



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ*Spécialité :* **CHIMIE-PHYSIQUE**

par

Philippe HOLLINGER

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1997/1975
Cote	S/MZ 97/52
Loc	Magasin

**Dégradation des lubrifiants à la surface des tôles d'acier
bas carbone au cours du laminage à froid et du recuit :
aspect phénoménologique et mécanismes**

Soutenue le 8 juillet 1997 devant la commission d'examen :

M. F. **BARONNET**, Directeur de Recherche au CNRS - INPL Nancy - *Rapporteur*M. M.A. **SIOUFFI**, Professeur à l'Université d'Aix Marseille III - *Rapporteur*M. N. **BROEKHOF**, Docteur, Directeur R&D, Quaker Chemical (Uithoorn, Hollande)M. J.F. **MULLER**, Professeur à l'Université de Metz - Directeur de ThèseM. H. **DERULE**, Docteur, Ingénieur R&D, SOLLAC (Florange, France)M. E. **MILLON**, Professeur à l'Université de Metz - Responsable de Thèse*Membre invité :*M. A. **POPADENEC**, Ingénieur R&D, SOLLAC (Florange, France)

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE

par

Philippe HOLLINGER

**Dégradation des lubrifiants à la surface des tôles d'acier
bas carbone au cours du laminage à froid et du recuit :
aspect phénoménologique et mécanismes**

Soutenue le 8 juillet 1997 devant la commission d'examen :

M. F. BARONNET, Directeur de Recherche au CNRS - INPL Nancy - *Rapporteur*

M. M.A. SIOUFFI, Professeur à l'Université d'Aix Marseille III - *Rapporteur*

M. N. BROEKHOF, Docteur, Directeur R&D, Quaker Chemical (Uithoorn, Hollande)

M. J.F. MULLER, Professeur à l'Université de Metz - Directeur de Thèse

M. H. DERULE, Docteur, Ingénieur R&D, SOLLAC (Florange, France)

M. E. MILLON, Professeur à l'Université de Metz - Responsable de Thèse

Membre invité :

M. A. POPADENEC, Ingénieur R&D, SOLLAC (Florange, France)

À Sandrine,

À mes parents,

À mon "grand" frère Marc.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz en collaboration étroite avec le Laboratoire d'Etude et de Développement des Produits Plats de SOLLAC à Florange. Je tiens en premier lieu à remercier la société SOLLAC pour avoir financé ces recherches dans le cadre d'un contrat CIFRE.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Jean-François Muller pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et fait confiance pour mener cette recherche. Je lui adresse également mes remerciements pour ses encouragements permanents et pour le temps qu'il a su me consacrer dans un emploi du temps particulièrement chargé en cette fin d'année universitaire.

Je voudrais remercier tout particulièrement le Professeur Eric Millon pour m'avoir encadré et "supporté" pendant cette thèse. Je le remercie pour son soutien tant scientifique que moral mais aussi pour sa patience, notamment durant la rédaction de ce mémoire. Je garderai d'excellents souvenirs de ces années de collaboration et d'amitié.

Je remercie également le Dr Hervé Derule, ingénieur chef du service "Traitements de Surface" au LEDEPP de SOLLAC Florange avec qui nous avons étroitement collaboré, pour m'avoir fait confiance et conseillé tout au long de cette thèse. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté de prolonger cette recherche durant trois mois pour finaliser mes derniers travaux.

J'aimerais associer à ces remerciements M. Louis Guillot qui a contribué à la mise en place du contrat CIFRE et qui a participé à mon encadrement au LEDEPP pendant la première partie de ma thèse. Merci également à Alain Popadenec ingénieur responsable de la section "chimie de surface" pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon sujet et pour ses encouragements.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur François Baronnet Directeur de Recherche à L'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy et au Professeur Michel-Antoine Siouffi de l'Université d'Aix-Marseille III, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être rapporteurs.

J'aimerais remercier le Dr Broekhof de la société QUAKER CHEMICAL pour sa participation à ce jury et à travers lui toute sa société pour leur collaboration et la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard. Une mention particulière va au Dr Valkenburg, à Arnaud Willems, Peter Schellingerhout et Guy Boiché. Merci également de nous avoir si bien reçus en Hollande.

Tous mes remerciements vont au Dr Gabriel Krier du LSMCL, Ingénieur de Recherche irremplaçable qui, par les premières études réalisées pour SOLLAC a contribué au développement de ce sujet.

J'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance à l'indispensable M. Bernard Capelle et à Mme Pascale Feltin de la section "chimie de surface" du LEDEPP, sans qui cette étude n'aurait pu se faire dans les mêmes conditions. Je les remercie pour leurs conseils et leur gentillesse de tous les instants. J'aimerais associer tous les techniciens du service "Traitements de Surface" ainsi que M. Simon qui a piloté le laminoir de laboratoire selon mes désirs.

Je voudrais également remercier toutes les personnes avec qui nous avons collaboré et qui ont contribué à ces travaux :

- M. Marc Alnot du LCPE de Nancy pour les analyses XPS ;*
- Melle Corinne Binant de l'IRSID pour les essais RAMAN ;*
- le département Mesures Physiques de l'IUT de Metz pour avoir mis à notre disposition les appareillages d'ATG et FTIR ;*
- le département Chimie de l'IUT et plus particulièrement le Professeur Jean Victor Weber et le Dr Thierry Zimny pour les analyses SEC ;*
- le CED de SOLLAC Montataire pour les premières analyses chromatographiques ;*
- M. Glé et M. Matouillot du Laboratoire Central de SOLLAC Florange ;*
- le Dr Sandrine Peter pour ses conseils et sa disponibilité dans la formation Py-GC-MS et "nettoyage tampon Jex du MS" ;*
- et enfin le Dr Sandrine Duc pour son aide et sa patience de tous les jours dans l'aboutissement de ce mémoire.*

Merci à Martine, la secrétaire la plus gentille du monde, pour son aide administrative et aussi pour la patience dont elle fait preuve quand elle ne retrouve pas toutes ses affaires.

Je ne saurais oublier tous mes collègues et amis du LSMCL qui ont contribué à rendre mon séjour dans le grand Est un peu moins froid et même ensoleillé. Je les remercie pour tous les services rendus mais surtout pour la formidable ambiance qui existe au laboratoire.

* * *

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	9
-----------------------------------	----------

Chapitre I : L'ACIER ET LES HUILES DE LAMINAGE : GÉNÉRALITÉS ET MÉTHODES D'ANALYSE

A. La fabrication de l'acier	14
I. Généralités.....	14
II. Le décapage.....	16
III. Le laminage à froid.....	17
IV. Le recuit de recristallisation	21
IV.1. Le recuit en bobine ou recuit base	22
IV.2. Le recuit continu.....	24
B. Les lubrifiants de laminage	26
I. Le rôle du lubrifiant et les régimes de lubrification	26
II. Les principaux constituants des huiles de laminage	28
II.1. Les bases minérales (Corvaisier, 1973)	28
II.2. Les esters : agents d'onctuosité.....	29
II.3. Les additifs anti-usure et extrême-pression.....	35
II.3.1. Les composés soufrés.....	35
II.3.2. Les composés phosphorés.....	36
II.3.3. Autres composés.....	37
II.4. Les additifs émulsifiants.....	38
II.5. Les additifs anti-oxydants	40
II.6. Autres additifs	40
III. Les huiles de laminage Quaker.....	40

C. Les techniques d'analyse des lubrifiants et leur détection à la surface des tôles	42
I. Bibliographie sur les méthodes d'analyse des huiles.....	42
I.1. L'analyse thermogravimétrique	43
I.2. Les méthodes chromatographiques.....	43
I.2.1. La chromatographie en phase gazeuse	45
I.2.2. La Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse (Py-GC) et la pyrolyse méthylée (THM-GC).....	47
I.2.2.1. La Py-GC.....	47
I.2.2.2. La pyrolyse méthylée (THM-GC).....	48
I.2.2.3. La technique LECO (pyrolyse oxydante).....	50
I.2.3. La chromatographie d'exclusion stérique	50
I.3. La spectroscopie Infrarouge.....	51
II. Les techniques d'analyse de surface des tôles	52
II.1. La spectroscopie infrarouge de surface	52
II.2. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	53
II.3. La spectrométrie Raman	54
II.4. La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL).....	57
II.5. La spectrométrie de masse.....	58
Conclusion	61

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES

Introduction	65
A. Simulation des procédés industriels	66
I. Simulation sur le laminoir de laboratoire.....	66
I.1. Paramètres de simulation	66
I.2. Echantillons utilisés	66
I.2.1. Lubrifiants	66
I.2.2. Métal laminé à chaud	67

I.3. Le laminoir de laboratoire	68
I.4. Premiers essais	70
II. Recuit et traitements thermiques	72
II.1. Simulation de recuit base	73
II.2. Traitements thermiques	74
II.2.1. Montage de four tubulaire avec nacelle.....	74
II.2.2. Traitement thermique de tôle laminée en laboratoire	75
II.2.3. Traitement thermique de mélange fer/lubrifiant à haute température	75
B. Les méthodes d'analyse : paramètres expérimentaux.....	76
I. Prélèvement d'échantillons	76
II. Techniques de contrôle industriel.....	77
II.1. Le Taux d'huile.....	77
II.2. Le Fer de surface	77
II.2.1. Fer lavable	77
II.2.2. Fer adhérent	77
II.3. Le "Carbone Ford"	78
II.4. L'analyse SDL.....	78
II.5. L'analyse par pyrolyse oxydante ("carbone LECO")	78
III. Les méthodes analytiques de recherche.....	79
III.1. L'analyse thermogravimétrique.....	79
III.2. La chromatographie gazeuse	79
III.2.1. L'appareillage	80
III.2.1.1. L'injecteur on-column.....	80
III.2.1.2. L'injecteur Split/Splitless	80
III.2.1.3. Le détecteur à ionisation de flamme (FID).....	82
III.2.1.4. la colonne capillaire.....	82
III.2.2. Conditions expérimentales.....	83
III.2.2.1. Méthode DATAM.....	83
III.2.2.2. Méthode de silylation.....	83
III.2.2.3. Méthode FAME.....	84
III.2.3. Le couplage GC-MS.....	85
III.3. Le couplage Pyrolyse-Chromatographie Gazeuse (Py-GC).....	86

III.3.1. Le pyrolyseur à filament résistif.....	86
III.3.2 Conditions expérimentales de Py-GC	88
III.3.2.1. Echantillons	88
III.3.2.2. Optimisation des conditions expérimentales....	89
III.3.3. Conditions expérimentales de méthylation pyrolytique couplée à la chromatographie gazeuse.....	90
III.3.3.1. Hydrolyse et méthylation assistée thermiquement par le tétraméthylammonium hydroxylé (THM-GC).....	90
III.3.3.2 La pyrolyse méthylée en présence d'acétate de tétraméthylammonium (TMAAc)	93
III.3.4. Application des méthodes de pyrolyse à un mélange d'ester et acide gras étalon déposé sur un échantillon de tôle d'acier.....	94
III.3.4.1. Application de la Py-GC.....	94
III.3.4.2. Application des méthodes de pyrolyse méthylée.....	95
III. 4. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	97
III.5. La spectroscopie Infrarouge.....	97
III.6. Analyses XPS	98
III.7. Analyses FTMS	98
Conclusion	100

Chapitre III : LES LUBRIFIANTS ET LEUR EVOLUTION AU COURS DU LAMINAGE

Introduction.....	103
I. Détermination des critères de laminage avec les lubrifiants....	103
II. Etude des fractions de lubrifiant et de leur évolution après laminage en laboratoire	106
II.1. Les bases minérales de référence	106
II.1.1. Caractérisation.....	106

II.1.2. Evolution des bases au cours du laminage en laboratoire.....	108
II.2. Les esters.....	110
II.2.1. Caractérisation.....	110
II.2.1.1. Analyse DATAM	110
II.2.1.2. Analyse ATG.....	114
II.2.1.3. Analyse FAME.....	114
II.2.1.4. Analyse GC-MS	117
II.2.1.5. Analyse par pyrolyse méthylée (THM-GC)	121
II.2.2. Evolution des esters au cours du laminage.....	125
II.2.2.1. Méthode DATAM.....	125
II.2.2.2. Py-GC	126
II.2.2.3. Analyse par pyrolyse méthylée (THM-GC)	129
II.3. Les additifs.....	131
II.3.1. Caractérisation et identification.....	131
II.3.2. Evolution des additifs au cours du laminage.....	134
 III. Analyse des huiles industrielles et évolution au cours du laminage (industriel et en laboratoire)	 135
III.1. Analyse des lubrifiants.....	135
III.1.1. Huile N414	135
III.1.2. Huile N204	138
III.2. Evolution des huiles au cours du laminage industriel	140
III.2.1. Evolution de la base minérale.....	140
III.2.2. Evolution des esters et additifs au cours du laminage industriel.....	144
III.2.2.1. Analyse DATAM	144
III.2.2.2. Analyse THM-GC.....	147
III.2.2.3. Pyrolyse méthylée en présence de TMAAc...	152
III.2.2.4. Analyses FTMS.....	155
 Conclusion	 157

Chapitre IV : RECUITS ET TRAITEMENTS THERMIQUES

Introduction	160
I. Bibliographie	161
II. Analyse des tôles recuites en laboratoire et en industrie.....	165
II.1. Quantification de la pollution carbonée : Carbone Ford.....	166
II.2. Caractérisation de la pollution organique de recuit	
à haute température	167
II.2.1. Analyse Py-GC	168
II.2.2. Analyse THM-GC	169
II.2.2.1. Evolution de l'empreinte THM après recuit	169
II.2.2.2. Quantification des méthylesters après recuit....	171
II.2.3. Méthylation pyrolytique des tôles recuites en présence	
d'un agent méthylant sélectif : le TMAAc.....	173
II.3. Effet de la température	175
II.3.1. Simulation de recuit en four gradient	175
II.3.2. Analyses XPS.....	178
II.4.1. Py-GC.....	183
II.4.2. THM-GC	184
III. Traitements thermiques de simulation en nacelle	189
III.1. Mélange poudre de fer/lubrifiant.....	189
III.2. Mélange poudre de fer/esters.....	191
III.2.1. Mélange poudre de fer/ester 400	191
III.2.2. Mélange poudre de fer/esters étalons	194
III.3. Traitements thermiques à haute température (500-700°C) :	
analyse du carbone résiduel	200
Conclusions.....	203

Chapitre V : MECANISMES DE DEGRADATION DES LUBRIFIANTS A LA SURFACE DE L'ACIER

Introduction	206
I. Dégradation au cours du laminage	207
I.1. Pollution d'huile hydraulique	207
I.2. Oxydation du lubrifiant	207
I.3. Hydrolyse des esters - formation des savons de fer.....	209
1.3.1. Observations	209
1.3.2. Discussion sur la formation des savons de fer.....	211
II. Dégradation du résidu d'huile au cours du recuit.....	213
II.1. Evaporation et décomposition des esters de TMP à basse température de recuit	213
II.2. Stabilité thermique des savons de fer	218
II.3 Dégradation à haute température (>500 °C)	220
II.3.1. Craquage à haute température	220
II.3.2. Réactions haute température	222
II.3.2.1. Oxydation du carbone organique et cokage.....	222
II.3.2.2 Réactions en phase gazeuse	223
Conclusion.....	225
 CONCLUSION GENERALE	 227
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 231
 NOTATIONS UTILISEES.....	 238
 ANNEXE I.....	 238

INTRODUCTION

GENERALE

Les aciers modernes à basse teneur en carbone sous forme de tôle mince, ont subi une évolution remarquable depuis deux décennies. Par la diversité de leurs propriétés mécaniques et chimiques, ils couvrent un marché considérable, en particulier dans l'automobile, le bâtiment, l'électroménager, l'emballage. Ces aciers considérés dans le passé comme "ordinaires" ont acquis leurs véritables lettres de noblesse grâce à la maîtrise des conditions d'élaboration et de mise en forme qui confèrent les microstructures et les chimies de surface désirées. Dans de nombreuses applications, la généralisation des tôles d'acier recouvertes d'un revêtement conduit à l'obtention d'un matériau composite de haute valeur ajoutée qui donne à l'acier une durabilité sans cesse croissante.

Si les traitements de surface effectués dans le cadre, par exemple, d'une protection contre la corrosion, ils constituent les étapes ultimes du procédé de fabrication, la maîtrise des opérations précédentes est fondamentale. En particulier, la mise en forme de l'acier en vue d'obtenir une tôle mince passe par deux étapes essentielles : **le laminage à froid et le recuit de recristallisation** qui conditionnent les propriétés mécaniques finales souhaitées. Si l'aspect métallurgique est indéniablement mis en oeuvre au cours de ces opérations, l'utilisation croissante des tôles minces revêtues nécessite une bonne maîtrise de l'état de surface de la tôle et de son évolution pendant les phases de laminage et de recuit.

C'est dans ce contexte industriel que cette étude a été initiée dans le cadre d'un contrat CIFRE en association avec le sidérurgiste SOLLAC. Les enjeux sont importants puisque l'obtention des produits finis d'excellente qualité passe par la meilleure connaissance possible des phénomènes se produisant à la surface de la tôle.

L'utilisation de lubrifiant (huile) est nécessaire pour obtenir la réduction d'épaisseur au cours du laminage à froid, mais elle conduit inévitablement à la présence de résidus carbonés après le traitement de recuit. La qualité des traitements de surface ultérieurs (électrozingage par exemple) est conditionnée par la présence de ces résidus à la surface.

La compréhension des phénomènes de dégradation des huiles en surface des tôles et la proposition de mécanismes connexes peut conduire à des résultats conséquents : tout d'abord, en terme d'optimisation des procédés de laminage et de recuit ; en second lieu, au niveau de la formulation des huiles de laminage afin de permettre un laminage de qualité tout en gardant une propreté de surface optimale après recuit. Cependant, beaucoup d'études se heurtent à la complexité du lubrifiant due au nombre très important de constituants mis en jeu au laminage, qui permet difficilement d'évaluer la contribution des différents composés dans la pollution carbonée après recuit.

Aussi, afin de répondre à ces objectifs et d'appréhender le problème efficacement, un partenariat a été mis en oeuvre avec un fabricant de lubrifiants fournisseur de SOLLAC, la société QUAKER CHEMICAL. La participation de Quaker à ce projet nous a permis d'appréhender les mécanismes de dégradation des lubrifiants de manière séquencée grâce à l'emploi de fractions ou "kits" des constituants majoritaires des huiles employées par SOLLAC sur les sites de Sainte Agathe à Florange (57) et de Biache (59).

Par conséquent, l'essentiel des travaux repose sur une caractérisation des résidus présents à la surface des tôles aux différents stades de fabrication (laminage et recuit) en comparaison avec les analyses concernant les huiles et leurs fractions. Les moyens d'étude entrepris consistent en la mise en place d'une simulation du laminage industriel au Laboratoire d'Etude et de Développement des Produits Plats (LEDEPP) de SOLLAC permettant d'effectuer cette opération avec les différentes fractions des lubrifiants et d'étudier séparément la dégradation des différents constituants au recuit. La mise en oeuvre de différentes techniques d'analyse directe de surface et d'autres relevant de l'analyse "organique" (chromatographie gazeuse) et nécessitant une extraction doivent permettre de mieux appréhender la dégradation des différents constituants des huiles. Citons essentiellement les méthodes de contrôle et d'analyse employées d'une part par SOLLAC (Laboratoire central, LEDEPP) concernant les mesures du taux d'huile et du fer de surface, la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL), le dosage du carbone par les méthodes Ford ou LECO et d'autre part celles développées au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) de l'Université de Metz. Celles-ci sont basées sur la spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser (FT/ICR/MS) et sur la pyrolyse couplée la chromatographie gazeuse (Py-GC et GC/MS).

● Le chapitre I rappelle, tout d'abord, les différents procédés industriels de fabrication de l'acier et plus particulièrement ceux de laminage à froid et de recuit. Les paramètres pouvant influencer la dégradation des lubrifiants sont rappelés. Puis, nous faisons le point sur la formulation actuelle des lubrifiants de laminage et le rôle des différents constituants, notamment les composés majoritaires, c'est-à-dire les esters et les bases minérales. Enfin, ce chapitre fait état des études déjà effectuées et des techniques analytiques employées pour la caractérisation des huiles et des composés organiques de surface, caractérisation d'autant plus délicate que ces composés se trouvent à l'état de trace.

- Dans le chapitre II, nous décrivons les essais de simulation des procédés industriels de laminage et de recuit en laboratoire pour étudier séparément la dégradation des différents constituants fournis par Quaker et pour pouvoir modifier les paramètres expérimentaux. Ce chapitre expose également les conditions expérimentales des techniques analytiques utilisées et basées sur la chromatographie gazeuse et le spectrométrie de masse. Nous décrivons notamment le développement de méthodes pyrolytiques couplées à la chromatographie permettant l'analyse directe des résidus de lubrifiant à la surface des tôles d'acier et la différenciation des composés de type ester et acide dans les lubrifiants.

- Le chapitre III est axé sur la caractérisation des constituants des huiles étudiées (bases minérales, esters, additifs) et sur l'évolution de chaque classe de composés au cours de la simulation de laminage en laboratoire. La comparaison des empreintes des résidus d'huile avant et après les laminages en laboratoire et en industrie nous permettront également de valider ces essais de simulation.

- Le quatrième chapitre fait état de la dégradation thermique des résidus de laminage pendant le recuit des tôles d'acier grâce à l'utilisation de simulation de recuit industriel et traitements thermiques en nacelle. Nous abordons plus particulièrement le rôle des esters dans la formation de composés organiques précurseurs de carbone amorphe. L'évolution des empreintes analytiques mais également la quantification des résidus à haute température nous permettra d'évaluer la contribution des principaux constituants à la formation d'une pollution carbonée

- Enfin, le chapitre V résume les différents mécanismes physico-chimiques qui peuvent intervenir dans la formation des résidus identifiés sur les tôles aux différentes températures de recuit et traite du rôle catalytique du fer dans ces processus.

CHAPITRE I

L'ACIER ET LES HUILES

DE LAMINAGE :

GENERALITES ET

METHODES D'ANALYSE

A. La fabrication de l'acier

I. Généralités

Afin de bien cerner le contexte de cette étude, il est important de rappeler les différentes étapes de fabrication de l'acier (Bernard, 1994) (figure I.1).

La fonte est tout d'abord élaborée dans les hauts fourneaux (1350°C) à partir du minerai de fer et du coke. La fonte liquide obtenue (4% de carbone) est acheminée vers les convertisseurs afin d'être transformée en acier (appauvrissement en carbone par soufflage d'oxygène) qui est mis à la nuance désirée par additions métalliques. L'acier liquide élaboré est ensuite refroidi dans une machine à coulée continue. Dans le cadre de la fabrication de tôles, un ruban d'acier de 190 mm d'épaisseur est obtenu puis coupé en brames de 5 à 10 m de longueur. Laminées à chaud (1100°C) pour obtenir des tôles de 2 à 6 mm d'épaisseur, ces dernières sont dirigées vers le laminoir à froid. Elles sont tout d'abord décapées dans un bain d'acide pour éliminer les oxydes de surface et ensuite sont soit enduites d'huile de protection, soit directement dirigées vers le laminoir à froid.

Le laminage à froid, qui constitue une des étapes importantes de cette étude, représente en fait **l'ultime réduction d'épaisseur de la tôle d'acier** effectuée grâce à plusieurs "cages" de laminage qui permettent l'obtention de tôles minces de 0,6 mm ou de 0,3 mm dans le cas des aciers pour emballage. Ce dernier est réalisé en présence d'un lubrifiant (émulsion eau + huile).

Après cette étape, la tôle, devenue dure et cassante, subit soit un **recuit de cristallisation (650 à 700 °C) en bobine serrée (recuit base) qui dure plusieurs dizaines d'heures** soit un **recuit continu de quelques minutes (700 à 800 °C) sous une atmosphère non oxydante** vis à vis du métal. Les étapes de laminage à froid et de recuit seront décrites plus amplement dans les paragraphes suivants car ces procédés constituent le siège de la dégradation du lubrifiant à la surface de la tôle pouvant entraîner une pollution carbonée néfaste aux traitements ultérieurs : le skin-pass (ou écrouissage final) pour conférer la rugosité désirée et surtout le dépôt de différents revêtements par électrozingage, galvanisation, phosphatation, ...

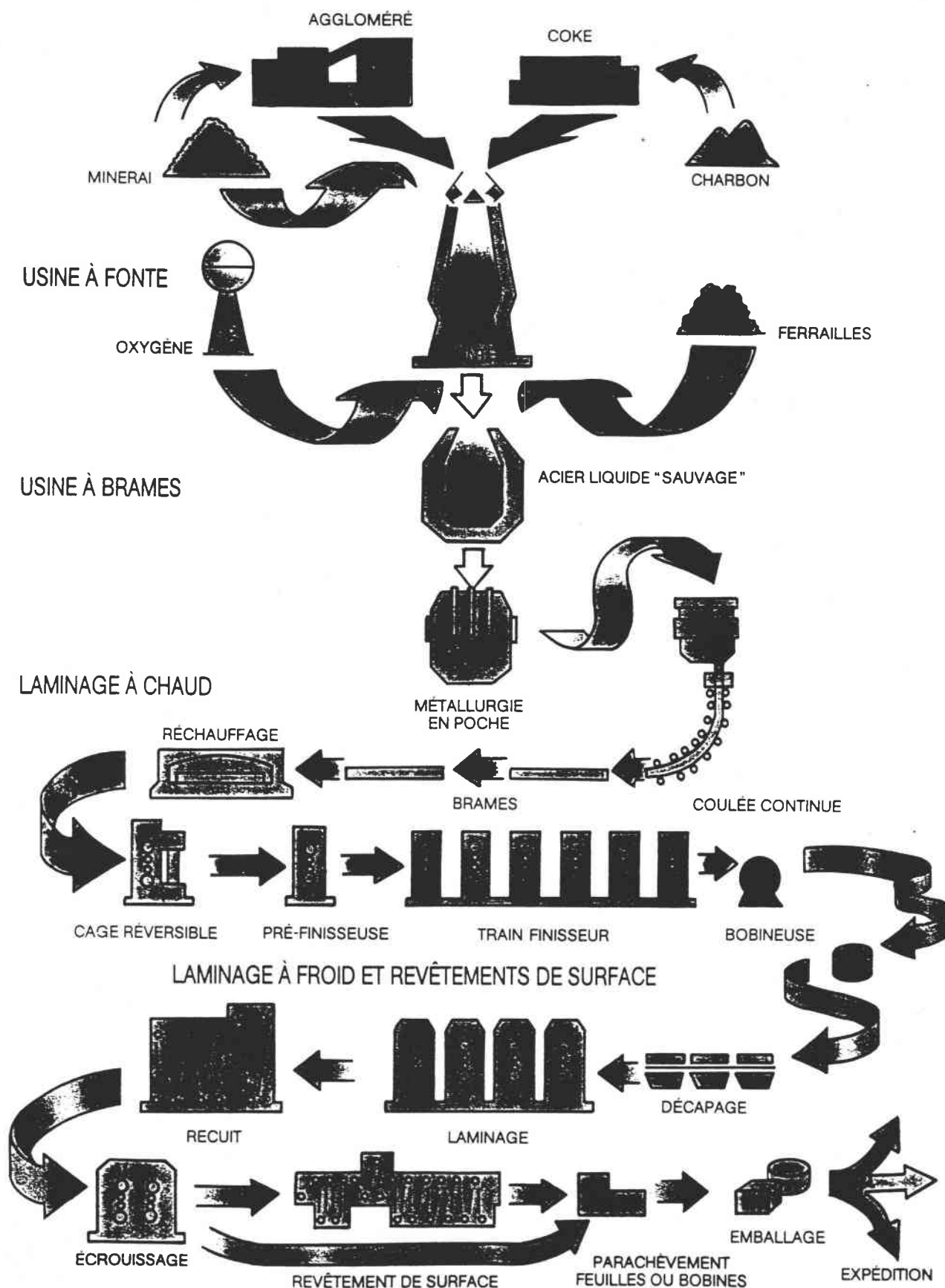


Figure I.1 : la filière de production de l'acier

Dans ce chapitre sont exposés les procédés de mise en oeuvre des tôles fines (par opposition aux tôles pour emballage) destinées principalement à l'industrie automobile pour laquelle l'épaisseur finale des tôles sera toujours supérieure à 0,5 mm.

Nous décrivons dans les paragraphes suivants les procédés industriels qui nous intéressent plus particulièrement : le décapage, le laminage à froid, le recuit.

II. Le décapage

La tôle laminée à chaud est recouverte de calamine (oxydes métalliques) incompatible avec un laminage à froid ultérieur : celle-ci se comporterait comme un corps étranger entre bande et cylindre. Par conséquent, il importe de décaper la tôle afin d'éliminer les calamines par un bain d'acide. Cette étape a pris une place primordiale depuis le développement récent de la tôle à chaud décapée à utilisation directe sans stockage avec enduction d'huile protectrice, exigeant une parfaite maîtrise de la qualité de surface. L'opération "d'enlèvement" de la calamine s'effectue le plus souvent en deux étapes :

- une action mécanique ou décalaminage dont le but est de fissurer et d'éliminer partiellement la calamine par étirage ou flexion de la bande qui "brise" les oxydes.

- une action chimique qui s'effectue dans le cas des aciers doux dans des bains d'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré à chaud respectivement à 100°C et à 85°C. L'ordre de grandeur de la durée du traitement chimique est d'au moins 1 min. .

Il faut signaler que les procédés "sulfuriques" de génération ancienne ont été progressivement remplacés par des procédés "chlorhydriques" qui permettent un aspect de surface plus uniforme et une régénération plus aisée de l'acide usé qui est récupéré en totalité (Recourt, 1994).

Les calamines formées principalement à la sortie du laminoir à chaud se composent essentiellement des trois oxydes de fer qui sont schématisés sur la figure I.2 : Fe_2O_3 (hématite), Fe_3O_4 (magnétite) et FeO (protoxyde). Leur épaisseur se situe entre 7 et 10 mm en moyenne pour les aciers doux. Nous ne détaillons pas l'évolution de la structure de la calamine en fonction des conditions de refroidissement.

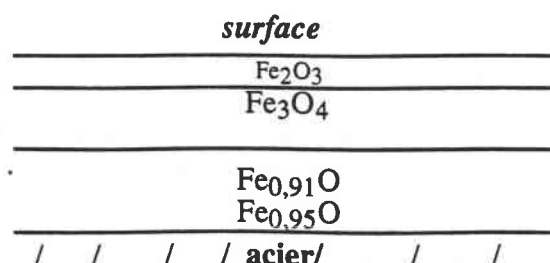


Figure I.2 : schéma de la surface d'une tôle laminée à chaud

Au niveau du procédé industriel, les bacs d'acide ont une profondeur de plus d'un mètre, la bande de tôle suivant une "chaînette" relativement prononcée à l'intérieur du bac dont la concentration en acide se situe à environ 300 g/l. Un inhibiteur de corrosion est souvent ajouté à l'acide pour protéger la tôle mise à nu et éviter le surdécapage.

L'opération de décapage acide est toujours suivie d'un rinçage de la bande à l'eau déminéralisée suivi d'un séchage à l'air chaud pour éviter toute présence de sels.

La chimie de surface sera influencée par les paramètres opératoires de décapage (utilisation d'inhibiteurs, qualité du rinçage, temps de traitements). Ainsi, un surdécapage peut avoir lieu en absence d'inhibiteur ou pour une période prolongée avec l'apparition d'une forte rugosité et des déchaussements des grains de métal.

La chimie de surface de la tôle après décapage est caractérisée (Chatelain et Leroy, 1984) par :

- de faibles quantités d'éléments de pollution apportées par le décapage et le rinçage (chlore, sodium, calcium) ;
- une fine couche d'oxyhydroxyde de fer provenant d'une réoxydation superficielle de l'acier à l'air ;
- de possibles enrichissements de surface en éléments résiduels de l'acier moins oxydables que le fer (cuivre, nickel, ...) résultant d'un phénomène de rétrodiffusion pendant la formation de la calamine.

Après avoir subi l'étape de décapage, la bande d'acier est soit dirigée directement vers le laminoir (couplage décapage - laminoir), soit enduite d'une huile de protection de composition très voisine de l'huile de laminage. Dans ce cas, la bande est enroulée et stockée avant d'être acheminée vers le laminoir.

III. Le laminage à froid

Le laminage à froid, dernière réduction d'épaisseur de la tôle d'acier, est le plus souvent réalisé sur un laminoir tandem (figure I.3) où la bande est prise simultanément dans plusieurs "cages" en ligne ou ensemble de cylindres de laminage (4 ou 5), permettant des tractions élevées et une productivité accrue par rapport au système de la cage isolée réversible.

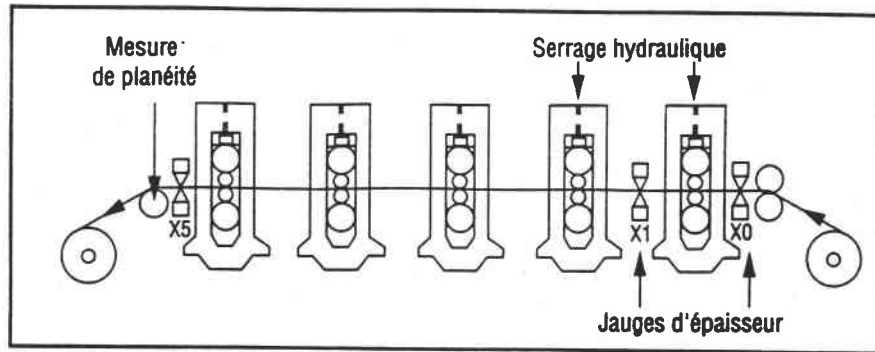


Figure I.3 : schéma de principe d'un laminoir à froid "tandem"

La figure I.4 représente la variation de la pression de laminage et de la contrainte d'écoulement en fonction de l'avancement dans l'emprise des cylindres (Bouteille et al., 1994).

