dans l'Erlenmeyer est réagité, les absorbeurs sont à nouveau remplis d'eau et le tout est remis à l'étuve.

L'essai est arrêté ou bien après 192 heures ou bien quand l'acidité atteint 1,5. Si la montée en acidité se révèle rapide, on refait le test en effectuant les prélèvements à intervalles plus courts que 24 heures. Le contenu du flacon après agitation est transféré dans une fiole de décantation de 500 cc et on laisse reposer pendant 24 heures à la température ambiante, on peut alors séparer l'eau avec un excès de 2 à 3 cc d'huile. On prélève 50 cc d'huile pour en déterminer la teneur en eau, le reste est filtré jusqu'à ce que le filtrat soit clair, on détermine sur ce dernier la teneur en eau dissoute.

2.3.2 Méthode n° 3457 du Fed. Test Meth. Std. 791a

L'essai consiste à agiter dans une étuve un mélange d'eau et d'huile dans une bouteille à boisson gazeuse en présence d'une plaquette de cuivre.

Dans une bouteille à boisson gazeuse propre d'environ 200 cc de capacité, on met 75 gr d'huile et 25 gr d'eau distillée ainsi qu'une plaquette de cuivre poli ($1,3 \times 5,1 \text{ cm}$) très soigneusement nettoyée et pesée. Ainsi préparée la bouteille est capsulée avec un joint inerte. La bouteille est montée sur un tourniquet permettant une rotation dans un plan vertical à raison de 5 tours/minute, le tout est mis dans une étuve dont la température n'excède pas 93°C . La durée de l'essai est en général de 48 heures.

Quand l'essai est terminé, on détermine les insolubles par filtration sur creuset filtrant, on détermine la variation de viscosité de la couche d'huile et son augmentation d'acidité, on détermine aussi l'indice d'acidité de la couche aqueuse. Quant à la plaquette de cuivre, après avoir été soigneusement rincée et séchée, elle est pesée et examinée au microscope sous un grossissement de $\times 20$.

2.3.3 Essai à la bombe de la stabilité à l'hydrolyse (28)

Cet essai est dérivé du précédent mais comme on travaille à 204°C , il est nécessaire d'utiliser une bombe pouvant tenir la pression. On utilise une petite bombe Parr de 22 cc de capacité en acier inoxydable, on y introduit 10 cc de fluide à essayer et 0,6 cc d'eau et on plonge dans le mélange une plaquette de cuivre de dimensions réduites ($12,5 \times 6 \times 0,3 \text{ mm}$). La bombe est fermée avec un joint d'étanchéité en téflon, puis pesée avant et après l'essai pour vérifier s'il n'y a pas eu de fuite. La bombe est placée sur un tourniquet tournant dans un plan vertical à raison de 5 tours/minute, le tout est mis dans une étuve réglée à 204°C , la durée de l'essai est généralement de 48 heures. Les contrôles en fin d'essai sont identiques à ceux opérés dans la précédente méthode.

2.4 Essai de stabilité au stockage (méthode n° 3465 du Fed. Test Method Std. n° 791a du 30.12.61).

L'essai consiste à stocker le lubrifiant dans le noir pendant douze mois à $75 \pm 5^{\circ}\text{F}$ (24°C environ); à la fin de cette période, on note tous changements dans l'homogénéité du produit. L'essai se fait sur un gallon d'huile (3,78 l), le stockage s'effectue dans une chambre thermostatique située dans un lieu exempt de vibration.

Après une année, on note la présence de trouble, de sédiments, de matières en suspension et de décoloration, etc...

2.5 Qualités lubrifiantes des huiles

2.5.1 Essais "Quatre Billes"

Les essais "quatre billes" sont universellement connus et appliqués et il est bon qu'on s'y arrête quelque peu pour dissiper quelques malentendus et mieux savoir ce qu'on peut en attendre.

Il est important de ne pas perdre de vue qu'il existe deux types de machines à 4 billes désignées respectivement "EP Tester" et "Wear Tester" qu'il faut considérer comme deux instruments différents qui ne peuvent être utilisés dans le même but. La première reste très utile pour la détermination des charges de soudure des huiles EP, telles que les huiles dites hypoides tandis que la seconde est réservée à l'évaluation des caractéristiques anti-usure des huiles destinées à fonctionner pendant de longues durées mais dans des conditions moins sévères comme c'est le cas, par exemple, pour les fluides hydrauliques.

Le tableau n° 5 met en évidence notamment le danger qu'il pourrait y avoir de se baser sur l'essai classique de 1 minute à la machine "EP Tester" pour caractériser les propriétés anti-usure d'un fluide hydraulique.

TABLEAU 5

	Machine "EP Tester" Méthode Shell	Machine "Wear Tester" Meth. Fed. Std. 65141
	1 minute	2 heures à 40 kg
Huile minérale pure	120 kg, mm: 2,88 140 kg, mm: soudure	1,14 mm
Fluide hydraulique + 1% additif anti-usure	120 kg, mm: 2,98 140 kg, mm: soudure	0,47 mm

Le tableau n° 6 résume les conditions d'essais des diverses méthodes utilisées pour les deux types de machines à 4 billes.

Selon toute vraisemblance, ces machines resteront encore longtemps en vigueur, car elles présentent de grands avantages: elles sont simples et d'un maniement aisé, elles nécessitent peu de temps et peu d'échantillon (± 10 cc), elles peuvent être facilement nettoyées et sont d'un emploi peu onéreux.

TABLEAU 6

Comparaison des diverses méthodes d'essai sur les deux machines à billes

Méthode	Machine "EP Tester"			Machine "Wear Tester"		
	Classique (Shell)	Fed. Std. 791a n° 6503.1 (charge moyenne Hertz)	CECA 700/2/63 f Annexe XII (charge moyenne Hertz)	Fed. Std. 791a n° 6514.1	Méthode ASTM D. 2266-64 T	Méthode CETOP
Vitesse, rpm	1.440	1.440	1.440	1.200	1.200	1.480
Température, °C	ambiante	ambiante	ambiante	75	75	70
Durée, min	1	-	3	120	60	60
sec	-	10	-	-	-	-
Charge, kg	croissante	croissante	croissante	40	40	30
Billes, matière	acier/acier	acier/acier	acier/acier	acier/acier	acier/acier	acier/acier
\emptyset , inch	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
spécification	SKF/III	AISI-C-52.100 steel (SKF Grade 25 EP)	SKF-III (für 4 kugel- apparat)	AISI-C-52.100 steel (SKF Grade 25 EP)	AISI-C-52.100 steel (Grade 25 EP-extra polish)	SKF-III oel prüf (für 4 kugel- apparat)

2.5.1.1 Machine à 4 billes "EP Tester" (29)

Principe: la machine à 4 billes classique dite "EP Tester" consiste essentiellement en un godet où sont enserrés 3 billes d'acier sur lesquelles tourne une quatrième bille fixée dans un mandrin solidaire d'un moteur électrique de 1½ CV dont la vitesse est de 1.420/1.440 rpm. Le godet dans lequel se trouvent les 3 billes fixes est rempli d'huile à examiner et soumis à des pressions diverses au moyen d'un bras de levier gradué, auquel une charge variable peut être suspendue. L'essai dure habituellement une minute à une charge donnée; après ce temps, le moteur est arrêté, les 3 billes inférieures sont dégagées du godet et le diamètre de l'empreinte laissée sur les billes inférieures mesuré à l'aide d'un microscope. En augmentant progressivement la charge jusqu'à la soudure des 4 billes, on obtient des données permettant d'établir un diagramme d'usure en fonction de la charge.

Appareil: l'énoncé du principe ci-dessus complété par la figure n° 7 dispense d'une description détaillée de la machine. Le choix des billes est d'une importance primordiale pour la reproductibilité des essais. Habituellement, on utilise des billes de ½ pouce de diamètre en acier AISI-52.100 (dureté Rc 62) désignées SKF Grade 25 EP "for use with 4 ball Tester" ou SKF-III "oel prüf für 4 kugelapparat". Ces billes sont aussi identifiées sous la référence SKF W1. Il est nécessaire d'attirer l'attention ici sur l'influence de la teneur en chrome de l'acier des billes sur les résultats des essais. A titre documentaire, nous donnons ci-dessous les teneurs moyennes en chrome de 3 types de billes en acier fabriquées par SKF:

SKF - W1 : 0,5% Cr

SKF - W2 : 1,0% Cr

SKF - W3 : 1,5% Cr

Plus la teneur en chrome est faible, plus la charge de soudure est élevée. L'explication la plus plausible est qu'une teneur élevée en chrome rend le métal moins corrodable et moins attaquant par les éléments actifs qui jouent ainsi plus difficilement leur rôle EP.

Méthodes d'essais et expression des résultats

Méthode classique (Shell). La méthode initiale développée par Shell est habituellement utilisée dans la plupart des laboratoires bien qu'elle n'ait jamais été standardisée. Elle consiste à remplir de lubrifiant le godet contenant les trois billes fixes de façon à recouvrir celles-ci (environ 10 cc) et à faire tourner pendant une minute la quatrième bille sur les trois autres soumises à une charge donnée. Après cette durée, la machine est arrêtée, les trois billes inférieures dégagées du godet, dégraissées et examinées au microscope pour détermination de l'empreinte moyenne d'usure que l'on exprime au centième de mm près. On effectue autant d'essais qu'il est nécessaire, en augmentant chaque fois la charge de 10 ou 20 kg, jusqu'à ce qu'on obtienne la soudure des 4 billes.

Les résultats reportés sur coordonnées logarithmiques permettent de tracer un diagramme des diamètres d'usure en fonction de la charge que l'on compare aux diamètres de Hertz d'indentation élastique du métal aux mêmes charges statiques.

D'autre part, le diagramme de frottement enregistré sur le tambour diffère d'allure selon la charge et la nature du lubrifiant et permet d'établir éventuellement un graphique logarithmique du délai de grippage momentané, mais non total, en fonction de la charge et de déterminer par interpolation la charge correspondant au délai de grippage de 2½ secondes. Cette charge de grippage à 2½ secondes caractérise un lubrifiant et représente, d'après une étude de Block (30), une mesure du pouvoir de protection contre le grippage des engrenages.

A l'aide de quelques formules et constantes fournies par le constructeur de la machine, on peut, en outre, calculer la pression spécifique moyenne en fin d'essai et le coefficient de frottement.

Charge moyenne de Hertz

Méthode Fed. Std. 791a, n° 6503.1. Pour cette détermination, il est nécessaire d'effectuer 20 essais suivant la méthode classique mais avec cette différence que chaque essai ne dure que 10 secondes au lieu de 1 minute.

Un premier essai est réalisé à 40 kg (charge de base), il est suivi d'autres essais similaires à des charges supérieures prédéterminées jusqu'à l'obtention de la soudure des 4 billes. Après chaque essai, le diamètre des empreintes est mesuré et reporté dans un tableau. Deux essais sont faits à la charge de soudure pour vérification. Si la charge de soudure vérifiée a lieu à 316 kg ou au-dessous, il faut effectuer autant d'essais supplémentaires à des charges inférieures à 40 kg qu'il est nécessaire pour atteindre un total de 20 essais. Le tableau donne, pour chaque charge appliquée un facteur LD_h qui, divisé par l'empreinte moyenne x , donne la charge corrigée.

La charge moyenne de Hertz est déterminée de la façon suivante:

1. On totalise les charges corrigées des tests faits à 316 kg et en-dessous. On inscrit cette valeur sur le tableau en face de "Total A".
2. On calcule la moyenne des charges corrigées des essais (s'il y en a) faits à des charges supérieures à 316 kg. On reporte cette valeur sur le tableau en face de "Moyenne B".
3. On calcule la charge moyenne de Hertz comme suit:

$$\text{charge moyenne de Hertz} = \frac{A + B}{20}$$

2.5.1.2 Machine à 4 billes "Wear Tester" (31)

Principe: le principe de fonctionnement de cet appareil est le même que celui de la machine classique dite "EP Tester" avec cette différence que l'on ne cherche pas à évaluer, cette fois, les charges de soudure mais uniquement les diamètres d'usure obtenus avec un lubrifiant déterminé sous diverses conditions de vitesse, température, charge et durée, celle-ci étant notamment beaucoup plus longue que lors des essais ordinaires à la machine "EP Tester".

Appareil: la figure n°8 permet de se rendre compte du perfectionnement apporté à la machine classique et dispense de longs commentaires. Il est toutefois intéressant de signaler que cet appareil comporte un régulateur

de vitesse permettant de fonctionner de 60 à 3.000 tours/minute pour des charges appliquées, par un piston pneumatique, allant de 0,1 à 160 kg. La machine est équipée d'un contrôleur de température, à contacts de mercure, capable de régler la température d'essai jusqu'à 538°C (1.000°F) et d'un démarreur automatique enclenchant le moteur dès que la température adoptée est atteinte. Une minuterie arrête l'essai après la durée choisie. Pour les essais à haute température, une circulation d'azote ou de tout gaz inerte peut être réalisée au-dessus des billes et du lubrifiant.

Les billes en acier utilisées sont semblables à celles que l'on emploie avec la machine ordinaire. Pour certains essais spéciaux on utilise parfois 3 billes fixes en bronze sur lesquelles tourne une bille standard en acier SKF-III. Le but de tels essais acier sur bronze est de vérifier par exemple les performances mécaniques d'une huile destinée à lubrifier un arbre tournant dans un palier à coussinets de bronze.

Les billes fixes utilisées dans ce cas sont souvent des billes de bronze SKF d'une dureté Brinell de 200 et constituées de 92% de cuivre et de 8% d'étain.

Il faut en outre mentionner que le godet de cette machine peut être équipé d'un "Disc adapter" qui permet l'utilisation de trois pastilles de $1/4 \text{ in } \phi \times 1/16 \text{ in}$ d'épaisseur en lieu et place des trois billes inférieures. Cet accessoire est notamment très utile pour des essais acier/aluminium.

Méthodes d'essais. Bien que le constructeur ait prévu un dispositif permettant de calculer le coefficient de friction, on utilise rarement cette détermination qui n'est pas reprise dans les méthodes standardisées où l'on ne tient compte que des diamètres d'usure.

Méthode Federal Standard 791a, n° 6514.1 (essai acier/acier). Chaque essai est effectué pendant 2 heures à une charge de 40 kg, la vitesse étant réglée à 1.200 tours/minute et la température à 75°C. Les billes utilisées sont des billes de 0,5 pouce en acier AISI-C-52.100 (SKF Grade 25 EP).

Après les deux heures d'essai, la machine s'arrête automatiquement. Les trois billes inférieures sont dégagées du godet, dégraissées et examinées au microscope pour évaluation du diamètre d'usure.

Méthode ASTM D. 2266/64 T (acier/acier). Cette méthode, préconisée notamment pour l'évaluation du pouvoir anti-usure des graisses, est identique à la précédente excepté en ce qui concerne la durée qui n'est que de une heure et non de deux heures.

Précision admise: -0,20 mm maximum pour le même opérateur
-0,37 mm maximum pour deux laboratoires différents.

Méthode C.E.T.O.P. (tentative). Le CETOP* recommande pour la sélection des huiles hydrauliques une méthode qui a été retenue après une série d'essais de corrélation effectués parallèlement à des essais de 250 heures à 2.000 lb/in.² (140 kg/cm²) dans un circuit hydraulique avec pompe Vickers V 104 C. Les essais suivant cette méthode CETOP doivent durer une heure à 30 kg, la vitesse étant réglée à 1.480 rpm et la température à 70°C.

Autres méthodes. En faisant varier les divers paramètres, tels que vitesse, durée, température et charge, on peut réaliser divers types d'essais qui ne sont pas moins intéressants car ils permettent d'établir plusieurs réseaux de courbes définissant les domaines d'activité des divers lubrifiants et additifs. On peut effectuer de cette façon non seulement des essais acier/acier mais aussi acier/bronze et acier/aluminium en remplaçant, dans ce dernier cas, les trois billes inférieures par trois pastilles d'aluminium.

2.5.2 Machine Ryder pour évaluer la portance des huiles lubrifiantes (Federal Test Method Std. n° 791a, méthode n° 6508 du 30.12.1961).

La portance des huiles lubrifiantes (load carrying ability) est le plus communément déterminée avec l'appareil connu sous le nom de Ryder Gear Erdco Universal Tester (32) (33). Le système d'engrenage de la machine est schématisé à la figure n° 9. La machine travaille suivant le principe des 4 carrés, elle est essentiellement constituée de deux arbres parallèles, l'arbre moteur est relié à l'arbre entraîné par un jeu d'engrenages hélicoïdaux solidaires de leurs arbres respectifs; ces engrenages sont larges pour diminuer la pression unitaire. Les engrenages d'essai sont des roues dentées en acier AMS 6260, fixées en bout d'arbre et pouvant aisément être montées et démontées. L'engrenage monté sur l'arbre moteur est celui employé pour la cotation, il est plus étroit que l'autre ce qui permet d'avoir un contact constant entre les deux engrenages quelle que soit la charge appliquée. La charge sur les engrenages d'essai est obtenue en exerçant une pression d'huile contrôlée dans les deux compartiments de charge ce qui entraîne un mouvement axial des deux engrenages hélicoïdaux l'un par rapport à l'autre. Le couple étant appliqué hydrauliquement peut être varié en cours d'essai.

L'équipement de la machine comprend un système d'entraînement à vitesse constante, un système de circulation de l'huile à essayer qui est illustré à la figure n° 10, enfin un système de circulation d'huile servant d'une part à la lubrification de la machine à l'exception des engrenages d'essai et d'autre part à appliquer sur les engrenages la pression composante du couple. Pour être complète et efficace la machine doit disposer de tout un ensemble d'instruments de contrôle.

Les conditions d'essai ont été rassemblées dans le tableau n° 7. La pression d'huile de charge est appliquée par paliers de 350 gr/cm² pendant 10 minutes.

* Commission Européenne des Transmissions Oléo-Pneumatiques.

TABLEAU 7
Machine Ryder - Conditions d'essai

Vitesse d'entraînement des engrenages d'essai	10.000 tours/minute
Température de l'huile d'essai à l'entrée	165 ± 5°F (74°C)
Débit de l'huile d'essai	270 ± 5 cc/minute
Température de l'huile support à l'entrée	165 ± 5°F (74°C)
Pression de l'huile support	100 ± 10 lb/in ² g (7.7 kg/cm ²)

L'essai est poursuivi jusqu'à ce que 22,5% de la surface portante des dents de l'engrenage porte des traces de rayures (scuffing), on note alors la charge appliquée sur une dent d'engrenage, la portance P est calculée d'après la formule

$$P = \frac{KL}{W_2}$$

où K est la constante de la machine Ryder, L la pression de l'huile de charge en lb/in²g et W_2 la largeur effective de la dent en pouces. Le résultat est normalement en lb/in. Il peut aisément être transformé en kg/cm. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour une huile de référence. La répétabilité et la reproductibilité de la méthode ont été examinées par Ku (34) pour conclure que les cotations tant relatives qu'absolues sont dans des limites acceptables.

Ryder (35) signale que de nombreux changements ont été apportés à la machine qui porte son nom. Certains essais peuvent être accomplis à 370°C et à des vitesses élevées, les engrenages d'essai peuvent, par exemple, être chauffés par induction. D'une façon générale, aussi longtemps que la température de l'huile alimentant les paliers de la machine est maintenue assez basse, les engrenages et l'huile d'essai peuvent être portés à des températures très élevées.

En modifiant les roulements à rouleau, le Southwest Research Institute a développé une machine capable de travailler au-delà des 10.000 tours/minute de la machine d'origine.

2.5.3 Machine I.A.E.

La machine I.A.E. a été développée juste avant la seconde guerre mondiale en Grande-Bretagne (36)(37) par le département de recherche du Institution of Automobile Engineers. Actuellement, elle est surtout utilisée dans ce pays. Son principe général s'apparente à celui de la machine Ryder.

Les engrenages d'essai sont constitués d'une roue dentée motrice à 15 dents et d'une roue dentée entraînée à 16 dents.

L'ensemble est entraîné par un moteur de 10 CV à des vitesses de 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000 et 6.000 tours/minute. Comme la machine Ryder, la machine I.A.E. a deux circuits d'huile séparés.

La température de l'huile d'essai arrivant sur les engrenages est soit de 110°C, soit de 200°C, le débit d'huile est de 284 ou 568 cc/min.

Ryder (35) est d'accord pour conclure que la corrélation entre sa machine et la machine I.A.E. n'est pas bonne et les deux machines peuvent classer différemment une même série de lubrifiants. Benzing (38) confirme cette médiocre corrélation, néanmoins il estime que les essais I.A.E. à 5.000 tours/min se rapprochent de ceux obtenus sur la machine Ryder dans le cas des huiles minérales et des diesters.

2.5.4 Machine F.Z.G. ou Niemann

La machine F.Z.G. (Forschungsstelle für Zahnräder und Getriebebau) a été développée en Allemagne Occidentale en 1950 (Réfs. 39,40,41). Comme les 2 appareils précédents, la machine est principalement constituée par un jeu d'engrenages dont l'entraxe est de 9 cm. Les roues dentées sont en acier 20MnCr5, elles sont lubrifiées par trempage dans l'huile d'essai contenue dans le carter. A la mise en route de l'essai, la température est amenée à 90°C et la régulation est faite sur cette température minimum. La charge est appliquée par une torsion obtenue en chargeant avec des poids un bras de torsion. Douze charges possibles peuvent être appliquées allant de 1,5 à 250 kg. La vitesse de rotation est de 1.450 tours/minute. La portance de l'huile est appréciée d'une part en jugeant les diverses dégradations apparaissant aux surfaces de contact des engrenages, d'autre part en mesurant l'usure par pesée.

Dans leur principe les trois machines qui viennent d'être décrites sont identiques. Il est cependant indéniable que la machine Ryder est la plus élaborée. La conception de la machine américaine diffère surtout des machines I.A.E. et F.Z.G. en ce que la charge peut être variée et ajustée alors que l'essai est en cours, tandis que pour les machines anglaise et allemande la charge ne peut changée qu'à l'arrêt.

2.5.5 Essai de portance des huiles lubrifiantes à 400°F (204°C)
Federal Specification 791a, méthode 6511 du 30.12.1961.

Cette méthode s'apparente à la méthode 6508, mais dans ce cas la machine d'essai est la "WADD high temperature gear machine" qui est identique dans son principe à la machine Ryder mais en diffère quelque peu dans sa conception pour tenir compte des servitudes entraînées par une température de service de 204°C. Les conditions d'essais sont rassemblées dans le tableau n° 8; la procédure d'essai et la cotation s'apparentent à celles employées pour la méthode 6508.

TABLEAU 8
Machine WADD - Conditions d'essai

Vitesse d'entraînement des engrenages d'essai	10.000 tours/minute
Température de l'huile d'essai à l'entrée	400 ± 10°F (204°C)
Température de l'huile support, section basse temp.	165 ± 10°F (74°C)
Température de l'huile support, section haute temp.	400 ± 10°F (204°C)
Pression de l'huile support appliquée au train d'engrenages	30 lb/in ² (2,1 kg/cm ²)
Pression de l'huile support appliquée au système de charge	120 lb/in ² (8,4 kg/cm ²)

La méthode 6509 (Fed. Test Method Std. n° 791a, 30.12.1961) utilise exactement le même équipement que celui de la méthode 6511 et les conditions d'essai sont identiques; mais alors que la précédente méthode mesure la portance de l'huile lubrifiante, celle-ci détermine les caractéristiques de fatigue de l'huile à 400°F (204°C) au cours de la lubrification d'un jeu d'engrenages.

2.5.6 Essai à haute température sur roulement (Bristol Siddeley, ESE 1)

Cet essai mécanique a pour but d'évaluer les performances à haute température des huiles, en contrôlant la possibilité de fournir une lubrification valable à un roulement opérant à haute température avec une huile qui, elle-même, a une température de régime élevée. Dans sa conception générale, l'essai simule d'une façon aussi réaliste que possible ce qui se passe dans un réacteur.

L'appareil est équipé avec un roulement normalement utilisé dans les turbines à gaz (roulement à 24 rouleaux Ransome et Marles - type 12XLJ 2½, diamètre intérieur: 2,5 in). Une charge de 56 lb est appliquée sur le roulement et l'huile, maintenue dans des limites étroites de température, irrigue le roulement sous débit constant. Le chauffage du roulement est assuré par une canne chauffante logée à l'intérieur de l'arbre qui le supporte, tandis que la température est enregistrée grâce à des thermocouples placés sur la couronne extérieure du roulement. Le mode opératoire standard pour évaluer les performances à haute température d'une huile consiste à faire un essai de 15 heures sous des conditions constantes de température d'huile, de température prise à la couronne extérieure du roulement et de débit d'huile.

Après une première étape de 15 heures, le roulement est démonté pour inspection et suivant le résultat obtenu on décide si une autre étape peut être entreprise, auquel cas on monte de 10°C la température du roulement. L'essai est terminé quand l'état du roulement ne permet plus de poursuivre l'essai. On appelle température critique, la température de la dernière étape à laquelle s'est manifestée la mise hors d'état du roulement.

Pour une huile devant passer la spécification DERD 2497, les conditions au départ sont les suivantes:

- Température du fluide caloporteur servant à chauffer l'huile: 200°C
- Température du roulement 250°C
- Vitesse de rotation de l'arbre 8.000 t/min.

A chaque étape on contrôle la viscosité, l'acidité de l'huile et les insolubles dans le benzène. Les essais doivent être répétés trois fois et c'est la plus basse des trois températures critiques qui est prise comme résultat final.

En général, au plus l'essai de performance est réaliste, au plus il est convaincant mais en contrepartie l'équipement est plus onéreux. Pour évaluer les lubrifiants pour réacteurs, Bartholomaei et al. (42) ont développé un essai dont le réalisme a été poussé au maximum. Leur machine d'essai est une section d'un réacteur Pratt et Whitney, JT3C-6, englobant les roulements numéros 4 et 5 dont l'arbre porteur est entraîné par un moteur électrique. On y adjoint un système extérieur de chauffage et un circuit d'huile. L'essai se fait dans les conditions suivantes:

- durée: 161 heures
- température de l'air: 388°C (730°F)
- vitesse de l'arbre: 9.350 tours/minute
- température de l'huile à l'entrée: 90°C (210°F)
- pression d'air: 40 lb/in² (2,8 kg/cm²)
- pression de l'huile: 40 lb/in² (2,8 kg/cm²).

Quand l'essai est terminé, on fait un démontage pour l'inspection des roulements et de leurs compartiments; l'huile après usage est analysée.

2.6 Gonflement des élastomères en présence des huiles

La méthode n° 3604 du Federal test method Std. n° 791a (30 décembre 1961) consiste à immerger trois éprouvettes de caoutchouc aux dimensions standardisées (37 x 50 mm) dans 350 cc de l'huile envisagée. L'essai se fait dans une étuve à 70°C pendant 168 heures. Le changement de volume moyen de l'éprouvette se fait par la méthode de déplacement d'eau; avant puis après l'essai, l'éprouvette est pesée dans l'air puis dans l'eau; en soustrayant du poids dans l'air le poids dans l'eau on a le déplacement. Si A est le déplacement après essai et B le déplacement avant essai, le changement de volume en pourcentage s'exprime par la formule

$$V = \frac{(A - B) 100}{B}$$

Rolls-Royce a attaché un intérêt tout particulier aux interactions qui peuvent se produire entre les huiles et les élastomères, dans des conditions de température d'ailleurs beaucoup plus réalistes que la méthode américaine précédemment citée.

La méthode n° 1007-1 détermine l'action d'une huile sur un caoutchouc vulcanisé dans des conditions non oxydantes ce qui permet d'éliminer les effets parasites qui peuvent provenir soit de l'oxydation du caoutchouc soit, éventuellement, des produits de dégradation de l'huile.

L'éprouvette de caoutchouc, complètement immergée dans l'huile, est maintenue à 150°C dans un tube scellé pendant 192 heures; le tube a été mis au préalable sous un vide de 3 à 5 mm de mercure puis scellé. Avant l'essai, l'éprouvette de caoutchouc a été séchée à l'étuve à 130°C pendant 30 minutes puis refroidie à l'exsiccateur; le volume de l'échantillon de caoutchouc est mesuré par la méthode du déplacement d'eau. Après l'essai, le volume de l'éprouvette de caoutchouc est à nouveau mesurée.

Les méthodes 1009-5, 1020-4 et 1025-4 sont réalisées avec trois types différents d'élastomères et dans les trois cas, l'essai se fait en présence d'air. Les conditions opératoires des trois méthodes sont rassemblées dans le tableau n° 9. Aussitôt après l'immersion à chaud, l'éprouvette de caoutchouc est plongée dans l'huile d'essai froide ($\pm 20^\circ\text{C}$) pendant 15 à 30 minutes (séquence A). L'échantillon est alors séché et la variation de volume est mesurée. Après quoi l'éprouvette de caoutchouc est replongée dans l'huile froide pour une période de 48 heures, elle est alors séchée et la variation de volume est mesurée à nouveau (séquence B).

TABLEAU 9

Gonflement des élastomères en présence d'huile - Méthode Rolls-Royce

Méthode Rolls-Royce n°	1009-5	1020-4	1025-4
Type d'élastomère	Silicone vulcanisé - réf. XS/OS et XSF/OS	Viton réf. XV/OS	Caoutchouc nitrile réf. XN/OS
Conditions d'essai			
Rapport volume huile/caoutchouc	50 env.	50 env.	50 env.
Température d'essai	175°C	200°C	130°C
Durée de l'essai	192 heures	192 heures	192 heures
Période d'immersion dans l'huile froide			
- séquence A	15 à 90 minutes	15 à 30 minutes	15 à 30 minutes
- séquence B	48 heures (± 1)	48 heures (± 1)	48 heures (± 1)

3. METHODES D'ESSAI S'APPLIQUANT PLUS PARTICULIEREMENT AUX FLUIDES HYDRAULIQUES

3.1 Essai de performance des fluides hydrauliques

Toutes les méthodes d'essai qui ont pour but d'apprécier les performances des fluides hydrauliques sont identiques dans leur principe et simulent un circuit hydraulique. La figure n° 11 donne un schéma simplifié d'un circuit d'essai. Dans ses grandes lignes, un essai se déroule comme suit: le fluide contenu dans une bache thermostatisée est pompé à débit et pression constants; une fois détendu à une atmosphère, il passe dans un échangeur et retourne à la bache, le cycle ensuite continue. L'essai proprement dit est précédé d'une période de rodage de la pompe. A la fin de l'essai, le fluide est analysé pour contrôler la viscosité et l'indice de neutralisation. La pompe est démontée, nettoyée, inspectée et l'usure est mesurée par pesée. Sur ce principe général, il est aisé d'imaginer les conditions d'essai les plus diverses à condition que le matériel soit conçu

en conséquence. La méthode ASTM D. 2271-64T décrit un essai de ce type dont les conditions ne sont pas assez sévères pour le problème traité. Par contre Spar (43) décrit un équipement qui est bien adapté pour essayer les fluides hydrauliques réservés aux engins volant à grande vitesse; le tableau n° 10 en rassemble les conditions d'essai.

D'autres systèmes sont décrits s'inspirant plus particulièrement des conditions rencontrées dans les avions volant à grande vitesse. Galloway décrit plusieurs systèmes dont un SST simulator (44).

TABLEAU 10

**Essai de performances des fluides hydrauliques
Conditions d'essai d'après Spar (43)**

Pression de service	190 à 250 kg/cm ²
Vitesse de rotation	3.600 tours/minute
Débit	entre 2 et 35 l/minute
Température à l'entrée de la pompe	290°C
Durée de l'essai	non déterminée
Type de pompe	Pesco à piston axial

3.2 Mesure du module de compressibilité (bulk modulus)

La définition du module de compressibilité appelé "bulk modulus" par les Anglo-Saxons a été donnée au chapitre "Lubrifiants et fluides hydrauliques", pages 75, on trouvera ici un bref aperçu des diverses méthodes utilisées pour la détermination du module de compressibilité. On les divise en deux groupes:

- méthodes basées sur la détermination de la pression et du volume en fonction d'une température (méthodes PVT); ces méthodes conduisent à l'établissement de courbes pression-volume. Elles ont été compilées par Ellington et Eakin qui en ont dressé un inventaire (45).
- méthodes basées sur la mesure de la vitesse du son, particulièrement passées en revue et critiquées par Smith et al. (46).

3.2.1 Méthodes P.V.T.

Elles se sont développées suivant trois techniques particulières: la première, très pratiquée, utilise la compression au moyen de mercure, son dernier perfectionnement prévoyant un appareil en acier inoxydable dans lequel on observe le déplacement de l'interface fluide-mercure au moyen d'un petit flotteur métallique pourvu d'un transformateur linéaire différentiel.