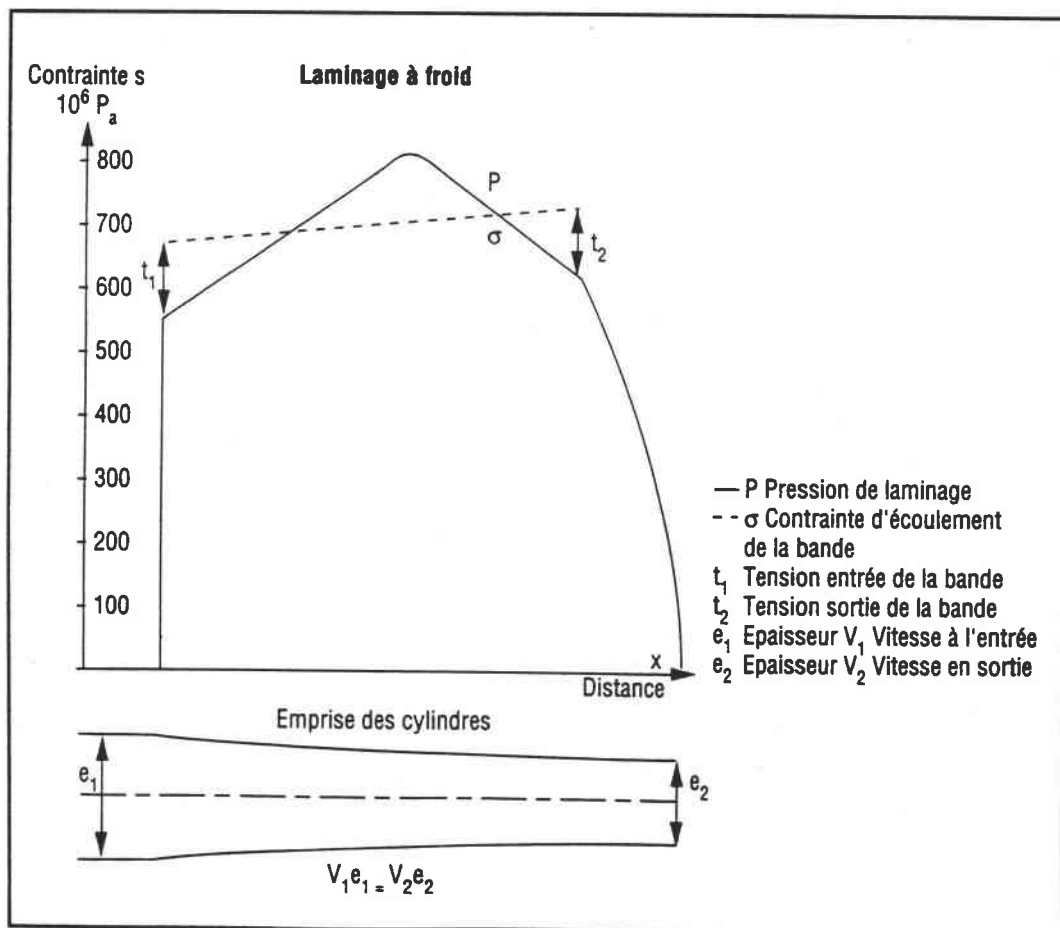


Figure I.4 : variation de la pression de laminage, de la contrainte d'écoulement et variation d'épaisseur de la tôle en fonction de l'avancement dans l'emprise des cylindres

Le laminage à froid permet (Bouteille, 1994) :

- d'atteindre l'épaisseur finale d'utilisation, inaccessible par laminage à chaud ; - de fixer les caractéristiques mécaniques du produit (emboutissabilité, résistance), par évolution de la microstructure ;
- de donner l'aspect final de surface (aptitude aux traitements de surface, brillance) par suppression de l'oxydation de surface et impression d'une rugosité contrôlée ;
- de régulariser la planéité de la tôle.

Dans cette partie, nous occultons l'aspect écrouissage du laminage à froid avec création de dislocations. Toutefois, il convient de signaler que le métal laminé devient cassant avec accroissement de sa limite élastique.

Une cage de laminage doit transmettre à la bande, par l'intermédiaire des cylindres, une pression très élevée qui est fonction de la contrainte d'écoulement, de la tension de la bande à l'entrée et à la sortie et du frottement entre les cylindres et la bande. Outre la réduction d'épaisseur, les cylindres doivent entraîner la bande, ce qui suppose un frottement suffisant pour fournir l'énergie de laminage. Cette dernière est la somme de l'énergie de déformation à froid et de l'énergie dissipée sous forme de chaleur. Le refroidissement de la bande et des cylindres est indispensable pour maintenir la température à la sortie du laminoir dans une plage comprise entre 60 et 130°C généralement et jusqu'à 160°C pour certains laminoirs. Ce refroidissement est réalisé par l'eau de l'émulsion lubrifiante recyclée par de très importants systèmes de refroidissement.

En ce qui concerne la technologie des cages, les laminoirs tandem ont en général 4 ou 5 cages dont les vitesses maximales vont de 600 à 1400 m/min. Deux systèmes de lubrification sont principalement utilisés :

- L'application directe :

Dans ce système, l'huile est appliquée à une concentration de 2 à 10% en émulsion dans l'eau, directement à la surface de la bande préalablement essorée par des rouleaux, à l'entrée de chaque cage. La fonction de refroidissement est dévolue à un circuit d'eau refroidie, recirculée avec des débits importants (50 à 300 m³/h/cage). Le débit de refroidissement est dirigé vers les cylindres, principalement coté sortie cage, pour éviter de "laver" l'huile appliquée en entrée sur la bande.

L'huile appliquée revient avec l'eau de refroidissement dans la cuve de recirculation. Cette huile est alors extraite par décantation, et régénérée pour être utilisée à l'enduction décapage ou sur les premières cages du laminoir.

● L'émulsion recirculée

Dans ce système d'arrosage, les fonctions de refroidissement et de lubrification sont assurées par une émulsion d'huile dans une eau déminéralisée. Cette dernière (0,5 à 6%) est recirculée par des pompes à grand débit (100 à 500 m³/h/cage) et une pression suffisante (>3 bars au niveau des gicleurs) vers les cages pour refroidir les cylindres et la bande. Comme le système d'émulsion fonctionne en circuit fermé, tous les produits présents sur le laminoir s'y retrouvent :

- huiles étrangères (hydrauliques, ...) ;
- polluants amenés par la bande (fer, sels de décapage acide) ;
- détergents de nettoyage ;
- fines de fer (usure des cylindres).

Dans cette étude, nous étudions plus particulièrement les tôles issues des sites SOLLAC de Biache (59) et de Florange-Sainte Agathe(57) où le système de lubrification se fait par émulsion recirculée. Par conséquent, nous décrivons à titre d'exemple les paramètres de laminage du train tandem "4 cages" de Sainte Agathe utilisé pour le laminage à froid des tôles minces (0,7 à 1,4 mm).

Le train de laminage est couplé au décapage à l'acide chlorhydrique, et les tôles arrivent directement sans enduction au niveau de la première cage. Le système à émulsion recirculée a la possibilité d'effectuer une application directe d'émulsion à 8% avant les premières cages. L'huile QUAKER N204 dont la composition est donnée ultérieurement, est utilisée comme lubrifiant.

En pratique normale, les concentrations des émulsions et les réductions d'épaisseur sont approximativement les suivantes (tableau I.1) :

Tableau I.1 : exemple de paramètres de laminage des tôles minces de sainte Agathe

cage	1	2	3	4
% d'huile	3	2,5	2,5	0,5
% réduction (total = 75 à 80%)	30-35	35-40	30-35	0,5-3

Les réservoirs d'émulsion, indépendants pour chaque cage, sont de 250 m³ et le débit maximal par cage est d'environ 8 m³/min.. L'émulsion est donc recirculée grâce à un circuit comprenant notamment des opérations de décantation et de filtration : filtres papier (cage 1) et magnétiques.

En ce qui concerne les températures et les pressions dans l'emprise, l'unique jauge de température de la bande se situe derrière la dernière cage et indique généralement une température de l'ordre de 160-180°C, valeur relativement plus élevée que sur les autres trains de SOLLAC (80-130°C à Biache).

- Une étude, actuellement en cours, concerne la mesure de la température de la bande après l'emprise de la première cage (après l'essorage). Celle-ci serait d'environ 80°C.

- Dans le cas des pressions, un calcul à partir des forces et des arcs de contact tôle - cylindre donne des pressions comprises entre 2 (cage 4) et 450 bars (cage 1) suivant les réductions.

Toutes ces mesures sont donc très variables suivant les cages et les différents trains de laminage. Par ailleurs, il faut savoir que les températures locales dans l'emprise (lubrification limite), proposées par certains auteurs peuvent aller jusqu'à 350°C (Hsu, 1994). La température de surface est un des critères les plus difficiles à mettre en oeuvre lors d'une simulation de laminage sur un laminoir de laboratoire où la vitesse de défilement sera lente (cf. Chap.II).

IV. Le recuit de recristallisation

Le laminage à froid produit un durcissement par écrouissage et une perte de ductilité du métal. Une faible partie de l'énergie de déformation reste stockée au niveau des dislocations sous forme d'énergie élastique. Le recuit de recristallisation a pour objet de conférer à l'acier une taille optimale de grains recristallisés pour l'obtention d'un niveau de limite d'élasticité.

Deux types de recuit industriel (Base et continu), lent et rapide, sont actuellement pratiqués. Le tableau I.2 résume les modifications qui ont lieu au cours d'un cycle dit rapide (10°C/s) ou lent (10°C/h). Les recuits en bobines (lent) et en continu (rapide) conduisent à des caractéristiques mécaniques d'un acier "extra doux" (% C < 0,05) très différentes.

Tableau I. 2: modifications intervenant au cours des cycles de recuit lent et rapide (Bouteille, 1994)

Nuance	Tempér. (°C)	Recuit en bobines chauffage	Recuit continu
Acier extra-doux calmé à l'aluminium avec azote non combiné		Cycle lent chauffage ~ 30 h ± 10 h T recuit 710 °C	Cycle rapide chauffage 90 s ± 30 s Palier 30 à 60 s T recuit 850 °C
	500-550	Précipitation de AlN	
	550-600	Recristallisation	Début de recristallisation primaire
	600-650	Croissance du grain	Début de précipitation de AlN
		Renforcement de la texture	Croissance du grain bloquée
	650-700	Croissance du grain	fin de recristallisation primaire
Propriétés finales		Renforcement de la texture	
		Mise en solution de Fe ₃ C et globulisation partielle	
		Renituration pour recuit sous HNX*, fixation de l'azote par Al en excès	
	700-750	Début du grossissement secondaire – coalescence de la cémentite, renituration	Fin de précipitation de AlN, croissance du grain bloquée
		Perte de ténacité de l'acier (gros grains)	
	750-800		Croissance du grain bloquée
	800-850		Croissance du grain très ralentie, début de globulisation de Fe ₃ C
		25 h ± 5 h	10' ± 5'
	700-600	Formation de germes de Fe ₃ C	Formation de germes de Fe ₃ C
	600-200	Précipitation totale de C dissous	Précipitation partielle de C dissous
		Grain 7-9	Grain 10-11
		R _e 160-190 MPa	R _e 230-270 MPa
		R _m 290-315 MPa	R _m 330-400 MPa
		A 40-44 %	A 31-38 %
		r 1,6-2,1	r 1,0-1,4

IV.1. Le recuit en bobine ou recuit base

Le recuit dit "en bobine serrée" ou "RBS" est le plus ancien des recuits de recristallisation. Les bobines de tôle laminée sont empilées sur une base et recouvertes d'une cloche de protection elle-même coiffée d'un four alimenté en gaz. La base est équipée d'une turbine qui met en circulation le gaz réducteur comme il est indiqué sur la figure I.5.

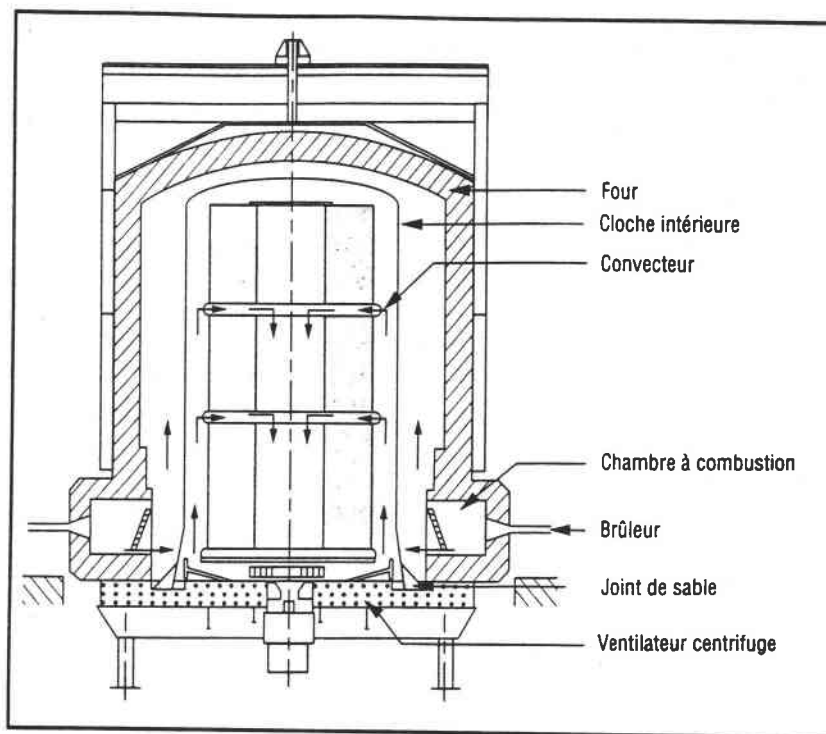


Figure 1.5 : coupe schématique transversale d'un four recuit en bobines (Bouteille , 1994)

Le recuit est effectué sous atmosphère neutre ou réductrice pour éviter l'oxydation. Deux gaz protecteurs sont disponibles :

- "HNX" (mélange H_2 , N_2 ou X désigne la proportion de H_2) ;
- H_2 .

Outre leurs propriétés réductrices, ces gaz présentent des propriétés conductrices de chaleurs différentes :

- pour un gaz protecteur HNX constitué d'un mélange d'azote et de 5% d'hydrogène, la conductivité radiale (entre les spires) moyenne résultante est d'environ 0,06% de la conductivité du métal ;
- pour l'hydrogène, meilleur conducteur de la chaleur, la conductivité radiale est d'environ 0,15% de celle du métal.

Ainsi, l'hydrogène minimise les écarts de température entre le coeur froid et l'extérieur chaud de la bobine, entraînant une meilleure homogénéité du cycle thermique et des propriétés mécaniques.

Il convient également de remarquer que, dans le cas d'un recuit HNX, l'écart excessif de température entre axe et rives au début du recuit peut favoriser le cracking des résidus d'huile sous forme de liserés noirs. Pour palier à cet inconvénient, un ralentissement du

chauffage est préconisé. Par ailleurs, il faut signaler qu'une purge continue de l'atmosphère est prévue pour évacuer les résidus de distillation des huiles ($20 \text{ m}^3/\text{h}$).

Le cycle thermique dont la durée est comprise entre 40 à 100 h comporte donc une montée en température, un maintien d'égalisation et deux phases de refroidissement. Dans le cas des tôles minces (pas de dégraissage), si les procédures de lubrification le permettent, il est possible d'obtenir pour les deux atmosphères de très bons niveaux de propreté de surface (taux de carbone inférieur à 7 mg/m^2 , norme réclamée par les constructeurs automobiles) pour des cycles longs à $680\text{-}700^\circ\text{C}$ HNX. Cependant, seul le recuit sous hydrogène permet d'obtenir ces niveaux de propreté pour des cycles courts à plus basse température. Le tableau ci-dessous permet de comparer l'influence des deux atmosphères.

Tableau I.3 : exemples de cycles thermiques et de propriétés de tôles minces recuites sous HNX et H_2

Cycle type	T visée au point froid	Durée du chauffage	Refroidissement	Productivité (tonne/h)	C en surface (mg/m^2)	R_e (MPa)
H2	650°C	20 h	22,5 h	1,27	10	190-210
HNX	650°C	30 h	28 h	0,93	30	190-230
H2	700°C	26 h	22,5 h	1,15	5	160-180
HNX	700°C	46 h dont 10 h palier propreté	28 h	0,73	7	160-190

IV.2. Le recuit continu

Ce procédé s'est développé depuis 40 ans pour le recuit des tôles de fines épaisseurs destinées aux lignes d'étamage et pour le recuit avant galvanisation.

L'extension de cette technique à la tôle mince présente les avantages suivants :

- la possibilité d'effectuer en continu les opérations de recuit, écrouissage et inspection dans une durée totale de 10 min. permet de gagner environ six jours par rapport au recuit et d'éliminer rapidement les stocks laminés correspondants ;

- le déroulement de la bande sur une ligne de recuit en continu permet d'effectuer une élimination préliminaire des résidus d'huile de laminage soit par dégraissage électrolytique, soit par chauffage à feu direct. Grâce à ces méthodes, il est possible de diminuer le carbone en surface après recuit jusqu'à un niveau très bas ($C < 3 \text{ mg/m}^2$).

Les lignes de recuit continu se présentent sous forme de fours verticaux dans lesquels la bande est traitée au défilé. En amont, la section d'entrée comprend généralement la section

de dégraissage électrolytique avec brossage, rinçage, séchage et un accumulateur. Les fours peuvent comprendre cinq zones distinctes et l'atmosphère est toujours de type HNX.

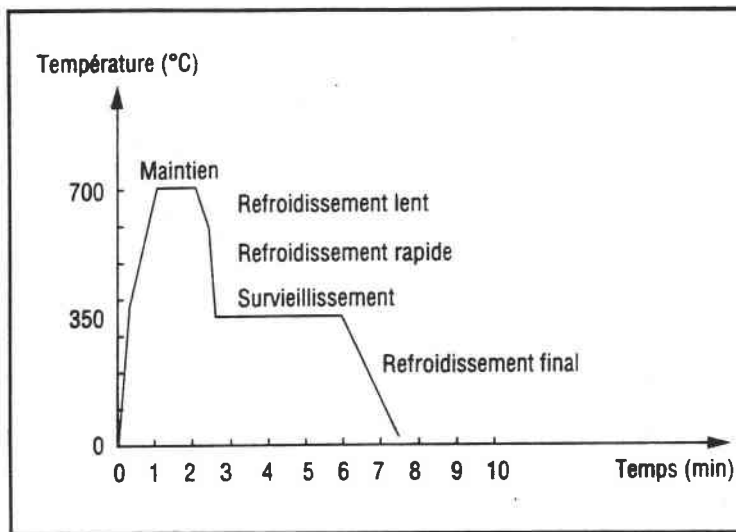


Figure I.6 : exemple de variation de température de la bande d'acier au cours d'un recuit continu

En ce qui nous concerne, le recuit continu nous intéresse peu car le dégraissage préalable du lubrifiant, qui conduit à des tôles très "propres", rend l'étude moins déterminante sur ce procédé bien que des résidus subsistent à la surface de la tôle dégraissée.

La description des procédés industriels montre la complexité et la difficulté de simuler tous les paramètres en laboratoire. Néanmoins, étant donnée l'impossibilité de tester les différents composés des lubrifiants sur le laminoir d'usine (tonnage) un laminoir de laboratoire a été mis au point.

B. Les lubrifiants de laminage à froid

I. Le rôle du lubrifiant et les régimes de lubrification

Le laminage à froid des tôles minces, qui consiste à réduire l'épaisseur de 2-3 mm à 0,6-0,8 mm, produit de la chaleur par le travail mécanique effectué au cours de la déformation du métal. Le premier rôle du lubrifiant est d'évacuer les calories dégagées. Il doit également réduire les coefficients de frottements qui, sans lui, seraient incompatibles avec la résistance des cylindres. Pendant le laminage, les régimes de lubrification faisant intervenir les propriétés physiques et chimiques des lubrifiants sont de trois types (Dorinsson et Ludema, 1985) (figure I.7) :

- *le régime hydrodynamique* survient à l'entrée de l'emprise lorsque la pellicule de lubrifiant évite tout contact métal/métal, l'efficacité du lubrifiant à ce régime dépendant notamment de sa viscosité ;

- *le régime limite* se caractérise par la présence d'un film extrêmement faible de lubrifiant adhérant plus ou moins solidement à la surface, ne séparant pas en tout point les surfaces des cylindres et de la tôle. Les températures au niveau des contacts sont très élevées et les performances du lubrifiant dépendent de la chimie de surface et notamment des additifs extrême-pression qui agissent à très haute température ;

- entre ces deux régimes, *le régime est dit mixte*, c'est-à-dire limite au niveau des aspérités et hydrodynamique en dehors. Les performances rhéologiques ne suffisent pas à éviter l'usure rapide des cylindres. C'est à partir de ce régime qu'interviennent les agents d'onctuosité et d'anti-usure de l'huile.

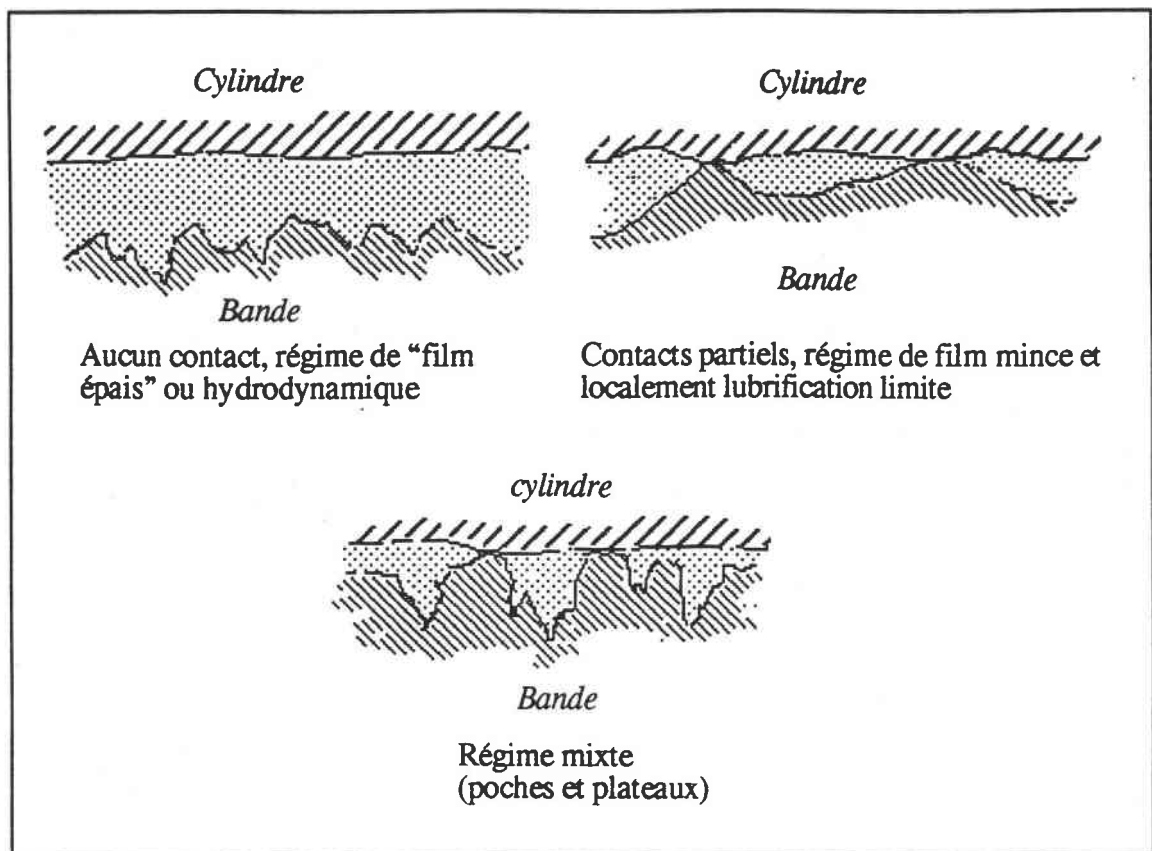


Figure I.7 : les différents régimes de lubrification

Les types de lubrification mixte et limite font appel à des phénomènes de physisorption et chimisorption. La différence entre ces deux phénomènes (Dorinson et Ludema, 1985) est définie ainsi : un film adsorbé que l'on peut désorber sans altérer la surface est dit **physisorbé**. Le mode d'action des composés du lubrifiant devant assurer ces régimes de lubrification dépendra de la nature chimique des molécules (polarité, structure).

Les qualités lubrifiantes de l'huile aux régimes mixte ou limite, qui font intervenir la chimisorption, pourront apparaître contradictoires avec leur aptitude à l'élimination de la tôle lors du recuit. Ainsi, l'un des challenges essentiels pour les huiles de laminage modernes est de conjuguer de bonnes propriétés lubrifiantes avec le maintien de la propreté de surface après recuit.

II. Les principaux constituants des huiles de laminage

La composition des lubrifiants de laminage dépend non seulement des différents types de régimes de lubrification et du mode d'application (émulsion ou application directe) mais également de l'aptitude de ces composés à s'éliminer après laminage. Etant donné le nombre de caractéristiques auxquelles doit répondre une huile de laminage, sa mise au point est réalisée en fonction du laminoir et après plusieurs essais industriels. Néanmoins, pour les applications aux tôles minces, de nombreuses études et partenariats avec les fournisseurs ont permis de dégager les grandes classes de composés et leurs rôles respectifs.

Avant de répertorier ces différents constituants, il faut souligner que ces composés sont en constante évolution. Les huiles végétales, les suifs animaux ou coupes pétrolières utilisées avant-guerre (Mobiloil, 1991) sont et seront entièrement remplacées par des composés synthétiques répondant mieux aux exigences citées précédemment, toutefois leur coût limite leur développement. Ainsi, à l'heure actuelle, un lubrifiant de laminage à froid sera pratiquement toujours constitué de deux classes de composés principaux : la base dite minérale et les esters naturels ou synthétiques, l'ensemble représentant plus de 90% de l'huile.

II.1. Les bases minérales (Corvaisier, 1973)

Les bases "minérales" sont obtenues à partir de coupes pétrolières provenant de la distillation des pétroles bruts (Richard et Roux, 1993). Leurs compositions sont très complexes (plusieurs centaines de composés) mais il est possible de classer les différents hydrocarbures présents en composés paraffiniques (saturés, linéaires et ramifiés), naphténiques (cycliques) et aromatiques. Suivant leur provenance, les bases dites paraffiniques et naphténiques diffèrent par une quantité plus importante de composés naphténiques et aromatiques dans cette dernière. A titre indicatif, le tableau ci-dessous donne les caractéristiques de plusieurs bases commercialisées dites paraffiniques et naphténiques.

Tableau I.4 : caractéristiques comparées de bases minérales (Corvaisier, 1973)

	Bases paraffiniques			Bases naphténiques		
	100N	350N	600N	base 1	base 2	base 3
Viscosité à 100°C (poises)	4	8,8	12,4	3,5	9,2	10,9
Point d'écoulement (°C)	-12	-12	-12	-38	-30	-25
Structure						
% C aromatiques	6,5	7,5	7,5	14	12,5	12
% C naphténiques	27	26,5	26,5	29,5	28	28
% C paraffiniques	66,5	66	66	56,5	59	60

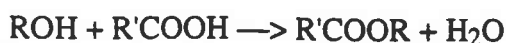
Le rôle principal de la base est d'une part d'assurer le régime hydrodynamique et d'autre part de servir d'agent porteur grâce à son très bon pouvoir solvant vis-à-vis des autres composés (esters). En général, une huile de laminage pour tôle mince contient 30 à 50% de base minérale dont le prix de revient est relativement faible. L'utilisation de base naphténique ou paraffinique est liée principalement à l'augmentation de la viscosité des composés naphténiques avec la pression, alors que celle des paraffines est constante. C'est pour ces raisons qu'aujourd'hui les bases minérales les plus couramment utilisées sont de type naphténique.

Cette tendance pourrait néanmoins s'inverser en raison de nouvelles normes qui pourraient limiter la proportion plus faible de composés aromatiques dans les bases paraffiniques (qui ont de ce fait une meilleure tenue à l'oxydation). D'autre part, de nouvelles bases synthétiques (polybutène, polyalkylèneglycol, ...) encore trop onéreuses à ce jour, sont en développement croissant (Bartz, 1992).

II.2. Les esters : agents d'onctuosité

Ces composés constituent une part importante des lubrifiants (40 à 90%) et seront largement étudiés dans ce mémoire.

Un ester résulte de la réaction d'un alcool (ou polyol) avec des acides gras. :



Lors de l'avancement de la tôle dans l'emprise l'huile minérale est expulsée de la zone de contact et la lubrification doit être assurée par des composés fortement adsorbés à la

surface du métal (régimes mixte et limite). Les acides gras sont les véritables agents lubrifiants résultant de la réaction des esters avec l'eau (émulsion) et avec le métal pour former des acides physisorbés ou des carboxylates chimisorbés à la surface. La structure polaire de ces composés leur confère des propriétés lubrifiantes excellentes. Ils s'orientent ainsi perpendiculairement à la surface métallique (Ayel, 1965), par adsorption de la partie hydrophile (figure I.8).

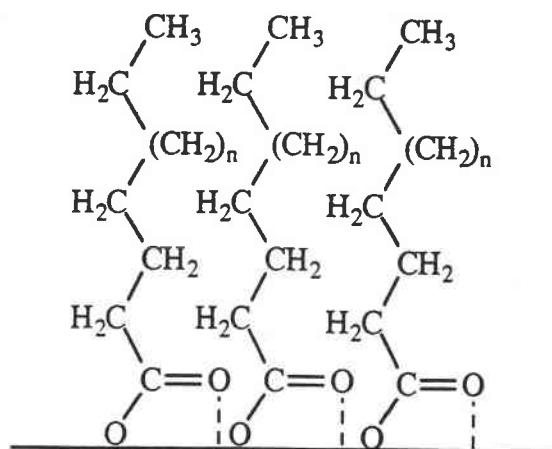


Figure I.8 : adsorption et orientation des acides gras sur la surface métallique

Dans le cas des aciers bas carbone, il est impossible d'utiliser des acides gras libres en grande quantité dans les huiles de laminage (<10%), à cause du risque de corrosion induit par l'acidité de ces composés. Ces derniers sont néanmoins présents dans l'huile sous forme d'esters gras moins polaires et plus stables thermiquement.

Les corps gras naturels étaient les plus utilisés pour les tôles minces et sont encore très employés, notamment pour le laminage du fer blanc (tôles pour emballage) ; ce dernier subissant un dégraissage avant recuit ne nécessite pas une bonne décomposition thermique du lubrifiant. Ces graisses animales et végétales bon marché sont des mélanges de triglycérides (triesters de glycérol) naturels dont la composition en acide gras est précisée dans le tableau I.3.

Tableau I.5 : composition des huiles naturelles en acides gras (Delahaye, 1992)

Acide gras	longueur de chaîne	double liaison	coco (%)	lin (%)	palme (%)	colza (%)	sardine (%)	suif (%)
caprilique	C 8	-	5-10	-	-	-	-	-
caprique	C 10	-	5-10	-	-	-	-	-
laurique	C 12	-	43-53	-	-	-	-	-
myristique	C 14	-	15-21	-	0-2	0-1	4-6	1-6
palmitique	C 16	-	7-11	5-8	38-48	2-5	9-11	20-37
stéarique	C 18	-	2-4	2-4	3-6	0-3	1-3	6-40
arachidique	C 20	-	-	-	0-1	0-2	-	-
palmitoleique	C 16	1	-	-	-	-	10-15	1-9
oléique	C 18	1	6-8	15-25	38-44	11-60	15-25	20-50
gadoléique	C 20	1	-	-	-	0-14	-	-
érucique	C 22	1	-	-	-	2-52	-	-
linoléique	C 18	2	1-3	12-16	9-12	12-24	3-8	0-5
linolénique	C 18	3	-	50-60	-	6-15	1-3	0-3

Signalons la nomenclature adoptée dans ce mémoire : l'acide C_n-1H_mCOOH ou le méthylester $C_{n-1}H_mCOOCH_3$ seront notés $C_n:p$ ou n désigne le nombre d'atomes de carbones de l'acide et p le nombre de doubles liaisons.

Ainsi, par exemple l'acide oléique (octadécénoïque) sera noté **C18:1**.

Mis à part leur faible coût pour un très bon pouvoir lubrifiant, certains inconvénients ont été mis à jour dans la sidérurgie moderne :

- l'examen du tableau I.5 indique que le contrôle exact de la composition d'une huile d'un lot à un autre est très difficile, et ces graisses naturelles ne sont pas exemptes d'impuretés ;

- ces graisses présentent le défaut d'être facilement dégradées par les bactéries, ce qui oblige à l'ajout d'antiseptiques ;

- ces produits naturels (notamment le suif qui est le plus employé) contiennent des acides gras insaturés pouvant subir (nous le décrirons par la suite) des modifications chimiques au cours du laminage néfastes à la propreté de surface (Tusset, 1991).

La tendance actuelle est de remplacer entièrement ces esters naturels par des esters synthétiques résultant de la condensation de polyalcools ou monoalcools gras avec des acides gras ou diacides.

Aujourd'hui, tous les fabricants d'huiles s'orientent vers l'élimination des acides gras insaturés qui semblaient bénéfiques à la cohésion de couche monomoléculaire perpendiculaire à la surface (Jahanmir, 1985) mais néfaste à la propreté. Pour le choix de la longueur de la chaîne carbonée à fonction acide, les résultats admis se réfèrent à des études plutôt anciennes (Guminsky, 1959 ; Tabor, 1965) effectuées sur l'évolution du coefficient de friction en fonction de la longueur de la chaîne de l'acide carboxylique (figure I.9).

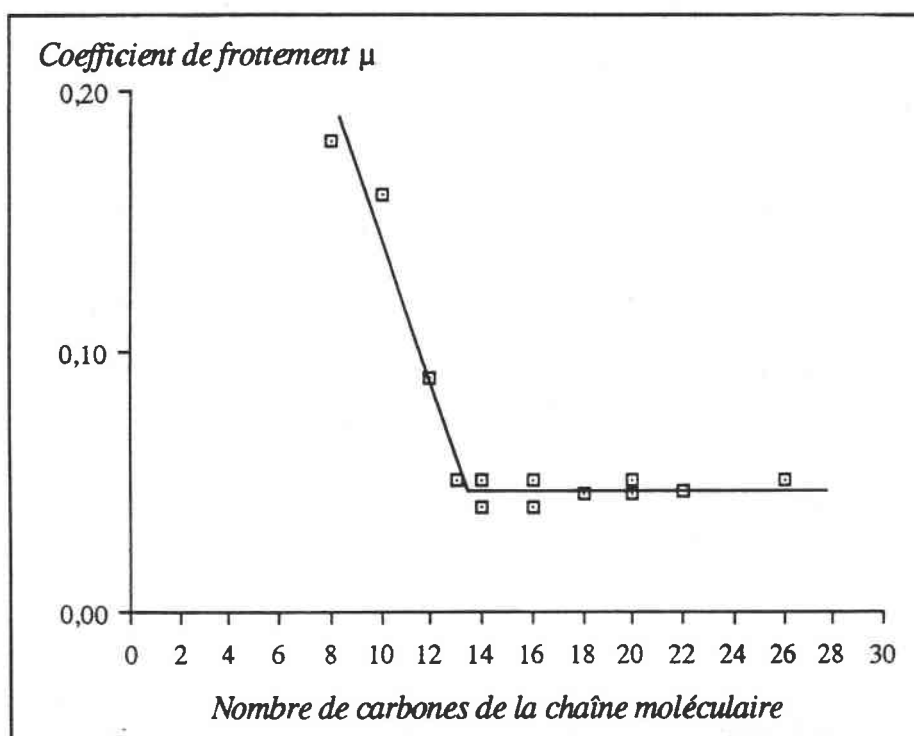


Figure I.9 : influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur le coefficient de frottement (Bowden et Tabor, 1945 ; Levine et al, 1957)

Selon Guminski, la longueur idéale de chaîne est de 16 à 18 carbones alors que Tabor montre que le coefficient de frottement est minimum pour 13 à 26 carbones.

L'efficacité du corps gras peut être aussi mesurée en fonction de la température sur un même substrat (figure I.10). Dans ce cas, la rupture du film provoque une hausse rapide du coefficient de frottement qui est fonction à la fois de la nature chimique du film et de sa température d'ébullition (fonction non seulement de la longueur de la chaîne d'acide mais également du polyol de l'ester).

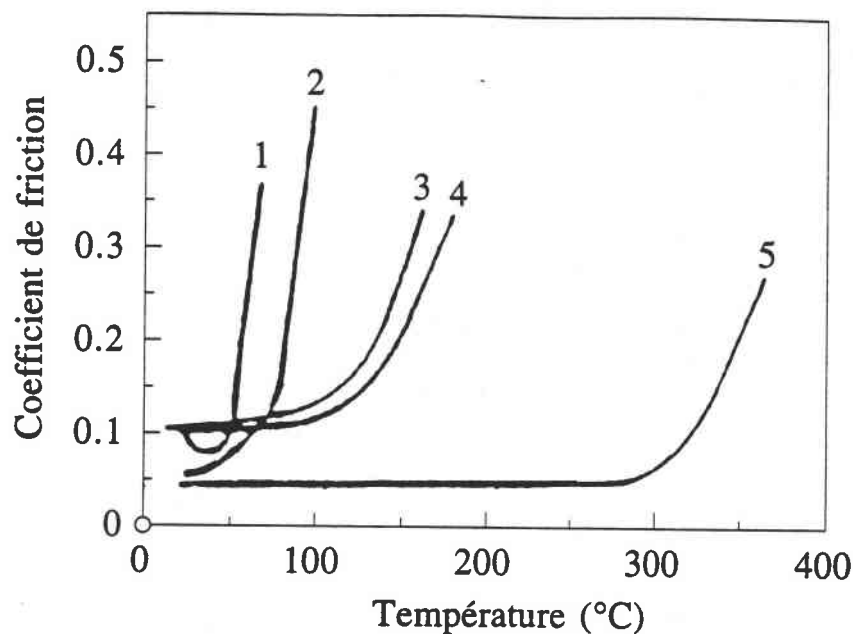
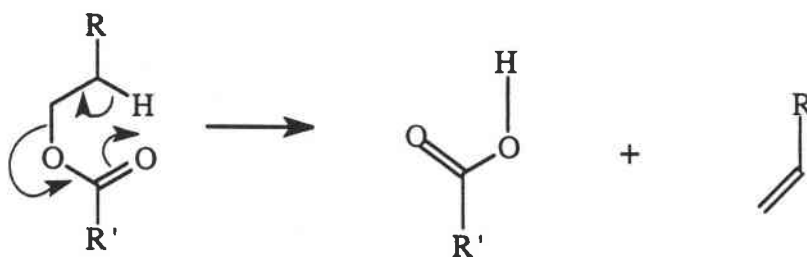


Figure I.10 : Influence de la température sur le coefficient de frottement

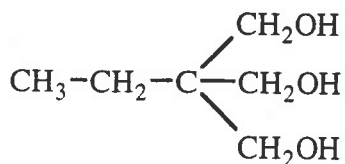
[1 : Docosane ; 2 : Acide stéarique ; 3 : Laurate de cuivre ;

4 : Acide laurique ; 5 : Stéarate de sodium] (Bowden et Tabor, 1945)

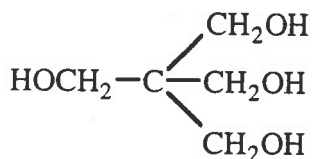
Les esters du glycérol sont progressivement abandonnés, car ils sont peu stables thermiquement. En effet, la présence d'un hydrogène en β du groupement carboxyle induit pendant le chauffage, la formation d'un état de transition cyclique à six atomes (Taylor, 1979 ; Vollhardt, 1990) abaissant ainsi l'énergie d'activation de la réaction suivante :



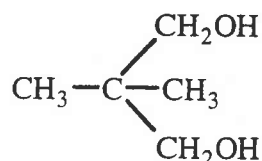
Ainsi, pour des raisons de stabilité thermique, de nouveaux esters ont été synthétisés, dès les années 50, pour les moteurs d'avion (Energie fluide, 1991 ; Klaus et al, 1970). Les alcools synthétiques répertoriés pour la synthèse de ces esters sont les suivants :



Triméthylolpropane (TMP)
(tri-1,1,1-hydroxyméthylpropane)



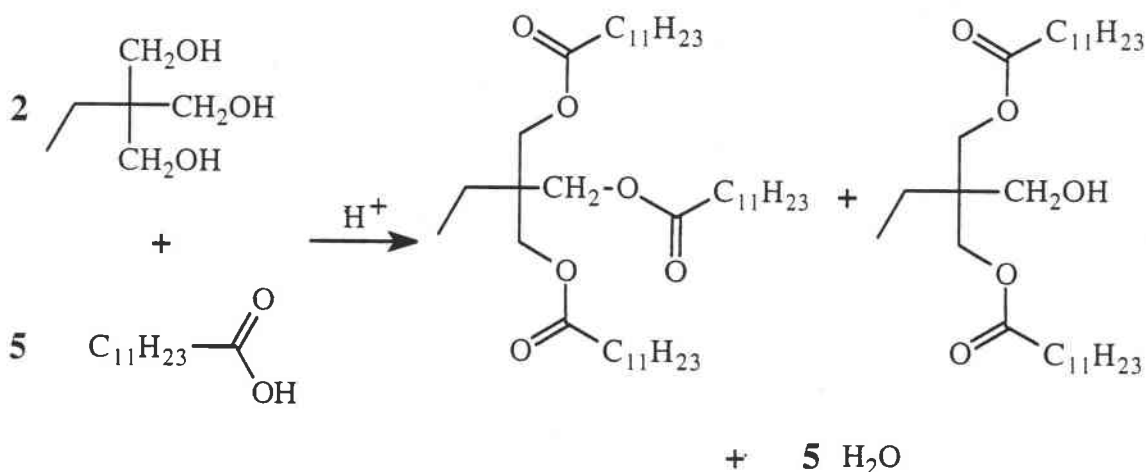
Pentaérythritol
(di-2,2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol)



Néopentylglycol (NPG)
(di-2,2-méthyl-1,3-propanediol)

ou des monoalcools linéaires en C16 ou C18 (De Werhier, 1994).

Il faut préciser que les esters formés peuvent être partiels ou totaux, les premiers présentant l'avantage d'une plus grande polarité et les seconds possédant une meilleure stabilité thermique. Ainsi, par exemple, la synthèse du dodécanoate de triméthylolpropane conduit à la formation de di- et triesters correspondants :



Le défi qui s'offre aux formulateurs de lubrifiants consiste à trouver des esters stables thermiquement jusqu'à 300°C (températures possibles au cours du laminage) avec un point d'ébullition le plus proche possible de cette température afin d'être éliminé au recuit, tout en gardant un excellent pouvoir lubrifiant et une viscosité satisfaisante. Ainsi, comme il est décrit dans le paragraphe consacré à l'analyse des huiles, les fabricants s'orientent, soit vers des polyesters plus légers avec des diesters et des acides gras plus courts (C8 à C12)

L'utilisation des mono- et diesters du polyéthylèneglycol est réservée à la fonction d'additifs (quelques %) car ils sont plus chers, peu miscibles et moins stables à l'oxydation (Wilfried, 1992).

II.3. Les additifs anti-usure et extrême-pressure

Contrairement aux composés précédents qui forment des films physisorbés ou chimisorbés, cette famille de composés (présente en tant qu'additif dans les huiles de laminage à raison de 1 à 5%) agit par formation des films réactionnels dus à la présence d'hétéroatomes tels que le soufre et le phosphore. Dans la littérature, ces films ne sont pas décrits comme ayant une structure parfaitement définie ; la décomposition de ces composés intervient lorsqu'ils réagissent avec la surface.

Les domaines d'efficacité de ces composés se situent dans le régime limite, à forte charge et donc à des températures élevées.

Ainsi, l'appellation **Extrême-Pression** ou **Anti-Usure** dépend du domaine de température à laquelle se forme le film réactionnel.

II.3.1. Les composés soufrés

Si nous prenons par exemple les additifs soufrés et en particulier les additifs disoufrés (Price, 1962 ; De Werhier, 1992 ; Allum, 1967), nous constatons dans le mécanisme présenté figure I.11 que ces composés possèdent un comportement anti-usure (stade 1). Lorsque les conditions de pression et de température augmentent, il y a rupture des liaisons C-S de la couche organosoufrée avec formation de sulfure de fer (stade 2).

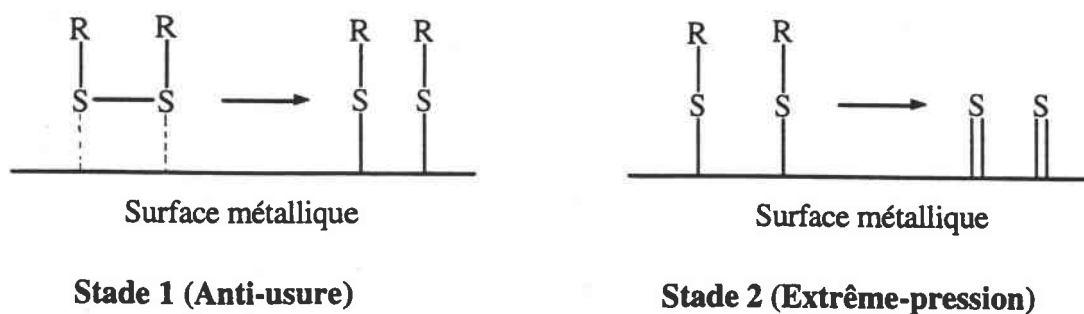


Figure I.11: mécanismes hypothétiques d'action des composés disoufrés (Hiver, 1995)

Suivant les conditions de laminage utilisées, l'efficacité de ces composés soufrés R-S_x-R' dépend du nombre d'atomes de soufre x et de la nature des chaînes carbonées (stabilité, énergie de dissociation).

II.3.2. Les composés phosphorés

Les composés possédant un atome de phosphore sont aujourd'hui très employés pour leurs propriétés anti-usure et extrême-pressure. Il en existe de nombreuses familles, toutefois, les plus utilisés sont les esters de phosphate et notamment le TriCrésylPhosphate (TCP) (Godfrey, 1965 ; Forbes, 1970).

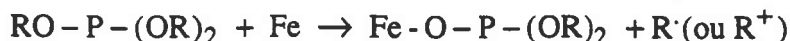
Les esters phosphorés utilisés sont résumés dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : esters phosphorés utilisés (De Werbier, 1993)

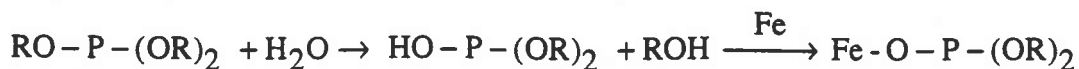
Ester de phosphate	$(RO)_3-P=O$	$(RO)_2-\overset{O}{\parallel}P-OH$	$RO-\overset{O}{\parallel}P-(OH)_2$
Ester de phosphite	$(RO)_3-P$	$(RO)_2-\overset{O}{\parallel}P-H$	$RO-\overset{O}{\parallel}P-OH$ H
Ester de phosphonate	$R-\overset{O}{\parallel}P-(OR)_2$	$R-\overset{O}{\parallel}P-OR$ OH	$RO-\overset{O}{\parallel}P-OH$ OH
Ester de phosphinate	$R_2-\overset{O}{\parallel}P-OR$	$R_2-\overset{O}{\parallel}P-OH$	

Leur mécanisme d'action a lieu dans le domaine anti-usure avec une décomposition thermique ou hydrolyse de la liaison ester en présence de fer:

● *décomposition thermique :*



● *hydrolyse :*



Leur décomposition thermique a lieu à des températures inférieures à 200°C (Forbes, 1970).

A titre d'exemple, le mécanisme d'action des dialkylphosphites résumé sur la figure I.12 (Forbes, 1974) se compose de deux étapes : hydrolyse suivie de la formation d'organophosphite ferreux puis de phosphite de fer inorganique.

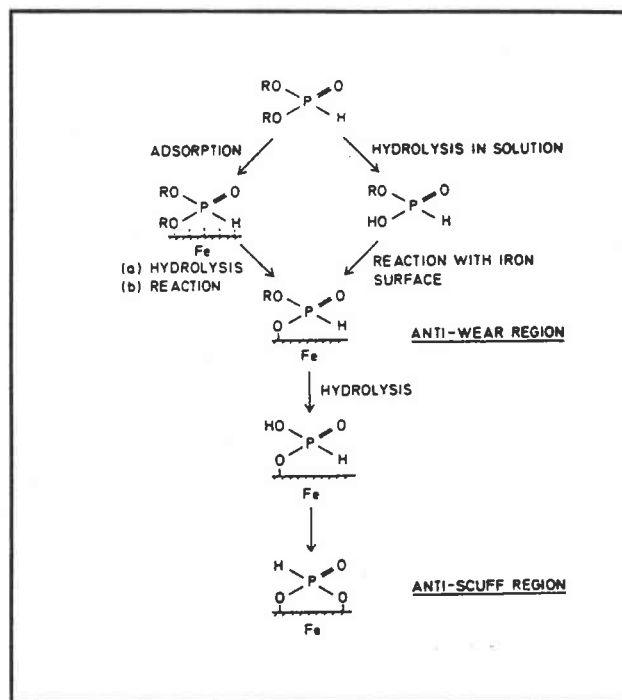
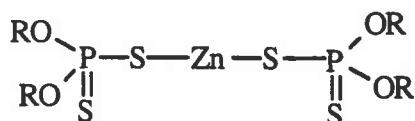


Figure I.12 : mécanisme d'action d'un dialkyl phosphite (Forbes, 1974)

II.3.3. Autres composés

Outre les composés soufrés (esters gras soufrés, mono et polysulfures organiques) et phosphorés (esters phosphoriques), d'autres composés sont employés (Lower, 1991).

Le dithiophosphate de zinc possédant des atomes de phosphore et soufre est un composé anti-usure et extrême-pression (Martin, 1975 ; Palacios, 1975) très utilisé, de formule :



Les paraffines chlorées, qui ont un bon pouvoir anti-usure et extrême pression, ne sont plus utilisées dans les lubrifiants pour les tôles minces pour des raisons de toxicité dues au chlore et pour des problèmes de propreté dus aux paraffines de haute masse.

Dans le cas des produits jouant un rôle important dans la lubrification aux différents régimes, on constate que l'action des composés décrits précédemment fait appel à des phénomènes d'adsorption (physique et chimique) ou à des réactions chimiques. Ces mécanismes dépendent de la température. Les températures de désorption des films adsorbés (esters) correspondent à celles des réactions des composés formant des films réactionnels (composés phosphorés et soufrés). En fonction du régime et de l'application, un lubrifiant doit présenter un domaine d'efficacité le plus large possible avec un recouvrement maximal des zones de température d'action des différents constituants (Deyber, 1991) (figure I.13).

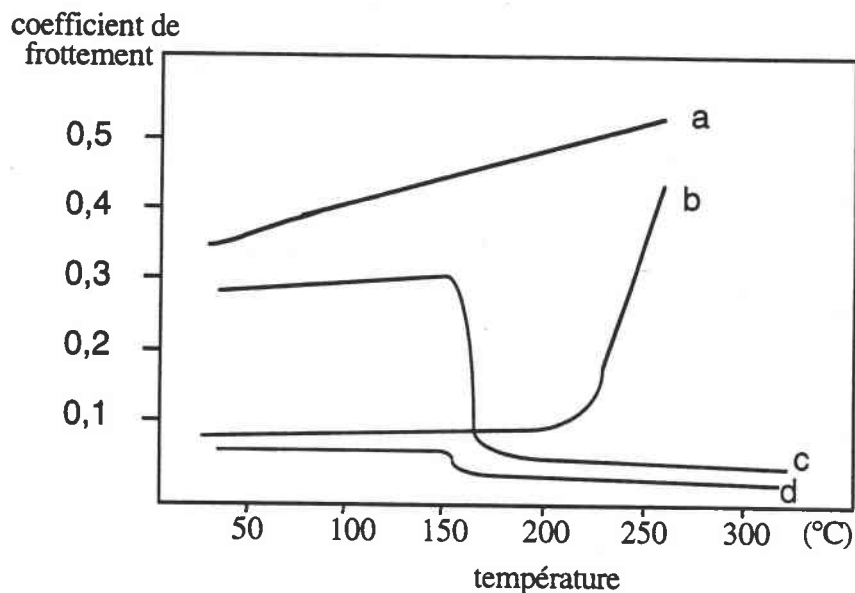


Figure I.13 : influence de la température sur le coefficient de frottement pour les différents composés a : base minérale ; b : film adsorbé (ester) ; c : film réactionnel (E.P) ; d : résultante d'une huile additivée

II.4. Les additifs émulsifiants

Le laminage à froid des tôles minces s'effectue en émulsion huile/eau. Du fait de la différence d'énergie interfaciale, une émulsion huile/eau est par définition instable. Pour maintenir cet état, il faut, soit lui apporter de l'énergie par agitation mécanique soit abaisser la tension interfaciale par ajout de composés dits émulsifiants ou tensioactifs.

En fonction de la charge (tensioactif ionique) ou du moment dipolaire permanent (tensioactif non ionique), nous citons, dans le tableau I.7, une liste non exhaustive de tensioactifs utilisés.

Tableau I.7 : composés tensioactifs anioniques, cationiques et non ioniques

Cationiques	ou non ioniques
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	alcools polyéthoxydés $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
$\left[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	acides gras polyéthoxydés $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right] \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$	alkylphénols polyéthoxydés $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$	amines grasses polyéthoxydées $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_p\text{H}$ et $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_p\text{H}$
Anioniques $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	alkanolamides éthoxydées $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	
$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)_2 2 \text{Na}^+$	

Le caractère tensioactif d'un composé est déterminé par son nombre HLB (balance hydrophile lipophile) qui a été calculé et amélioré par différents chercheurs (Griffin, 1949 ; Davies, 1957 ; Mc Gowan, 1990). Pour l'application aux émulsions de laminage recirculées (0,5 à 5% d'huile), la chimie des émulsifiants a beaucoup évolué. En effet, il est très difficile pour les fabricants d'huile d'évaluer le HLB à cause des substances tensioactives déjà présentes dans l'huile et de leur décomposition pendant le laminage (hydrolyse des esters). Ainsi, en émulsion recirculée il faut avant tout s'assurer de la stabilité de l'émulsion malgré son échauffement et la pollution d'huiles étrangères venant du laminoir. La tendance actuelle (Valkenburg, 1992) est d'ajouter des colloïdes qui permettent de mieux contrôler la taille des gouttelettes (limitation de la coalescence) et par conséquent la stabilité de l'émulsion.

II.5. Les additifs anti-oxydants

Dans de mauvaises conditions d'utilisation et de stockage (température, atmosphère), une huile s'oxyde par formation de radicaux libres et de peroxydes en aldéhydes, cétones, ... (Lower, 1991). La suppression ou le ralentissement de ce phénomène est obtenu par trois types d'additifs :

- les capteurs de radicaux libres : phénols et dérivés
- les destructeurs de peroxydes : dithiophosphates (Cf. § I.3)
- les désactivateurs d'ions métalliques : benzotriazole.

Leur mode d'action est explicité dans le chapitre V consacré aux différents mécanismes de décomposition des huiles.

II.6. Autres additifs

Il existe d'autres additifs dont la structure chimique est moins connue. On peut citer entre autres les composés suivants :

- biocides qui évitent les attaques bactériennes (pouvant venir de l'eau d'émulsion) sur les corps gras;
- composés alcalins qui maintiennent le pH de l'émulsion et ont une action détergente notamment en dernière cage de laminage (triéthanolamine);
- inhibiteurs de corrosion qui sont des molécules très polaires susceptibles de former un film en surface (Lower, 1991).

A ces composants de l'huile de laminage peuvent s'ajouter à la surface de la tôle pendant le laminage d'autres lubrifiants entraînés par l'eau d'émulsion et indispensables au fonctionnement des cylindres de travail. Ces huiles sont généralement des bases minérales paraffiniques plus lourdes et néfastes au niveau de la propreté de surface des tôles (Biber, 1983).

III. Les huiles de laminage Quaker

La société américaine Quaker Chemical est l'un des principaux fournisseurs de lubrifiants de Sollac. Elle produit également beaucoup d'autres additifs destinés à la sidérurgie et à d'autres secteurs d'activité. Son siège européen se trouve en Hollande avec notamment un centre de production et les laboratoires de recherche.

Quaker Chemical est en fait un formulateur de lubrifiants, c'est-à-dire que cette société synthétise très peu de composés mais adapte (application, prix) la composition du lubrifiant au laminoir et au mode de lubrification par application directe ou en émulsion recirculée.

Le développement des exigences de propreté de surface étant surtout primordial pour les tôles minces de carrosserie, les lubrifiants concernés sont en constante évolution, notamment au niveau des esters et des émulsifiants. Ainsi, la génération d'huile "N200" formulée par Quaker a été suivie par la génération "N400" (Valkenburg, 1992) pour être maintenant remplacée par la génération "N600".

Dans le but d'étudier le rôle des principaux constituants des huiles et leur dégradation, deux lubrifiants Quaker de génération différente fonctionnant en émulsion recirculée (0,5 à 2% d'huile dans l'eau) sur deux sites de laminage de Sollac ont été choisis:

- **l'huile Quakerol N204 qui est utilisée sur le train à froid de Sainte Agathe à Florange ;**

- **l'huile Quakerol N414DPD qui est employée sur le train à froid de Biache.**

Ces deux lubrifiants sont déjà des huiles de nouvelle génération dans la mesure où ils ne sont pas à base de corps gras naturels mais d'esters synthétiques. Cette catégorie de lubrifiants se différencie des huiles de laminage utilisées pour le laminage du fer blanc qui sont constituées encore à l'heure actuelle de 95% de triglycérides. Les huiles de laminage pour tôles minces formulées par Quaker sont constituées de 40 à 50% de base minérale et de 45 à 50% d'esters ; la fraction restante correspond essentiellement aux additifs anti-usure (et extrême pression), aux émulsifiants et anti-oxydants.

Une composition plus précise des huiles est déterminée au chapitre III. Néanmoins, il convient de rappeler que l'objectif n'est pas de caractériser tous les constituants du lubrifiant mais d'étudier l'évolution des différentes classes de composés à la surface de la tôle pendant les traitements de laminage et de recuit. C'est dans ce but que Quaker nous a fourni un certain nombre de kits (qui comprennent les différentes classes de composés présentes dans les lubrifiants) détaillés dans le chapitre II.

C. Les techniques d'analyse des lubrifiants et leur détection à la surface des tôles

I. Bibliographie sur les méthodes d'analyse des huiles

La diversité des outils de laminage et des lubrifiants a conduit tout d'abord à définir un cahier des charges regroupant les caractéristiques physico-chimiques du produit (huile ou émulsion) (Hancart, 1991) :

- indice de saponification (teneur en esters)
- indice d'acide (acidité totale)
- viscosité
- densité
- point éclair
- indice de réfraction
- teneur en eau
- point d'écoulement
- carbone aromatique.

Ces caractéristiques font partie, entre autres, de l'homologation du lubrifiant. Certaines de ces méthodes de contrôle rendent compte de l'évolution des émulsions et du lubrifiant sur tôle (indice d'acide, indice de saponification) mais elles ne permettent pas d'identifier et de suivre les différents constituants du lubrifiant au cours du laminage et du recuit. En effet, il est souvent difficile pour le lamineur de connaître la formulation des lubrifiants. Pourtant la connaissance de cette dernière est essentielle à l'identification des résidus sur la tôle et à la compréhension des mécanismes de dégradation.

Au niveau du contrôle industriel, les deux seuls paramètres contrôlés sont le taux d'huile sur la tôle laminée (mg/m^2) et le fer de surface (quantité de fines de fer produites par le laminage en mg/m^2). Ces paramètres servent uniquement à surveiller la bonne marche du laminoir mais ne constituent pas un suivi de l'huile pendant les procédés de fabrication.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux techniques d'analyse qui nous permettent de connaître et de suivre l'évolution de la composition du lubrifiant au cours des traitements de laminage à froid et de recuit. Nous pouvons diviser ces méthodes en deux catégories . Les premières qui sont avant tout basées sur des techniques d'analyse de

composés organiques liquides ou en solution nécessitent une étape préalable d'extraction des résidus organiques de la tôle. Les secondes prennent en compte **les analyses de surface qui sont particulièrement intéressantes après le traitement de recuit où la pollution carbonée sur la tôle est très faible** (traces).

L'étape d'extraction repose sur l'action de solvants organiques en contact avec un bain à ultrasons ou un extracteur (soxhlet). Elle ne permet jamais de récupérer 100% des constituants organiques (Tusset et Muller, 1991). Les solvants utilisés dépendent très souvent du type d'analyse : chloroforme pour l'Infrarouge, tétrahydrofurane pour la chromatographie par perméation de gel, et hexane, éther de pétrole ou éthanol pour la chromatographie gazeuse, fréon à chaud pour le calcul du taux d'huile. Une autre mode d'extraction qui semble potentiellement intéressante pour l'analyse Infrarouge (transmission ou réflexion) est l'abrasion mécanique par de la poudre de KBr (Tanikawa, 1983). L'analyse peut se faire directement sur la poudre ou bien par dissolution de cette dernière dans l'eau, la matière organique étant récupérée par un solvant.

La technique la plus communément employée est une double extraction par deux solvants de nature différente, polaire et apolaire, par agitation sous ultrasons (Tusset et Muller, 1991).

1.1. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique, plus particulièrement l'analyse thermogravimétrique, semble être une méthode tout à fait adaptée pour juger des facultés d'une huile à se décomposer lors du recuit. En effet, cette méthode qui consiste à mesurer le gain ou la perte de masse d'un échantillon pendant un programme thermique donné sous une atmosphère neutre (N₂) ou réductrice (H₂) et à un débit contrôlé, permet d'évaluer les températures de d'ébullition ou de décomposition thermique et, grâce à l'interprétation de sa courbe dérivée (DTG) de quantifier la formation de produit polymérisé sous atmosphère oxydante (Hsu et Cummings, 1983 ; Ushikusa et al., 1990) ou d'estimer la composition d'une huile dans le cas de composés (base et esters) distillant à des températures très différentes.

1.2. Les méthodes chromatographiques

Compte tenu de la complexité des lubrifiants, les méthodes chromatographiques, qui permettent la séparation des différents constituants avant leur caractérisation, ont été les plus développées.

Une méthode de chromatographie liquide préparative sur colonne de silice avec des solvants de polarité différente a été mise au point au Centre de recherche Métallurgiques de Liège (CRM) (figure I.14) (Tusset et Muller, 1991). Cette technique permet de recueillir différentes fractions analysables par GC, FTIR ou encore RMN (Manzoni, 1990).

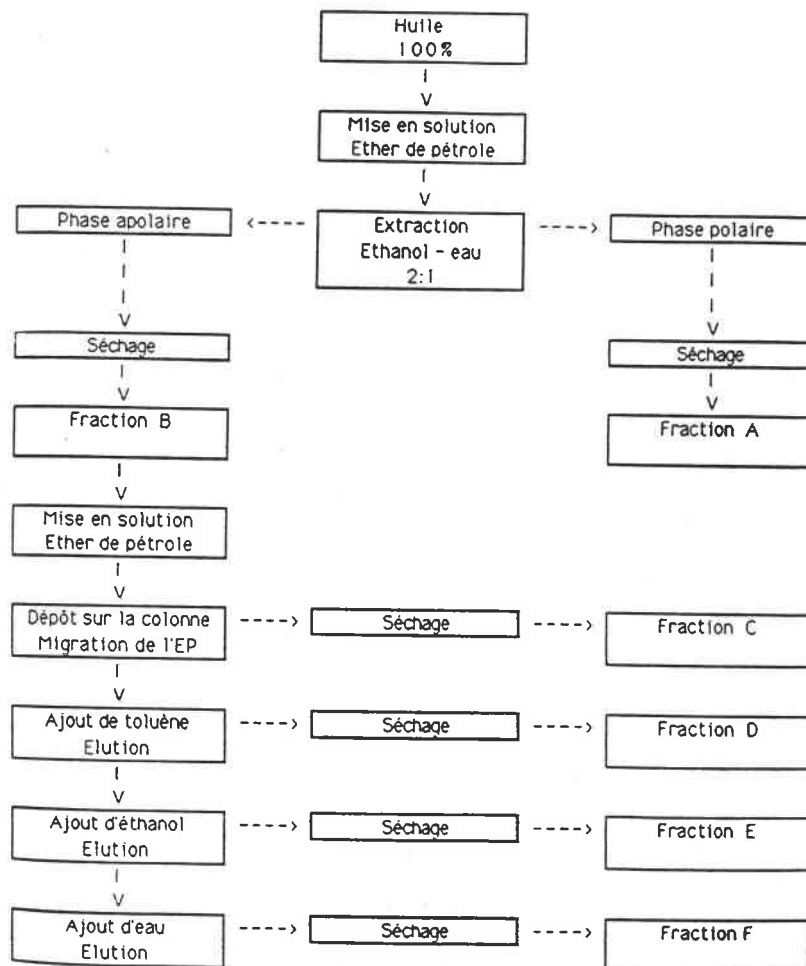


Figure I.14 : méthode de chromatographie préparative (Tusset et Muller, 1991)

En revanche, cette méthode préparative est relativement lourde et semble peu reproductible au niveau des rendements des différentes fractions (De Werhier, 1994). Par ailleurs, cette dernière nécessite trop de lubrifiant pour espérer l'utiliser sur les extraits de laminage ou recuit pour suivre l'évolution de l'huile sur la tôle.

1.2.1. La chromatographie en phase gazeuse

Cette technique de séparation qui nécessite la volatilisation des composés a beaucoup progressé et notamment dans la température maximale d'utilisation des colonnes capillaires. L'apparition de nouvelles phases et de nouvelles méthodes de greffage a permis l'analyse à des températures très élevées de coupes pétrolières lourdes et des corps gras type triglycérides.