On lit le déplacement du flotteur, donc de l'interface et, par suite, la modification du volume à l'aide d'un micromètre. A noter qu'un appareil en verre s'utilise également, on peut facilement observer le déplacement de l'interface mercure-fluide à l'aide d'un cathétomètre. L'emploi judicieux de tubes capillaires permet d'atteindre de hautes températures et des pressions maximales de 70 à 150 kg/cm².

La seconde méthode recourt à un appareillage comportant un récipient contenant le liquide étudié soumis, dans une enceinte à l'épreuve de la pression, à l'action compressive d'un liquide annexe. Cette méthode comporte un certain nombre de variables qui sont fonction de l'appareillage et de ce qu'on mesure; on peut citer: la quantité du liquide extérieur qui s'injecte dans l'échantillon expérimenté, le mouvement d'un piston flottant librement dans le récipient contenant l'échantillon du fluide, ou le déplacement d'un liquide tampon, le mercure par exemple, qui établit ou rompt un circuit électrique. La méthode Bridgman Sylphon, grâce à un contact électrique mobile fonction de la position de l'interface, permet de voir s'établir la courbe volume-pression recherchée.

La troisième méthode est basée sur la mise sous pression d'un volume connu d'un fluide. On annule ensuite cette pression et on mesure l'accroissement de volume du fluide détendu. Cette méthode ne donne qu'un point par expérience mais elle fait appel à un matériel très simple. Une variante à cette méthode, mais postulant un appareillage plus complexe, ne libère qu'une partie du fluide et permet plusieurs déterminations par expérience. Il est bien entendu qu'on doit attendre l'équilibre thermique avant de procéder aux mesures de volume si on désire des données isothermiques.

3.2.2 Méthodes soniques

Peeler et Green (47) ont décrit des méthodes soniques de détermination du module de compressibilité. Ces méthodes sont d'ailleurs en voie de supplanter les autres (PVT) car elles s'appuient sur les quantités mesurées et non plus sur leurs dérivées.

La première méthode fait appel à des interféromètres ultrasoniques, par déplacement des ondes soniques on peut créer par mise en phase et sortie de phase judicieuses des maxima et minima d'intensité faciles à enregistrer.

On peut ainsi calculer la longueur d'onde et la vitesse de propagation en partant de la fréquence connue de l'oscillateur.

Dans la méthode par pulsation, on détermine une pulsation d'ondes ultrasoniques à travers le fluide à partir d'un cristal de quartz. Un réflecteur renvoie les ondes au cristal original ou à un second cristal récepteur. On mesure le temps séparant émission et réception sur un oscilloscope. Connaissant le chemin parcouru, on peut calculer la vitesse.

Le troisième type de méthode détermine optiquement la vitesse. Ces méthodes s'appuient sur l'effet Debye-Sears: un train d'ondes ultrasoniques agit comme une grille de diffraction vis-à-vis de la lumière et ceci permet le calcul de la longueur d'onde de la vague sonique d'après l'enregistrement de l'image de la diffraction lumineuse et les déplacements des bandes qui s'y manifestent.

Il vaut la peine d'être signalé que plusieurs de ces phénomènes n'ont jusqu'ici été appliqués et vérifiés que sur des fluides à bas point d'ébullition. Leur extension aux fluides hydrauliques de la pratique implique la poursuite des travaux.

3.3 Essais de résistance au feu

Les points d'inflammabilité et de combustion, normalement déterminés sur tous lubrifiants ou fluides, ne permettent pas de savoir à coup sûr si un fluide est résistant ou non au feu. Ainsi, un ester phosphorique a des points d'inflammabilité et de combustion du même ordre de grandeur qu'une huile minérale de viscosité équivalente et pourtant son caractère de résistance au feu est bien admis. Quand on détermine un point d'inflammabilité, le liquide est progressivement chauffé jusqu'à un niveau où un début de décomposition se manifeste, les produits de dégradation peuvent être combustibles, c'est ce qui se passe avec les esters phosphoriques.

Le point d'autoinflammabilité, tel que décrit dans la norme ASTM D. 2155-63 T, n'est pas non plus un guide certain du caractère de résistance au feu. Ainsi les oxydes de polyphényle sont réputés pour leur haute température d'autoignition, néanmoins ils ne sont pas considérés comme résistant au feu.

Comme aucun essai simple n'existe pour apprécier ce caractère de résistance au feu, force a été d'en imaginer. Ces essais ont été conçus en essayant de serrer d'aussi près que possible la réalité; l'idée maîtresse est toujours la même: un circuit hydraulique peut présenter une fuite, le fluide libéré et projeté sous l'effet de la pression peut rencontrer une source chaude qui risque de provoquer l'inflammation. Sur ce thème, il est facile de broder, le fluide peut se présenter sous forme d'un jet ou d'un brouillard, il peut simplement s'écouler; sur son parcours, il est susceptible de rencontrer une flamme, un arc électrique ou une surface chaude. Tenant compte de tous ces paramètres, il est facile d'imaginer de très nombreux types d'essai et on ne s'en est pas privé, ce qui malheureusement complique la tâche car bien souvent, si un fluide peut passer l'un ou l'autre essai, il y en aura toujours certains pour lesquels il échouera.

L'American Society for Testing and Materials est consciente de l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir standardiser seulement quelques essais bien représentatifs de certaines conditions, c'est la tâche que s'est assignée le Comité D.2. En 1959, un Symposium sur les fluides hydrauliques a discuté de quelques essais d'évaluation des qualités de résistance au feu (48) et en 1966, une autre réunion a été consacrée tout spécialement au problème de l'évaluation de la résistance au feu des fluides hydrauliques (49).

Mc Cord (50) a examiné plus particulièrement le problème dans le cas des engins supersoniques, il arrive aux conclusions suivantes:

- (a) tous les tests actuellement proposés sont différents;
- (b) chacun est spécifique pour un point particulier;
- (c) certains tests sont en contradiction avec d'autres;
- (d) aucun essai n'est, en soi, suffisant pour les conditions rencontrées dans les engins supersoniques;
- (e) en considérant l'ensemble des essais proposés ainsi que leur variété, on met en doute leur validité ainsi que la possibilité de toute extrapolation d'un type de condition à d'autres.

Ker (51), partant de la constatation que statistiquement un grand nombre d'accidents d'avions ont pour point de départ le système de freinage du train d'atterrissage, a mis au point un essai qui utilise le système de freinage d'un avion Vanguard; un tel essai est sûrement très réaliste, mais peut-on raisonnablement imaginer qu'un tel équipement fasse l'objet d'une standardisation universellement admise?

Compte tenu de cette situation complexe, on se contentera de résumer les essais de résistance au feu retenus par les spécifications AMS 3150C et MIL-M-19457.

L'Aeronautical Material Specifications (AMS), sous la référence AMS 3150C (Réf.52) a émis une spécification couvrant un fluide hydraulique résistant au feu. La norme soumet le fluide à 4 essais d'inflammabilité et à la détermination de la température d'autoignition.

3.3.1 Essai de cure-pipe (flammability Wick test)

Un cure-pipe est trempé dans le fluide à essayer et égoutté pour en enlever l'excès. Le cure-pipe est monté sur un moteur d'essuie-glace qui lui assure un mouvement de va et vient à raison de 30 à 40 cycles par minute.

A chaque cycle le cure-pipe passe à travers la flamme non lumineuse d'un bec bunsen. On compte le nombre de cycles nécessaires pour avoir une inflammation permanente du cure-pipe.

3.3.2 Essai d'inflammation par vaporisation (flammability spray test)

On imprègne 10 gr de coton effiloché avec 20 gr d'huile moteur, on en fait une boule que l'on dépose sur le milieu d'une grille placée à environ 12 mm du fond d'un récipient métallique carré d'une trentaine de centimètres de côté et de 2,5 cm de haut. Le fluide à essayer est mis dans un pistolet pour peinture (orifice de 1,75 mm), la pression est réglée à 2,8 kg/cm² et le pistolet est réglé pour donner un jet conique dense.

La boule de coton est enflammée et on laisse le feu se développer. On active le feu avec le pistolet non branché sur le fluide et l'axe du jet est dirigé horizontalement. La pointe du jet se trouve à une cinquantaine de centimètres du foyer d'incendie. Quand le feu est bien attisé, on laisse partir le fluide qui se répand en brouillard. On note la réaction sur le feu suivant les mentions: activation, pas de changement, diminution.

3.3.3 Essai d'inflammation à haute température

Alors que dans l'essai précédent le fluide est vaporisé avec l'air, dans ce cas le fluide est vaporisé par le simple effet de la pression et on tente de l'enflammer avec un chalumeau oxy-acétylénique. Le fluide est mis dans un cylindre hydraulique et soumis à une pression d'azote de 70 kg (±5%). Le fluide est forcé à travers un trou de 0,36 mm de diamètre. La flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique est dirigée dans le jet entre 4 et 30 cm de l'orifice. Le résultat est noté comme suit: ne brûle pas, s'enflamme avec difficulté, s'enflamme immédiatement. S'il n'y a pas d'inflammation, on répète l'essai en écartant le chalumeau de l'orifice jusqu'à la limite du jet. On note la distance minimum à laquelle l'inflammation se produit en indiquant si l'inflammation est passagère ou continue.

Essai d'inflammation sur tube chaud (Manifold test). Cet essai simule ce qui peut arriver lorsqu'un fluide tombe sur une surface chaude.

Dans un tube d'acier d'environ 75 mm de diamètre extérieur légèrement incliné sur l'horizontale, on introduit un élément chauffant qui permet de maintenir la surface du tube aux environs de 700°C. Avant essai, le tube est nettoyé soit en le frottant avec de la laine de verre soit par sablage. L'essai consiste à verser sur le tube chaud 10 cc du fluide à essayer en 40 secondes au moins. On note si le fluide brûle ou ne brûle pas sur le tube ou bien s'il se met à brûler ou non quand il tombe du tube.

La US Navy a développé un essai original qui est repris dans la norme MIL-H-19457 s'appliquant à un fluide hydraulique résistant au feu. Il consiste à faire des essais de combustion dans un moteur CFR cétane. Pour les besoins de l'essai, le moteur est modifié de façon à pouvoir atteindre un taux de compression de 55/1, le système de refroidissement est corrigé pour permettre une circulation d'eau froide venant d'une source extérieure. Les conditions d'essai sont les suivantes:

- vitesse: 900 ± 9 tours/minute
- pression d'injection à l'ouverture: 105 kg ± 3,5
- débit d'injection: 30 ± 0,5 cc/minute
- température de l'air d'admission: 60°C
- température de l'eau: 26,7°C

Le moteur est mis en route pendant 45 minutes au moins à un taux de compression de 40/1 pour amener le moteur à la température d'équilibre. On purge l'arrivée de fuel et l'injecteur. Le taux de compression est alors amené à 50 et le moteur est alimenté pendant 15 secondes avec le fluide à essayer. Tout signe de combustion se traduit par une augmentation de pression qui peut être suivie sur un oscilloscope. L'alimentation est coupée et le moteur tourne pendant 45 secondes, deux autres essais de 15 secondes sont effectués chaque fois suivis d'une période de 45 secondes sans alimentation. En supposant qu'au taux de compression de 50 une combustion ait pu être décelée, des essais sont faits suivant le processus précédent mais en diminuant chaque fois de 2 points le taux de compression. Les essais sont poursuivis jusqu'à ce qu'on ait atteint le taux de compression auquel aucune combustion ne se produit.

3.4 Détermination de la résistance au cisaillement

Un fluide hydraulique circulant dans un circuit passe de façon continue à travers la pompe, les servo-mécanismes et divers étranglements qui le soumettent à des contraintes sévères qui peuvent modifier à la longue certaines de ses caractéristiques physiques. Il n'est pas rare de constater qu'après un certain temps de service, la viscosité du fluide hydraulique a diminué; c'est particulièrement sensible quand le fluide hydraulique contient un polymère pour en améliorer l'indice de viscosité, sous les contraintes mécaniques la longue molécule du polymère se coupe en morceaux ce qui entraîne une chute de viscosité et une diminution de l'indice de viscosité (53).

Lorsqu'un fluide est soumis à un essai de performance sur un circuit hydraulique d'essai, l'influence du cisaillement peut être notée en mesurant la viscosité avant et après l'essai. Le résultat peut être obtenu plus rapidement et avec une plus petite quantité de fluide en faisant appel à un appareillage spécialement développé pour déterminer la résistance au cisaillement. Il y a d'abord la méthode sonique (Sonic Shear test) (54) (55) (56) qui fait appel à un transducteur à magnétostriction. La méthode est simple: la tête de l'oscillateur sonique est

plongée dans le fluide, un échantillon de 30 cc est suffisant, le temps d'irradiation peut aller de 10 à 30 minutes. Le résultat est obtenu en exprimant en pourcentage la chute de viscosité au cours de l'essai. La méthode a été proposée dans l'édition 1961 de l'ASTM (57) mais par après il n'en a plus été fait mention; elle est néanmoins mentionnée dans diverses spécifications de fluide hydraulique dont la MIL-L-23699 et celle se référant au fluide hydraulique recommandé pour le Concorde.

Actuellement, la méthode la plus répandue en Europe est celle utilisant un injecteur de moteur Diesel, elle s'est révélée à l'usage supérieure à la méthode sonore car elle donne des résultats d'une meilleure reproductibilité. La figure n° 12 donne le schéma de l'appareil utilisé dans la méthode CECA (Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier) (58). Il est avant tout constitué par un injecteur Bosch dont le gicleur est réglé à 100 kg/cm². Un volume de 250 cc de fluide est soumis à un nombre défini de passages à travers l'injecteur; après 30 minutes de fonctionnement le fluide est soutiré de l'appareil et on en détermine les caractéristiques, principalement la viscosité.

Une méthode similaire a été développée par l'association des fabricants d'équipement hydraulique, elle est connue sous le nom de méthode A.H.E.M. (59).

3.5 Détermination de la contamination par les particules solides dans les fluides hydrauliques (Méthode 3009-1 du Fed. Test Method n° 791a du 27 juillet 1964).

La méthode consiste à filtrer le fluide hydraulique à travers une membrane filtrante puis à examiner le filtre au microscope pour déterminer le nombre et la taille des particules solides retenues.

Au départ, il faut un matériel d'une propreté rigoureuse; après avoir filtré une quantité connue de fluide, le filtre est examiné au microscope sous des grossissements de 45 et de 100. On opère un classement des particules en opérant comme suit:

(a) particules de taille inférieure ou égale à 100 μ , grossissement utilisé 100 x :

particules de 5 à 15 μ

particules de 15 à 25 μ

particules de 25 à 50 μ

particules de 50 à 100 μ

(b) particules de taille supérieure à 100 μ , grossissement utilisé 45 x :

particules avec rapport longueur/largeur < 10

particules avec rapport longueur/largeur > 10.

4. EXAMEN DES HUILES LUBRIFIANTES ET DES FLUIDES HYDRAULIQUES EN SERVICE

L'état d'une huile en service (que ce soit un lubrifiant ou un fluide hydraulique) est tributaire de très nombreux facteurs allant de la qualité même de l'huile en passant par la conception du moteur ou du circuit hydraulique, le type de l'avion et le genre de service. En ce qui concerne plus particulièrement le moteur, la tenue du lubrifiant est sensible aux points chauds, à la ventilation des zones lubrifiées, aux matériaux utilisés dans le circuit de lubrification, etc. Bedell (60) a montré que la même huile en service sur deux moteurs de fabrications différentes évolue très différemment après 600 heures (tableau n° 11).

TABLEAU 11

Caractéristiques d'une même huile après 600 heures de service sur deux réacteurs différents

	Huile neuve	Huile après 600 heures de service sur:	
		Moteur A	Moteur B
Acidité totale	0,2	0,25	1,1
Viscosité cs à 100°F	37	38	59

La différence marquée de comportement de l'huile lubrifiante dans les deux moteurs est surtout imputable au fait que dans le moteur A les points chauds ont été réduits au minimum alors que dans le moteur B le lubrifiant est utilisé à sa limite et des vidanges fréquentes sont recommandées.

Cet exemple montre qu'il est difficile de prévoir avec certitude le moment opportun pour changer d'huile, c'est pourquoi il est intéressant de pouvoir déterminer l'état d'un lubrifiant en service par une technique simple et surtout rapide qui permet de dire s'il est possible ou non de le laisser en service. L'intérêt d'une prompt détection de l'altération d'une huile tombe sous le sens, l'examen de l'huile est indicatif non seulement de sa

qualité mais aussi des organes lubrifiés; connaître l'état de l'huile permet de déceler des avaries qui, sans intervention, pourraient entraîner les conséquences les plus graves. Il va donc de soi qu'un tel examen est largement payant.