Le CRM (Tusset, 1991) a mis au point une technique d'analyse directe DATAM (Direct Analysis of Triglycerides, Additives and Mineral oil) qui permet d'obtenir une empreinte de l'huile que l'on pourra suivre après extraction de la tôle (figure I.15). Cette méthode peut quantifier les composés majoritaires de l'huile (base, esters) en utilisant des rampes de température appropriées. En couplant cette technique à la spectrométrie de masse il est possible d'identifier certains additifs dans l'huile avant et après laminage (Sommer, 1987).

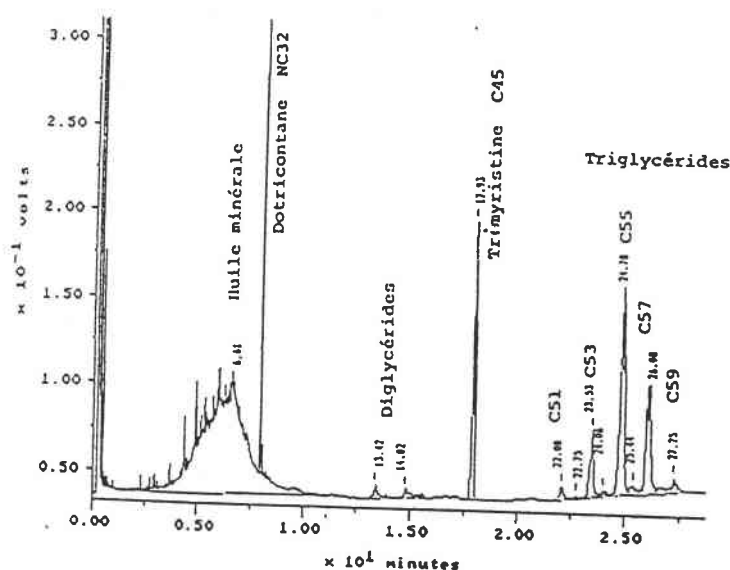
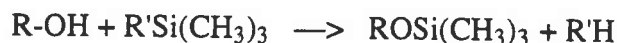


Figure I.15: chromatogramme DATAM d'un lubrifiant de laminage

En ce qui concerne les additifs phosphorés et soufrés, l'utilisation de détecteurs spécifiques est actuellement développée par l'IRSID (Lartiges, 1996). Malgré une résolution relativement faible, le détecteur NPD (Nitrogen Phosphorus Detector) a permis l'identification d'esters phosphoriques classiques dans plusieurs huiles (tricrésylphosphate) et l'analyse par GC-FPD (photométrie de flamme) (Rouessac, 1994) doit permettre d'identifier d'autres additifs soufrés ou phosphosoufrés.

Une autre chromatographie en développement est la chromatographie supercritique (Supercritical Fluid Chromatography) qui utilise généralement comme solvant le CO_2 en phase supercritique. Le but ultime est de pouvoir coupler l'extraction de l'huile sur la tôle par le solvant supercritique (Supercritical Fluid Extraction) avec cette technique (De Werhier, 1992).

La chromatographie gazeuse en tant qu'analyse directe ne permet pas de détecter les produits les plus polaires sur toutes les phases. Cet inconvénient peut être levé par des "dérivatisations" ou réactions chimiques simples ayant pour but de former des produits dérivés peu polaires. Tusset (1991) effectue l'analyse des esters partiels après silylation qui est une méthode classique pour l'analyse de produits hydroxylés.



Il est possible également par méthylation des esters gras (transestérification) d'obtenir la concentration et la répartition des différents acides gras présents dans l'huile, susceptibles de réagir avec la surface :

-la méthode normalisée sous le nom de FAME (Fatty Acid Methyl Esterification) permet après saponification et méthylestérification de doser les acides gras totaux de l'huile présents sous forme libre, sous forme d'ester ou même de savon. Les réactions mises en jeu sont :



Ces méthylesters peuvent également être identifiés par un couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse. Cependant, la méthylation agit de façon identique sur l'ester, le savon ou l'acide gras lui-même compliquant l'identification structurale des composés carboxylés de l'huile.

Par cette méthode, nous ne pouvons pas identifier directement le polyol de l'ester synthétique par l'analyse chromatographique de la phase organique. De Werhier (1990) a fait appel à la chromatographie liquide (HPLC) pour caractériser séparément les polyols dans la phase aqueuse mais la méthode s'est révélée peu fiable et d'autres méthodes devront être mises au point pour identifier les polyols.

Ainsi, la méthode FAME semble longue et incomplète, notamment dans le cas de l'identification de l'ester sur tôle avec l'étape d'extraction. Toutefois, la sensibilité chromatographique très importante des méthylesters peut permettre de suivre la répartition des acides gras après extraction des tôles laminées ou même recuites. Sur la base de cette hypothèse, nous avons recherché d'autres méthodes chromatographiques dérivées plus appropriées en matière de préparation d'échantillon.

1.2.2. La Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse (Py-GC) et la pyrolyse méthylée (THM-GC)

1.2.2.1. La Py-GC

La pyrolyse est une des plus anciennes méthode d'identification au service de la chimie organique. Le principe de cette méthode consiste à thermodégrader un échantillon non volatil dans des conditions appropriées conduisant à la formation d'un mélange de produits plus légers. La caractérisation des fragments volatils est réalisée par différentes techniques telles que la spectrométrie de masse, la spectroscopie Infrarouge mais avant tout (c'est l'application qui a pris le plus d'essor) la chromatographie gazeuse qui permet de séparer préalablement ces fragments. Le développement du couplage pyrolyse - chromatographie gazeuse (Py-GC) constitue désormais une méthode classique d'analyse des polymères (Irwin, 1982). Pour l'application qui nous concerne, cette technique présente plusieurs avantages :

- analyser des échantillons complexes peu volatils en faible quantité (<1 mg) ;
- analyser directement et rapidement sans extraction ni réaction chimique avant la pyrolyse.

Les pyrolyseurs utilisables peuvent être de différente nature. On distingue les appareils utilisant un mode de chauffage soit en continu soit en mode pulsé qui seront décrits dans la partie expérimentale (chapitre 2).

Cette technique connaît déjà beaucoup d'applications en recherche industrielle et appliquée (Jones, 1984 ; Irwin, 1982). Cette méthode peut permettre de s'affranchir des étapes d'extraction pour analyser directement le résidu organique présent sur les tôles laminées et si possible recuites.

Le problème principal du couplage pyrolyse - chromatographie gazeuse provient de la difficulté d'analyser les fragments les plus polaires (adsorption sur la colonne) et les plus lourds (condensation dans l'interface ou dans l'injecteur). Ainsi, comme nous l'avons vu pour l'analyse des huiles, la "dérivatisation" des produits pyrolysés peut permettre de contourner ces difficultés.

1.2.2.2. La pyrolyse méthylée (THM-GC)

Challinor (1989) a mis au point une **technique de méthylation pyrolytique basée sur une hydrolyse et une méthylation assistée thermiquement (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation : T.H.M).**

La méthylation par chauffage dans un réacteur en présence de tétraméthylammonium hydroxylé (TMAH) avait déjà été expérimentée sur des triglycérides (Metcalf, 1981), mais la méthylation directe dans le pyrolyseur "flash" couplé à la chromatographie (Py-GC) a permis l'analyse directe d'échantillons solides complexes en très faible quantité (Challinor, 1991). Cette méthode tout d'abord appelée SPM (Simultaneous Pyrolysis Methylation) a ensuite été rebaptisée par son auteur (Challinor, 1995) THM (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation) après des discussions sur la compétition entre les phénomènes de pyrolyse proprement dits, et la méthylation qui était en fait une réaction chimique assistée thermiquement (De Leuw, 1993).

Aujourd'hui cette méthode a surtout été utilisée pour l'analyse de polymères (polyesters, résines phénoliques, résines époxy, acryliques (Challinor, 1989)) et de produits naturels complexes comme les graisses animales et végétales (Challinor, 1991). Une application originale de la THM est l'expertise de tableaux et l'identification des huiles naturelles utilisées dans les peintures (Chiavari et al., 1993).

L'analyse des pourcentages des différents acides gras dans des esters naturels par THM et par la méthode FAME a montré des résultats équivalents (Metcalf, 1981). De plus, la pyrolyse méthylée permet l'identification directe de l'alcool des esters sur le même pyrogramme par formation des méthyléthers correspondants (Challinor, 1991) (figure I.16).

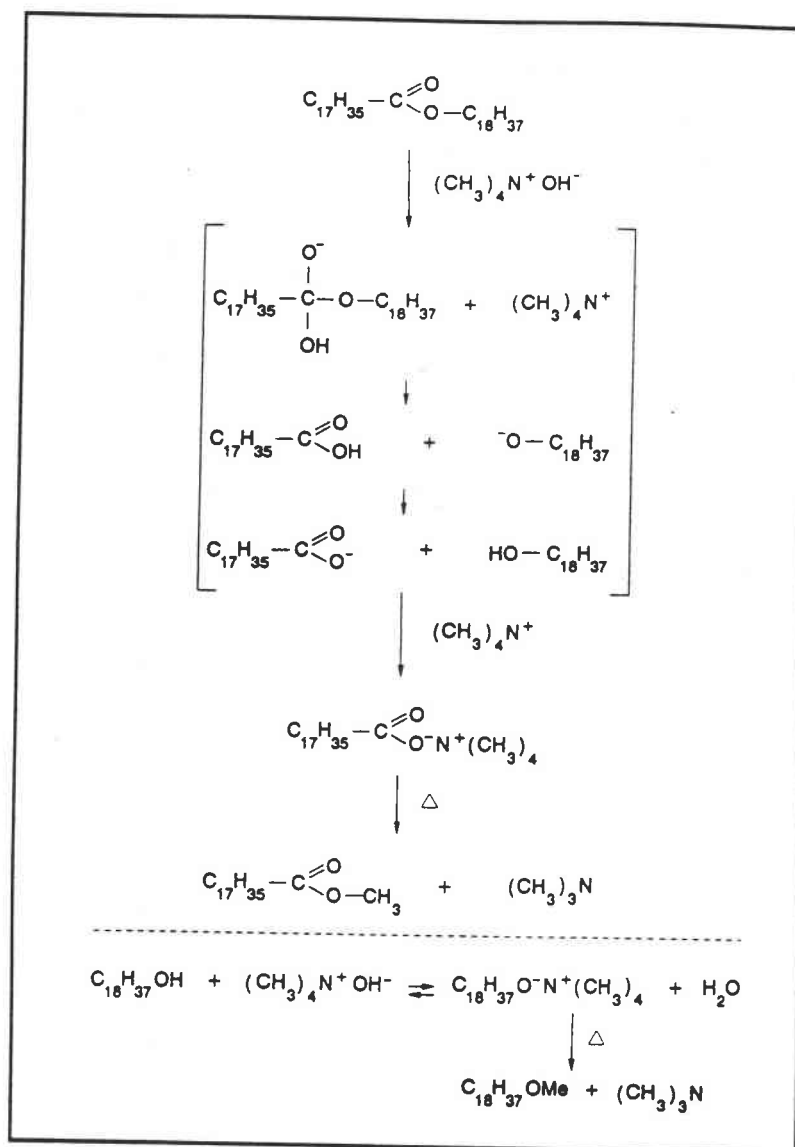


Figure I.16 : mécanisme de méthylation pyrolytique d'un ester par le TMAH (De Leeuw, 1993)

Ainsi, en optimisant les conditions de Py-GC et de pyrolyse méthylée nous tenterons de caractériser les résidus directement à la surface des tôles.

Par ailleurs, étant donné la sensibilité chromatographique de la détection des méthylesters par ionisation de flamme (inférieure au nanogramme), la pyrolyse méthylée pourra être testée pour l'analyse directe de traces d'acides ou carboxylates de fer à la surface des tôles recuites.

1.2.2.3. La technique LECO (pyrolyse oxydante)

Elle est basée sur la pyrolyse mais est effectuée sur un appareillage bien spécifique de marque LECO qui permet par pyrolyse oxydante (combustion) de doser le carbone et le soufre d'un échantillon par mesure du CO_2 et du SO_2 produit. Ainsi, suivant la température de pyrolyse (Jenkins, 1990), il semble possible de différencier les différents carbones (organique ou minéral) comme dans le cas de l'analyse des brais et du coke par analyse pyrooxydative (APO) (Zimny, 1993 ; Husby et al., 1985).

1.2.3. La chromatographie d'exclusion stérique (CES ou SEC)

Une autre technique qui semble plus adaptée à l'analyse de produits à haute masse est la chromatographie liquide et plus particulièrement la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). C'est une technique de choix pour mesurer les masses molaires des polymères et leur distribution et particulièrement leur masse molaire. Cette technique beaucoup moins résolutive que la GC pourra nous permettre de séparer et de quantifier les différentes classes de composés de l'huile. (figure I. 17).

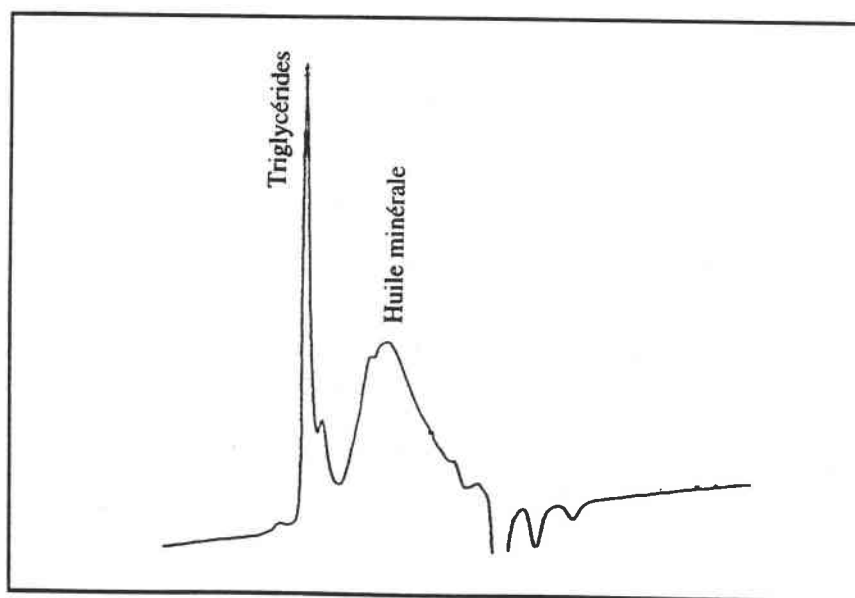


Figure I.17 : chromatogramme SEC d'une huile de laminage (De Werhier, 1990)

En particulier, la SEC a été appliquée par Jacquet et al. pour caractériser des différents constituants (esters, base, émulsifiants) au cours de différents traitements thermiques. La CES a également été employée pour étudier l'oxydation des esters et des bases minérales à basse température ($< 250^\circ\text{C}$) avec formation de composés polymérisés (Ali et al., 1978 ; Cosgrove et al., 1991). Dans toutes les applications répertoriées, cette technique permettant l'analyse des

composés uniquement solubles dans un solvant organique (THF, chloroforme, ...) utilise généralement un réfractomètre comme détecteur mais il est possible d'employer un détecteur I.R qui peut conduire à une identification et quantification des composés carboxylés (Tanikawa et al., 1983).

1.3. La spectroscopie Infrarouge.

C'est la technique la plus utilisée pour étudier les lubrifiants et leur évolution pendant le laminage et le recuit. Les spectres obtenus permettent de déterminer les bandes caractéristiques des fonctions chimiques présentes dans les huiles de laminage. Employée en routine dans les laboratoires de contrôle, elle permet de mesurer directement à partir du spectre, l'indice de saponification (teneur en ester), l'indice d'acide, l'indice d'iode (insaturations). Pour l'analyse de la composition des huiles, elle peut servir de détecteur après séparation sur colonne CES (Tanikawa et al., 1991) ou bien être couplée avec la chromatographie gazeuse (GC/FTIR) (Jacquet, 1990). Elle permet de suivre la composition du lubrifiant dans l'émulsion utilisée (hydrolyse, contamination) (Swedung, 1980 ; Hancart, 1991).

Cette méthode a permis de mettre en évidence la formation de savons de fer à partir des esters (carboxylates) à divers stades de la fabrication de l'acier : avant laminage (décomposition de l'huile d'enduction) et après laminage à froid (Jenkins, 1986), et même après traitement thermique à haute température (Sommer, 1987) (figure I.18).

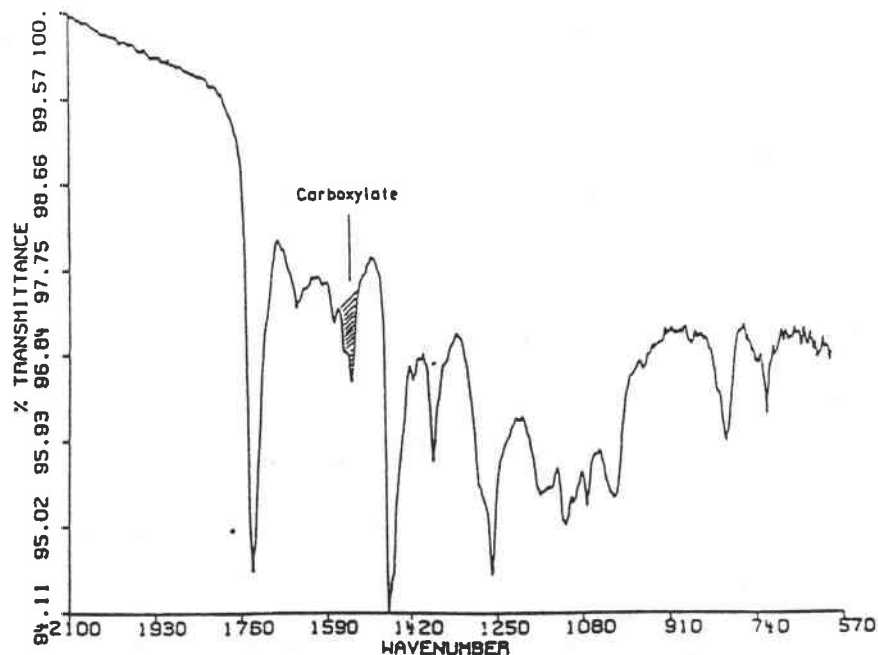


Figure I.18 : spectre I.R des produits de dégradation d'une huile de laminage après chauffage à la surface d'une tôle (600°C) (Sommer, 1987)

Parmi les programmes d'étude initiés sur la décomposition des huiles de laminage, beaucoup ont été basées sur l'Infrarouge. Ils consistent généralement en l'examen de la plage de fréquences $1400-1800\text{ cm}^{-1}$ réservée aux vibrations des fonctions carbonyles (Coates, 1985).

II. Les techniques d'analyse de surface des tôles

II.1. La spectroscopie infrarouge de surface

La spectroscopie Infrarouge en mode Réflexion apparaît comme une technique de choix pour étudier des composés organiques de surface.

Parmi toutes les techniques d'Infrarouge de surface, la réflexion diffuse (DRIFT) est très employée pour les échantillons solides peu solubles (polymères, peintures). Elle permet d'analyser la poudre de KBr utilisée pour extraire les résidus organiques par abrasion de la surface des tôles laminées et recuites (Tanikawa, 1983). La réflexion spéculaire est réservée aux échantillons réfléchissants et permet la mesure de la lumière réfléchie dans une direction donnée

L'étude des lubrifiants sur acier doux par ces techniques a fait l'objet d'une thèse (Jacquet, 1991). L'auteur a notamment analysé par spectrométrie d'absorption - réflexion à incidence rasante (technique IRRAS, (Greenler, 1966)) l'interaction de l'huile de laminage avec un substrat d'acier doux poli. Le faisceau incident est réfléchi sur une surface métallique (jouant le rôle de miroir) ; lors de la traversée du film organique, une partie du rayonnement est absorbée, ce qui conduit à l'information désirée. Cette technique nécessite un très bon état de surface (très faible rugosité, homogénéité du film) toutefois la présence d'une couche d'oxyde de fer entraîne une perte de sensibilité.

L'auteur présente des résultats très intéressants sur l'orientation des films à la surface de l'acier de l'ordre de la monocouche et sur l'oxydation de composés modèles à la surface de l'acier après chauffage à 200°C (oxydation importante des triglycérides insaturés). En revanche, l'analyse de surface à plus haute température n'a pas été possible par manque de sensibilité de la technique. Il a également développé sur le même principe une cellule chauffante couplée à l'I.R en réflexion spéculaire qui doit être encore améliorée (condensation de l'huile sur les fenêtres d'analyse). Pour la caractérisation de films après des tests d'usure ou thermique (Hu et al., 1992), la microscopie I.R en mode réflexion semble promise à un bel avenir notamment en tribologie pour mettre en évidence des mécanismes de

"tribopolymérisation" (Furey et al., 1990) ou même pour analyser la surface d'acier après recuit. Bonnard et al. (1991) ont réalisé des cartographies de zones "sales" après quantification des bandes C=O ou C-H caractéristiques de la présence de composés organiques.

Néanmoins, peu de publications mentionnent l'analyse de tôles recuites à haute température et il semble que la sensibilité de l'Infrarouge en mode réflexion sur des tôles rugueuses recuites ne soit pas suffisante pour analyser les résidus carbonneux très absorbants. La seule technique I.R. qui permet d'examiner les résidus organiques de recuit semble être la spectrométrie FTIR avec détecteur photoacoustique (PAS). Ce n'est pas une analyse de surface mais volumique. L'Infrarouge à détection photoacoustique a notamment permis de caractériser des résidus d'huile chauffée à 450°C (figure I.19) et leur structure fortement aromatique (bandes importantes entre 700 et 900 cm^{-1}) (Jacquet, 1992)

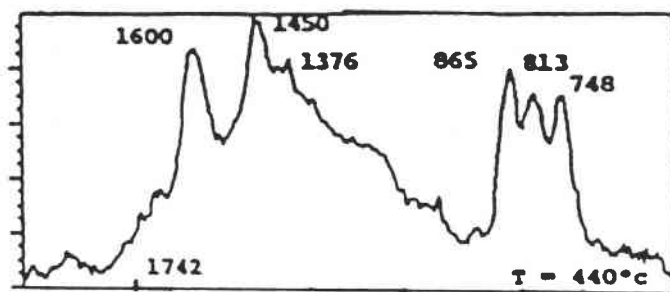


Figure I.19 : spectre I.R.-PAS d'une huile de laminage chauffée à 440°C (Jacquet, 1992)

Ainsi la spectrométrie I.R. en mode réflexion permettra certainement de nouveaux progrès concernant l'identification de produits organiques à l'état de traces. Les gains de sensibilité devraient être améliorés pour pouvoir suivre directement le recuit d'une tôle laminée par microscopie I.R. comme on peut suivre actuellement l'effet du laminage sur un lubrifiant (Spikes et al, 1991).

II.2. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

D'autres techniques permettant de suivre et de mettre en évidence la transformation des composés organiques en carbone amorphe se sont développées. Nous pouvons tout d'abord citer la spectroscopie XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) qui est utilisée pour analyser les premières couches atomiques par une identification élémentaire. L'échantillon solide soumis à un rayonnement X subit une ionisation des atomes du réseau et une éjection

d'électrons : les photoélectrons. Ceux-ci ont une énergie cinétique caractéristique des atomes émetteurs. La mesure des niveaux d'énergie atomique permet d'atteindre l'environnement chimique des atomes. L'application la plus courante est l'analyse quantitative de surface par comparaison des niveaux d'énergie du spectre avec ceux d'une table des niveaux d'énergie de tous les éléments et particulièrement les niveaux d'énergie 1s du carbone (C1s) qui doivent nous permettre d'identifier les carbones organiques et minéraux comme le montre le tableau ci-après (tableau I.8) :

Tableau I.8 : niveaux d'énergie des différents types de carbones C1s (Chatelain, 1986)

Liaison	Energie de liaison (eV)	Largeur du pic à mi-hauteur (eV)
C - Fe	283,0	0,95
C - C	284,3	1,1
C - H	285,0	1,3
C - O	286,5	1,7

Grâce à cette technique Fujino et al. (1985) et Chatelain et al.(1986) ont différencié le carbone organique du graphite sur des tôles laminées et recuites. Ils ont également pu étudier les degrés d'oxydation des éléments fer et oxygène. La distinction entre les différents types de carbone peut aussi être réalisée par d'autres outils analytiques comme la spectrométrie Raman.

II.3. La spectrométrie Raman

Elle est basée sur un effet de diffusion de la lumière sur un matériau à des longueurs d'onde différentes de celle d'excitation. En effet, sous l'action d'une onde électromagnétique monochromatique, une molécule hétéronucléaire (pas d'effet Raman sur les molécules homonucléaires) se polarise : il y a création d'un moment dipolaire induit dans la molécule et, par oscillation, émission d'une onde électromagnétique.

Ainsi, trois phénomènes de diffusion peuvent être engendrés :

- la diffusion Raleigh résulte d'une interaction de l'onde incidente avec les molécules sans échange d'énergie ;

- pour une fraction beaucoup moins intense de la lumière, la diffusion est dite inélastique et correspond à un échange d'énergie avec les molécules. Les fréquences des radiations diffusées V_f sont reliées aux fréquences de vibration V_v de la molécule par les relations suivantes :

$$V_v = V_0 - V_f : \text{c'est l'effet Raman Stokes}$$

$$V_v = V_0 + V_f : \text{c'est l'effet Raman Anti-Stokes.}$$

En pratique, on enregistre généralement le spectre Raman Stokes dont les bandes sont plus intenses pour avoir accès aux caractéristiques vibrationnelles du composé étudié.

Une autre pratique intéressante consiste à utiliser une longueur d'onde excitatrice voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée (Raman de résonance). Dans ce cas, on observe une exaltation de l'intensité des raies Raman d'un facteur 10^3 en moyenne (Delahaye et al., 1986).

L'association d'un microscope à un spectromètre Raman permet de réaliser des mesures avec une résolution latérale de $1 \mu\text{m}$ environ ($10 \mu\text{m}$ avec le microscope FTIR). L'application de cette technique aux surfaces concerne la nature des liaisons chimiques présentes. Dans certains cas, la cristallinité d'une phase (ou d'un revêtement) peut être mise en évidence comme la structure du carbone (Huong et al, 1997). De ce fait la spectrométrie Raman se révèle être un outil approprié à la caractérisation de la pollution carbonée à la surface des tôles et sa quantification (cartographie des liaisons).

Plusieurs articles ont tout d'abord traité de la caractérisation du carbone diamant puis d'autres composés carbonés. Les différents carbones dits amorphes ou cristallisés présentent des bandes différentes (figure I.20).

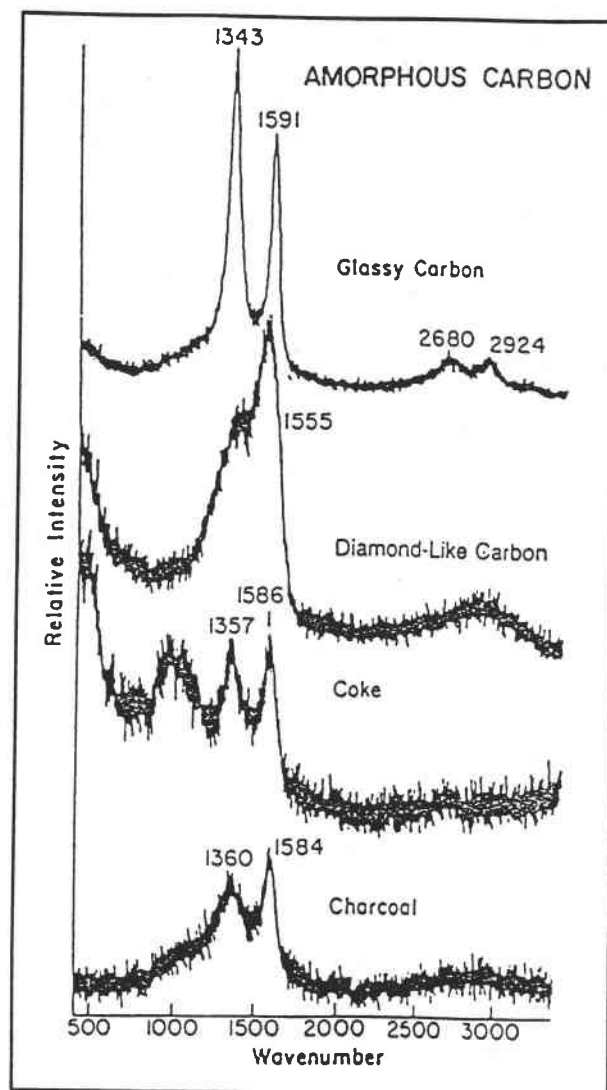


Figure 1.20 : spectres Raman de quelques carbones amorphes et cristallisés (Kidder et al., 1992)

Les trois modes de vibration théoriques sont aux environs de 1620 et 1350 cm^{-1} pour la structure amorphe désorganisée et 1580 cm^{-1} pour la structure organisée de type sp^2 . Il est possible de caractériser et de quantifier le carbone de surface suivant la forme des bandes et leur intensité qui est proportionnelle à l'épaisseur du film dans le cas d'une faible épaisseur (Binant, 1995). Le signal détecté directement corrélé à la propreté, le caractère non destructif, la sensibilité et la grande résolution ($1\text{ }\mu\text{m}$) sont les principaux avantages de cette technique. Ses limitations sont liées à la faible intensité du signal nécessitant des temps d'accumulation élevés. Ce signal peut en outre être masqué par des phénomènes tels que la fluorescence dans le cas de revêtements avec des charges organiques.

Cette technique, testée sur nos échantillons a montré des résultats prometteurs sur la quantitativité de la méthode pour les faibles taux de carbone de surface. Par contre les premiers résultats en terme de caractérisation de la pollution carbonée doivent être améliorés et n'apportent pas d'information supplémentaire et demandent une étude complémentaire.

II.4. La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

Le principe de cette technique très utilisée en sidérurgie est le suivant. Un échantillon est placé à la cathode d'un tube à décharge appelé lampe de Grimm. Une différence de potentiel est instaurée entre les deux électrodes, qui conduit à l'ionisation des atomes d'argon et leur accélération par le champ électrique. Le flux homogène d'ions Ar^+ frappe l'échantillon et en pulvérise les éléments qui sous l'effet du bombardement sont excités. La désexcitation entraîne l'émission de rayonnements caractéristiques dans la bande U.V - visible. Ces fréquences sont séparées sur réseau holographique puis envoyées sur une série de photomultiplicateurs. L'expérience par SDL (ou Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) consiste à effectuer un enregistrement en fonction du temps pour réaliser un profil de concentration en profondeur pour chaque élément analysé (plus d'une quarantaine simultanément). Elle permet également de doser les éléments en surface et de réaliser des profils de concentration par la conversion des axes d'intensité lumineuse et de temps d'érosion en échelle de concentration et profondeurs érodées.

Dans le cadre de notre étude, cette technique pourra nous servir pour contrôler la pollution carbonée d'extrême surface après recuit (Deparis, 1991 ; Jacquet, 1992) suivant le lubrifiant et le traitement utilisé. comme elle a été utilisée pour mesurer la propreté de surface après un nettoyage Laser (Lafargue, 1993). Elle vient compléter les méthodes classiques d'analyse de carbone de surface par combustion (méthode Ford) (Chatelain, 1986) ou analyseur LECO (Jenkins et al., 1988).

Les inconvénients de cet outil sont l'importance de la surface analysée, le caractère destructif de la méthode et l'absence de renseignement sur les structures chimiques des espèces présentes.

II.5. La spectrométrie de masse

Cette technique de caractérisation regroupe en fait de nombreux outils analytiques qui présentent la particularité de provoquer l'ionisation d'un composé afin de soumettre les espèces chargées à une séparation sous l'effet d'un détecteur à champ électrique ou magnétique pour évaluer leur masse.

Son application aux huiles nécessite généralement une séparation préalable par chromatographie (GC/MS, LC/MS) ce qui permet l'identification de nombreux constituants. Les spectromètres de masse utilisés comme détecteurs chromatographiques sont généralement de type quadrupolaire ou à piégeage d'ions (Rouessac, 1994) après ionisation par impact électronique.

Pour l'analyse directe d'échantillons solides et des surfaces, beaucoup de techniques et d'appareils se sont développés ces vingt dernières années avec différentes sources d'ionisation et détecteurs.

En ce qui concerne les méthodes assurant une modulation de l'énergie d'ionisation, la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) fait intervenir la pulvérisation ionique par l'intermédiaire d'un faisceau primaire d'ions ayant une densité d'énergie qui entraîne des vitesses d'érosion comprises entre quelques nanomètres par heure et par seconde. Les vitesses d'érosion les plus fortes (SIMS dynamique) sont nécessaires pour l'analyse élémentaire des échantillons et la réalisation de profils de concentration. La résolution latérale (< 100 nm) permet la visualisation des distributions élémentaires (cartographie) pour des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques microns. Les vitesses d'érosion les plus faibles correspondent à un domaine tout à fait particulier appelé SIMS statique. Ce mode de fonctionnement, plutôt réservé à l'analyse d'extrême surface (3 monocouches atomiques) entraîne la formation d'agrégats ionisés de plus haute masse. La détection de l'ensemble de ces fragments (généralement par un spectromètre de masse à temps de vol) constitue l'empreinte spectrale caractéristique des composés moléculaires.

Cette technique, déjà utilisée dès 1987 pour identifier des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) déposés sur une feuille d'argent par leur pic moléculaire ou cationisé (Pachuta et al., 1987) pourrait également être employée pour la détection des fragments carboxylates des esters à la surface des tôles laminées (Hiver, 1995) et recuites.

Parmi les autres techniques de la spectrométrie de masse, l'utilisation de la spectrométrie de masse couplée à l'ionisation Laser dont dispose le laboratoire permet également de moduler l'énergie apportée à l'échantillon et ainsi de désorber et/ou de fragmenter les molécules et d'analyser les ions produits par différents spectromètres de masse.

- La microsonde LAMMA 500 (LAsEr Microprobe Mass Analyser) fonctionne suivant un mode d'analyse en transmission et présente la particularité d'associer le laser à un spectromètre à temps de vol (TOF). Pour l'analyse des tôles, il faut faire appel à une technique fonctionnant en mode réflexion comme la FTMS décrite ci-après.

- La microsonde Laser FTMS 2000 (Fourier Transform Mass Spectrometry) que nous décrirons plus en détail dans la partie expérimentale (cf. chap.2) associe l'ionisation laser à la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT-ICR).

Cet appareil présente l'avantage de pouvoir moduler l'énergie d'irradiation et a notamment permis la désorption de molécules organiques sur différents supports. Par exemple, divers pesticides (Masselon et al., 1994) ont été détectés dans des membranes de filtration ainsi que des HAP dans des poussières industrielles (Verdun et al., 1986). De même, un additif organique a pu être identifié dans un ciment en très faible quantité (Cassat et al, 1997). Des premiers essais réalisés sur des tôles avaient permis de détecter les acides gras ou carboxylates des esters pour des teneurs très faibles (Krier et al., 1992).

Ainsi, l'éventail des techniques analytiques envisageable pour le suivi de la dégradation des huiles de laminage est très important et va des méthodes classiques pour l'analyse organique à l'analyse de surfaces. La plupart de ces techniques et leur apport analytique sont résumés dans le tableau I.9.

Tableau I.9 : récapitulatif des méthodes possibles pour l'étude de la dégradation des huiles sur tôle

Méthodes	Extraction ou surface	Huile sur tôle laminée	Résidu carboné après recuit ou traitement thermique	Références, remarques
GC/FID GC/NPD	Ex	empreinte, quantifier (base, esters) identifier composés phosphorés	empreinte organique	(Tusset, 1992)
GC/MS	Ex	identification additifs esters ?	-	(Tusset, 1992)
FAME/GC	Ex	quantifier les acides gras totaux sous forme ester, acide et savon	-	(De, Werhier, 1990)
GPC	Ex	classes de composés(bases, esters, émulsifiants) polymères	(traitement<500°C) présence de composés organiques de haute masse	(Jacquet, 1992) (Tanikawa, 1983) (Klaus, 1984)
FTIR (trans)	Ex	empreinte des fonctions chimiques identification additifs et savons (pb. extraction)	---> idem après extraction d'une grande surface	(Tanikawa, 1983) (Sommer, 1987) (Cosgrove, 1991)
ATG	Ex	aptitude à distiller des différents composés	problème de quantité de matière	(Hsu, 1983)
Py/GC	S	empreinte huile sur tôle (désorption, dégradation thermique)	problème de surface de tôle	(Irwin, 1982)
THM/GC	S	identification polyol et quantification acides gras totaux	identification acides gras, savons	(Challinor, 1991)
Py(TMAAc)-GC	S	acides et carboxylates		(Hardell, 1996)
IRRAS, Micro IR	S	empreinte huile, orientation composés	cartographie des fonctions chimiques	(Jacquet, 1992)
XPS	S	état de valence du carbone	quantification carbone carbone organique/ carbone amorphe	(Biber, 1983) (Chatelain, 1986)
RAMAN	S	fonctions carbonées	quantification carbone cartographie par micro-RAMAN	(Binant, 1995)
SDL	S	-	profil de concentration du carbone et hydrogène et quantification carbone	(Deparis, 1991)
FTMS	S	carboxylates base minérale, additifs	présence de savons	(Krier, 1992)

Le schéma général ci-dessous résume le programme d'étude envisagé :



A partir de la caractérisation des huiles fournies par Quaker et des différentes familles de constituants, il semble possible de suivre l'évolution des composés aux cours du laminage et du recuit. Pour cela, la mise au point des analyses chromatographiques (GC, GC-MS, Py-GC, THM-GC) complétées par les analyses I.R et CES est indispensable. Les différentes "familles" seront également caractérisées thermiquement par ATG.

Afin d'étudier l'effet du laminage à froid sur les nombreux constituants des lubrifiants, des échantillons de tôles décapées seront laminés avec plusieurs fractions sur un pilote de laboratoire équipé d'un système de lubrification par émulsion. Les surfaces des tôles laminées seront caractérisées soit après extraction par les techniques citées précédemment, soit directement par Py-GC, THM-GC et FTMS.

Nous comparerons les analyses des tôles laminées en laboratoire avec celles des tôles laminées industriellement et avec celles des lubrifiants purs.

Concernant la dégradation thermique des composants de l'huile au recuit, les tôles laminées en laboratoire seront recuites à différentes températures, et comparées aux échantillons industriels, par des analyses THM-GC, FTMS mais aussi XPS ainsi qu'en terme de propreté de surface (carbone Ford). Ces expériences accompagnées d'autres expériences de dégradation thermique réalisées en volume (lubrifiant + poudre de fer) suivies d'analyse CES et I.R nous permettront de mieux comprendre la dégradation des huiles à la surface de l'acier.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Introduction

Le laminage à froid et le recuit sont deux étapes essentielles de la fabrication des tôles d'acier pour l'industrie automobile. La complexité des mécanismes de dégradation des huiles de laminage et leurs conséquences sur la propreté de surface de la tôle après recuit ont nécessité l'utilisation de différents constituants de ces lubrifiants pour le laminage et le recuit des tôles d'acier pour en évaluer le rôle respectif. Pour cela, étant donné qu'il est impossible d'étudier ces lubrifiants sur le laminoir industriel (immobilisation, tonnage d'acier, quantité de lubrifiant, prix) et bien qu'il soit très difficile de simuler ces différents traitements en laboratoire (vitesse de défilement de la tôle, pression d'emprise et donc température de surface), un pilote de laminage à froid permettant le laminage en émulsion recirculée a été développé. De même, pour la simulation de recuit de bobines en four sous cloche (recuit base), nous avons utilisé un four tubulaire et une méthodologie développée au LEDEPP qui nous a permis de simuler cette opération pour les tôles laminées avec les différents constituants des huiles (fournis par Quaker Chemical).

Ce chapitre est consacré à la description des simulations des procédés industriels en laboratoire mais également au détail des dispositifs et des méthodologies analytiques originales choisies parmi celles envisagées dans le chapitre précédent.

A. Simulation des procédés industriels

I. Simulation sur le laminoir de laboratoire

I.1. Paramètres de simulation

Le laminage à froid et la lubrification en émulsion recirculée sont des procédés à priori simples, mais très difficiles à simuler en laboratoire en terme d'action et de dégradation du lubrifiant à la surface de la tôle. En effet, beaucoup de paramètres entrent en jeu et doivent être optimisés pour simuler au mieux l'interaction du lubrifiant avec le métal. Les paramètres essentiels sont :

- l'état de surface de la tôle décapée (pas de calamine ou autre pollution) ;
- la possibilité de laminer en émulsion quand le lubrifiant le permet ;
- s'assurer que le Plate-out (séparation de l'huile et de l'eau) est efficace ;
- atteindre la réduction voulue en 4 passes comme sur un laminoir tandem ;
- l'aspect de surface après laminage ;
- la mesure du taux d'huile ;
- la mesure de la quantité de fer de surface ;
- la température de surface de la tôle après le laminage.

Tous ces facteurs ont une influence sur la transformation chimique de l'huile (évaporation, oxydation, hydrolyse, catalyse du fer) que nous étudierons dans le chapitre suivant.

I.2. Echantillons utilisés

I.2.1. Lubrifiants

Dans le but d'étudier le rôle des principaux constituants des huiles et leur dégradation nous avons choisi deux lubrifiants Quaker de génération différente fonctionnant en émulsion recirculée (0,5 à 2% d'huile dans l'eau) sur deux sites de laminage de Sollac :

- l'huile Quakerol N204 est utilisée sur le train à froid de Sainte Agathe à Florange ;
- l'huile Quakerol N414DPD est utilisée sur le train à froid de Biache.

De façon à mieux évaluer le rôle de chaque composé, Quaker a mis à notre disposition un certain nombre d'échantillons ou "Kits" regroupant différents composés intervenant dans la composition de ces deux lubrifiants industriels. Ces échantillons contiennent deux types de base, deux types d'esters et des mélanges base/ester auxquels on a ajouté soit des additifs extrême-pression, soit des additifs anti-oxydants, soit des émulsifiants. Le tableau II.1 résume la composition de ces "kits".

Tableau II.1 : composition des Kits Quaker étudiés

Kits Quaker	1	2	3	4	5	6	7	8
Composition (%)								
base naphénique	100	-	-	-	-	-	-	-
base paraffinique	-	100	-	-	50	54	50	44
Esters 200	-	-	100	-	-	-	-	-
Esters 400	-	-	-	100	45	45	45	45
E.P/A.U	-	-	-	-	5	-	-	5
A.O	-	-	-	-	-	1	-	1
Emulsifiants	-	-	-	-	-	-	5	5

Une composition chimique plus précise sera déterminée dans le chapitre consacré à l'analyse des huiles par les techniques qui nous permettront de suivre le lubrifiant et sa dégradation à la surface de la tôle d'acier.

1.2.2. Métal laminé à chaud

Le métal utilisé pour le laminage à froid en laboratoire a toujours été du même type, c'est-à-dire un acier de base pour application aux tôles minces. Sa composition est résumée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2 : composition de l'acier laminé à chaud utilisé.

Eléments	Mn	C	N	Ni	Cu	Cr
Acier bas carbone M323 (ppm)	1970	240	490	170	110	350

Les tôles issues du laminage à chaud ont été découpées aux dimensions requises par le laminoir : la largeur ne peut pas excéder 200 mm, la longueur ne peut pas dépasser 1 m pour des raisons de résistance au bobinage de la bande décapée et de soudures (figure II.1). L'épaisseur des tôles laminées à chaud est d'environ 3 mm.

Le décapage est constitué d'une étape chimique sans décalaminage mécanique préalable. Celui-ci a été effectué selon les procédures mises au point par le service métallurgie qui utilisait ce laminoir. Il se fait en milieu chlorhydrique dans une solution HCl pur (12N) dilué à 25% dans l'eau bipermutée (environ 100 g/l) pendant une période de 30 min.. Le rinçage se fait à l'eau bipermutée et le séchage à l'air comprimé.

1.3. Le laminoir de laboratoire

Initialement utilisé par le service métallurgie du LEDEPP, le laminoir de marque BHS a été équipé, début 1994, d'un système de lubrification par émulsion comprenant notamment une rampe d'aspersion (5 l/min.) et un système de recirculation (figure II.1).

A la suite de cette installation, un premier essai a été effectué avec une émulsion à 2% d'huile Quaker N204 ($T = 50^{\circ}\text{C}$) avec les cylindres lisses d'origine (reflet miroir) puis avec des cylindres grenailés (rugosité 3 μm).

Ces premiers essais sur le laminoir BHS avaient pour but de régler les pressions des cylindres de façon à simuler au mieux un laminoir 4 cages industriel au niveau de la réduction d'épaisseur qui est d'environ 80% avec respectivement 30, 35, 40 et 2% à chacune des 4 passages.

La bande est soudée à ses extrémités aux bandes remorques (préalablement nettoyées au trichloréthylène) de façon à ajuster la tension de la tôle par enroulement de ces bandes (figure II.1).

Le laminage proprement dit s'effectue à des vitesses lentes (de 1 à 5 m/min. de la première passe à la dernière passe) avec aspersion au niveau de l'emprise d'émulsion à 2% de lubrifiant chauffée à 50°C sous agitation mécanique. Pour obtenir le taux de réduction souhaité, il faut replacer la tôle soudée aux bandes remorques en position de départ (non réversibilité du laminoir), ce qui conduit à un refroidissement de la tôle entre chaque passe. Dans ces mises au point, une mesure indicative de la température a été prise par un thermocouple posé sur la bande juste après l'emprise.

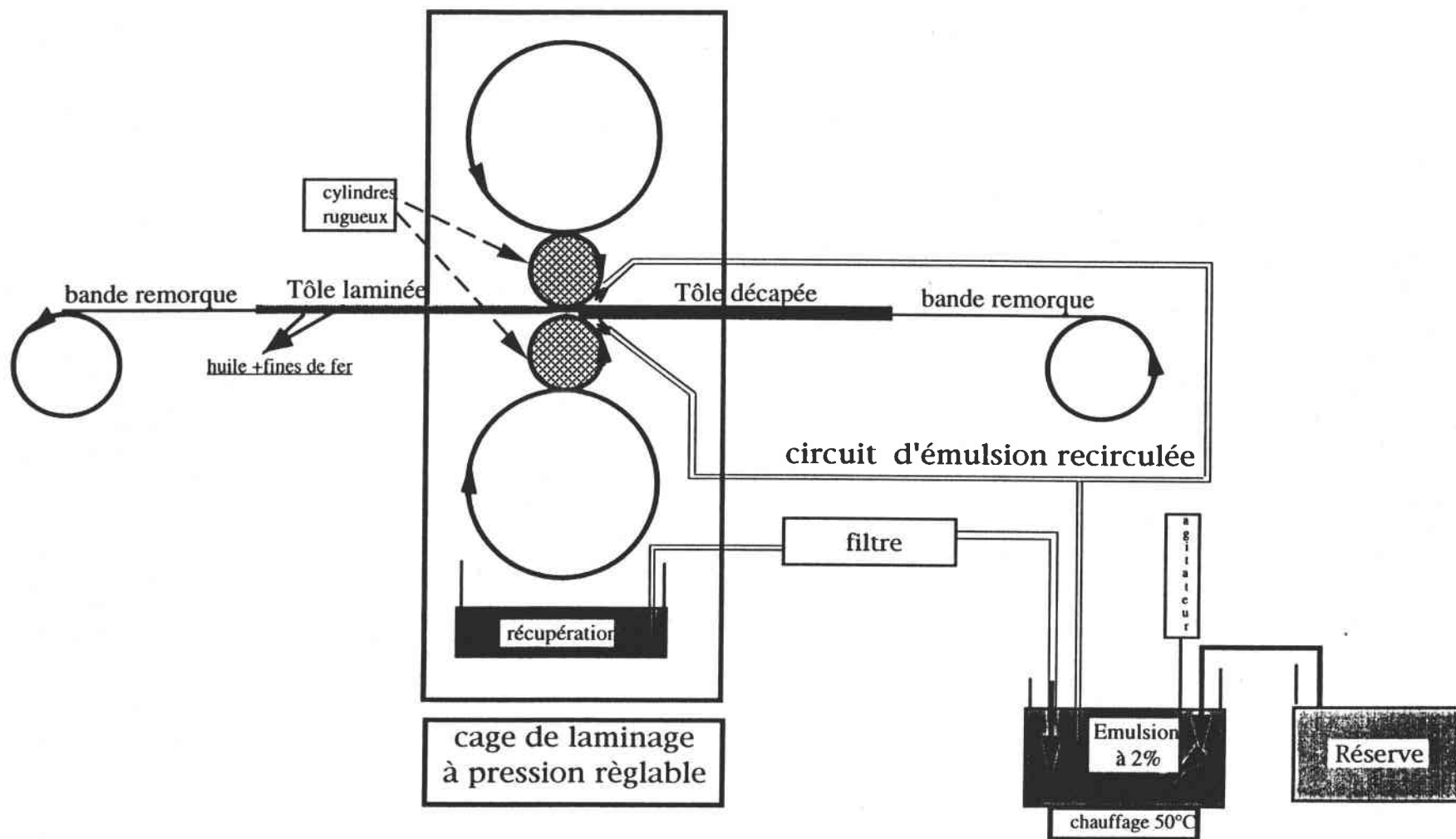


Figure II.1 : Schéma du laminoir de laboratoire BHS

I.4. Premiers essais

Le premier essai réalisé avec l'huile N204 en émulsion, **avec des cylindres lisses d'origine** a montré qu'il était possible de laminier en laboratoire avec une réduction d'épaisseur de 3,5 à 0,8 mm en 4 passages dans le laminoir (ou passes) et d'obtenir une surface présentant des quantités d'huile et de fer de surface non négligeables. Par contre, l'aspect de surface rencontré était inhomogène avec présence de traînées d'huiles par endroit.

Afin de mieux simuler les interactions qui peuvent se produire entre le métal (fines de fer) et l'huile, mais aussi pour obtenir un aspect de surface homogène, **les cylindres qui étaient lisses ont été grenaillés avec une rugosité annoncée de 3,5 μm** . A partir de cette modification, de nouveaux essais ont été effectués avec une émulsion d'huile N204 utilisée sur le laminoir de Sainte Agathe. Différents paramètres ont été relevés et sont résumés dans les tableaux II.3 et II.4.

Tableau II.3 : température et taux de réduction à chaque passe

passe	1	2	3	4
T (°C)	47,4	70	93	57
Epaisseur finale (mm)	3,05	2,09	1,25	1,05
réduction (%)	13	31	40	15

Comme pour l'essai réalisé avec les cylindres lisses, il s'est avéré impossible d'effectuer une réduction de 30 à 35% dès la première passe (13%) similaire à celle obtenue sur une ligne industrielle. Cependant, il est faisable de laminier en quatre passes avec le même taux de réduction total (75 à 80%) qu'en industrie par l'augmentation du taux de réduction en dernière cage (15%).

Un deuxième essai a été réalisé pour prélever des échantillons de métal à chaque passe avec des taux de réduction voisins.

Les analyses du taux fer de surface et taux d'huile (qui sont des paramètres industriels de contrôle de lubrification) réalisées sur des échantillons prélevés après 4 passes en premier lieu puis à chaque passe, sont récapitulées dans le tableau suivant. Le taux de fer de surface détermine la quantité de particules de métal présentes à la surface de la tôle et le taux d'huile la quantité de lubrifiant par mètre carré.

Tableau II.4 : taux d'huile et fer de surface à chaque passe et après 4 passes

	4 passes	1ère passe	2ème passe	3ème passe	4ème passe
Fer de surface (moyenne en mg/m ²)	600	346	340	409	466
Taux d'huile (moyenne en mg/m ²)	731	748	382	504	702

Il apparaît de fortes valeurs de fer de surface indiquant une interaction importante entre les cylindres et la surface de la tôle. Ces fines de fer proviennent probablement, en majeure partie, des cylindres rugueux. Nous voyons que l'essai effectué avec prélèvement en fin de procédé comprend, après à la quatrième passe, un taux de fer de surface inférieur au même échantillon (4 passes) laminé avec prélèvement successif à chaque passe. Ceci semble être dû à une usure des cylindres neufs entre les deux essais. Par ailleurs, dans le cas des essais sur cylindres lisses comme sur cylindres rugueux, on constate que la majeure partie des fines de fer et de l'huile se dépose dès la première passe sur la tôle. Le fer de surface sur cylindres rugueux augmente encore jusqu'à un niveau très important à la 4^{ème} passe.

Comparons les résultats des essais réalisés avec différents cylindres et divers lubrifiants et ceux obtenus sur des échantillons laminés industriellement avec les deux huiles. Il convient de signaler à ce propos que les cylindres industriels présentent des applications de rugosités variables suivant les cages.

Tableau II.5 : comparaison des taux d'huile et fer de surface avec ceux obtenus sur des tôles laminées industriellement

	Huile (site ou type de cylindres)	Taux d'huile moyen (mg/m ²)	Fer de surface moyen (mg/m ²)
Industrie	N204 (Florange)	658	24,4
	N414 (Biache)	495	129
Laboratoire	N204 (lisse)	343	54
	N204 (rugueux)	732	600
	N414 (rugueux)	381	320

L'utilisation de cylindres rugueux induit une augmentation du taux d'huile, celle-ci pouvant être piégée dans la rugosité ainsi créée sur la tôle.

La quantité de fer de surface obtenue avec les cylindres lisses est déjà relativement importante compte tenu de la rugosité quasi-inexistante. Avec les cylindres rugueux, la quantité de fer déposée sur la bande lors de l'essai avec l'huile N204 est 10 à 30 fois plus importante que les tôles sorties du train de Ste Agathe, mais elle est seulement 2 à 3 fois plus élevée pour les essais réalisés avec l'huile N414.

Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- l'érosion des cylindres du BHS entraîne la production de fines de fer supplémentaires. Ainsi l'essai réalisé avec l'huile N204 a été effectué avec les cylindres neufs ce qui explique l'importante production de fines de fer ;

- il faut signaler que chaque cage de laminage industriel possède des rugosités de cylindres inversement proportionnelles au taux de réduction voulu : ainsi, une réduction de 30 à 40% n'est pratiquement jamais effectuée avec une rugosité de plus d'un micron comme nous l'avons fait en laboratoire ;

- enfin sur une cage de laminage industriel, les buses d'aspersion d'émulsion sont situées avant et après les cylindres de laminage. Cette émulsion peut ainsi avoir un "effet lavant" et diminuer la quantité de fer de surface.

En résumé, les essais sur le laminoir avec des cylindres rugueux permettent une bonne simulation du laminage industriel au niveau des réductions et des taux d'huile obtenus. La température de 90°C (tableau II.4) trouvée en sortie de 3ème passe est nettement inférieure à celle trouvée industriellement (130-160°C) en raison d'une vitesse de défilement insuffisante.

En revanche, un taux de fines de fer très élevé et les effets de pression satisfaisants pourraient être des paramètres néanmoins suffisants pour l'étude des réactions huile - acier pendant le recuit.

II. Recuit et traitements thermiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le recuit base est généralement réalisé sans dégraissage préalable et constitue le siège de la dégradation du lubrifiant et éventuellement celui de la formation d'une pollution carbonée à la surface de la tôle. Ainsi, les tôles laminées en laboratoire avec les différentes huiles et kits sont recuites dans un four simulant les conditions de recuit base des bobines de façon à comparer les différentes pollutions résiduelles (influence de l'huile, de l'atmosphère, de la température) avec celles obtenues sur des tôles recuites industriellement.

II.1. Simulation de recuit base

Un pilote de recuit, ayant pour but de simuler le mieux possible les réactions de surface, a été mis au point au service Chimie de Surface.

Il se compose en fait d'un four tubulaire, d'un système de circulation et d'une purge en atmosphère HNX ou H_2 . La programmation en température, les débits, le point de rosée sont pilotés par informatique.

La simulation de bobine dite "serrée" se fait par empilement de tôles laminées en paquet serré par des tôles de garde épaisses, le tout serré par des vis ce qui permet, par analogie avec le recuit industriel, d'avoir une couche de gaz entre les tôles d'environ 5 à 10 μm selon la rugosité (figure II.2).

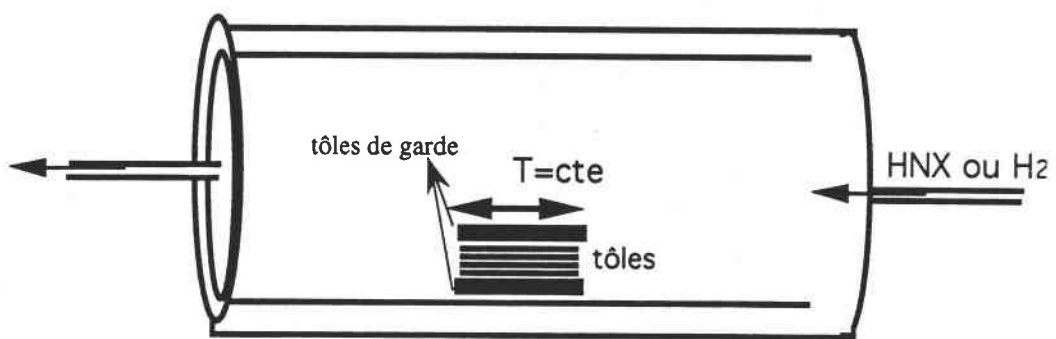


Figure II.2 : principe de simulation de recuit base

Ces paquets subissent des cycles de recuit qui seront d'après des études antérieures (Derule et al., 1991) de 10 h de montée en température, 10 h de maintien, 20 h de descente en température.

La zone isotherme située au milieu du four mesure 20 cm de long et il sera possible d'effectuer des recuit dits "gradient", c'est-à-dire de prendre des tôles plus longues (40 cm) avec une extrémité dans la zone froide (point froid) munie d'un thermocouple (figure II.3).

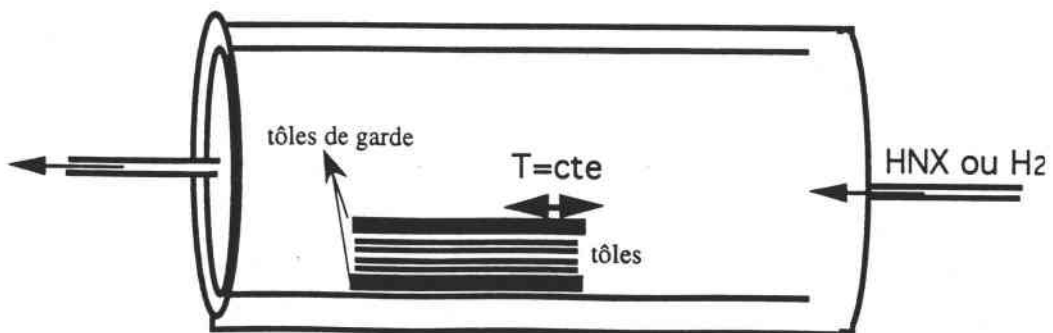


Figure II.3 : schéma d'un recuit gradient dans le four de simulation RBS

Ainsi, suivant la température du point chaud (zone isotherme), la longueur des tôles recuites et la mesure de la température au niveau du point le plus froid (extrémité de la tôle), nous pourrions analyser des échantillons de tôles recuites à des températures croissantes. En effet, des études préliminaires ont montré qu'entre le point chaud et le point froid, la température de la tôle variait linéairement (Derule, 1992).

II.2. Traitements thermiques

Certaines analyses organiques (SEC, FTIR, Py-GC) nécessitent une quantité de matière (organique) qui n'est plus en rapport avec celle se trouvant à la surface d'une tôle d'acier recuite à des températures au delà de 350-400°C. Les constituants organiques et leurs dérivés ne subsistant qu'à l'état de trace sur la tôle, une des manières de caractériser ces composés résistant à la température est de **simuler l'interaction huile - fer** en partant de quantités plus importantes de lubrifiant.

Ainsi, les expériences de traitement thermique réalisées sur des mélanges poudre de fer / lubrifiant n'ont pas pour objectif principal de simuler le recuit mais de caractériser les résidus organiques présents à température plus élevée. Afin de mieux comprendre les mécanismes de décomposition, **ces expériences ont été réalisées sur des esters étalons** fournis par la société Quaker.

Différentes expériences ont été réalisées notamment pour montrer le rôle du fer sur la dégradation thermique des huiles. Pour cela, des mélanges poudre de silice / lubrifiant ont subi les mêmes traitements thermiques et les résidus ont été quantifiés et analysés. La silice a été choisie pour sa stabilité thermique à haute température (700°C). Plusieurs montages de pyrolyse par four ont été réalisés suivant les analyses envisagées.

II.2.1. Montage de four tubulaire avec nacelle

Le montage utilisé (synoptique ci-dessous) comprend essentiellement un four tubulaire dans lequel est introduite une nacelle comprenant 2 g de fer ou de silice et 0,5 g du lubrifiant choisi (quantité nécessaire pour recouvrir totalement le substrat). Le four est balayé par un mélange HNX à 3% à environ 100 ml/min.

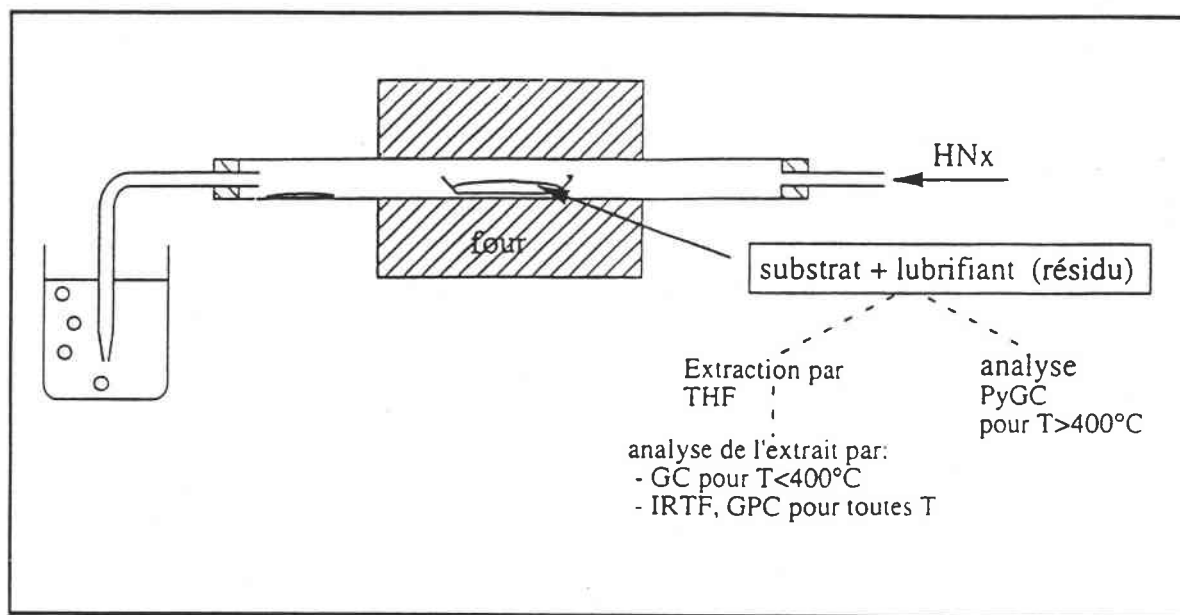


Figure II.4 : montage du four tubulaire et analyses prévues

II.2.2. Traitement thermique de tôle laminée en laboratoire

A l'aide du montage décrit précédemment, des recuits de tôles laminées avec différents composés ont été réalisés à basse température. Ces recuits ont pour but d'observer les phénomènes de dégradation et d'évaporation à basse température ($< 350^{\circ}\text{C}$) grâce à une analyse post-traitement de la tôle par pyrolyse-GC et THM-GC.

II.2.3. Traitement thermique de mélange fer/lubrifiant à haute température

Les mêmes mélanges poudre de fer (ou silice)/lubrifiant (2g/0,5g) sont introduits à l'intérieur d'un creuset en céramique voué à l'analyse LECO (cf. partie B) puis chauffés dans un four vertical balayé par une atmosphère HNX (150 ml/min.). Cet appareil analyse le carbone d'un échantillon par oxydation à très haute température (1200°C pour nos mesures) et détection par spectroscopie Infrarouge du CO_2 produit.

Cet appareil nous a permis de comparer différents lubrifiants, plusieurs substrats et traitements thermiques : température finale de 500 et 700°C et vitesse de montée rapide ($10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$).

B. Les méthodes d'analyse : paramètres expérimentaux

Parmi toutes les méthodes déjà mentionnées par différents auteurs ou d'autres envisageables mais jamais utilisées pour ce type d'étude (cf. Chap.I), nous avons tenté d'apporter, par des techniques complémentaires et originales, une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques de la dégradation de l'huile au laminage puis au recuit.

Ainsi dans cette partie, nous détaillons les méthodes analytiques que nous avons choisies : celles utilisées classiquement en industrie pour quantifier globalement la pollution de surface (carbone, fer) et celles, plus qualitatives, qui nous serviront à comparer les empreintes spectrales des huiles pour suivre l'évolution de leur composition chimique en fonction du traitement thermique. La plupart de ces analyses (GC, IR, GPC, FTMS) permettra de manière complémentaire de repérer la majorité des composants de l'huile et leur évolution au laminage et des traces de produits carbonés après recuit caractéristiques des lubrifiants originaux.

Tout d'abord, avant de décrire ces techniques analytiques, il convient de faire un aparté sur les prélèvements d'échantillons de tôles laminées et recuites sur ligne industrielle.

I. Prélèvement d'échantillons

Le prélèvement de tôle à la sortie des lignes de laminage et de recuit nécessite la plus grande précaution afin d'éviter toute pollution extérieure sur la surface. La méthodologie suivie pour le prélèvement d'échantillons en usine ou au laboratoire est la suivante :

- la surface de tôle demandée est découpée (100 x 200 cm) au niveau de la ligne d'inspection présente après recuit et laminage (qui consiste à dérouler une partie de la bobine pour s'assurer de l'état de surface), emballée dans du papier spécial en évitant de toucher la surface avec les mains (gants) et acheminée au LEDEPP ;
- la tôle est ensuite échantillonnée en morceaux de 10 x 10 cm, 10 x 20 cm ou 10 x 40 cm sur une cisaille propre et nettoyée préalablement à l'éther ;
- les échantillons sont ensuite soigneusement répertoriés, emballés dans du papier d'aluminium, et stockées en chambre chaude (40°C) exempte d'humidité, ou au laboratoire en dessiccateur sous vide, avant d'être analysés.

II. Techniques de contrôle industriel

Nous présentons tout d'abord les techniques réalisées à SOLLAC (Laboratoire Central) qui nous ont servi de critères de simulation quant à la quantification de la pollution de surface. Ces analyses permettent au niveau industriel de s'assurer de la bonne marche du laminoir.