4.1 Lube-rater (61)

C'est un appareil développé par Pratt et Witney (61) permettant de détecter le changement de conductibilité électrique des huiles de synthèse dû à leur dégradation chimique en service. Le schéma de l'appareil est simple comme l'indique la figure n° 13. La pièce principale de l'appareil est une cellule en aluminium de 100 cc de capacité, c'est cette même cellule qui sert à faire l'échantillonnage de l'huile; une électrode est plongée au sein de l'échantillon d'huile contenue dans la cellule qui est immergée dans un bain maintenu à la température constante de 177°C (350°F). Le courant est fourni sous une tension de 22,5 V par une batterie nickel-cadmium, un microampèremètre indique la variation de résistance de l'échantillon d'huile.

Des échantillons d'environ 75 cc sont prélevés toutes les 300 heures de service et envoyés à un laboratoire central où ils sont examinés dans les 24 heures qui suivent leur réception. Si le résultat au Lube-rater excède la limite préétablie et provenant de l'expérience acquise, les responsables de l'engin incriminé sont alertés. L'interprétation demande une certaine prudence, elle n'est valable que pour autant qu'on soit sûr du type d'huile employé; il faut comparer les résultats d'une fois à l'autre car, si après une croissance régulière dans le temps de la conductibilité, on constate une montée brutale, même si cette dernière lecture est en-dessous de la cote d'alerte, c'est néanmoins l'indice d'une avarie à rechercher, à moins que ce ne soit une erreur d'échantillonnage, ce qui peut être assez rapidement repéré. Lorsqu'une lecture semble sortir quelque peu de la progression normale, les prélèvements d'échantillon se font toutes les 100 heures.

Le contrôle de l'huile au Lube-rater a l'avantage de permettre l'allongement des vidanges, en effet rien ne s'oppose à la prolongation de l'utilisation de l'huile si le contrôle en service donne des résultats satisfaisants. En appliquant à une huile de type 2 une telle surveillance, il a été possible d'étendre sa durée de service jusqu'à 3.500 heures et une durée de 2.000 à 2.500 heures peut être considérée comme une bonne moyenne; selon l'opinion de Pratt et Witney, sans le contrôle qu'assure le Lube-rater, la protection contre la détérioration accidentelle de l'huile n'aurait pu être assurée qu'en vidangeant systématiquement toutes les 300 heures.

4.2 Inspection spectrographique

Par spectrographie d'émission ou par spectrographie de rayons X, il est possible de déterminer les éléments métalliques se trouvant dans une huile. Appliquée aux huiles usagées (62) (63) (64) (65), cette technique permet de se faire une bonne idée de l'évolution de l'usure du moteur où l'huile a été en service. Cette technique est communément utilisée dans les chemins de fer où elle rend de grands services. Rien n'empêche son application à l'aviation et le Bureau of Naval Weapons aux USA a accordé à cette technique le mérite qui lui revient (66).

Cette inspection spectrographique est accomplie dans le même esprit que ce qui est fait avec le Lube-rater. Les échantillons peuvent être seulement de quelques centimètres cubes ce qui en facilite l'acheminement. Le résultat obtenu est plus élaboré que ce qu'on peut attendre de la technique précédente; en effet, la technique spectrographique analyse simultanément plusieurs métaux préalablement sélectionnés sur la base de leur présence dans les organes lubrifiés. Si un des métaux se présente soudainement en concentration anormale, on peut non seulement prévoir l'avarie mais même la localiser en tenant compte du type de métal incriminé. Bond (66), dans son étude, signale des cas où la détection préalable de l'ennui mécanique a évité la perte de l'appareil ce qui ne peut que justifier pleinement l'emploi d'une telle technique qui a le mérite d'être rapide (une dizaine de minutes) à partir du moment où le spectrographe a été programmé et étalonné en conséquence. En ce qui concerne les fluides hydrauliques, c'est sûrement la manière la plus efficace pour contrôler les usures anormales qui pourraient apparaître dans le circuit hydraulique en cours de service.

III. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES GRAISSES LUBRIFIANTES

Quelle que soit leur application future, les graisses sont soumises à des essais classiques qui peuvent être classés en trois catégories: essais chimiques, essais physiques et essais mécaniques.

Compte tenu des conditions spéciales qui prévalent sur les engins volant à grande vitesse, il a été nécessaire de développer des essais mécaniques spéciaux qui s'inspirent des conditions qui peuvent être rencontrées dans des vols supersoniques ou hypersoniques. Les tableaux numéros 12, 13 et 14 rassemblent les méthodes auxquelles il est le plus souvent fait appel dans les domaines chimique, physique et mécanique. Ces divers tableaux donnent les équivalences entre les principaux recueils de méthodes d'analyse et d'essai.

La pénétration, le point de goutte et la viscosité apparente sont trois méthodes spécifiques des graisses compte tenu de leur nature plastique, ce sont les seules qui seront brièvement décrites; les autres méthodes tant chimiques que physiques sont le plus souvent de la même inspiration que celles employées pour les huiles, il serait fastidieux de s'y attarder. Il existe de nombreux essais mécaniques applicables aux graisses et il est nécessaire là aussi de faire une sélection en tenant compte du sujet traité.

TABLEAU 12

Méthodes officielles d'essai sur graisses lubrifiantes

Essais chimiques

	Federal Test Method Standard 791a sept. 63	ASTM 1967	Institute of Petroleum 26e édition 1967	Règlement AIR 1650/A 20 janvier 1961	DIN Juin 1964	GOST URSS(1)
Analyse	5412.6	D. 128	-	-	-	5211-50
Cendres sulfatées	5412.6	D. 128 section 5 à 6	5-42	2.5	51803	
Insolubles	5412.6	D. 128 section 10	-	2.4	-	
Acidité et alcalinité(2)	5412.6	D. 128 section 18	37-66	-	51809	6707-57
Teneur en eau(2)	5412.6	D. 128 section 21	74-64	-	51582	1548-42
Gonflement des caoutchoucs synthétiques	3606	-	-	1.6	-	
Stabilité à l'oxydation (à la bombe)	3453.1	D. 942-56	142-65	2.3	-	
Influence du cuivre sur la vitesse d'oxydation de la graisse	-	D. 1402	-	-	-	5734-62
Influence de la graisse sur cuivre	5314.1	D. 1261-55	-	2.2	-	
Corrosion/lamelle de Cu à 100°C(2)	5309	-	112-56	2.1	-	1037-41
Résistance aux carburants	5414.1	-	-	-	-	
Résistance aux solutions aqueuses	5415	-	-	-	-	

(1) dans la plupart des cas, les méthodes soviétiques GOST sont différentes des méthodes occidentales devant résoudre le même problème.

(2) ces méthodes présentent des différences peu importantes.

TABLEAU 13

Méthodes officielles d'essai sur graisses lubrifiantes

Essais physiques

	Federal Test Method Standard 791a sept. 63	ASTM 1967	Institute of Petroleum 26e édition 1967	Règlement AIR 1650/A 20 janvier 1961	DIN Juin 1964	GOST URSS (1)
Pénétration (2)	311.7	D. 217-65 T	50/64	1.1	51.804	5346-50
Stabilité au malaxage	313.2	-	-	4.1	-	-
Point de goutte	1421.1	D. 566-64	132/65	1.7	51.801	-
Point de goutte de graisse pour large gamme de températures	-	D. 2265-65 T	-	-	-	-
Teneur en impuretés solides (2)	3005.2	D. 1404-64	134/56	1.4	-	9270-54
Séparation d'huile (statique)	321.2	-	T 21/63 (3)	1.5	-	-
(par pression d'air)	322.3	D. 1742-64	-	-	-	-
Pertes par évaporation	351.2	D. 972-56	183/63 T	1.3	-	9566-50
Viscosité apparente	306.4	D. 1092-62	-	1.2	-	-
Stabilité au stockage	-	-	-	4.3	-	-

(1) dans la plupart des cas les méthodes soviétiques GOST sont différentes des méthodes occidentales devant résoudre le même problème.

(2) ces méthodes présentent des différences peu importantes.

(3) cette méthode résout le même problème en utilisant un appareillage totalement différent.

TABLEAU 14
Méthodes officielles d'essai sur graisses lubrifiantes

Essais mécaniques

	Federal Test Method Standard 791a sept. 63	ASTM 1967	Institute of Petroleum 26e édition 1967	Règlement AIR 1650/1 20 janvier 1961	DIN Juin 1964	GOST URSS ⁽¹⁾
Tendance au coulage	3454.2	D. 1263-61	-	-	-	
Résistance à l'eau	3252.3	D. 1264-63	215/66	3.1	51.807 ⁽²⁾	
Propriétés anti-rouille	4012.1	D. 1743-64	220/67 T ⁽²⁾	4.2	-	
Performance dans des paliers à températures élevées	331.1	-	-	3.3	-	
Performance dans des paliers à températures élevées: (a) méthode CRC-L-35 (b) méthode CRC-L-35-59	333 -	- -	- -	- -	- -	
Performance des graisses sur roulements à billes	-	D. 1741-64	168/65 T ⁽²⁾	-	51.806	
Couple à basse température	334.2	D. 1478-63	186/64 T ⁽²⁾	3.2	-	
Usure d'engrenages	335	-	-	3.5	-	
Capacité de charge portante, moyenne de Hertz - machine 4 billes	6503	-	-	3.4	-	
Propriétés d'usure - machine 4 billes	6514.2	D. 2266-64 T	-	-	-	
Capacité de charge portante - machine Timken	6505	D. 2509-66 T	-	-	-	
Comportement de la graisse sur moteur électrique (essai demandé par la spécification MIL-G-15719A)	-	-	-	-	-	
Essai de vibration (essai demandé par la spécification MIL-G-27549)	-	-	-	-	-	

(1) dans la plupart des cas les méthodes soviétiques GOST sont différentes des méthodes occidentales devant résoudre le même problème.

(2) cette méthode résout le même problème en utilisant un appareillage totalement différent.

1. METHODES D'ANALYSE POUR LES GRAISSES LUBRIFIANTES

1.1 Pénétration

Elle exprime la consistance de la graisse. La pénétration d'une graisse est mesurée par la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle s'enfonce un cône standardisé dont la pointe est posée sur la surface de la graisse maintenue à une température voisine de 25°C.

L'essai peut être fait sur la graisse telle qu'elle sort de son récipient ou bien, ce qui est plus réaliste, après avoir été travaillée dans un pétrisseur (grease worker) qui est une plaque perforée que l'on force à travers la graisse. Normalement, on soumet la graisse à 60 mouvements d'aller et retour du pétrisseur, mais le pétrissage peut être poussé plus loin. La pénétration obtenue après pétrissage s'appelle la pénétration travaillée.

Le National Lubricating Grease Institute (N.L.G.I.) a classé les graisses en 9 catégories suivant leur pénétration (tableau n° 15).

TABLEAU 15

Grades N.L.G.I. des graisses lubrifiantes
suivant leur pénétration travaillée

Grade N.L.G.I.	Fourchette de pénétration
000	445 à 475
00	400 à 430
0	355 à 385
1	310 à 340
2	265 à 295
3	220 à 250
4	175 à 205
5	130 à 160
6	85 à 115

Au plus le grade N.L.G.I. est élevé, au plus consistante est la graisse.

1.2 Point de goutte

C'est la température à laquelle la graisse passe, dans des conditions données, de l'état semi-solide à l'état liquide. La graisse est chargée dans une cupule qui s'emboîte à l'extrémité, côté bulbe, d'un thermomètre. Le thermomètre et sa cupule sont emboîtés dans un tube et le tout est mis dans un bain dont on fait monter régulièrement la température. Le point de goutte est la température à laquelle tombe la première goutte de graisse.

1.3 Viscosité apparente

La viscosité apparente d'une graisse lubrifiante est le rapport de la contrainte de cisaillement au taux de cisaillement et elle s'exprime en poises. Les graisses ne suivant pas la loi de Newton, ce rapport varie en fonction du taux de cisaillement. Le taux de cisaillement correspond au gradient de vitesse suivant la direction radiale du capillaire; il est proportionnel au rapport de la vitesse linéaire d'écoulement au diamètre du capillaire; il s'exprime en inverse de seconde appelée: seconde réciproque.

La prise d'essai est forcée à travers un capillaire au moyen d'un piston flottant mû par un système hydraulique. La viscosité apparente est calculée au moyen d'un piston flottant mû par un système hydraulique. La viscosité apparente est calculée au moyen de l'équation de Poiseuille à partir du débit prédéterminé et de la force développée. La méthode d'essai s'applique à des graisses dont les viscosités apparentes sont comprises dans les limites suivantes:

- 25 à 100.000 poises pour un taux de cisaillement de 10 sec réciproques;
- 1 à 100 poises pour un taux de cisaillement de 15.000 sec réciproques.

La courbe de viscosité apparente est tracée en fonction du taux de cisaillement en utilisant des échelles logarithmiques.

2. METHODES D'ESSAI SUR GRAISSES LUBRIFIANTES

2.1 Essais de roulement

De nombreux types d'essais sur roulements ont été mis au point. Leur principe général est toujours le même: un roulement enduit de graisse tourne à une vitesse donnée, sous une charge donnée et à une température donnée; l'essai

est conduit soit pour une durée déterminée, soit jusqu'à la panne. Le Federal Test Method Standard n° 791a décrit, sous les numéros 331-1 et 333 deux types d'essai qui ont l'avantage d'être repris dans plusieurs spécifications.

2.1.1 Performances des graisses lubrifiantes dans des roulements anti-friction à température élevée (Méthode n° 331-1 du Fed. Test Method Std. n° 791a du 30.12.1961)

Le but de cet essai est de déterminer le comportement des graisses lubrifiantes dans des roulements opérant à 121 et 150°C. L'appareillage est essentiellement composé d'un bâti en fonte qui sert de support à deux roulements auxiliaires qui supportent un arbre horizontal entraîné par courroie au moyen d'un moteur électrique; la vitesse de rotation de l'arbre est réglée à 10.000 ± 200 tours/minute. En bout d'arbre est monté un roulement d'essai (à 8 billes - type SKF 6204 ou Conrad 204 K) qui est logé dans un four thermostaté permettant le maintien de la température à 121 ou 150°C. On applique sur le roulement une charge axiale de 5 lb (2,3 kg) à l'aide d'un ressort et une charge radiale de 3 lb (1,35 kg) à l'aide d'un poids prenant appui sur la bague extérieure du roulement et sortant hors du four. La figure n° 14 schématise l'appareil.

Avant de mettre en route, le roulement d'essai est enduit à la main avec 3 grammes de graisse, puis mis en place. L'essai est cyclique, un cycle est composé d'une période de marche de 21½ heures suivie d'une période d'arrêt de 2½ heures pendant laquelle le roulement a le temps de se refroidir complètement. Les cycles se répètent jusqu'à ce que le nombre d'heures requis par l'essai soit atteint ou qu'un ennui oblige à arrêter l'essai.

Les défaillances en cours d'essai peuvent se manifester de trois façons:

- le couple de friction augmente suffisamment pour surcharger le moteur et entraîner le déclenchement du disjoncteur;
- le roulement d'essai se bloque et il y a glissement de la courroie au démarrage de l'essai;
- il y a un écoulement excessif de graisse ou d'huile hors du logement du roulement d'essai.

2.1.2 Méthode n° 333 du Fed. Test Meth. Std. n° 791a du 30.12.1961 ou Essai CRC désignation L-35

L'appareil est essentiellement composé d'un arbre monté sur deux roulements et portant le roulement d'essai qui est du type SAE 204 en acier résistant à la chaleur.

Le roulement est soumis à une charge axiale de 5 lb (2,3 kg) et à une charge radiale identique. Le roulement d'essai est placé dans un four thermostaté pouvant être porté jusqu'à une température de 316°C (600°F).

L'essai se fait par terme de 4 cycles comprenant une période de marche de 20 heures suivie de 4 heures d'arrêt pendant lesquelles le roulement a le temps de se refroidir. Après les quatre cycles, il y a un arrêt de 72 heures qu'il y a avantage à faire coïncider avec un week-end. Le processus d'essai est poursuivi jusqu'à ce que le nombre d'heures requis pour l'essai soit atteint, à moins qu'au préalable un ennui mette fin à l'essai. Normalement l'essai se fait à 232°C (450°F) et à 10.000 tours/minute mais les conditions peuvent être plus sévères, par exemple 300°C et 20.000 tours/minute.

2.1.3 Couple à basse température (Essai ASTM D. 1478-63)

Cette méthode d'essai détermine jusqu'à quel point une graisse pour basse température peut retarder la rotation d'un roulement à billes tournant lentement sous une température très basse. Cette technique d'essai s'applique surtout aux graisses ayant un faible couple à des températures aussi basses que -54°C (-65°F); elle permet de déterminer un couple de démarrage et un couple de service.

L'essai se fait avec un roulement n° 204 qui a été complètement enduit de graisse, il est placé dans une enceinte dont la température est abaissée à -54°C et maintenu à cette température pendant 2 heures. On fait alors tourner la bague intérieure du roulement à raison de 1 tour/minute et on mesure la force nécessaire pour maintenir en place la bague extérieure.

Pour une consistance donnée de la graisse, le couple est principalement fonction de la viscosité de l'huile à la température de l'essai.

2.2 Essai de vibration SKF-Fafnir

L'expérience a confirmé que les vibrations peuvent avoir un effet néfaste sur le comportement de certaines graisses, aussi y a-t-il lieu d'en vérifier préalablement l'influence.

L'appareil employé pour cet essai a été mis au point par les firmes SKF et Fafnir. Il comprend deux rouleaux en acier trempé, ils sont montés de telle façon qu'ils se touchent sur leur circonférence, leurs axes sont parallèles et situés l'un au-dessus de l'autre. Les roulements d'essai sont montés dans les rouleaux, les bagues intérieures sont stationnaires tandis que les bagues extérieures suivent les oscillations du rouleau. Le rouleau supérieur et son roulement sont montés sur un axe pivotant à un bout et chargé à l'autre, le mouvement vibrant est obtenu par une bielle entraînée par un moteur, l'angle d'oscillation peut être soit de 10° soit de 35°. La charge est appliquée à l'aide d'un vérin relié à un dynamomètre. Les roulements d'essai sont chauffés thermiquement à l'aide de cartouches chauffantes situées respectivement au voisinage de la bague intérieure et de la bague extérieure.

La température d'essai est de 218°C, la charge appliquée est de 1.800 kg (4000 lb), le mouvement de vibration se fait à raison de 250 cycles/minute avec un angle d'oscillation de 10°.

2.3 Essais d'usure sur engrenages

L'essai le plus couramment utilisé est décrit dans la méthode n° 335-1 du Fed. Test Method Std. n° 791a. L'appareillage employé est connu sous le nom de Navy Gear Wear Tester, il a été développé afin de déterminer le pouvoir lubrifiant relatif des graisses et plus particulièrement celles à base d'huile synthétique. L'appareil consiste essentiellement en une combinaison d'engrenages hélicoïdaux en bronze et en acier. L'engrenage en bronze est monté sur l'axe de commande et l'engrenage en acier sur l'axe entraîné.

Le jeu d'engrenages est soumis à un mouvement de va-et-vient créé par un ruban métallique s'enroulant et se déroulant sur un tambour de 1 pouce de diamètre solidaire de l'engrenage moteur en bronze, l'amplitude du mouvement est de 8 cm. L'engrenage en acier est solidaire d'un tambour identique au précédent, il entraîne dans son mouvement la charge constituée par un poids de 5 ou 10 lb (2,3 ou 2,6 kg). La cadence du mouvement de va-et-vient est de 50 cycles/minute.

On commence par entreprendre un essai de 1.500 cycles en employant du di-2-éthylhexyl sébaçate comme lubrifiant. Si l'usure de l'engrenage en bronze est inférieure à 2,0 mg, le jeu d'engrenages est valable pour l'essai. Les engrenages sont alors nettoyés et enduits de la graisse à essayer. Il y a une première séquence de 6.000 cycles avec la charge de 5 lb, à la suite de quoi la perte de poids de l'engrenage en bronze est mesurée. Les engrenages propres sont remontés et enduits de graisse et une seconde séquence de 3.000 cycles avec la charge de 10 lb est mise en route; en fin d'essai l'engrenage en bronze après nettoyage est repesé. Le résultat d'essai est exprimé, pour chacune des séquences, en perte de poids à 0,1 mg près par 1.000 cycles.

IV. METHODES D'ANALYSE ET D'ESSAI POUR LES LUBRIFIANTS SOLIDES

Un lubrifiant solide utilisé sous forme de film peut être analysé par des méthodes chimiques et encore mieux des méthodes physiques. Il peut être soumis à des essais classiques pour en déterminer l'adhésion (méthode 3810, FTMS n° 791a), la résistance aux fluides, la résistance à la chaleur (méthode 3805, FTMS n° 791a) ainsi que la résistance à la corrosion (méthode 3804, FTMS n° 791a).

Pour évaluer l'endurance à l'usure des films solides on se trouve en présence de pratiquement autant d'essais qu'il y a de laboratoires s'intéressant à la question. Devine (1) a répertorié 26 différentes machines et la liste n'est sans doute pas complète. Le Coordinating Research Council (CRC) a essayé de mettre un peu d'ordre parmi ces moyens d'investigations disparates et a finalement porté son choix sur deux machines d'essai: la Falex et la Mac Millan. Mais ces deux machines ne montrent aucune corrélation entre elles et qui pis est, pour un même type de machine, la répétabilité d'un laboratoire à l'autre n'est pas excellente. Néanmoins les résultats obtenus sur la machine Falex s'étant avérés meilleurs, les instances officielles américaines concernées par le problème des lubrifiants solides ont tranché en faveur de la machine Falex. La méthode 3807 (27 juillet 1964) du "Federal Test Method Standard n° 791a" décrit un essai d'endurance à l'usure des films lubrifiants solides et secs utilisant la machine Falex. La machine est constituée avant tout par deux pièces d'acier prenant en mâchoire un axe en acier animé d'un mouvement de rotation; une charge progressive est appliquée sur les mâchoires (figure n° 15). Avant l'essai, le film de lubrifiant solide est déposé sur les surfaces préalablement phosphatées des deux pièces d'acier formant mâchoires. Le film est le plus souvent appliqué par pulvérisation, son épaisseur doit se situer entre 0,01 et 0,005 mm.

L'endurance du film de lubrifiant solide est mesurée par le temps nécessaire pour qu'il y ait une montée brusque du couple pouvant aller jusqu'à la rupture de l'axe. La vitesse de rotation de l'axe est de 290 ± 10 tours/minute. La charge est appliquée progressivement d'abord 3 minutes à 300 lb, puis 1 minute à 500 lb et 1 minute à 750 lb, on passe alors à 1.000 lb et l'essai est poursuivi jusqu'à ce qu'il y ait claquage.

La méthode n° 3812 (27 juillet 1964) du Fed. Test Method Std. n° 791a permet de déterminer la portance du film lubrifiant solide en utilisant toujours la machine Falex. La préparation de l'essai se fait comme dans la méthode 3807, une fois que la charge atteint 500 lb, on l'augmente par incréments de 250 lb et à chaque charge on laisse tourner la machine pendant une minute; la charge plafond est 2500 lb à moins qu'il n'y ait préalablement échec. La limite de portance du film est donnée par la charge à laquelle il n'est plus possible de faire tourner l'axe de façon satisfaisante pendant la minute.

Campbell et al. décrivent dans leur ouvrage sur les lubrifiants solides (67) d'autres types de machine permettant de déterminer les coefficients de friction ou l'usure, malheureusement souvent ces machines ne sont que des prototypes qui n'ont pas quitté l'enceinte du laboratoire où elles ont été conçues. Le tableau n° 16 emprunté à Campbell et al. donne sommairement les caractéristiques de quelques-unes de ces machines.

Cosgrove et al. (68) ont décrit un essai sur machine quatre billes modifiée pouvant être utilisé pour éprouver les lubrifiants en poudre. L'assemblage des quatre billes est placé dans une enceinte chauffante pouvant monter jusqu'à 550°C, les billes sont en un alliage cobalt-chrome-vanadium pouvant supporter des températures élevées. Le lubrifiant en poudre est mis sous forme de pâte à l'aide d'un polyisobutylène qui a l'avantage de se décomposer à chaud en ne donnant que des constituants volatils. Une autre technique consiste à injecter le lubrifiant en

poudre quatre fois par minute au point de contact des quatre billes. Les quantités introduites à chaque injection sont de l'ordre de 0,05 gr ce qui est suffisant pour renouveler le lubrifiant en évitant l'ennui d'un excès. Les auteurs ont surtout utilisé cette technique avec des phtalocyanines, ils ont pu ainsi en déterminer le bas coefficient de friction et constater que le film formé est tenace et s'use peu.

TABLEAU 16

Appareils communément utilisés pour l'essai des lubrifiants solides

Nom	Principe général	Température °C	Environnement	Charge
Machine Falex	Axe entre 2 blocs en forme de V	ambiante	air	variable max. 2.000 kg
Alpha-Molykote LFW-1	Un bloc frottant sur un anneau tournant	ambiante	air	variable max. 270 kg
Alpha-Molykote LFW-2	Un bloc frottant sur un anneau tournant	ambiante	air	variable max. 500 kg
Hohman A-6	Deux blocs frottant sur un anneau tournant	ambiante à 850°	air	variable max. 300 kg
Midwest Research Institute Mark VB	Deux blocs frottant sur un anneau tournant	ambiante à 800°	10 ⁻⁶ torr	variable max. 270 kg
MRI "3 pellets wear life apparatus"		ambiante	air ou azote	300 gr/contact
Appareil pour frottement sous vide MRI	3 pastilles sur une piste circulaire plate	ambiante à 200°	10 ⁻⁷ torr	300 gr/contact
Machine d'essai à palier oscillant MRI	roulement sphérique	ambiante à 500°	air	variable max. 700 kg/cm ²
Alpha-Molykote LFW-3	anneau sur bloc plat	ambiante à 650°	air	variable de 50 à 2.250 kg
Alpha-Molykote LFW-4	axe et coussinet	ambiante	air	variable max. 5.000 kg
Machine à haute charge de la NASA (Marshall)	plat sur plat	ambiante	air	variable max. 10.000 kg/cm ²
Machine pour frottement et usure NASA (Lewis)	disque plat coulissant dans une glissière hémisphérique	très basse jusqu'à +1200°	air	variable
Machine Westinghouse	un anneau tournant à plat sur un disque	ambiante	air	variable max. 150 kg/cm ²

BIBLIOGRAPHIE

I. OUVRAGES A CONSULTER

Book of A.S.T.M. Standards - Part 17 - Ed. 1967, published by the A.S.T.M.

I.P. Standards for petroleum and its products - Part I, sections 1 & 2 - 25th ed., 1966 published by the Institute of Petroleum.

D.I.N. Taschenbuch 20, Mineralöl-und Brennstoffnormen, Benth-Vertrieb GmbH, juin 1964.

Federal Test Method Standard n° 791 - Lubricants, liquid fuels and related products; methods of testing.

Méthodes d'essai des produits pétroliers "N.F." Bureau de Normalisation du pétrole - 16, avenue Kléber - Paris 16e.

Essai des graisses, AIR 1650/A Direction technique et industrielle de l'aéronautique Ed. n° 2, 20.1.61.

Gosouudarstvennie Standartiy (GOST) - URSS - Nephteproductiy - Tomes 1 et 2 - Moscou 1965.

Laboratory test methods gas turbine lubricants, Rolls-Royce non-metallic laboratory, May 1965.

II. REFERENCES

1. Devine, M. J.,
et al. Lub. Eng., Vol.21, n° 1, p.16-26, janv. 1965.
2. - *Investigation of Thermal Stability of Aviation Turbine Fuels with CFR Fuel Coker.* CRC project CFA-2-54, juillet 1957.
3. - *Fuel Thermal Stability Exchange Program.* CRC project CA-2-58, septembre 1958.
4. Bagnetto, L. *Thermal Stability of Hydrocarbon Fuels.* Air Force Aeropropulsion Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base APL-TDR 64-89, p.III.
5. Burggraf, F.,
Shayeson, M. S.A.E. Journal, Vol.74, n° 2, p.82, fév. 1966.
6. Bachman, K.C. S.A.E. Journal, Vol.74, n° 4, p.48-52, av. 1966.
7. Armstrong, W.H.,
et al. Petrol. Process, Vol.12, fév. 1957.
8. Landen, E.W. Proceedings of the 5th annual diesel fuel conference of the US Bureau of Mines, Bartlesville, Oklahoma, Mai 1961.
9. McBrian, R. Paper n° 57,RR.6, ASME railroad division Conference, Chicago, avril 1957.
10. Johnson, J.E.,
et al. Ind. Eng. Chem., Vol.47, n° 6, p.1226-30, juin 1955.
11. Shuler, R.,
et al. Naval Research Laboratory, Report 5553, oct. 1960.
12. Kittredge, G.D. Special Report, Navy Contract NO as 52-132-C, amdt. 13, Phillips Res. Div. Report 1524-56 R, juillet 1956.
13. Johnston, R.K.,
Shamblin, J.E. *High-Temperature Fuels Research and Test Methods Development.* Supplementary Report, Air Force Contract AF 33(616) 5702, Southwest Research Institute, Report n° PS 309, fév. 1960.
14. - Evaluation of CRC luminometer (CRC project n° CA-16-58) Aviation fuel, lubricant and equipment research committee of the CRC, mars-avril 1959.
15. - Millipore - Analyse et contrôle de la pollution dans les carburants d'aviation - Bulletin technique AG-1.
16. - US Air Force Technical Manual "Testing of Aviation Fuels at Base Level" (T.O. 42 BI-1-13).
17. - US Air Force Technical Manual "Quality Control of Fuels and Lubricants" (T.O. 42 B-1-1).

18. - A.S.T.M. Proposed Method of Test for Particulate Contamination in Aviation Turbine Fuels (Matched Weight Filter method).
19. Groff, J. *A B C du graissage*. Ed. Technip, 1961.
20. Kelly, C.I. Refutas viscosity-temperature chart, Baird & Tatlock Ltd.
21. - Fina Abaque viscosité-température, Scientific publications (GB) Ltd.
22. Smith, A.,
Menzies, A.W.C. J. Am. Chem. Soc., Vol.32, 891, 907, 1412 (1910).
23. Fisch, K.T.,
Verderame, F.D. *Automatic Apparatus for Thermal Stability Determination*. A.C.S. Pet. Chem. Div., Vol.5, n° 2, B 75, av. 1960.
24. Baber, B.B.,
et al. *Laboratory Tests for Evaluating Supersonic Transport Engine Lubricants* - Proceedings of the USAF aerospace fluids and lubricants conference - p.36-56, juin 1964.
25. Baber, B.B.,
et al. ASD Technical documentary report ASD-TDR 63-264, mars 1963.
26. Reynolds, H.W. S.A.E. publ. n° SP-134, p.3-5, National Aerospace engineering and manufacturing meeting, oct. 1962.
27. - *Test Technique for CRC Cooperative Program n° 1 Using Erdco Bearing Rig*. Coordinating Research Council, 12 août 1960.
28. Peeler, R.L.,
Kovacich, S.A. Ind. Eng. Chem., Vol.51, n° 6, p.749-52, juin 1959.
29. Boerlage, G.D. Engineering 136, 46 (1933).
30. Block, H. *Seizure Delay Method for Determining the Seizure Protection of EP Lubricants*. SAE Trans. 44, 193 (1939).
31. - Roxana : Brown - General Electric modification.
32. Ryder, E.A. *A Gear and Lubricant Tester Measures Tooth Strength and Surface Effects*. ASTM Bulletin n° 148, p.69, oct. 1947.
33. Ryder, E.A. *A Test for Aircraft Gear Lubricants*. ASTM Bulletin n° 184, p.41, sept. 1952.
34. Ku, P.M. *Gear Scuffing Characteristics*. Publication SAE n° SP 234, oct. 1962.
35. Ryder, E.A. Lub. Eng., Vol.15, n° 18, p.318, août 1959.
36. Mausion, H.D. J. of Inst. of Pet., n° 344, août 1952.
37. Bade, E. *Development of the IAE Gear Machine Mk II to enable Lubricating Oils to be Tested at High Temperatures and High Speeds*. RAE Tech. Note Mech. Eng. 337 (unclassified), mai 1961.
38. Benzing, R.J. Lub. Eng., Vol.16, n° 12, p.583-90, déc. 1960.
39. Niemann, G.,
et al. ASLE Trans. - Vol.4, n° 1, p.71-86, 1961.
40. Niemann, G.,
et al. VDI Ber., Vol.20, p.133, 1957.
41. Niemann, G.,
et al. Erdöl & Kohle, Vol.12, p.472-480, 1959.
42. Bartholomaei, N.T.,
et al. *A Practical Approach to Jet Engine Lub. Evaluation*. SAE pub. n° 650815, oct. 1965.
43. Spar, C. *Hydraulic Fluids for the Supersonic Transport*. Proceedings of the USAF aerospace fluids and lub. conference, p.120-128, juin 1964.
44. Galloway, C.W. *Supersonic Transport Fluid Evaluation Program*. Publication SAE n° 650328, 1965.
45. Ellington, R.T.,
Eakin, B.E. Proceedings of the national conference on industrial hydraulics, Vol.XI, p.163-167, 1955.