II.1. Le Taux d'huile

Le but de cette méthode est de déterminer le poids au mètre carré d'huile déposée sur une tôle laminée. Cette analyse est réalisée au laboratoire central de Sollac suivant une méthode résumée ci-après :

- une tôle de métal laminé est découpée de manière à avoir un échantillon de 100 x 100 mm ;
- la face à analyser est lavée avec 25 ml de fréon ou CCl_4 et l'extrait est filtré sur une membrane ;
- la solution de fréon est analysée par spectroscopie infrarouge et le taux d'huile est ensuite calculé à partir de l'absorbance à 2930 cm^{-1} (CH_2) et de la courbe d'étalonnage correspondante, concentration = f(absorbance), réalisée préalablement sur l'huile utilisée pour le laminage.

II.2. Le Fer de surface

II.2.1. Fer lavable

Ce dernier, qui correspond à la quantité de particules de fer non adhérentes, est mesuré suivant la même préparation que le taux d'huile. C'est le filtre sur lequel est passée la solution de fréon (résidu) qui est analysé par Spectrométrie de Fluorescence X (SFX).

II.2.2. Fer adhérent

Un ruban adhésif est appliqué sur la tôle lavée par le fréon (cf. fer lavable). Ce ruban est placé sur un disque et analysé par SFX selon la procédure décrite précédemment. La somme fer adhérent + fer lavable constitue le fer de surface exprimé en mg/m^2 .

Ces techniques sont utilisées sur les tôles laminées, mais lorsque la pollution carbonée devient très faible (quelques mg/m^2), Sollac a recours à des méthodes plus sensibles comme le carbone Ford, la SDL ou l'analyse LECO.

II.3. Le "Carbone Ford"

Cette méthode préconisée par Ford Motor Compagny consiste à nettoyer l'échantillons à l'aide de tampons de fibres de verre imbibés d'acide chlorhydrique. Ces derniers sont ensuite étuvés (180°C) pour éliminer les résidus d'acide et leur teneur en carbone est mesurée par une technique classique d'analyse chimique. Toutefois, il faut signaler que le carbone graphitique n'est pas détaché de la tôle par cette technique.

II.4. L'analyse SDL

L'intérêt de cette technique qui effectue des profils de concentrations de différents éléments (cf. chap I.), est sa sensibilité. Elle est surtout utilisée sur des tôles sortie recuit où la pollution de surface est très faible. Cette technique pourra nous permettre de voir l'évolution semi-quantitative de la pollution carbonée mais aussi des enrichissements de surface des différents éléments (Mn, Cu) en fonction de la température de recuit. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire Central de Sollac Florange sur un appareil Analyomat 2504-RSV. Les profils de concentration sont généralement donnés en intensité (unité arbitraire) en fonction du temps d'érosion (seconde).

II.5. L'analyse par pyrolyse oxydante ("carbone LECO")

Les analyses LECO (du nom de la marque de l'appareillage qui dose le carbone) permettent de doser le carbone et le soufre d'un échantillon par pyrolyse oxydante. Nos quantifications ont été réalisées au Laboratoire Central sur un appareil LECO CS244. Les mélanges huiles-fer, traités thermiquement dans des creusets en alumine (cf Partie A) exempts de carbone et faits pour cette analyse, sont portés à 1200°C sous courant d'oxygène.

La pyrolyse oxydante de la matière carbonée produit donc du CO₂ dosé par spectroscopie Infrarouge, le calculateur donnant directement le pourcentage de carbone en fonction de la masse initiale donnée. La sensibilité de détection de l'appareil est de 10 ppm et cette analyse nous permettra de comparer rapidement les taux de carbone résiduel après recuit à différentes températures.

III. Les méthodes analytiques de recherche

III.1. L'analyse thermogravimétrique

Cette méthode qui mesure la perte de masse en fonction de la température au moyen d'une microbalance est très certainement la plus rapide pour évaluer la stabilité thermique (distillation) des huiles sous les atmosphères de recuit HNX.

L'objectif est de comparer les différents lubrifiants en terme de composition (base, esters), de température de fin de perte de masse, et de résidu de distillation.

L'appareil utilisé est celui du département Mesures Physiques de l'IUT de Metz, de modèle SETARAM TGA92 et les expériences ont toutes été réalisées dans les conditions suivantes :

- quantité : 20 mg (si possible) ;
- atmosphère : mélange $N_2 + H_2(3\%)$, débit : 40 ml/min. ;
- température initiale : 20°C ;
- température finale : 700°C ;
- rampe de température : 10°C/min.

Chaque thermogramme est composé de deux courbes tracées en fonction de la température : celle de perte de masse (exprimée en %) et sa dérivée correspondant à la vitesse de perte de masse.

La sensibilité de l'appareil étant de 0,1 mg et la taille des échantillons étant très limitée, il n'a pas été possible de réaliser des expériences sur des échantillons de tôles laminées mais des essais de ce type sont en développement sur une thermobalance du LEDEPP.

III.2. La chromatographie gazeuse

Cette technique déjà largement utilisée pour l'analyse des huiles (cf. chap.I) constitue l'essentiel de notre recherche analytique.

Seule ou couplée à un spectromètre de masse, la chromatographie en phase gazeuse nous a permis de détecter et d'identifier la majorité des composés des huiles (résolution bien supérieure à l'HPLC) et de suivre leur évolution (comparaison des chromatogrammes) à la surface de la tôle (extraction ou désorption thermique) après laminage ou traitement thermique à température inférieure à 400°C.

Pour analyser des composés plus polaires (acides, carboxylates), une méthylation, avant injection (méthode FAME) ou directement dans le pyrolyseur à la surface de la tôle (méthylation in situ : THM) apparaît comme une méthode très sensible pouvant nous permettre de détecter des composés carboxylés (esters, acides, carboxylates) pour des teneurs de l'ordre de quelques nanogrammes.

Le couplage pyrolyse-chromatographie gazeuse pourra également être utilisé pour caractériser les mélanges huile-fer recuits à des températures supérieures à 400°C et trop peu volatils pour être analysés directement par GC.

Cette technique ayant été la plus utilisée pendant cette étude, la description des appareillages et des méthodes est plus détaillée.

III.2.1. L'appareillage

L'appareillage utilisé au LSMCL est un chromatographe Hewlet Packard de type HP5890 équipé de deux injecteurs (on-column et Split/Splitless) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

III.2.1.1. L'injecteur on-column

La méthode DATAM déjà mentionnée dans le chapitre I a été mise au point avec un injecteur on-column (figure II.5). La solution injectée est ainsi déposée par l'intermédiaire d'une aiguille de silice directement en tête de colonne par l'intermédiaire de cet injecteur. Ce dernier, porté à la même température que la colonne, permet d'éviter une dégradation de l'huile dans l'injecteur chaud et permet une analyse quantitative très précise (toute la solution est analysée). L'inconvénient est le risque de surcharge ou de pollution de la colonne par l'échantillon liquide déposé.

III.2.1.2. L'injecteur Split/Splitless

Ce détecteur est le plus communément utilisé en chromatographie gazeuse (figure II.5).

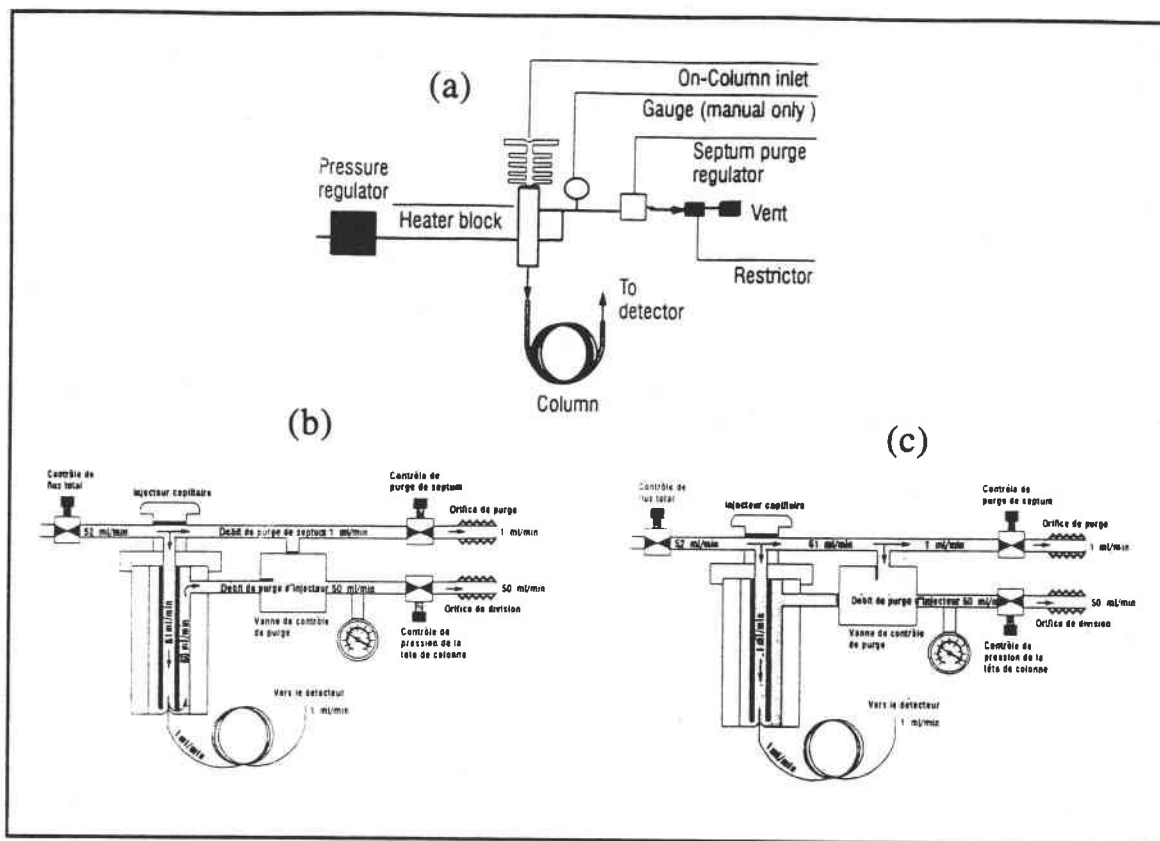


Figure II.5 : schéma des injecteurs on-column (a)
et Split (b) / Splitless (c) (Hewlett Packard)

Il permet la volatilisation des composés dans l'injecteur et la recondensation dans la colonne. La fonction Split (avec division) permet d'analyser simplement une partie de l'échantillon, l'autre partie étant éjectée par la "fuite" de l'injecteur. Cet injecteur évite la surcharge de la colonne et permet de réaliser des analyses quantitatives simplement grâce à des standards internes (injectés avec l'échantillon).

La fonction Splitless (sans division) utilisée pour l'analyse de traces permet de concentrer l'échantillon par rapport à la concentration initiale de l'échantillon en solution. L'excès de solvant est éliminé lors de l'ouverture de la purge et le rétablissement du mode Split après une minute. Ce type d'injecteur Splitless sera également utilisé pour le couplage avec le pyrolyseur pour concentrer les produits thermodégradés les plus lourds.

III.2.1.3. Le détecteur à ionisation de flamme (FID)

C'est le détecteur le plus utilisé pour l'analyse de composés organiques par GC. Le principe de détection est le suivant : l'effluent de la colonne mélangé à de l'hydrogène pénètre dans une buse où il brûle dans l'air pour produire une flamme. La buse sert elle-même d'électrode et la seconde électrode est placée autour de la flamme. Une différence de potentiel est appliquée entre les 2 électrodes. L'ionisation des composés dans la flamme produit une variation du courant (quelques picoampères) entre ces électrodes qui, après amplification, est envoyé sur un enregistreur ou logiciel d'acquisition.

Ce détecteur est particulièrement sensible pour les produits hydrocarbonés (<1 ng) mais ne détecte ni les gaz inorganiques, ni l'eau. Sa réponse est proportionnelle à la masse totale de carbone traversant la flamme par unité de temps, indépendamment de sa concentration dans le gaz vecteur. Ainsi, l'intégration des pics du chromatogramme nous donnera des pourcentages massiques des constituants similaires (esters).

III.2.1.4. la colonne capillaire

Les huiles de laminage possèdent une multitude de composés de température d'ébullition très variée. Aussi le choix d'une colonne apolaire classant les produits suivant leur volatilité s'est-il imposé. Par ailleurs, l'analyse de produits très peu volatils nous a fait opter pour une colonne à phase greffée dite haute température permettant l'analyse des esters de haute masse.

Une longueur de 12 m et une épaisseur de phase de 0,2 μm nous a semblé suffisante pour éviter les temps d'analyse trop longs et un "bleeding" (montée de la ligne de base par perte de phase à haute température) raisonnable à 360°C. Il faut d'ailleurs signaler que la tendance actuelle est de réduire les longueurs de colonne utilisées pour réduire les temps d'analyse. Une colonne de type BPX5 (SGE) de silice de diamètre interne 0,32 mm est le plus souvent utilisée. La phase greffée 95% polydiméthylsiloxane (PDMS) - 5% phénylène a été conçue pour les hautes températures ; elle peut être classée dans les phases apolaires bien que présentant une polarité plus importante qu'une phase PDMS classique.

Nous avons également utilisé une colonne HT5 (SGE) en aluminium. Cette colonne donnée pour une température maximale de 450°C, s'est avérée trop réactive vis à vis des produits polaires (diesters) retenus sur la phase greffée.

III.2.2. Conditions expérimentales

III.2.2.1. Méthode DATAM

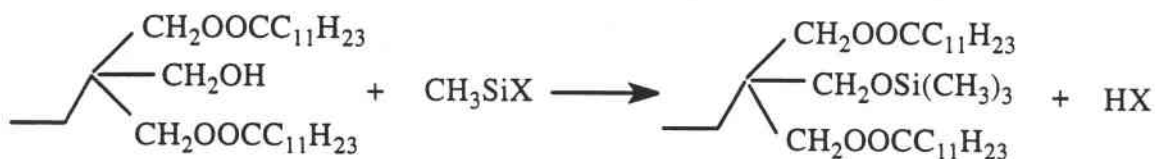
La méthode dite DATAM (Direct Analysis of Triglycerides Additives and Mineral oil) a été mise au point au Centre de Recherche Métallurgique de Liège (Tusset et al., 1991) ; elle repose sur une analyse chromatographique directe de l'huile dans des conditions expérimentales particulières permettant d'obtenir une empreinte caractéristique des différents composés, de les doser et de les identifier par GC-MS. Elle est le plus souvent été réalisée dans les conditions suivantes :

- débit de gaz vecteur : hélium 10 ml /min. ;
- température de l'injecteur on -column : 50°C ;
- colonne BPX5 (12m) avec rampe du four : de 50°C jusqu'à 250°C à 30°C/min. puis de 250°C jusqu'à 370°C à 5°C/min. et suivi palier de 5 min. ;
- température du détecteur FID : 380°C.

L'hexane est le solvant utilisé pour les solutions de lubrifiants (Qualité Normapur, Prolabo).

III.2.2.2. Méthode de silylation

La première colonne haute température que nous avons testée pour la méthode DATAM étant en aluminium, l'analyse des esters les plus polaires (diesters) a nécessité une silylation préalable des échantillons. Cette dernière consiste à remplacer un hydrogène labile (-O-H) du diester par un groupement triméthylsilyle (TMS) :

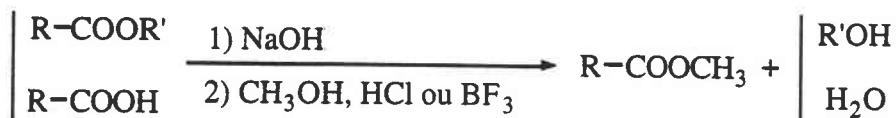


Nous avons utilisé la méthode préconisée par Tusset (1988) avec un réactif commercial Sil-Prep de Alltech (mélange de triméthylchlorosilane et d'hexaméthylidisilazane dans le solvant pyridine). La méthode consiste à dissoudre 20 mg d'échantillon dans 1 ml de réactif. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 15 min. puis évaporé à sec et dissout dans 20 ml d'hexane.

III.2.2.3. Méthode FAME

Elle a pour but de quantifier les différents acides gras de l'échantillon présents initialement sous forme d'ester ou d'acide gras libre. Les esters et acides gras sont saponifiés puis estérifiés par le méthanol en milieu acide en esters méthyliques (RCOOMe) plus volatils.

La méthode la plus couramment utilisée est la suivante :



La préparation des méthylesters en deux étapes (Soude + Méthanol, BF₃) a été simplifiée (Guide de dérivation Alltech, 1995) en faisant réagir directement les esters avec le méthylate de sodium en solution méthanolique.



La méthode FAME avec le méthylate de sodium est décrite ci-après :

- mélange de 200 mg d'huile et 20 cm³ de méthylate de sodium 0,5 N dans le méthanol ;
- 15 min. à ébullition;(reflux) ;
- après refroidissement extraction de la phase organique à l'hexane (200 ml).

Les conditions expérimentales chromatographiques ont été optimisées en fonction des acides gras détectés et de l'appareillage utilisé :

- colonne HP1 25m ou BPX5 12m ;
- injecteur On -column à 60°C ou injecteur Splitless à 280°C ;
- température du détecteur FID T = 290°C ;
- débit de gaz vecteur : Hélium 1,4 ml/min. ;
- rampe du four : de 60°C jusqu'à 180°C à 30°C/min. puis de 180°C jusqu'à 280°C à 5°C/min..

Ainsi par comparaison avec des étalons d'esters méthylés des acides gras suivants : C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0 (solutions Alltech), nous pourrions identifier la majorité des acides gras constitutifs des huiles et des extraits ou alors procéder par une analyse GC-MS des solutions méthylées pour identifier les autres méthylesters.

III.2.3. Le couplage GC-MS

La spectrométrie de masse couplée au chromatographe en phase vapeur doit nous permettre d'identifier les produits présents dans les différents lubrifiants mais également les nouveaux produits se formant lors de la pyrolyse de ces derniers (Py-GC-MS).

L'appareillage GC-MS du laboratoire LSMCL comprend un spectromètre de masse quadripolaire HP5970 relié par une ligne de transfert chauffée (figure II.6) à un chromatographe en phase vapeur du même type que celui installé avec le détecteur FID.

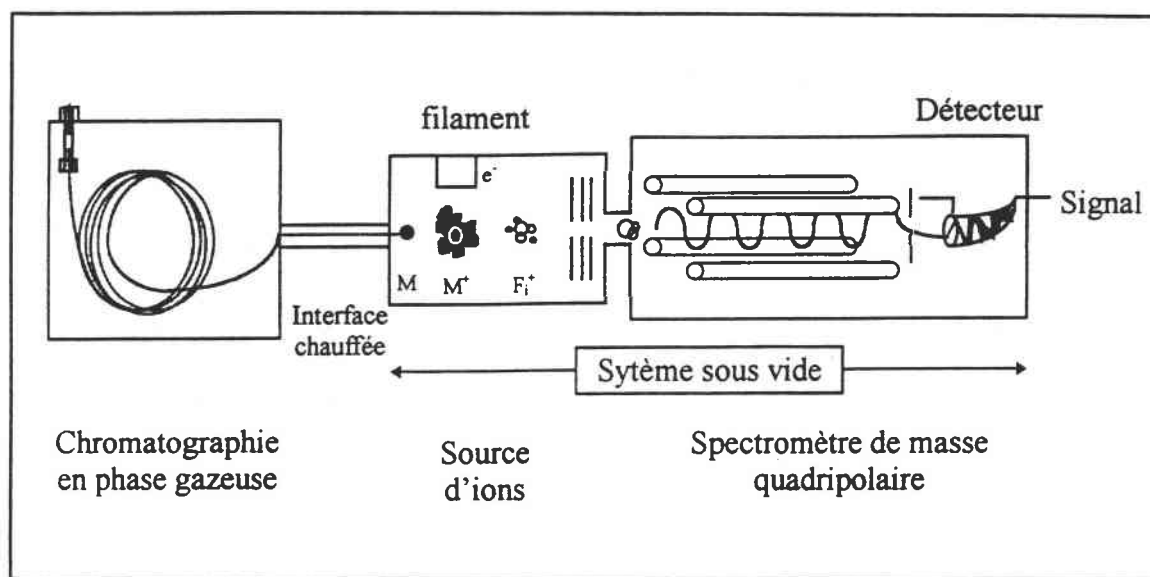


Figure II.6 : schéma de l'appareillage GC-MS

Ce spectromètre de masse comprend :

- une source d'ions ou d'électrons qui ionise la substance à analyser en formant des fragments chargés qui sont accélérés, focalisés et conduits vers le filtre de masse ; dans notre cas nous avons utilisé l'ionisation par un faisceau d'électrons (impact électronique) à 70 eV qui représente les conditions standard d'ionisation ;
- un filtre de masse ou analyseur (quadripôle) qui sépare les espèces ioniques en faisceaux distincts individualisés et caractérisés par le rapport Masse/Charge des ions qui composent chacun d'eux ;
- un détecteur (multiplicateur d'électrons à dinode continue) qui collecte les ions et amplifie le signal obtenu ;
- un système de pompage qui maintient le vide entre 2.10^{-6} et 5.10^{-7} torr dans tout le spectromètre ;
- un système informatique dont les fonctions sont l'acquisition, le traitement et le stockage des données avec une bibliothèque de spectres acquis dans les mêmes conditions permettant d'identifier des composés inconnus.

III.3. Le couplage Pyrolyse-Chromatographie Gazeuse (Py-GC)

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la pyrolyse analytique a été développée pour l'analyse des polymères et produits naturels complexes. L'avantage de cette technique est de pouvoir analyser des échantillons solides en quantité très faible et de forme variée sans préparation préalable de l'échantillon.

Dans le cas des esters peu volatils, la pyrolyse couplée à la chromatographie conduit à la formation de produits de dégradation apolaires (apparition de pics de dégradation) et polaires (rétention dans la colonne) qui ne permettent pas de quantifier les différents produits effectivement présents dans l'échantillon. Cette technique donne avant tout une information analytique qualitative sur la composition globale des échantillons.

La mise au point et l'utilisation de ces techniques originales a constitué une part importante de notre étude expérimentale ayant pour but d'analyser les résidus présents sur les tôles aux différents stades du laminage et surtout du recuit.

Tout d'abord, nous décrivons dans cette partie le pyrolyseur utilisé puis successivement les deux méthodologies de pyrolyse et méthylation pyrolytique en présence des différents agents méthylants. Enfin, nous illustrons ces différentes techniques par un exemple d'application à des composés étalons.

III.3.1. Le pyrolyseur à filament résistif

Plusieurs types de pyrolyseurs sont actuellement disponibles sur le marché en fonction de leur mode de chauffage (cf. Chap.I).

Le **pyrolyseur choisi est à filament résistif ou à effet joule**. En effet, si à l'origine de l'étude, les échantillons de tôles pouvaient être pressentis pour jouer le rôle du filament ferromagnétique à l'intérieur d'un pyrolyseur à point de Curie, celui-ci a été écarté pour plusieurs raisons :

- l'utilisation de l'acier comme filament ne permettait pas de tester différentes températures de pyrolyse mais uniquement la température de Curie de l'alliage utilisé ($T_c = 770^\circ\text{C}$ pour le fer) ;

- il n'existe pas d'appareillage commercial de ce type permettant l'introduction d'un échantillon de tôle d'acier laminée suffisamment volumineux pour analyser une quantité de résidus organiques satisfaisante ($> 1 \mu\text{g}$).

Le pyrolyseur à effet Joule est également un pyrolyseur dit à mode pulsé. Le chauffage du filament généralement en platine se fait par effet Joule après application d'un courant électrique intense programmé. L'avantage de ce type de pyrolyseur est le choix de la température de pyrolyse (20-1400°C) et de la rampe de température. La forme des filaments est très variable (ruban, bobine) et des échantillons solides peuvent être pyrolysés à l'intérieur d'un tube de quartz placé à l'intérieur de la bobine. Cette technique ne permet pas des rampes de température très importantes ($> 1^\circ\text{C/ms}$) mais il est possible de pyrolyser des échantillons complexes de taille plus importante dans lesquelles la partie organique ne constitue qu'une faible minorité. Par ailleurs, cette technique peut permettre d'effectuer des pyrolyses successives à des températures croissantes d'un même échantillon pour évaluer la température à partir de laquelle un échantillon commence à se dégrader.

Le pyrolyseur "pyroprobe CDS 2000" à filament résistif que nous avons utilisé pour notre étude est schématisé ci-dessous :

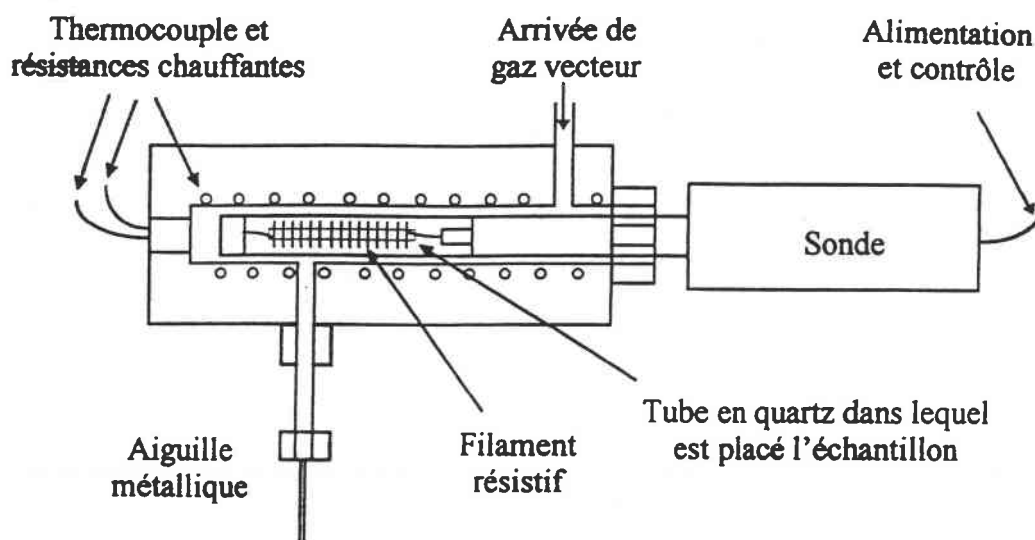


Figure II.7 : schéma du pyrolyseur CDS 2000

Ce dernier possède les particularités suivantes :

- le volume de la chambre de pyrolyse utilisée (tube de quartz) est élevé ($0,4\text{ cm}^3$) et spécifique à notre application ;
- il est possible de commander de la rampe de chauffage du filament résistif (solénoïde ou ruban) (de 20°C/s à 20°C/ms) et la température de l'interface (chambre de pyrolyse) de 20 à 350°C (figure II.7).

La sonde (pyroprobe) utilisée et la configuration du pyrolyseur ont été les suivantes : un tube de quartz de 6 mm de diamètre est placé à l'intérieur du filament

(solénoïde) prévu pour des échantillons volumineux. L'utilisation du tube de quartz est nécessaire pour l'application aux échantillons solides métalliques pour éviter les contacts platine-acier. Ces derniers peuvent provoquer des échauffements locaux (point chaud). L'utilisation du tube de quartz diminue la rampe de température qui ne peut pas dans ce cas être inférieure à 1°C/ms mais permet quand il est bouché aux deux extrémités d'obtenir à l'intérieur une homogénéité de la température.

Cette configuration qui comprend un volume d'échantillon pyrolysable très important (environ 0,4 cm³) est très utile dans le cas où la partie organique à analyser de la charge (additif, film) est faible. Par ailleurs, dans le cas d'un film sur un substrat d'acier, la conductivité thermique du métal permettra un bon transfert de chaleur à tout l'échantillon.

Le couplage pyrolyseur-chromatographe s'effectue par l'intermédiaire d'une aiguille qui relie l'interface (chambre de pyrolyse) à l'injecteur Split / Splitless du chromatographe. En effet, il n'est pas possible de relier ce pyrolyseur à l'injecteur on-column pour des raisons pratiques, mais aussi pour éviter des surcharges catastrophiques pour la colonne reliée à ce type d'injecteur. Néanmoins, dans le but d'analyser des traces, le couplage pyrolyseur-injecteur on-column cryogénique est actuellement en développement au laboratoire. Les produits de pyrolyse sont entraînés par le gaz vecteur (hélium) de l'interface à l'injecteur et sont séparés par une colonne capillaire et détectés par un FID (détecteur à ionisation de flamme) ou un spectromètre de masse.

III.3.2 Conditions expérimentales de Py-GC

III.3.2.1. Echantillons

Le but de cette étude étant d'analyser directement des échantillons de tôle recouverts de résidus d'huile, nous avons estimé les quantités de résidu analysées.

Les quantités analysables par Py-GC se situent habituellement entre 1 et 100 µm. Si on considère que le taux d'huile sur une tôle laminée se situe entre 200 et 600 mg/m² (0,6 µg/mm²), la quantité M se trouvant sur les deux faces d'une pastille de 5 mm de diamètre (diamètre maximum) sera :

$$M = \text{Surface} \times 2 \text{ faces} \times \text{Taux d'huile}$$

$$\text{soit } 7 \mu\text{g} < M < 24 \mu\text{g}$$

Cette quantité est largement suffisante dans le cas d'une pastille de tôle laminée. Pour les échantillons de tôles recuites, la part de carbone organique est inconnue, et ce dernier est distribué de manière très hétérogène. Les analyses sont effectuées dans ce cas avec le maximum de surface pouvant être introduit à l'intérieur du tube de quartz soit quatre pastilles de 5 mm de diamètre (1,5 cm²).

III.3.2.2. Optimisation des conditions expérimentales

L'objectif de cette analyse est avant tout de désorber les résidus organiques des tôles et d'obtenir des empreintes chromatographiques caractéristiques des lubrifiants étudiés. Dans ce but, nous avons optimisé la température de pyrolyse et la température d'interface de manière à :

- fragmenter le moins possible la base et les esters tout en désorbant la totalité des résidus ;
- éviter la recondensation des fragments dans l'interface et l'aiguille.

Tout d'abord, la température d'interface a été portée à 150°C pour éviter l'évaporation des constituants avant la pyrolyse et assurer ensuite un bon transfert des pyrolysats vers le chromatographe.

En ce qui concerne la température de pyrolyse, De Leeuw et al (1993) ont montré dans une étude sur la pyrolyse d'esters gras qu'une température de pyrolyse de 700°C conduisait très majoritairement à une désorption de l'ester et à une très faible dégradation thermique. Après avoir testé plusieurs températures de pyrolyse supérieures à la température d'ébullition des esters (> 450°C) : 500°C, 600°C, 700°C et 800°C sur un film d'esters (esters 400) déposé sur un substrat d'acier, la température de 700°C a été retenue. En dessous de cette température, tous les esters ne sont pas transférés vers la colonne chromatographique.

Par ailleurs, la température de l'injecteur Split/Splitless a été fixée à 350°C pour éviter toute pollution dans cette zone de l'appareil.

Ainsi, les conditions de pyrolyse optimisées pour l'application aux tôles laminées et recuites sont les suivantes :

- les échantillons pyrolysés sont des pastilles de 5 mm de diamètre découpées soigneusement (nettoyage préalable de la cisaille de découpe) ou bien des résidus des mélanges poudre de fer / huile déjà traités thermiquement. Les échantillons sont disposés à l'intérieur du tube de quartz au milieu des spires du filament. Le tube rempli est ensuite bouché des deux cotés par de la laine de quartz (figure II.8) ;
- la sonde est introduite dans l'interface à 150°C ;
- l'échantillon est laissé dans l'interface pendant 1 min. de façon à évacuer l'air et à rétablir l'atmosphère neutre d'hélium (débit d'hélium 20 ml/min.) ;
- la pyrolyse est effectuée à **700°C pendant 20 s** afin de s'assurer que la totalité de la partie organique a été pyrolysée et que la température est atteinte à l'intérieur du tube de quartz ;
- les conditions d'analyse chromatographique sont les mêmes que pour l'analyse DATAM (cf Chap.II p71) mis à part le fait que le pyrolyseur soit relié à l'injecteur Split/Splitless à 350°C en mode Splitless (de façon à concentrer le pyrolysats).

III.3.3. Conditions expérimentales de méthylation pyrolytique couplée à la chromatographie gazeuse

III.3.3.1. Hydrolyse et méthylation assistée thermiquement par le tétraméthylammonium hydroxylé (THM-GC)

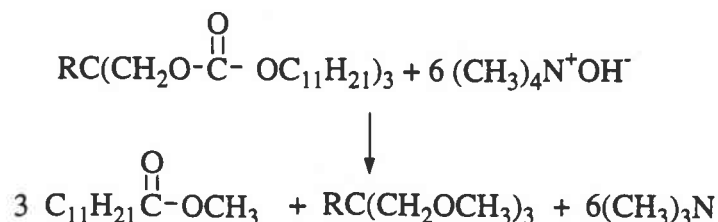
Cette technique ne demande aucune préparation préalable des échantillons et permet d'analyser les acides gras totaux présents sous forme ester, acide carboxylique ou sel (carboxylate) par une **pyrolyse en présence de tétraméthylammonium hydroxylé (TMAH)**. Son mécanisme d'action passe par la formation des sels d'ammonium qui, sous l'action de la chaleur sont estérifiés (méthylés) (cf. chapitre I). Il faut signaler que cette méthode de méthylation par la chaleur peut être effectuée pour les corps gras sans pyrolyseur en injectant un mélange TMAH - esters dans l'injecteur Split /Splitless chaud ($T > 250^{\circ}\text{C}$) (Metcalf, 1981).

● Optimisation des conditions expérimentales

Challinor (1989, 1991), précurseur de la méthode THM-GC, a mis au point la technique sur un pyrolyseur à point de Curie dans les conditions suivantes :

- température de pyrolyse : 770°C pendant 10 secondes
- 5 μl de solution de TMAH à 25% en masse pour 5 μg d'échantillon

Pour l'application aux résidus d'esters gras présents à la surface des tôles laminées, nous avons utilisé le même pyrolyseur CDS 2000 que pour la Py-GC simple (cf. § III.3.1). Les premières expériences ont été réalisées avec une solution Aldrich de TMAH dans l'eau. L'utilisation d'eau comme solvant chromatographique étant déconseillée car elle peut altérer les colonnes chromatographiques de type silice greffée (Polydiméthylsiloxane). Une étude faite avec une solution à 25% de TMAH dans le méthanol (réactif commercial Aldrich) a fourni des résultats équivalents et a ainsi été retenue. La quantité d'agent méthylant a été optimisée pour méthyler toutes les fonctions hydroxyles :



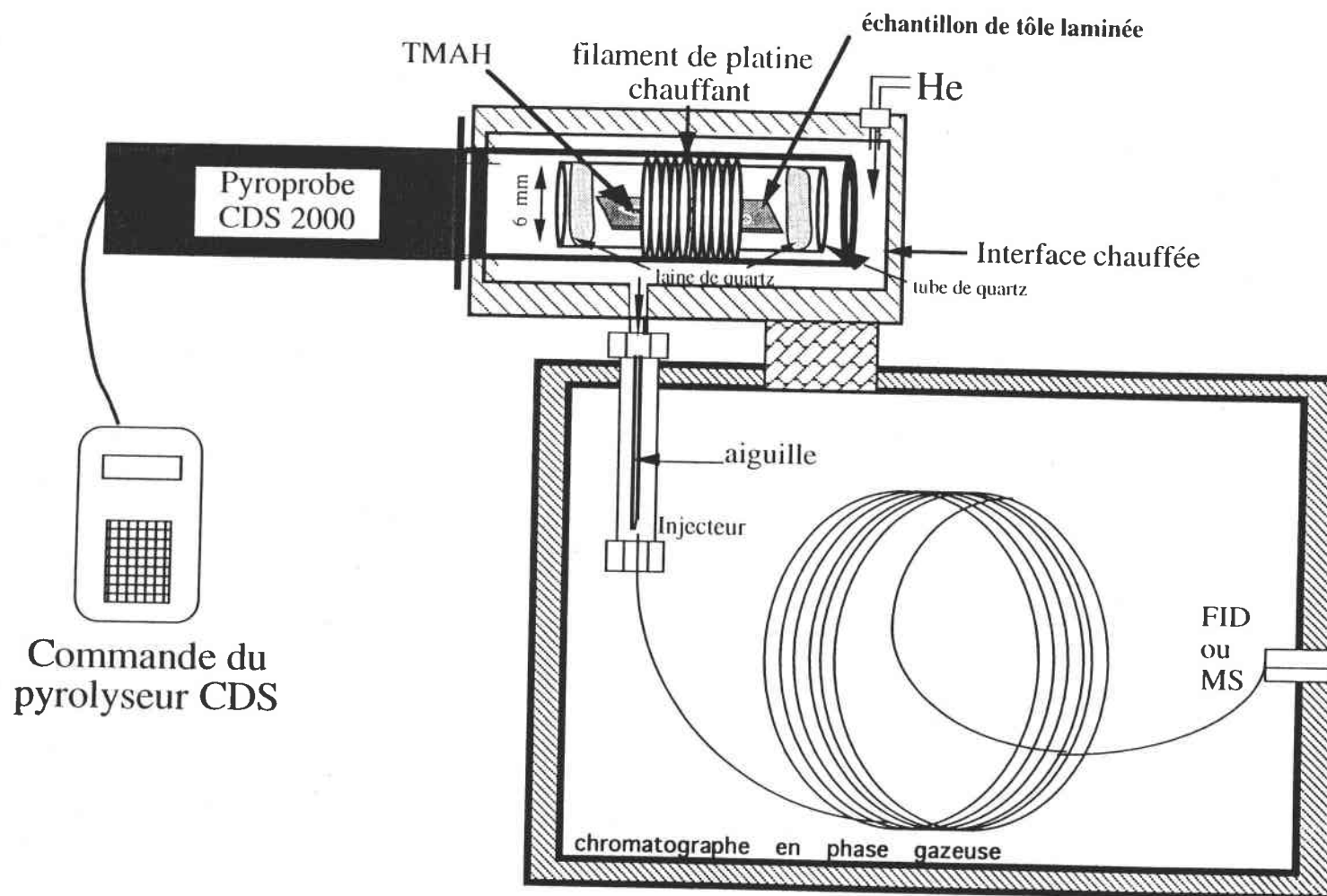


Figure II.8 : schéma du montage pyrolyse méthylée-chromatographie gazeuse (THM-GC) d'un échantillon de tôle laminée

Ainsi pour un échantillon de tôle laminée recouvert d'environ 20 µg d'huile soit environ 10 µg d'esters, la quantité nécessaire de TMAH ($M = 91 \text{ g/mol}$) est de 6 moles pour une mole d'ester soit, pour un ester de triméthylolpropane en C12:0 ($M = 680 \text{ g/mol}$) :

$$6 \times 10 / 680 \ 10^6 \times 91 = 8 \ \mu\text{g de TMAH}$$

soit environ 35 µl de solution de TMAH à 25% dans le méthanol. Il convient de signaler que les fonctions alcool du triméthylolpropane ne sont pas totalement méthylées (Challinor, 1991) malgré une contribution possible du méthanol à la méthylation (Ishida et al., 1995).

L'échantillon de tôle laminée (ou d'huile) est déposé dans le tube de quartz et recouvert de la quantité de TMAH préalablement calculée. Le tube de quartz bouché aux deux extrémités par de la laine de quartz est ensuite placé entre les spires du filament.

La température de l'interface a été optimisée à 150°C de manière à assurer un bon transfert des méthylesters les plus lourds (C18) vers l'injecteur chaud (340°C) en mode Splitless pour concentrer le pyrolysate.

La sonde est introduite dans l'interface et la pyrolyse est effectuée immédiatement après rétablissement de la pression d'hélium pour éviter l'évaporation de l'agent méthylant avant la méthylation pyrolytique (figure II.8).

Pour la température de pyrolyse méthylée, une gamme de 500 à 800°C a été testée. Ces différentes températures donnent des résultats équivalents sur les esters 400 après 20 secondes de pyrolyse . Une température de 700°C a été choisie de manière à désorber également tous les constituants des huiles qui ne peuvent être méthylés (cf. Chap.II p 77).

Les méthylesters et les méthyléthers sont séparés sur une colonne BPX5 de 12 m et identifiés par comparaison des temps de rétention avec ceux de méthylesters étalons (solutions Alltech C8 à C20, cf. méthode FAME, § II.2.2.3) ou avec un détecteur de type spectromètre de masse quadripolaire.

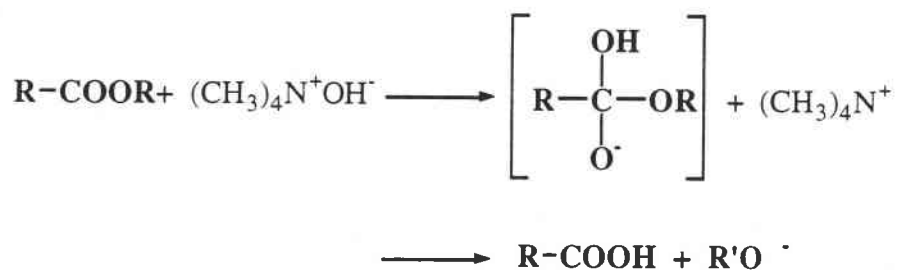
Les différentes conditions d'analyse sont résumées ci-après :

- température de pyrolyse : 700°C ;
- température d'interface : 150°C ;
- injecteur à 340°C ; $P = 10 \text{ psi}$; mode Split (1/20) pour les huiles et échantillons laminés et mode splitless pour les échantillons de tôle lavés et recuit
- colonne BPX5 12 m ;
- four chromatographique : de 40°C (palier de 1 min.) jusqu'à 200°C à 10°C/min. puis de 200 °C jusqu'à 350°C à 20°C/min. ;
- détecteur FID à 370°C.

III.3.3.2 La pyrolyse méthylée en présence d'acétate de tétraméthylammonium (TMAAc)

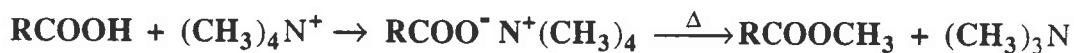
Pour la majorité de cette étude, nous avons utilisé le TMAH comme agent méthylant. Une communication (Hardell et al; 1996) présentée au dernier congrès international "Pyrolysis 96" mentionne l'utilisation d'un agent méthylant permettant de méthyler sélectivement les acides carboxyliques et autres carboxylates sans réagir avec les esters : **l'acétate de tétraméthylammonium (TMAAc) : $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, CH_3COO^-** .

En effet, si les mécanismes d'action du tétraméthylammonium hydroxylé sur les esters proposés par De Leeuw et al. (cf. chap I, figure I.16) sont exacts, la première étape de la réaction conduit à l'intermédiaire suivant :



Cette étape nécessite l'intervention du groupement hydroxyle du TMAH pour réagir avec l'ester et former à partir de l'intermédiaire ci-dessus l'acide gras et le carboxylate correspondants. **Le TMAAc ne possède pas cette fonction hydroxyle.**

Les étapes suivantes (méthylation) (Cf. chap. 1) nécessitent uniquement l'ion tétraméthylammonium pour former le sel d'ammonium puis la pyrolyse pour former le méthylester. En conséquence, seuls les **acides carboxyliques et les carboxylates (de fer) pourront réagir avec le TMAAc.**



Les paramètres de pyrolyse utilisés **sont identiques à ceux de la méthode THM-GC (TMAH)**. Une solution de TMAAc à 25% en masse a été préparée dans le méthanol à partir de poudre du produit commercial pur (réactif Aldrich).

Les méthylesters détectés sur la tôle par méthylation pyrolytique en présence de TMAAc peuvent être attribués uniquement à des composés de type acide gras libre ou carboxylate de fer (savon). Les esters ne réagissent pas avec le TMAAc et seront désorbés sans méthylation.

Cette méthode nous permettra d'évaluer sur les fines de fer ou sur les tôles recuites, la part des carboxylates pouvant être associée aux méthylesters détectés.

III.3.4. Application des méthodes de pyrolyse à un mélange d'ester et acide gras étalon déposé sur un échantillon de tôle d'acier

Afin de bien distinguer les différentes techniques pyrolytiques décrites précédemment, nous les avons testées sur un film (environ 150 µg) contenant 50% de trinonanoate de TMP (TMPC9C9C9) (en fait mélange de di- et trinonanoate de TMP) et 50% d'acide caprique (C8:0) déposé sur un substrat d'acier propre (échantillon d'acier recuit pyrolysé à 1000°C).

III.3.4.1. Application de la Py-GC

Tout d'abord nous avons testé la Py-GC simple (sans agent méthylant) dans les conditions décrites dans le paragraphe III.3.2 (700°C). Le pyrogramme correspondant est présenté sur la figure III.9.

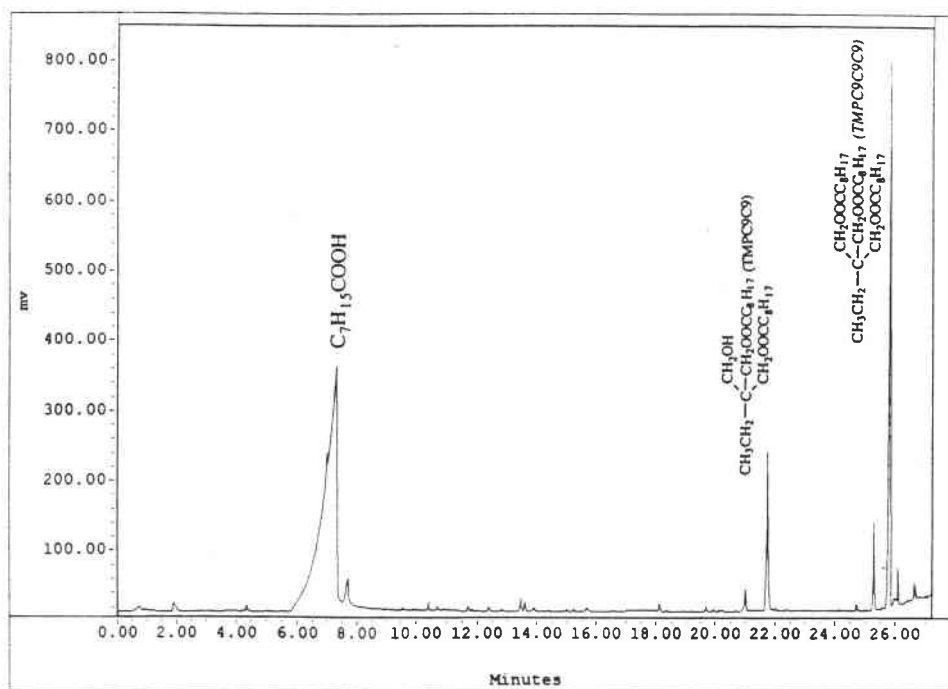


Figure II.9 : pyrogramme du mélange
acide caprique (C8) / trinonanoate de TMP (TMPC9C9C9)

Ce pyrogramme permet de voir que la désorption thermique (évaporation) est le phénomène majoritaire dans la pyrolyse de ces esters et acides à 700°C. En effet l'acide caprique et les esters de TMP constituent la quasi totalité de l'aire chromatographiée. Néanmoins le pic d'acide est très large et une partie est adsorbée dans la colonne ou l'interface lors de la pyrolyse et nécessite un deuxième pyrogramme pour nettoyer l'appareillage. De plus, dans cette application, la quantité pyrolysée est importante (150 µg), mais la forme du

pic chromatographique due à la polarité de l'acide carboxylique ne permettra pas d'avoir les sensibilités obtenues pour les méthylesters correspondants.

Cette technique pourra également s'avérer fort utile pour analyser les composés résiduels polymérisés par identification des produits de pyrolyse.

III.3.4.2. Application des méthodes de pyrolyse méthylée

Les différentes méthodes de pyrolyse méthylée permettent d'identifier les esters (acide et polyol) à la surface des tôles sans dégradation pyrolytique des produits méthylés.

La comparaison de l'action des deux agents méthylants (TMAH et TMAAc) avait pour but de différencier les méthylesters qui pouvaient être attribués à des acides ou à des esters.

L'observation des figures II.10 et II.11 confirme la méthylation sélective de l'acide C8:0 dans le cas de la pyrolyse en présence de TMAAc, alors que la pyrolyse en présence de TMAH (THM) conduit aux deux méthylesters en C8 et C9 et aux méthyléthers du TMP.

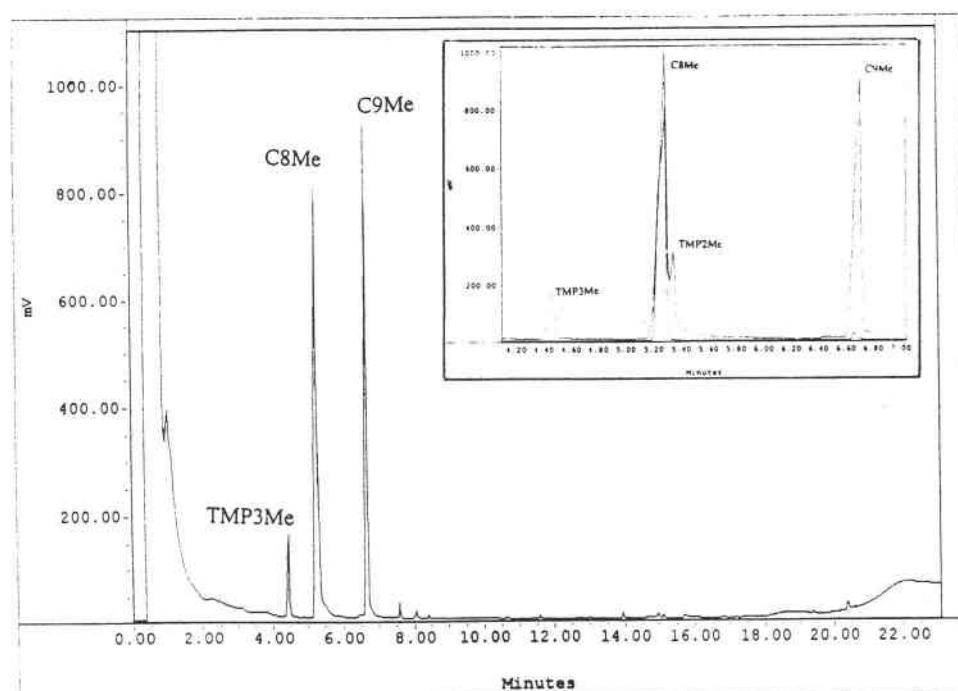


Figure II.10 : pyrogramme THM-GC en présence de TMAH d'un mélange acide caprique (C8) / trinonanoate de TMP (TMPC9C9C9)

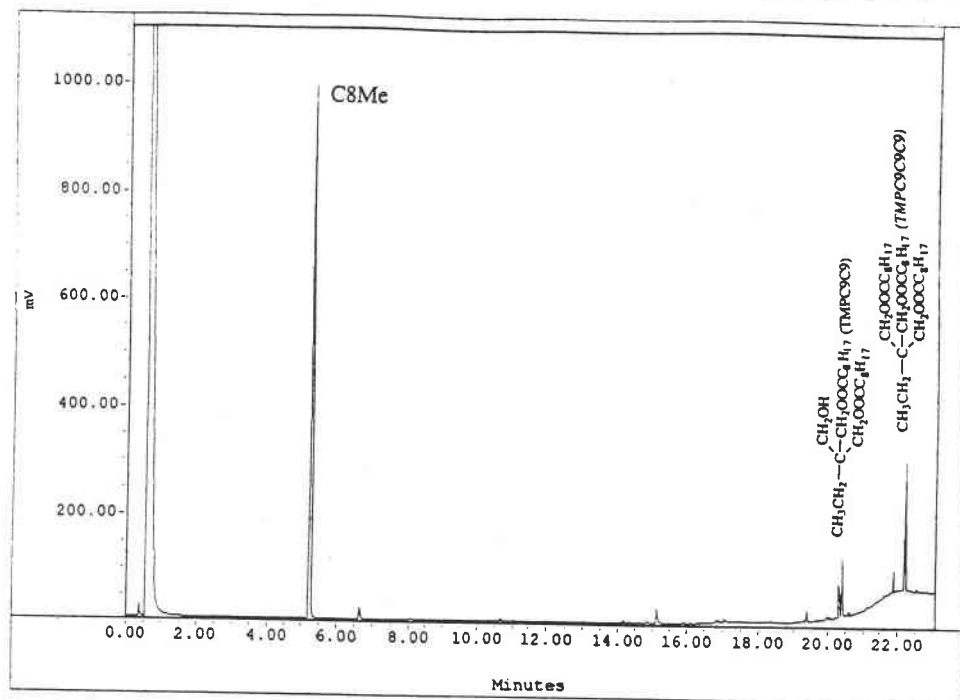


Figure II.11: pyrogramme méthylé en présence de TMAAc du mélange acide caprique (C8) / trinonanoate de TMP (TMPC9C9C9)

L'action des différents agents méthylants peut être résumée sur le schéma suivant (figure II.12) :

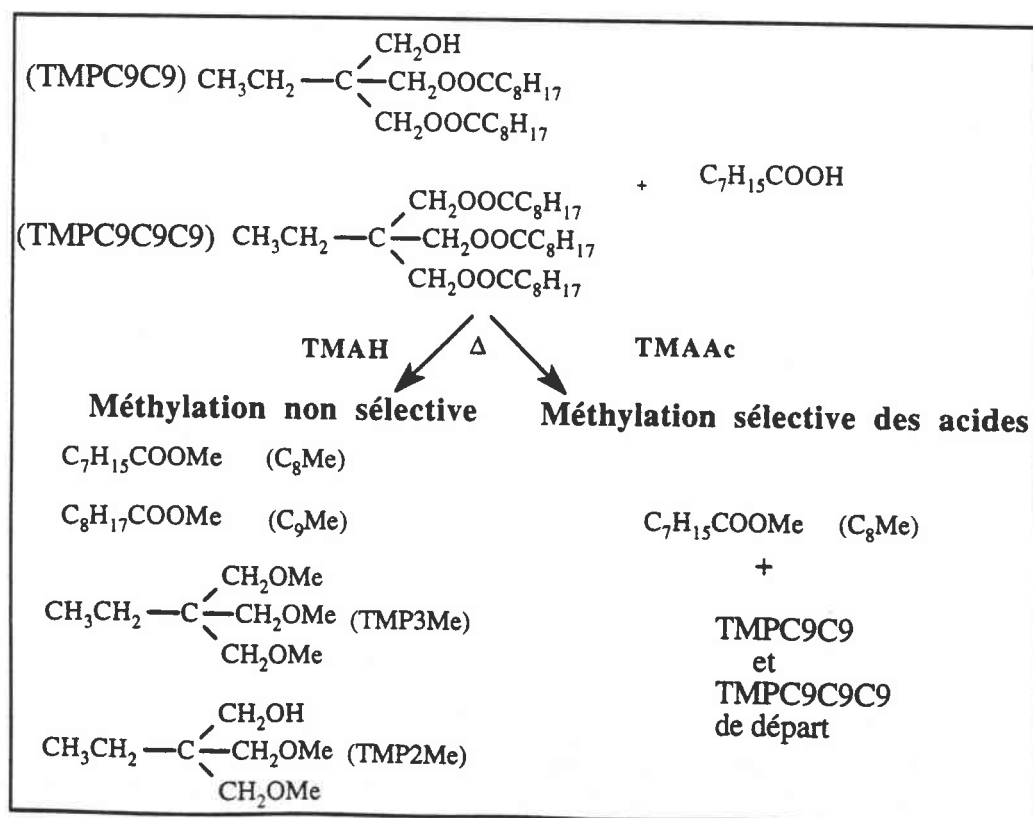


Figure II.12: action des agents méthylants TMAH et TMAAC sur un mélange d'esters de TMP (TMPC9C9 et TMPC9C9-C9) et d'acide caprique (C8)

La méthylation pyrolytique en présence de TMAAc est donc efficace uniquement sur les acides carboxyliques et les carboxylates, laissant les esters intacts. La transestérification des esters gras réalisé en présence de TMAH n'est pas possible avec ce réactif.

Au vu de ces expériences, il apparaît possible d'utiliser directement la pyrolyse méthylée sur les tôles laminées ou recuites pour obtenir l'ensemble de la distribution des acides gras sur la tôle mais également, dans le cas du TMAAc, pour évaluer la présence d'acides gras libres ou carboxylates de fer résiduels.

Ainsi, l'application de ces méthodes complémentaires ne nécessitant aucune extraction préalable de la tôle doit permettre de suivre l'évolution des différents constituants par comparaison des pyrogrammes aux différents stades du laminage et du recuit.

III. 4. La chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Cette technique reposant sur la séparation des molécules de haute masse par leur volume (et donc leur masse) a été utilisée pour la caractérisation des résidus de traitement thermique des mélanges fer/huile solubles dans le tétrahydrofurane. Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe HPLC Waters du département chimie de l'IUT de Saint-Avold.

La colonne est de type "PL mixte E" adaptée pour l'analyse des composés de masse comprises entre 100 et 30000. Les échantillons ont été solubilisés dans le tétrahydrofurane (THF) et centrifugés. Le détecteur choisi est un réfractomètre. Les masses sont déterminées par rapport à une courbe d'étalonnage établie à partir d'étalons de polystyrène de masse connue.

III.5. La spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie FTIR a été peu utilisée dans notre étude par rapport aux différentes publications qui composent la bibliographie. En effet, notre but était d'apporter d'autres techniques complémentaires à ces études.

Le C.E.D. de Montataire (SOLLAC) et l'IRSID travaillant depuis de nombreuses années sur l'infrarouge de surface (cf chap.I), nous avons pour notre part uniquement utilisé l'infrarouge en mode transmission pour étudier l'évolution de l'empreinte de l'huile lors des traitements thermiques des mélanges fer/lubrifiant.

Nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier (interféromètre de Michelson), type Unicam MATTSON 3000, au département Mesures Physiques de l'IUT.

Toutes les analyses ont été effectuées en mode transmission, une goutte de produit étant déposée sur un disque de KBr. Les spectres sont donnés en absorbance ou en transmission dans une bande de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} .

III.6. Analyses XPS

Comme dans le cas de la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée pour caractériser la présence de carbone présent sur les tôles "sortie recuit" et l'évolution des états de valence des différents atomes fer, oxygène et carbone et manganèse (Chatelain et Leroy, 1987).

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement de l'Université de Nancy I sur un appareil de type VSW, Multi Channel Detector. Les spectres sont obtenus par irradiations photoniques d'énergie 148,6 eV (Al K α) avec une résolution instrumentale de 1,3 eV. La sensibilité de l'analyse est inférieure à une monocouche. Les spectres ont été calibrés par rapport au signal du fer Fe(2p) caractéristique de l'oxyde de fer Fe₂O₃ à 711 eV. Aucun effet de charge n'a été observé.

III.7. Analyses FTMS

Le prototype présenté a été mis au point au laboratoire LSMCL (Müller et al., 1989) avec la collaboration de la société Nicolet en 1986. Le principe de cette technique est la détermination des masses ioniques par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique uniforme ($B = 3,04$ Teslas).

Le principe de l'appareil est schématisé sur la figure II.13 :

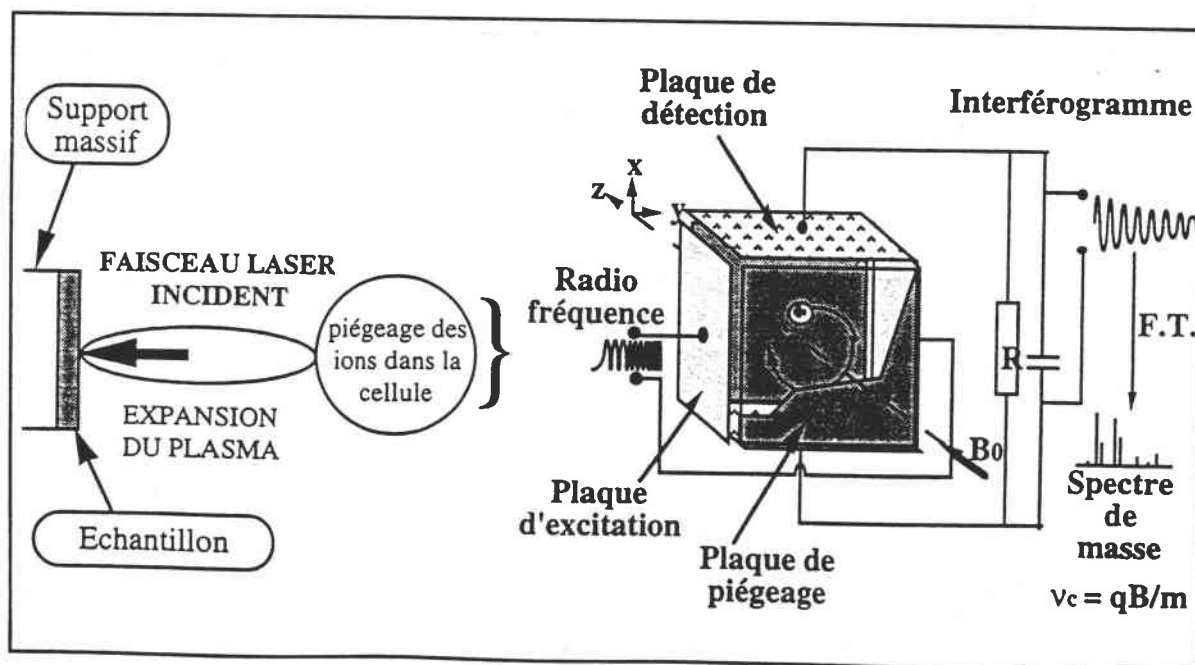


Figure II.13 : schéma de principe de la microsonde FTMS
(Masselon, 1997)

Après irradiation de l'échantillon par un faisceau laser perpendiculaire au support, les ions éjectés sont piégés dans la cellule d'analyse par application d'un potentiel électrique. Sous l'effet d'un champ magnétique intense, l'ion piégé adopte une trajectoire circulaire uniforme. La vitesse angulaire (ou bien la fréquence cyclotronique naturelle) du mouvement circulaire d'un ion est dépendante de la masse de l'ion. Une impulsion de radiofréquence au niveau des plaques excitatrices permet d'augmenter le rayon de giration d'un paquet d'ions de même masse, le rapprochant des plaques de détection. Un courant image est ainsi induit, converti en tension oscillante, puis amplifié et digitalisé. On obtient ainsi un interférogramme résultant de la combinaison des sinusoïdes amorties des différents types d'ions présents. Cet interférogramme, traité par Transformée de Fourier, conduit à un spectre de fréquences ν traduit en spectre de masse :

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \frac{qB}{m} = \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{m/z}$$

où $q = ze$, z étant le nombre de charge.

La microsonde laser FTMS a été utilisée pour détecter des produits organiques encore présents sur la tôle en faible quantité. En effet la visualisation et l'analyse locale par l'ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse ont permis lors d'études antérieures (Krier et al, 1992) de détecter des savons de fer déjà observés. D'autre part cette technique pourra être utilisée pour valider les simulations de laminage par l'analyse comparative des échantillons laminés en laboratoire et en industrie.

Les ions créés sont exposés au champ magnétique intense du solénoïde supraconducteur et piégés dans la cellule conçue spécialement qui est placée dans des conditions de vide très poussées (10^{-8} torr). Ils sont détectés ensuite en appliquant un balayage de fréquences qui induit un mouvement cyclotronique cohérent.

Les optiques qui guident le faisceau laser (laser excimère KrF à 248 nm) ont été calculées pour que le diamètre du point focal sur la cible soit le plus proche de celui donné par la loi de la diffraction. Le diamètre de l'impact laser focalisé est d'environ 20 μm . L'irradiance peut alors atteindre environ 10^{10} W/cm². Dans notre étude, les irradiances choisies sont beaucoup plus faibles (10^6 à 10^7 W/cm²) pour éviter la fragmentation des composés organiques désorbés.

Le système de visualisation de la zone à analyser utilise une optique de Cassegrain inversée qui permet d'atteindre un grossissement de 60 à 240 fois. La surface complète de l'échantillon peut être analysée grâce à un micromanipulateur. Il faut signaler la précaution à apporter à la fixation des pastilles d'acier (diamètre 9 mm) sur le porte-échantillon de manière à éviter leur arrachement à l'intérieur du champ magnétique d'analyse.

Ainsi les spectres optimisés ont été obtenus avec les paramètres instrumentaux suivants :

- longueur d'onde du laser : $\lambda = 248 \text{ nm}$;
- énergie du faisceau laser sur l'échantillon : $200 \mu\text{J}$;
- irradiance moyenne: $1,4 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$;
- nombre d'impacts laser : 5 en balayage.

La sensibilité de l'appareil varie suivant les composés étudiés, mais la microsonde Laser peut permettre la détection de composés présent en quantité très inférieure à la monocouche.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'ensemble des dispositifs expérimentaux et le détail des méthodes analytiques utilisées qui nous permettront de :

- caractériser les différents constituants des huiles de laminage par les méthodes de chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse
- étudier séparément l'évolution des différents constituants à la surface des tôles laminées grâce à l'utilisation des simulations des procédés en laboratoire
- analyser directement les échantillons de tôles en s'affranchissant des étapes d'extraction et concentration grâce à des techniques complémentaires très sensibles comme les méthodes de pyrolyse couplée à la chromatographie (Py-GC, THM-GC) ou encore la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTMS).

CHAPITRE III

LES LUBRIFIANTS ET LEUR EVOLUTION AU COURS DU LAMINAGE

Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier le comportement des principaux constituants des lubrifiants au cours le laminage à froid grâce à la comparaison entre les différentes empreintes spectrales ou chromatographiques des fractions de lubrifiant et celles des résidus des tôles laminées avec ces mêmes fractions en laboratoire (simulation) (cf. Chap.II). Les données analytiques obtenues sur le laminage en laboratoire seront appliquées aux tôles laminées industriellement avec les huiles complètes pour permettre :

- une meilleure connaissance de l'évolution des différents composés du lubrifiant ;
- une estimation de l'efficacité des simulations de laminage réalisées en laboratoire ;
- une constitution d'échantillons de référence (tôles laminées avec différentes fractions de lubrifiant) pour l'étude de la dégradation de polluants de surface au cours du recuit.

Dans un premier temps, nous détaillerons les caractéristiques des échantillons laminés en laboratoire avec les différentes fractions. Dans une seconde partie, nous étudierons successivement les bases minérales, les esters, les mélanges (base + esters + additifs) ainsi que leur évolution après simulation de laminage en laboratoire. Enfin, l'ensemble des données nous permettra de préciser la composition des huiles industrielles utilisées par Sollac (N204 à Florange et N414 à Biache) et leur transformation pendant les laminages industriels et en laboratoire.