46. Smith, L.H.,
et al. National conference on industrial hydraulics, Vol.XVI, p.179, 1960.
47. Peeler, R.L.,
Green, J. ASTM Bulletin, n° 235, p.51-57, janv. 1959.
48. - *Symposium on Hydraulic Fluids*. ASTM Special technical publication n° 267, 1959.
49. - *Fire Resistance of Hydraulic Fluids*. ASTM Special technical publication n° 406, 1966.
50. McCord, R.S. *Comments on Aircraft Fluid Fire Hazard Assessment*. ASTM Special technical publication n° 406, p.40-49, 1966.
51. Ker, R.A.C. *Survey of Techniques for the Evaluation of the Fire Resistance Properties of Aviation Hydraulic Fluids*. ASTM Special technical publication n° 406, p.169, 194, 1966.
52. - Aeronautical Material Spec., Society of Automotive Engineers - N.Y. - 15 janvier 1960.
53. - *The Effects of Polymer Degradation on Flow Properties of Fluids and Lubricants*. ASTM Special technical publication n° 382, janv. 1964.
54. Gironda, A.J.,
et al. WADC Technical Report 55.62, mars 1955.
55. Van Horne, W.L. A.C.S. div. of Pet. Chemistry, Vol.1, n° 4. *Additives in lub.*, p.26-31, sept. 1956.
56. Trop, D.C. WADC Technical Report 60-467, juillet 1960.
57. - ASTM Standards on petroleum products and lubricants, Appendix XII, p.1160, 38th Ed., oct. 1961.
58. - Communauté Européenne du charbon et de l'acier. Deuxième rapport concernant les spécifications et conditions d'essais relatives aux liquides difficilement inflammables. Annexe n° VIII, Luxembourg, 16.X.1964.
59. - Association of hydraulic equipment manufacturers Ltd (AHEM), Report on the development of a shear stability test method - S. 1950, 13 avril 1967.
60. Bedell, D.W. Air World, Vol.18, n° 16, p.148-152, mai/juin 1966.
61. Reynolds, M.W., Jr *Extension of Drain Periods in Gas Turbine Engines Using Improved Synthetic Lubricants*. SAE paper n° 650814, oct. 1965, ou Airway, p.91-97, janv.-fév. 1966.
62. Souillard, G.,
et al. Colloquium Spectroscopicum internationale, VIII, p.130-140, 1959.
63. Van Rysselberge, J. *Analyse Spectrographique des Huiles de Graissage*. Communication privée, Symposium Automobile Européen, 1965.
64. - ASTM Special technical publication n° 214, Symposium on railroad materials, lubricating oils.
65. Sokolov, A.I. Spekt. Met. prim., p.78-80, 1964.
66. Bond, B.B. *Effectiveness of the Spectrometric Oil Analysis Method for Monitoring Aircraft Mechanisms* - Defence supply agency, AD 609746, juin 1964.
67. Campbell, M.E.,
et al. *Solid Lubricants*. Technology survey, NASA, mai 1966.
68. Cosgrove, S.L.,
et al. ASLE transaction, Vol.2, n° 2, p.217-224, 1960.

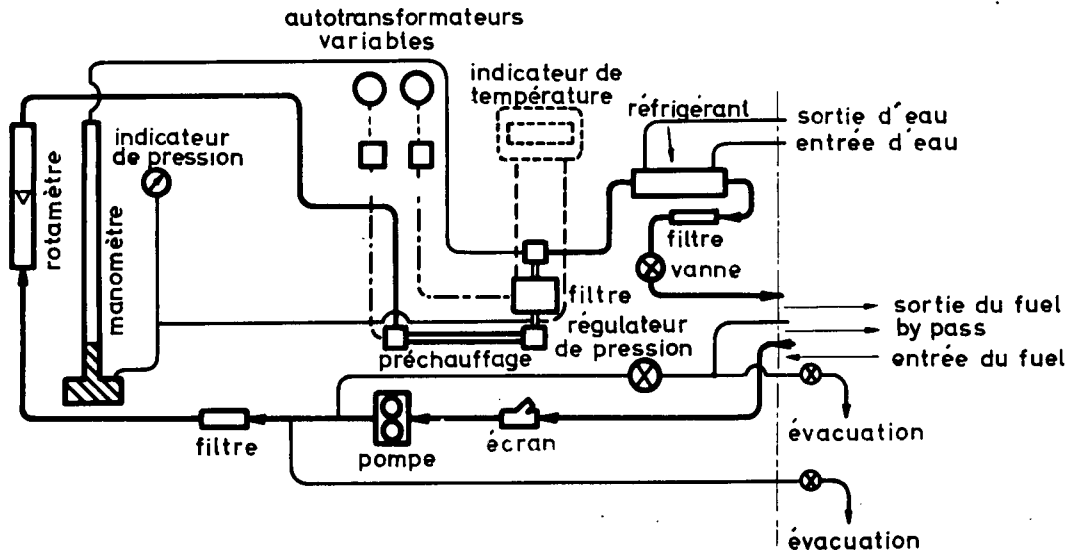


Fig.1 ASTM fuel-coker modèle manuel fuel-coker n° 1

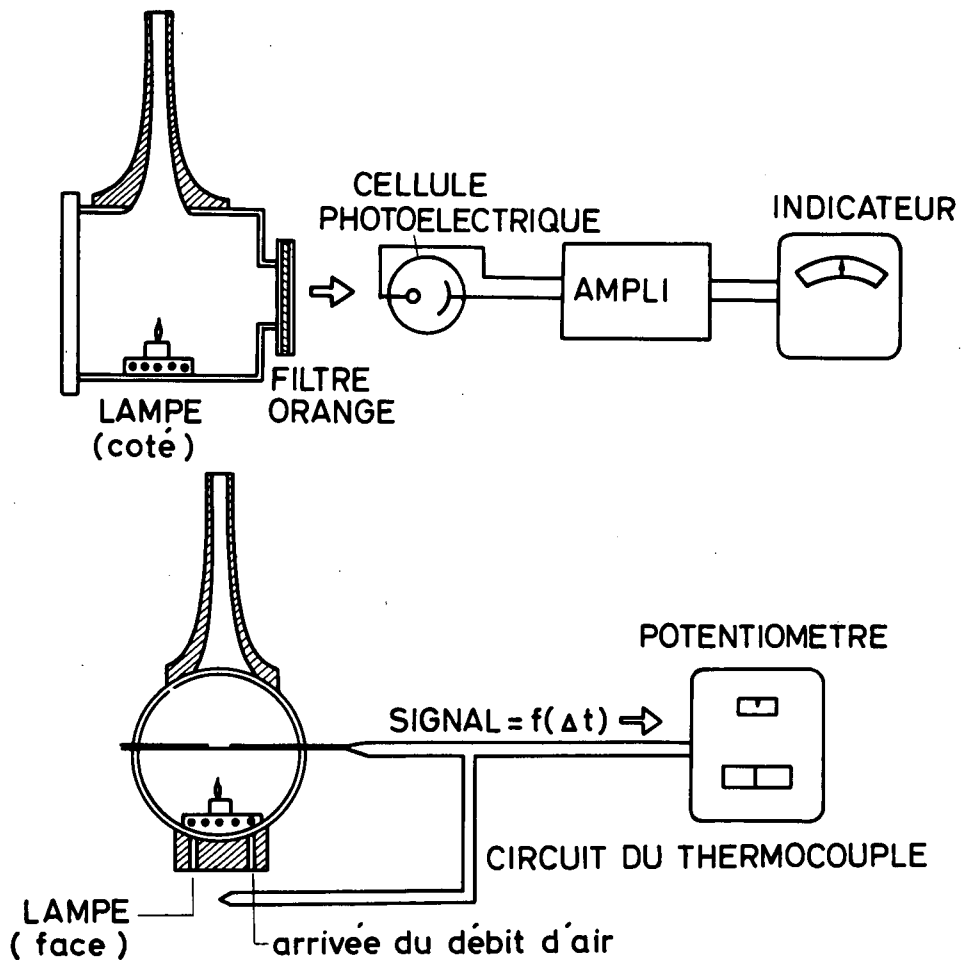


Fig.2 Luminomètre

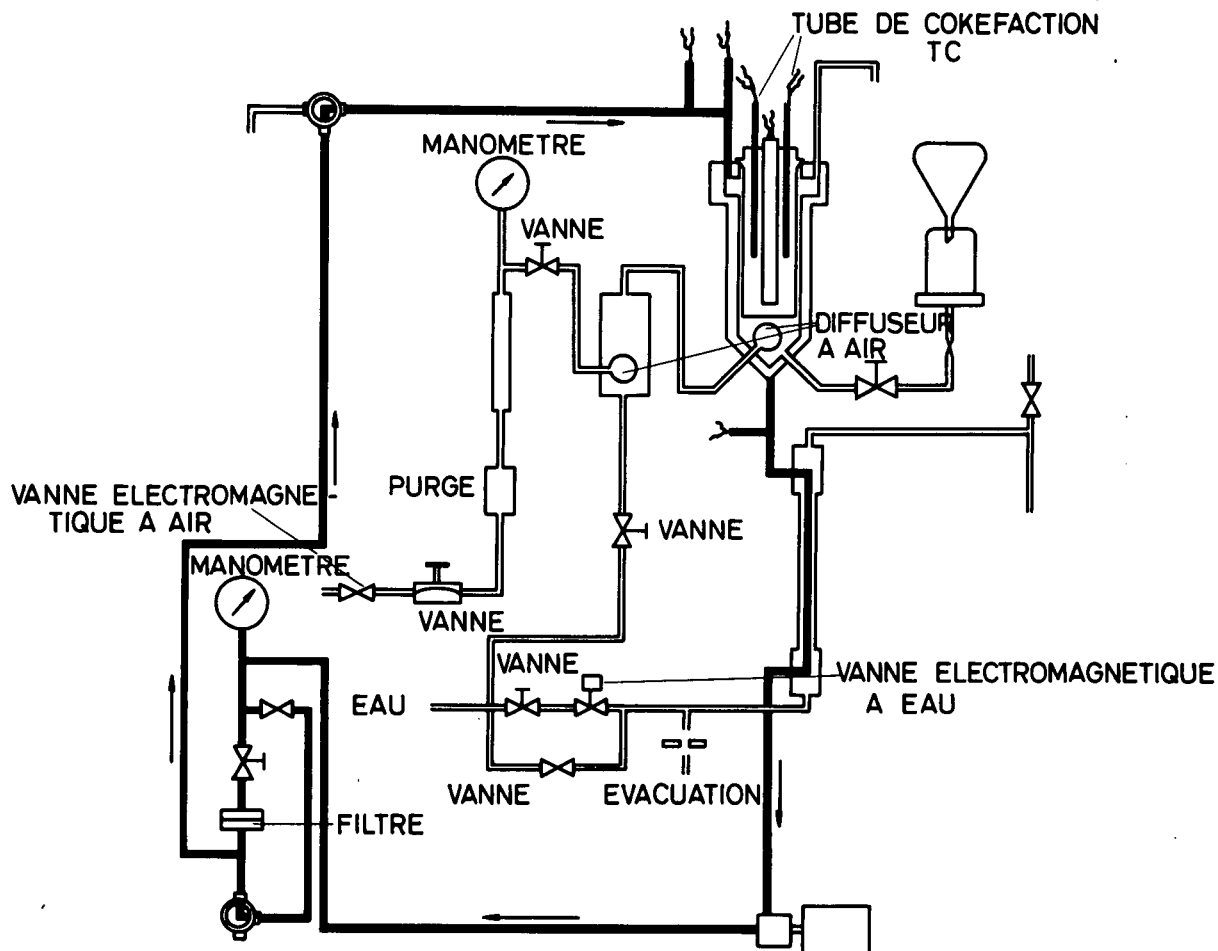


Fig.3 Schéma du WADC deposition tester

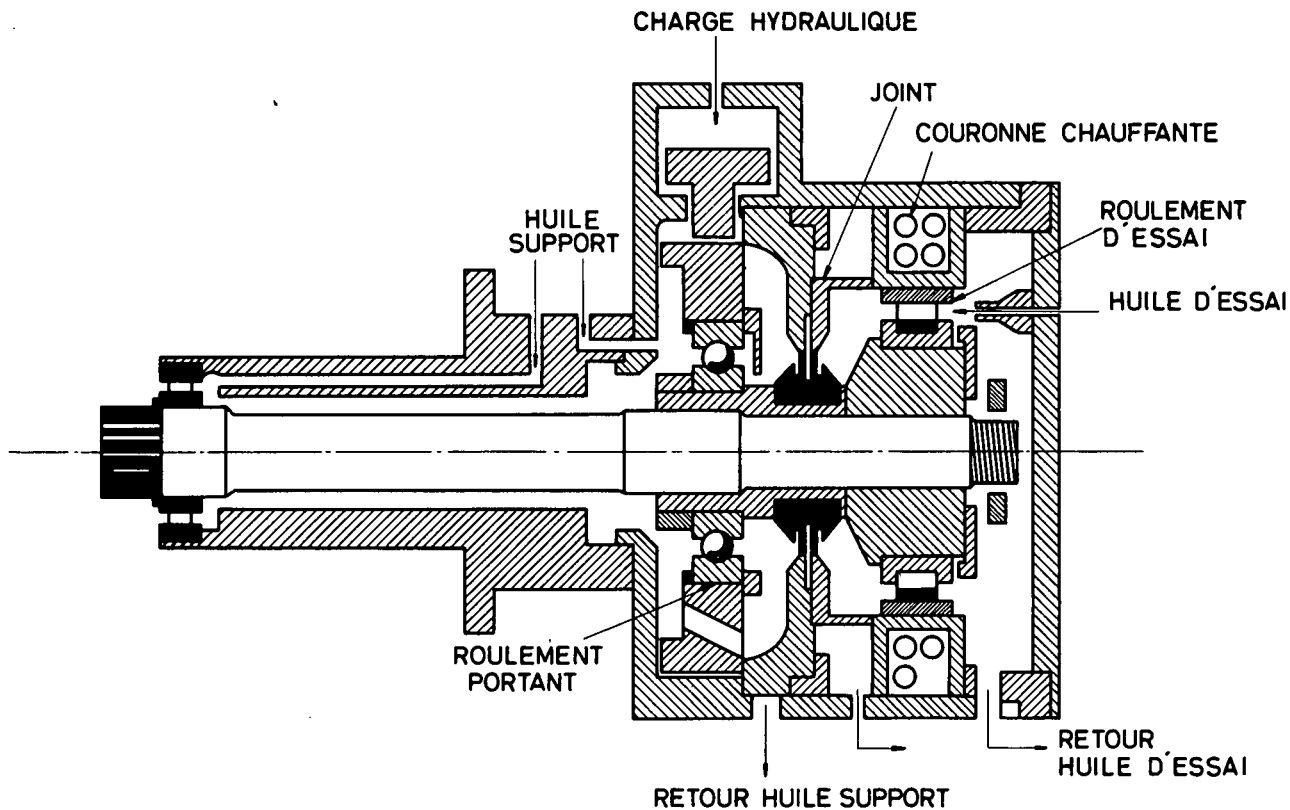


Fig.4 Essai ERDCO. Schéma de la tête d'essai

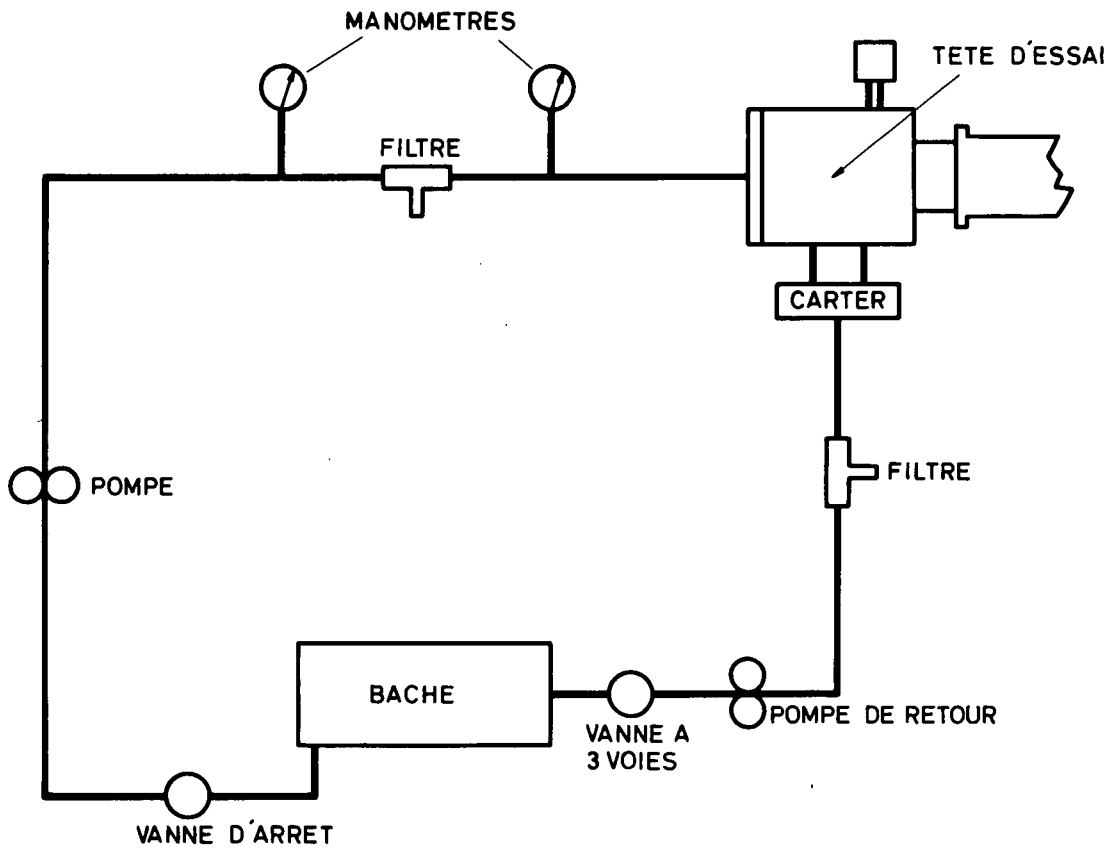


Fig.5 Essai ERDCO. Schéma du circuit d'huile d'essai

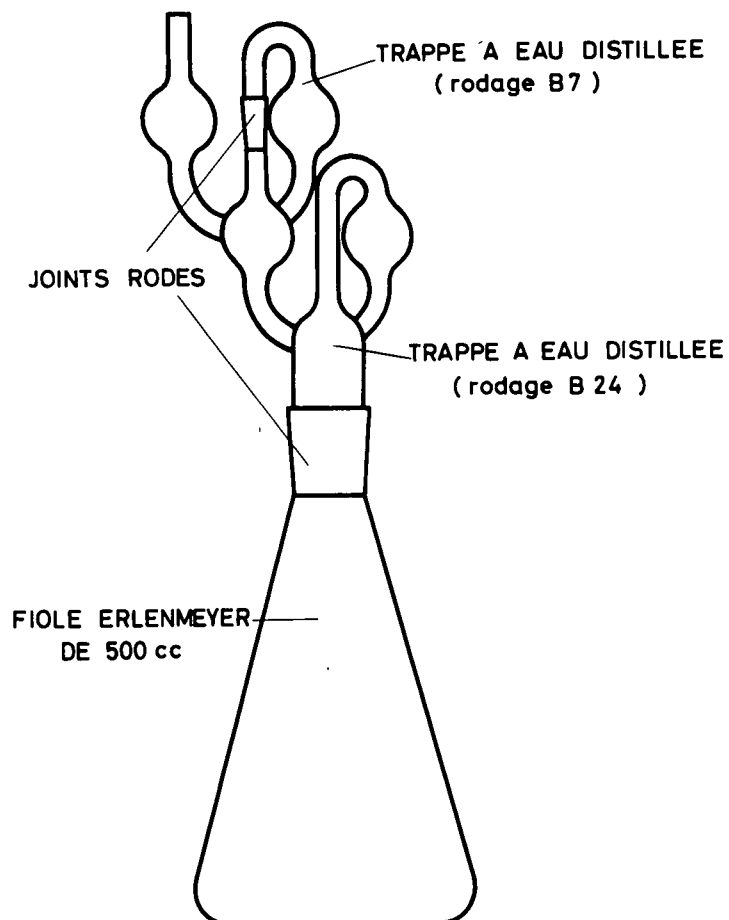


Fig.6 Appareil pour la détermination de la stabilité à l'hydrolyse

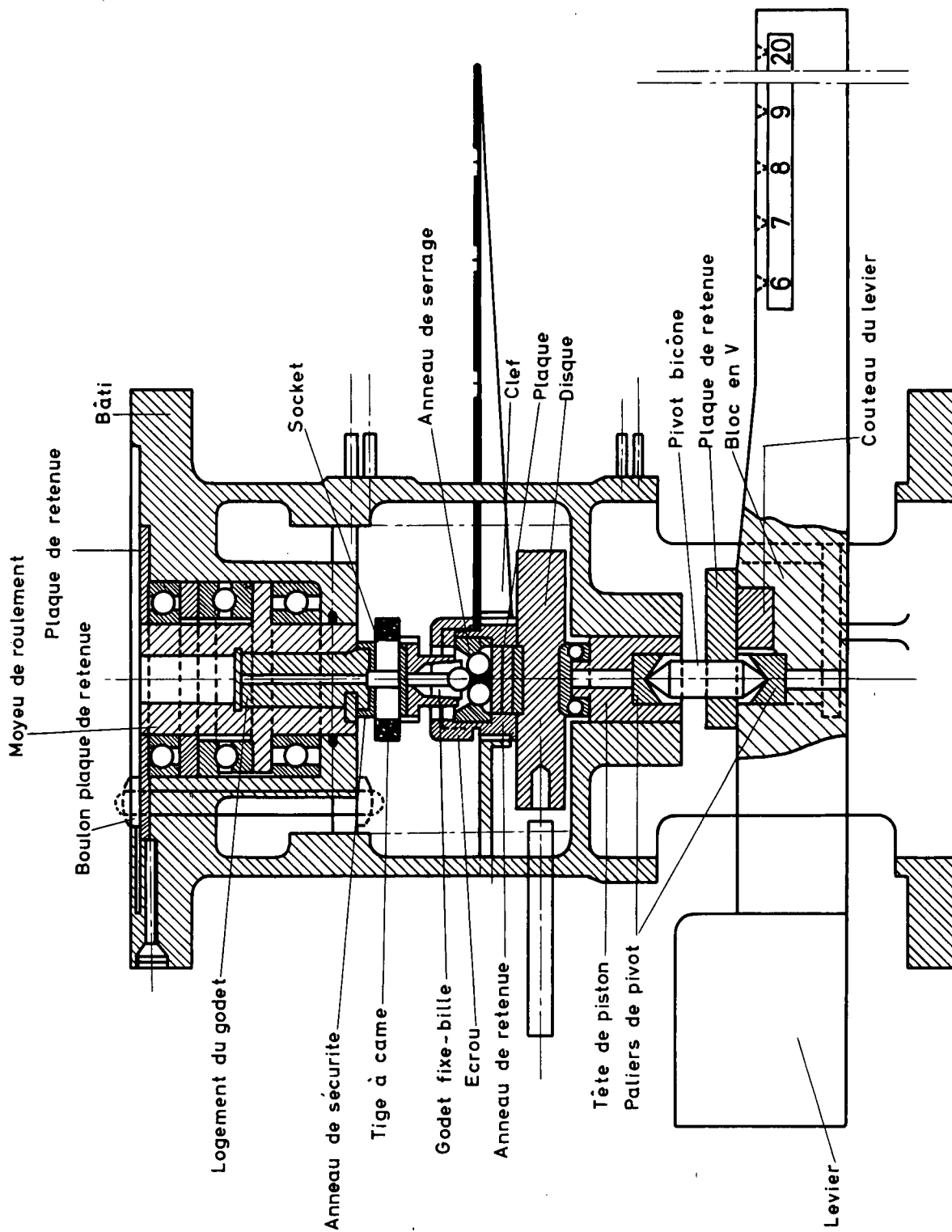


Fig. 7 Machine à 4 billes "EP tester"

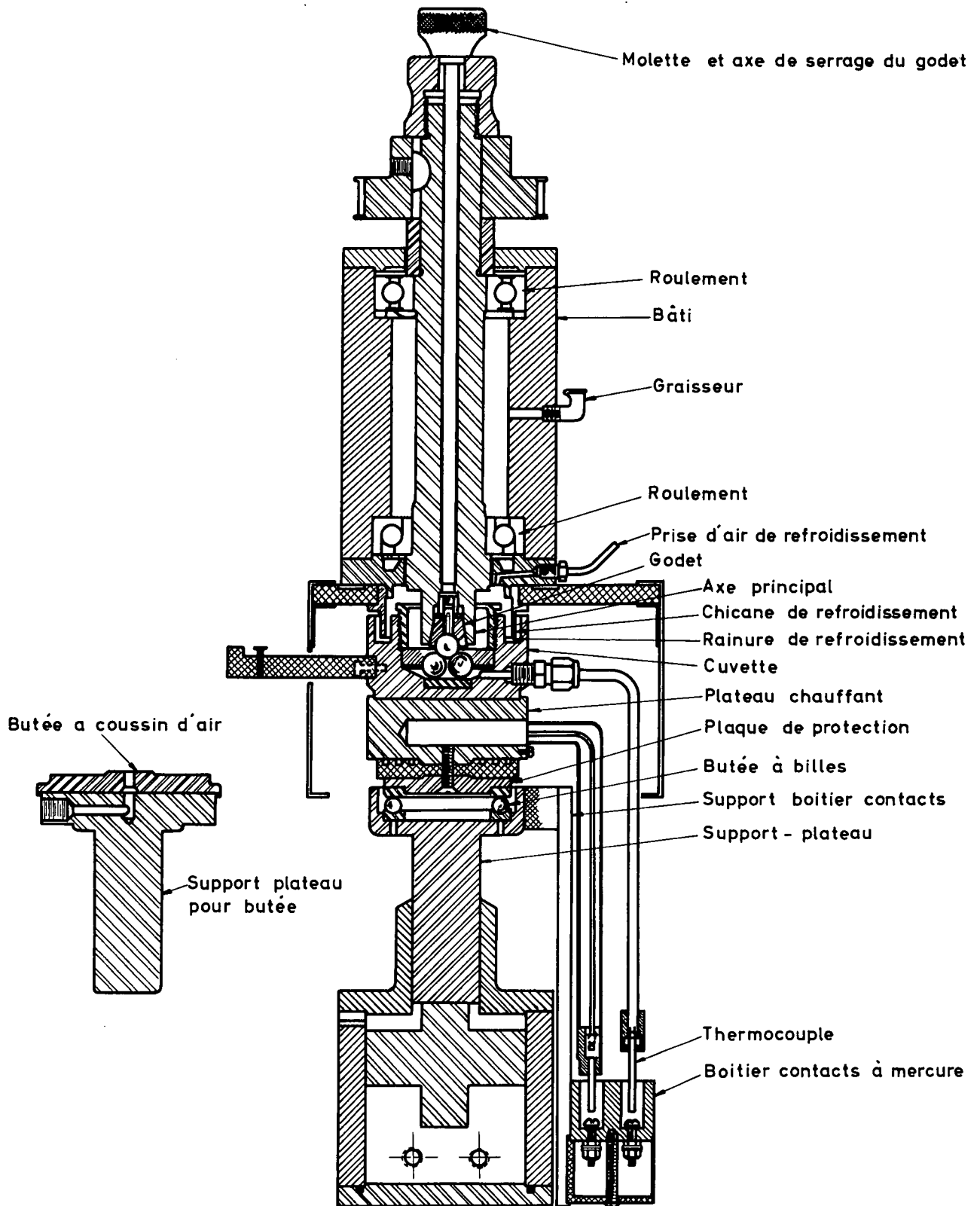
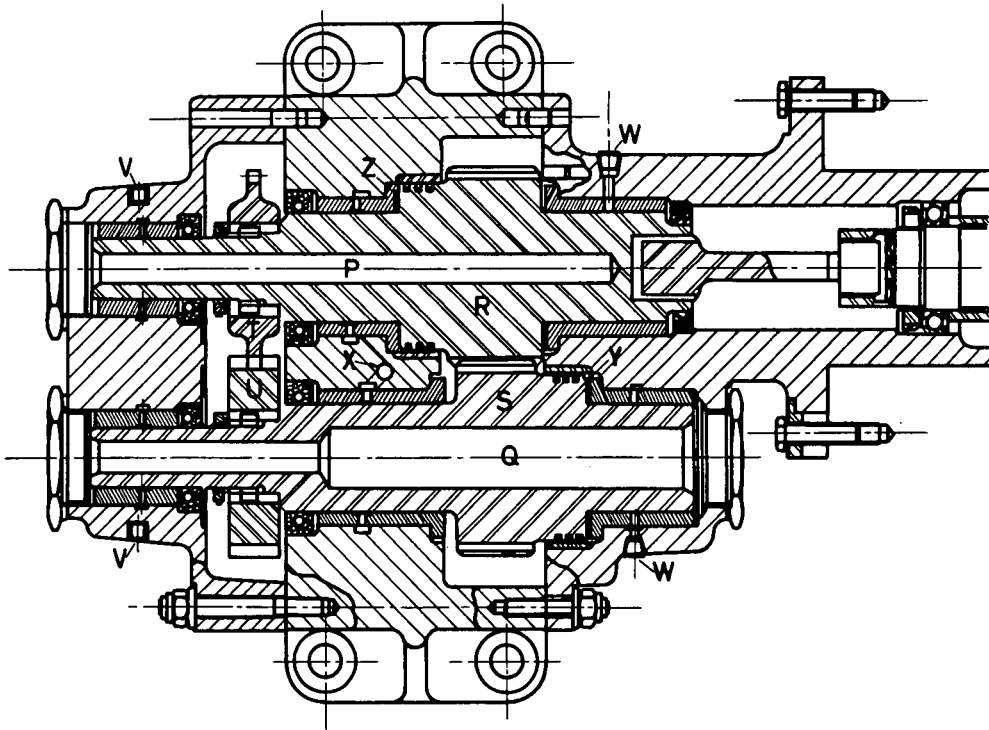


Fig.8 Machine à quatre billes "wear tester"



- | | |
|-------------------------|--|
| P – Arbre moteur | U – Roue dentée large |
| Q – Arbre entraîné | V – Arrivée d'huile support |
| R – S – Engrenages | W – X – Arrivée d'huile support et de charge |
| T – Roue dentée étroite | Y – Z – Compartiment de charge |

Fig. 9 Machine Ryder – section

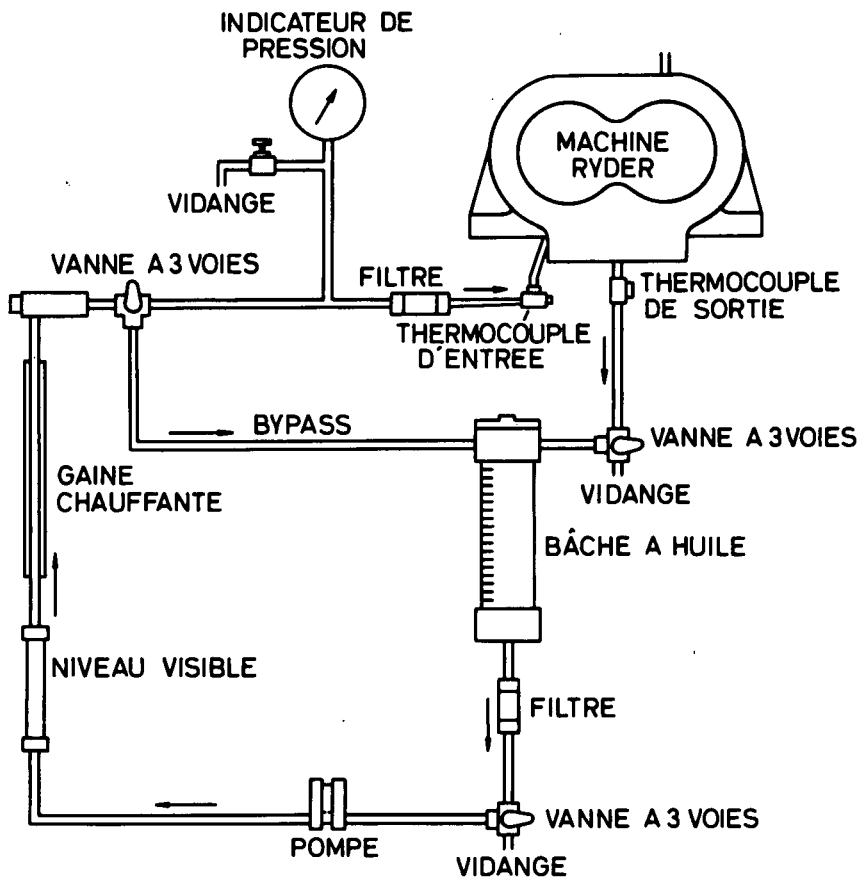
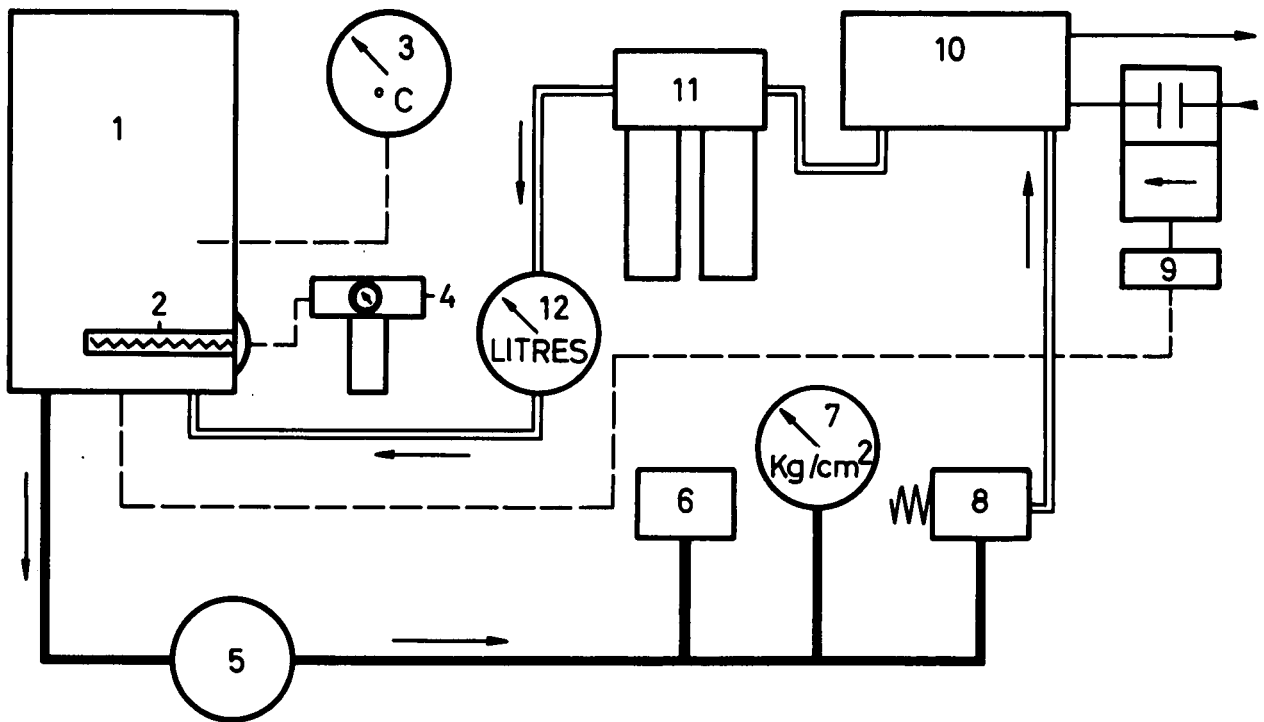


Fig. 10 Essai Ryder – diagramme du circuit d'huile d'essai



SCHEMA DE PRINCIPE

- 1 CUVE DE 100 LITRES
- 2 RESISTANCE CHAUFFANTE
- 3 THERMOMETRE
- 4 REGULATEUR DE TEMPERATURE
- 5 POMPE ENTRAINEE PAR UN MOTEUR ELECTRIQUE
- 6 PRESSOSTAT
- 7 MANOMETRE
- 8 VANNE DE DETENTE
- 9 VANNE THERMOSTATIQUE
- 10 ECHANGEUR DE TEMPERATURE
- 11 FILTRES
- 12 COMPTEUR TOTALISATEUR
- CIRCUIIT SOUS PRESSION
- == CIRCUIIT SANS PRESSION
- CIRCUIIT THERMIQUE
- CIRCUIIT D'EAU DE REFROIDISSEMENT

Fig.11 Banc d'essai de fluide hydraulique

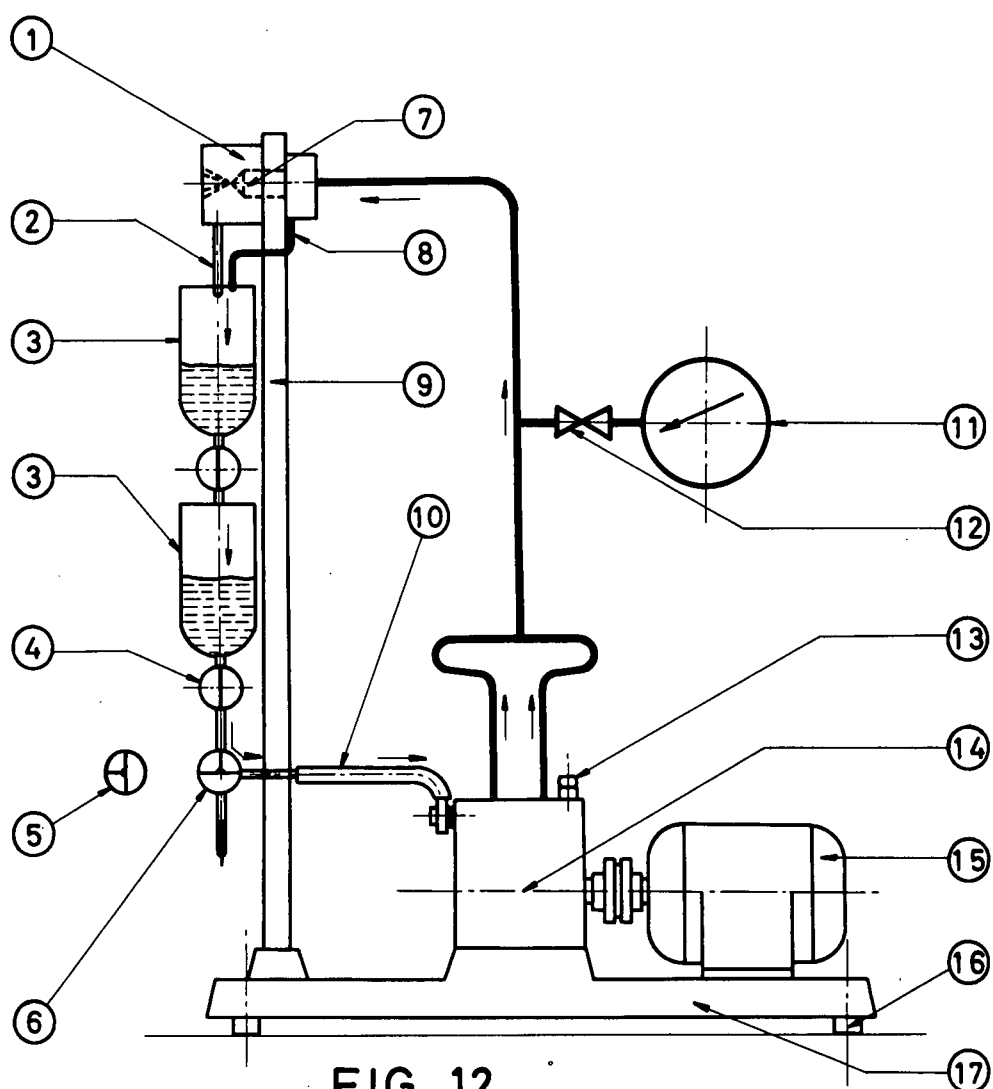


FIG. 12

LEGENDE :

- | | | | |
|---|---|---|---------------------------------------|
| ① | Chambre de pulvérisation | ⑩ | Liaison avec l'aspiration de la pompe |
| ② | Sortie liquide pulvérisé | ⑪ | Manomètre 0/250 kg/cm ² |
| ③ | Réipient verre avec couvercle de 600 ml | ⑫ | Robinet du manomètre |
| ④ | Robinet d'arrêt | ⑬ | Vis d'évacuation d'air de la pompe |
| ⑤ | Robinet à 3 voies, en fin d'essai | ⑭ | Pompe d'injection à 2 cylindres |
| ⑥ | Robinet à 3 voies, en cours d'essai | ⑮ | Moteur électrique, 1,1 kw à 920t/min. |
| ⑦ | Injecteur, réglé à 100 kg/cm ² | ⑯ | Tampons caoutchouc |
| ⑧ | Retour du liquide en excès | ⑰ | Socle |
| ⑨ | Support | ← | Trajet du liquide en essai |

Fig. 12 Essai de détermination de la résistance au cisaillement

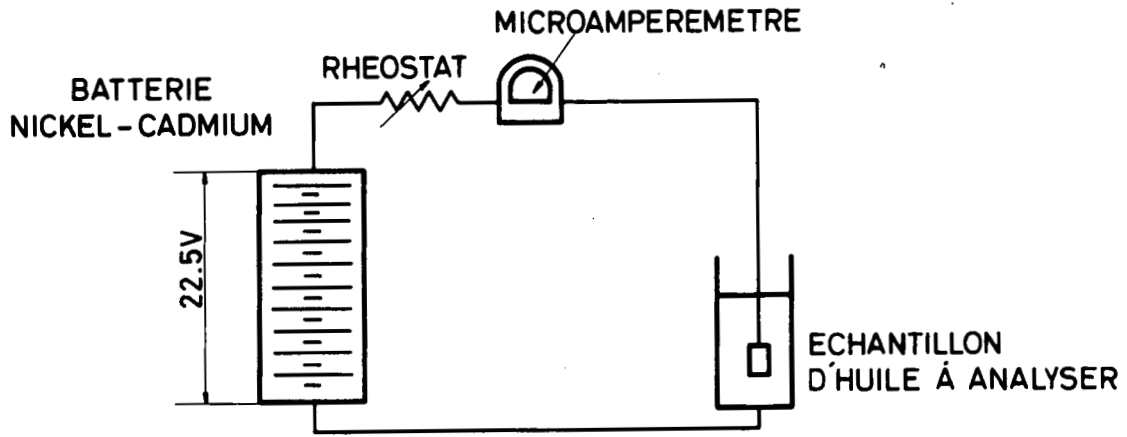
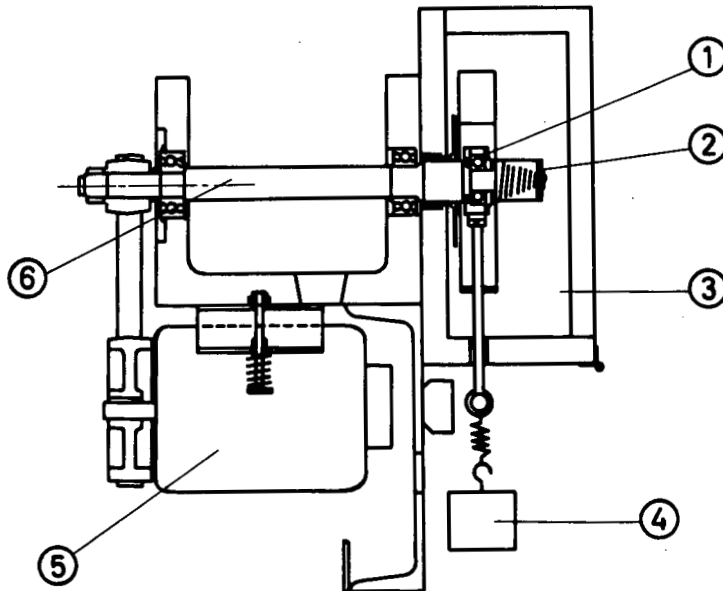


Figure 13 Schéma du Lube-rater



- ① ROULEMENT D'ESSAI
- ② RESSORT DE CHARGE AXIALE
- ③ ENCEINTE THERMOSTATISEE
- ④ CHARGE AXIALE (3 lb)
- ⑤ MOTEUR ELECTRIQUE (1/2 CV, 3500 t/min)
- ⑥ ARBRE D'ENTRAINEMENT

Fig.14 Essai de performance pour les graisses lubrifiantes (FTMS 791a, n° 331-1)

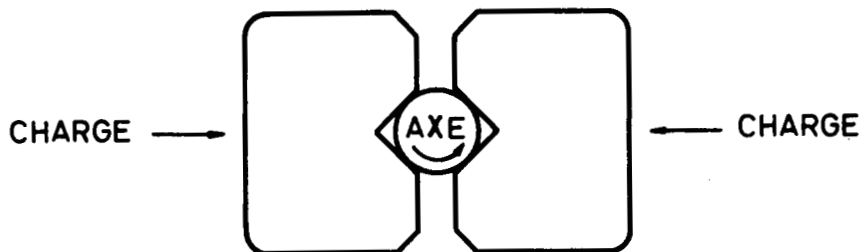


Fig.15 Machine Falex. Principe de base



NATIONAL DISTRIBUTION CENTRES FOR UNCLASSIFIED AGARD PUBLICATIONS

Unclassified AGARD publications are distributed to NATO Member Nations through the unclassified National Distribution Centres listed below

BELGIUM

General J. DELHAYE
Coordinateur AGARD - V. S. L.
Etat Major Forces Aériennes
Caserne Prince Baudouin
Place Dailly, Bruxelles 3

CANADA

Director of Scientific Information Services
Defence Research Board
Department of National Defence - 'A' Building
Ottawa, Ontario

DENMARK

Danish Defence Research Board
Østerbrogades Kaserne
Copenhagen Ø

FRANCE

O. N. E. R. A. (Direction)
29, Avenue de la Division Leclerc
92, Châtillon-sous-Bagneux

GERMANY

Zentralstelle für Luftfahrtokumentation
und Information
Maria-Theresia Str. 21
8 München 27
Attn: Dr Ing. H. J. RAUTENBERG

GREECE

Hellenic Armed Forces Command
D Branch, Athens

ICELAND

Director of Aviation
c/o Flugrad
Reykjavik

ITALY

Aeronautica Militare
Ufficio del Delegato Nazionale all' AGARD
3, P. le del Turismo
Roma/Eur

LUXEMBOURG

Obtainable through BELGIUM

NETHERLANDS

Netherlands Delegation to AGARD
National Aerospace Laboratory, NLR
Attn: Mr A. H. GEUDEKER
P.O. Box 126
Delft

NORWAY

Norwegian Defense Research Establishment
Main Library, c/o Mr P. L. EKERN
P.O. Box 25
N-2007 Kjeller

PORTUGAL

Direccao do Servico de Material
da Forca Aerea
Rua de Escola Politecnica 42
Lisboa
Attn: Brig. General Jose de Sousa OLIVEIRA

TURKEY

Turkish General Staff (ARGE)
Ankara

UNITED KINGDOM

Ministry of Technology Reports Centre
Station Square House
St. Mary Cray
Orpington, Kent BR5 3RE

UNITED STATES

National Aeronautics and Space Administration (NASA)
Langley Field, Virginia 23365
Attn: Report Distribution and Storage Unit

If copies of the original publication are not available at these centres, the following may be purchased from:

Microfiche or Photocopy
Clearinghouse for Federal
Scientific and Technical
Information (CFSTI)
Springfield
Virginia 22151, USA

Microfiche
ESRO/ELDO Space
Documentation Service
European Space
Research Organization
114, Avenue de Neuilly
92, Neuilly-sur-Seine, France

Microfiche
Ministry of Technology
Reports Centre
Station Square House
St. Mary Cray
Orpington, Kent BR5 3RE
England

The request for microfiche or photocopy of an AGARD document should include the AGARD serial number, title, author or editor, and publication date. Requests to CFSTI should include the NASA accession report number.

Full bibliographical references and abstracts of the newly issued AGARD publications are given in the following bi-monthly abstract journals with indexes:

Scientific and Technical Aerospace Reports (STAR)
published by NASA,
Scientific and Technical Information Facility,
P.O. Box 33, College Park,
Maryland 20740, USA

United States Government Research and Development
Report Index (USGDR), published by the Clearinghouse
for Federal Scientific and Technical Information,
Springfield, Virginia 22151, USA