I. Détermination des critères de laminage avec les lubrifiants

Pour étudier l'évolution des différents composés, des simulations de laminage industriel en laboratoire ont été effectuées (cf. Chap.II).

Les premiers essais sur le laminoir BHS avec les huiles N414 et N204 ont été réalisés avec une émulsion recirculée à 2% dans l'eau distillée. Les "kits" ou fractions en notre possession étant pour la plupart difficilement émulsifiables, la lubrification des tôles a été effectuée par application directe avant la première passe. Ainsi, les kits non émulsifiables ont été appliqués à l'aide d'un rouleau de mousse de manière à laisser une fine pellicule (la plus homogène possible).

La quantité d'huile appliquée permet de réaliser les quatre passes de réduction sans en ajouter avant les passes suivantes. Ainsi, tous les échantillons ont été laminés dans les conditions de réductions données (figure III.1). Celles-ci sont jugées satisfaisantes par rapport aux conditions industrielles (cf. Chap.II) :

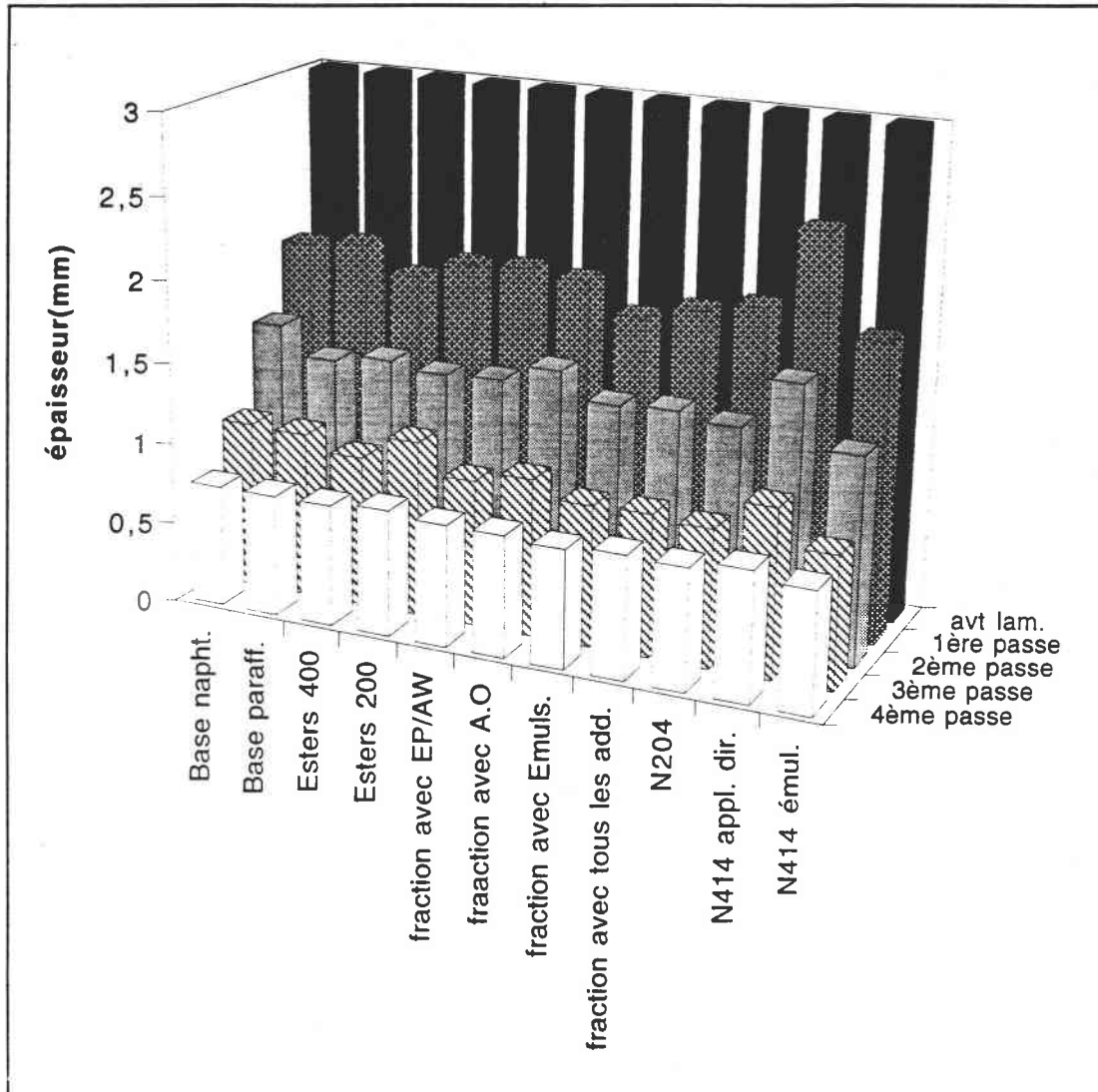


Figure III.1 : réductions d'épaisseur après laminage en laboratoire

Nous avons réalisé les essais avec tous les "kits" ainsi qu'avec les huiles industrielles N204 et N414. Afin de valider la technique de simulation de laminage et de comparer les deux procédés, l'huile N414 a été aussi appliquée en émulsion à 2% dans l'eau.

Les taux d'huile et de fer de surface des tôles laminées ont été mesurés et sont présentés dans l'histogramme ci-après (figure III.2) :

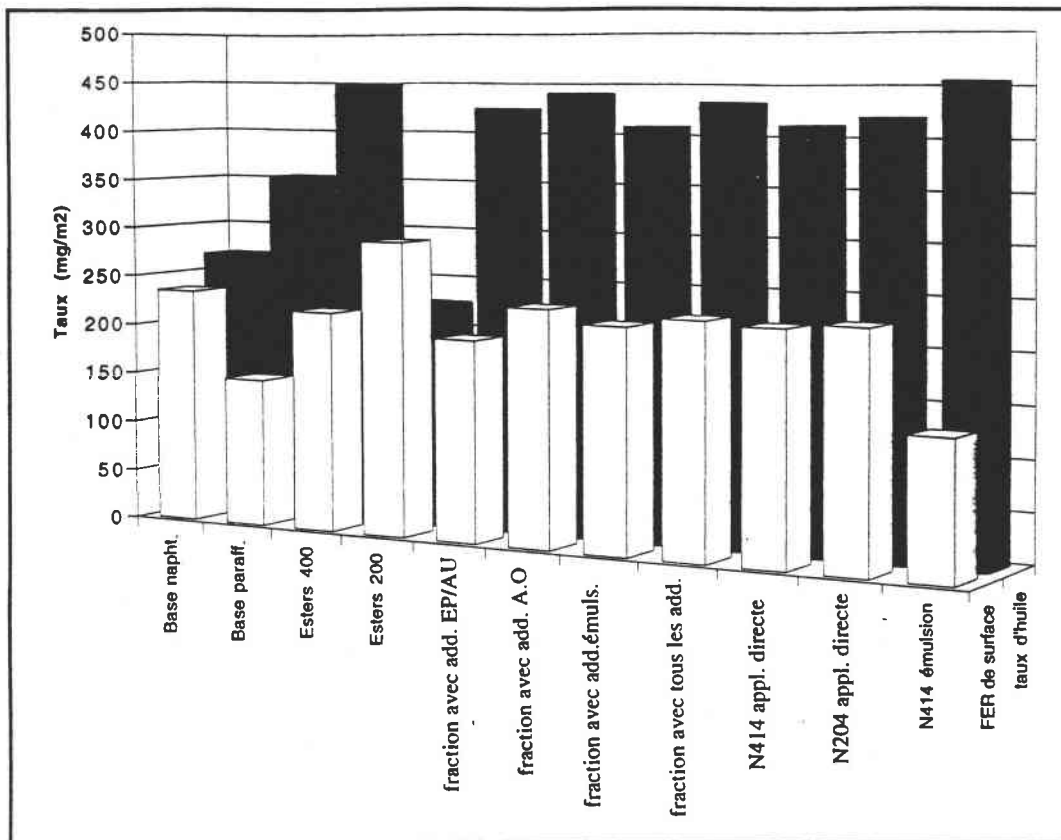


Figure III.2 : taux d'huile et de fer de surface des tôles laminées en laboratoire

Nous pouvons constater que, mis à part l'essai réalisé sur les esters de la série 200 et sur les bases minérales, les taux d'huile sont de l'ordre de 400 mg/m^2 et les quantités de fer de surface aux environs de 200 mg/m^2 .

Les valeurs élevées trouvées pour les quantités de "fer de surface" s'expliquent par la rugosité importante des cylindres de laminage (rugosité $>1 \text{ mm}$) et par l'absence d'effet lavant qu'apporte l'eau d'émulsion (fer de surface N414 émulsion = 100 mg/m^2).

On constate également qu'une diminution de la quantité de lubrifiant appliquée (esters 200, base naphtéinique) provoque une augmentation immédiate de la quantité de fines de fer produites.

L'ensemble de ces expériences de simulations nous a permis de laminier à froid avec différents lubrifiants pour obtenir en quatre passages les épaisseurs désirées, un état de surface uniforme et des taux d'huile en accord avec le laminage industriel. Les valeurs élevées des "fer de surface" ne pourront avoir qu'un effet bénéfique pour étudier la dégradation des lubrifiants au contact du fer.

II. Etude des fractions de lubrifiant et de leur évolution après laminage en laboratoire

II.1. Les bases minérales de référence

II.1.1. Caractérisation

Comme il a été vu dans le chapitre I, ces fractions issues de coupes pétrolières représentent une part importante des huiles de laminage (40 à 50%). Afin d'établir tout d'abord si la base minérale contenue dans les huiles industrielles est de type naphénique ou paraffinique, nous avons comparé les empreintes chromatographiques établies par la méthode DATAM (cf. Chap.II) des deux constituants de référence fournis par Quaker (figure III.3).

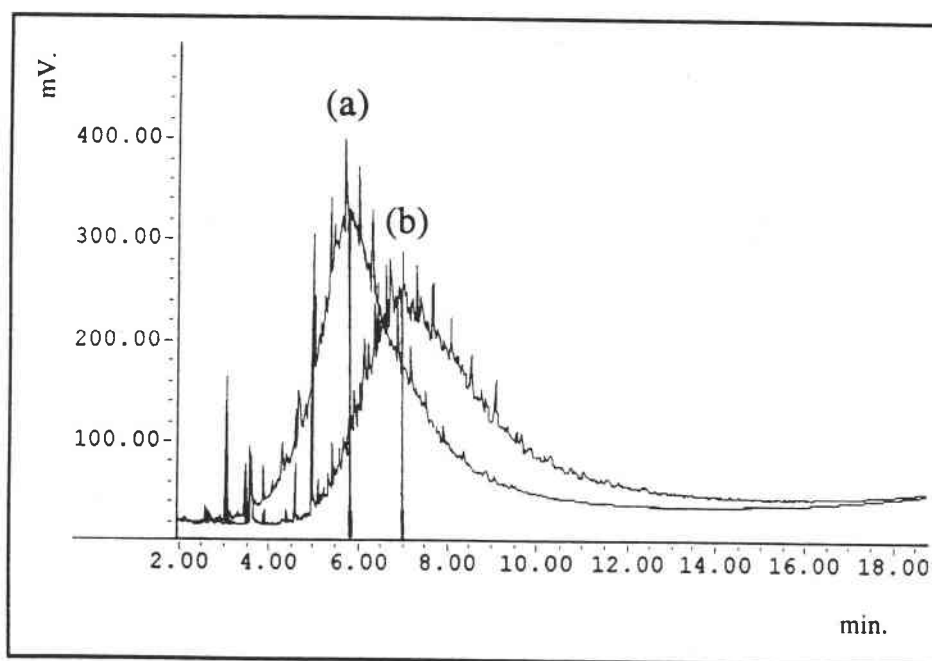


Figure III.3 : chromatogrammes DATAM de la base naphénique (a) et paraffinique (b)

Les chromatogrammes décrivent des enveloppes mal résolues dues au nombre considérable de constituants (chap.I). Les empreintes présentent des maxima d'intensité aux temps de rétention : $t_r = 5,9$ min. pour la base naphénique et $t_r = 7,1$ min. pour la base paraffinique.

Nous pouvons considérer que, pour une colonne capillaire apolaire, les produits sont élués pour une série d'homologues suivant leur point d'ébullition et leur masse. Nous constatons alors, grâce à une analyse GC-MS effectuée dans les mêmes conditions DATAM, que la base paraffinique possède une distribution plus élevée en masse. En effet, les temps de rétention et les spectres de masse des alcanes linéaires (pics moléculaires faibles mais présents) surmontant l'enveloppe chromatographique (figure III.3) nous permettent de faire les hypothèses suivantes :

- le chromatogramme de la base naphénique possède un maximum centré sur le composé $C_{23}H_{48}$ (figure III.4) avec une distribution allant de l'alcane C_{18} à l'alcane C_{36} .
- le chromatogramme de la base paraffinique présente un maximum pour le composé $C_{27}H_{54}$ avec une distribution comprise entre l'alcane en C_{20} et C_{40} .

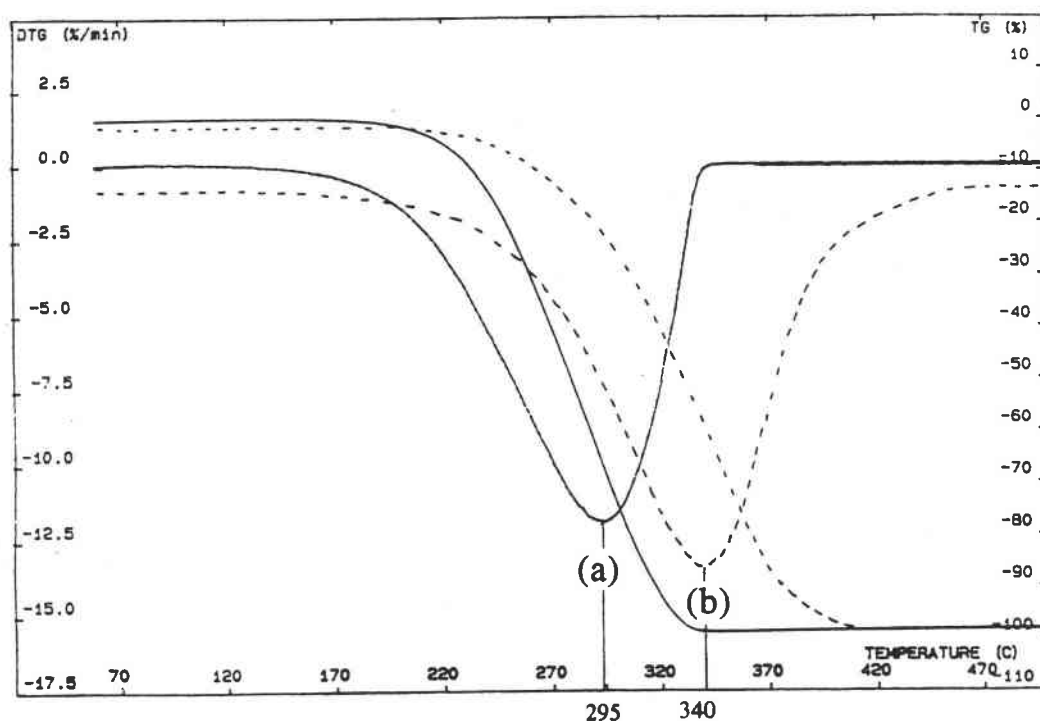


Figure III.4 : courbes de perte de masses (ATG) et dérivées (DTG) des bases naphénique (a) et paraffinique (b) établies sous HNX

Ainsi, la base paraffinique présente une distribution en masse plus élevée (composés à des temps de rétention élevés) indiquant une courbe ATG qui sera déplacée vers les plus hautes températures comme le montre l'analyse thermogravimétrique (figure III.5).

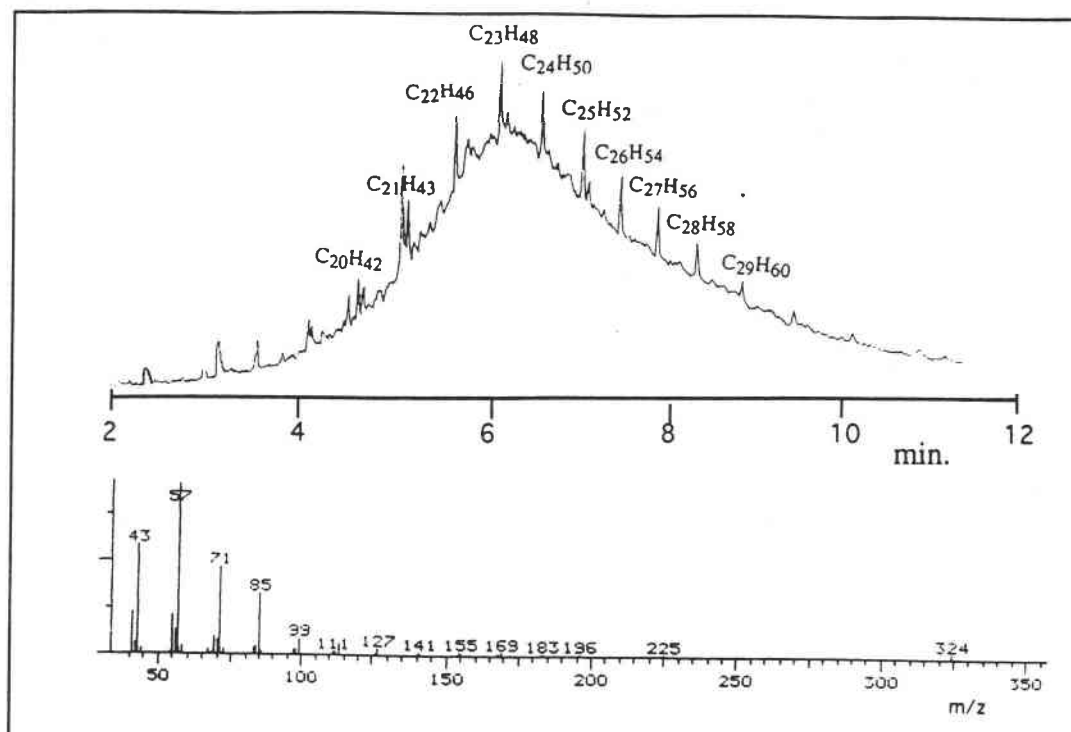


Figure III.5 : Chromatogramme DATAM et spectre de masse du composé $C_{23}H_{48}$ ($M = 352 \text{ g.mol}^{-1}$) (maximum du chromatogramme de la base naphénique)

L'analyse thermogravimétrique confirme les conclusions de la chromatographie : les pics DTG (Differential Thermal Gravimetry) sont décalés de 50°C (290°C pour la base naphénique et 340°C pour la base paraffinique).

Les analyses chromatographiques et thermogravimétriques devraient nous permettre de différencier les bases minérales naphéniques et paraffiniques. Par ailleurs, il semble possible par ces techniques d'identifier le type de base présent dans les huiles industrielles étudiées et de suivre leur évolution au laminage.

II.1.2. Evolution des bases au cours du laminage en laboratoire

Le laminage en laboratoire avec les différentes bases minérales comme agents lubrifiants a permis (après extractions successives à l'hexane et au mélange éthanol/eau sous ultrasons) de comparer les empreintes chromatographiques des bases et des résidus de laminage.

La phase hexane extraite de la tôle renferme la totalité de la base minérale. Toutefois, l'empreinte de la phase polaire est trop faible pour être significative.

Les empreintes chromatographiques avant et après laminage se sont révélées identiques pour les deux bases : les maxima des chromatogrammes des extraits présentent toujours des temps de rétention similaires à ceux rencontrés dans les bases pures.

Afin de vérifier que tous les produits de la base sont extraits par agitation sous ultrasons dans les solvants, et qu'aucun produit ne reste adsorbé sur la tôle, une autre méthode d'extraction directe par pyrolyse directement couplée à la chromatographie (Py-GC) a été effectuée sur un échantillon de tôle laminée avec la base naphénique (figure III.6). Cette analyse qui ne nécessite qu'une très faible surface de tôle ($0,5 \text{ cm}^2$) est une technique rapide qui fournit, notamment pour la base, une empreinte caractéristique pratiquement exempte de pics de dégradation thermique dus à la pyrolyse effectuée à 700°C (figure III.6).

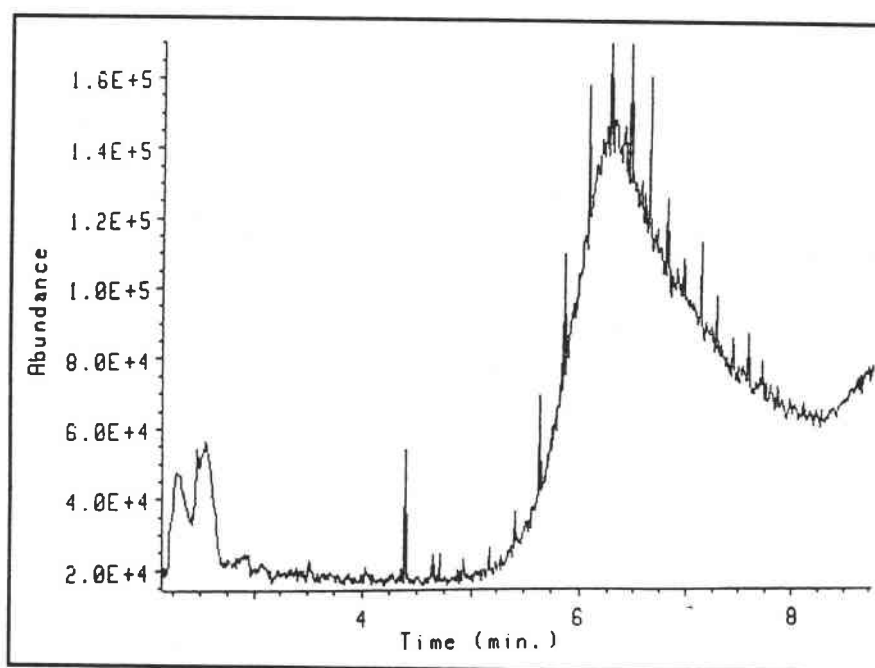


Figure III.6 : pyrogramme à 700°C de la tôle laminée en laboratoire avec la base naphénique

Les empreintes chromatographiques des bases avant et après laminage en laboratoire sont identiques, et aucune modification n'a été enregistrée pendant cette simulation.

II.2. Les esters

II.2.1. Caractérisation

Les esters présents dans les huiles industrielles N204 et N414 étant différents, Quaker a mis à notre disposition les esters 200 et 400 devant correspondre aux esters respectivement présents dans les lubrifiants N204 et N414.

II.2.1.1. Analyse DATAM

Les esters présents dans l'huile N414 (esters 400) et l'huile N204 (esters 200) ont été analysés par chromatographie gazeuse selon la méthode DATAM.

Ces esters gras étant relativement lourds pour être analysés directement par GC (température de distillation $> 400^{\circ}\text{C}$), les chromatogrammes ont été réalisés tout d'abord sur une colonne capillaire apolaire haute température HT5 en aluminium (SGE). Ces derniers font apparaître une série de pics bien résolus présentant une distribution régulière pour la série 400 (figure III.7).

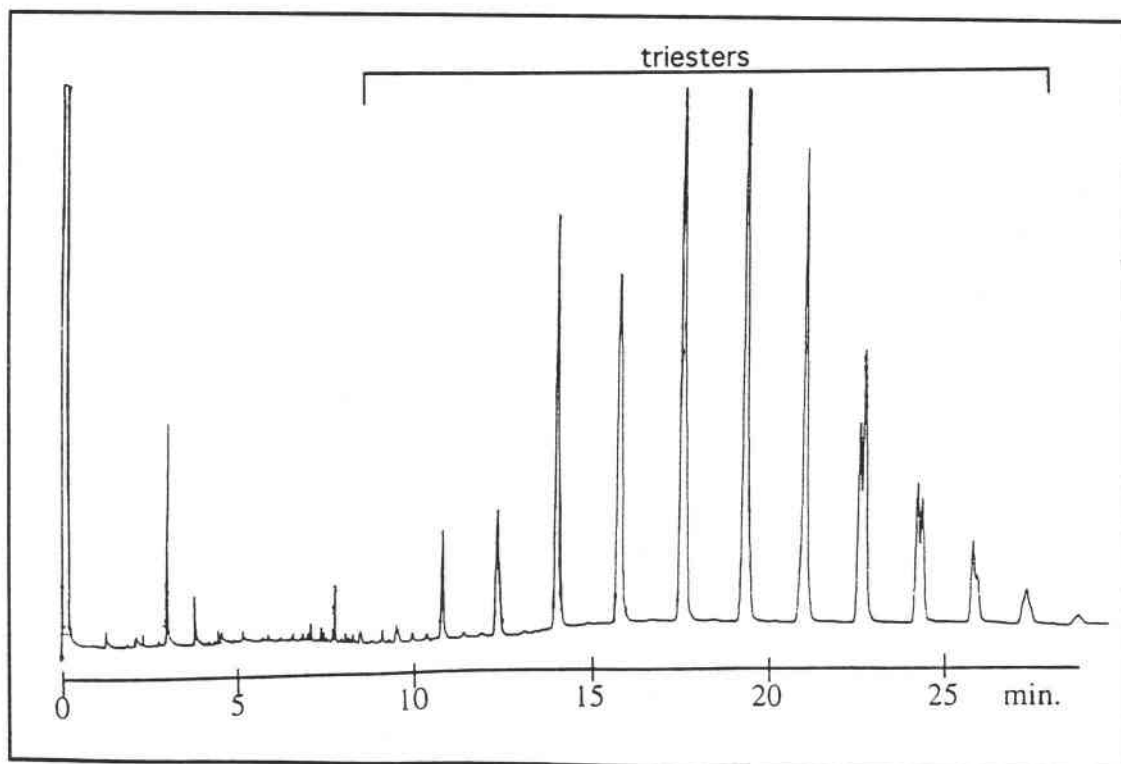


Figure III.7 : chromatogramme des esters 400 sur colonne H.T. 5

Afin de s'assurer que cette colonne en aluminium n'était pas trop réactive vis-à-vis des composés les plus polaires, les esters ont été silylés par un mélange Alltech "Sil-prep" (cf. Chap.II p.72) de façon à transformer les fonctions hydroxyle ($R-OH$) en fonctions triméthylsilyle ($R-Si(CH_3)_3$) (Tusset et Muller, 1993).

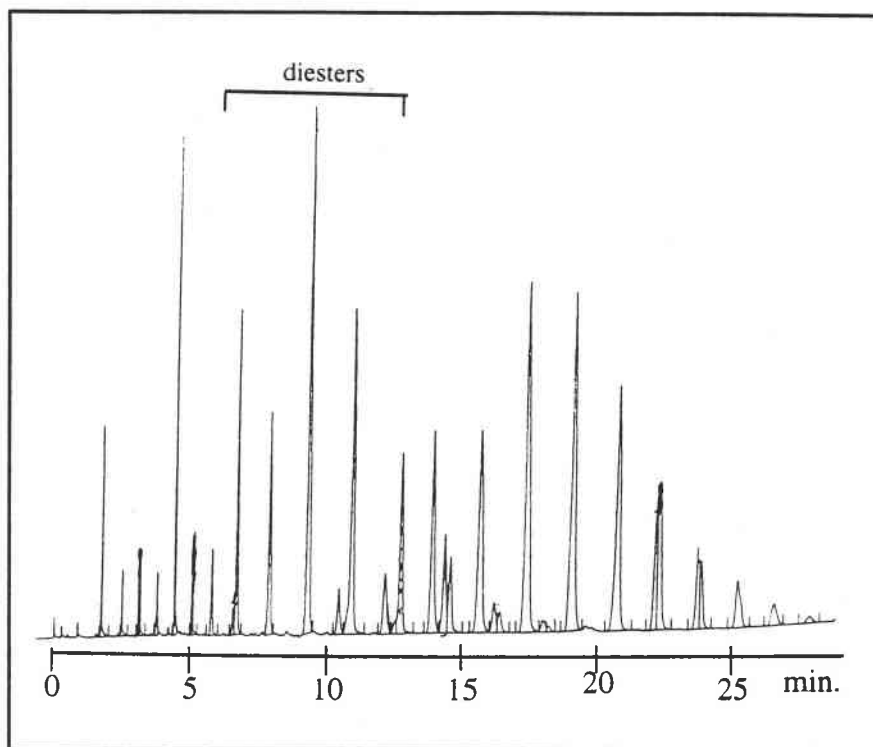


Figure III.8 : chromatogramme DATAM des esters 400 silylés (sur colonne H.T. 5)

Le chromatogramme (figure III.8) des esters 400 silylés fait apparaître une deuxième série de composés plus légers et probablement plus polaires pouvant être attribuée à des diesters d'un polyol silylés.

La silylation a révélé la présence de di- et triesters, mais elle présente certaines contraintes :

- celle-ci demande une préparation longue (1 h) ;
- l'agent silylant en excès peut polluer l'injecteur et la colonne.

Pour palier ces inconvénients, nous avons finalement choisi une nouvelle colonne capillaire de silice possédant une très bonne stabilité thermique (370°C) et apparemment moins réactive que la colonne métallique vis-à-vis des composés les plus polaires. Cette colonne apolaire BPX5 (SGE) est utilisée pour toutes les analyses chromatographiques postérieures sans silylation préalable.

Le chromatogramme des esters 400 effectué avec cette colonne possède trois distributions qui se chevauchent avec des pics particulièrement bien résolus (figure III.9).

Au vu de l'expérience réalisée sur la colonne en aluminium qui retenait les deux premières distributions et étant donné que la colonne BPX5 non polaire utilisée classe les composés suivant leur point de distillation, nous avons fait l'hypothèse que ces trois distributions correspondaient respectivement aux mono-, di- et triesters du polyol utilisé.

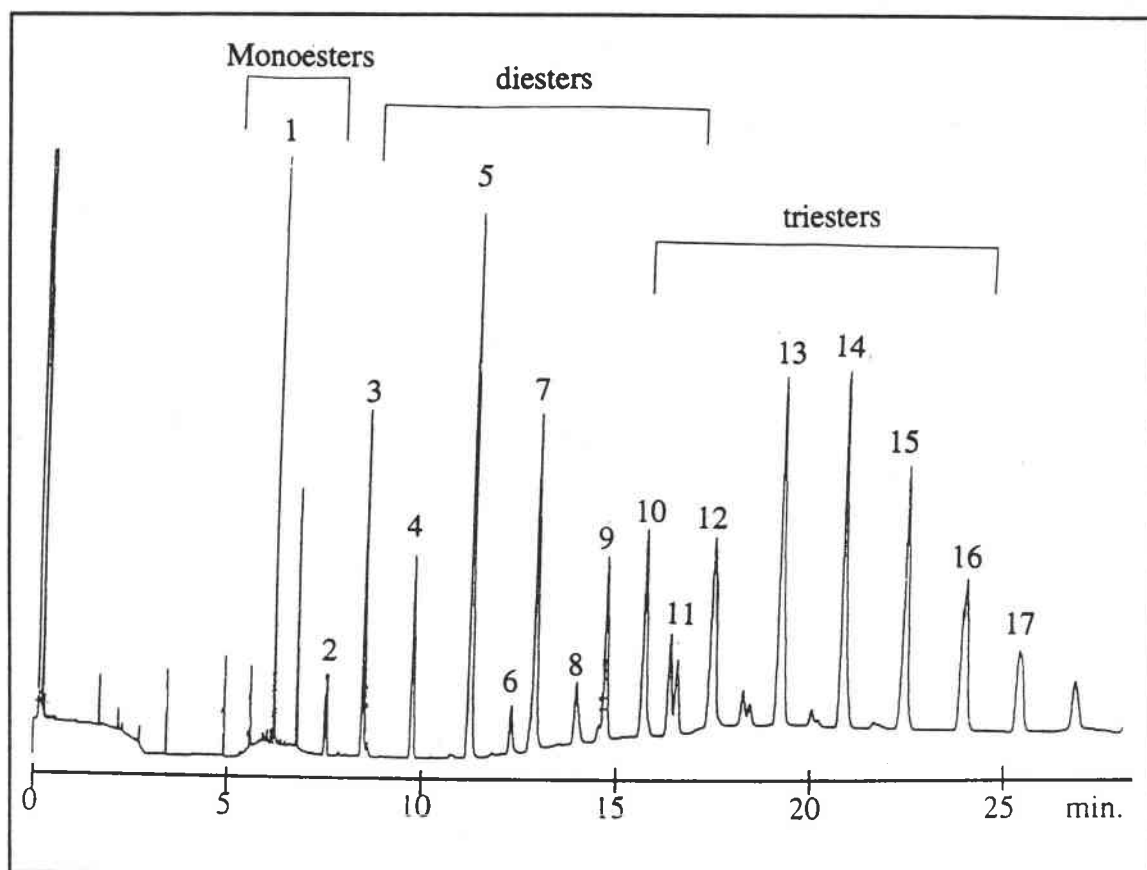


Figure III.9 : Chromatogramme DATAM des esters 400 (sur colonne BPX5)

Pour sa part, la chromatographie des esters 200 conduit à la formation de trois enveloppes distinctes mal résolues (figure III.10). Les temps de rétention des pics constituant la dernière enveloppe, plus longs, supposent des masses molaires plus importantes que celles des esters 400.

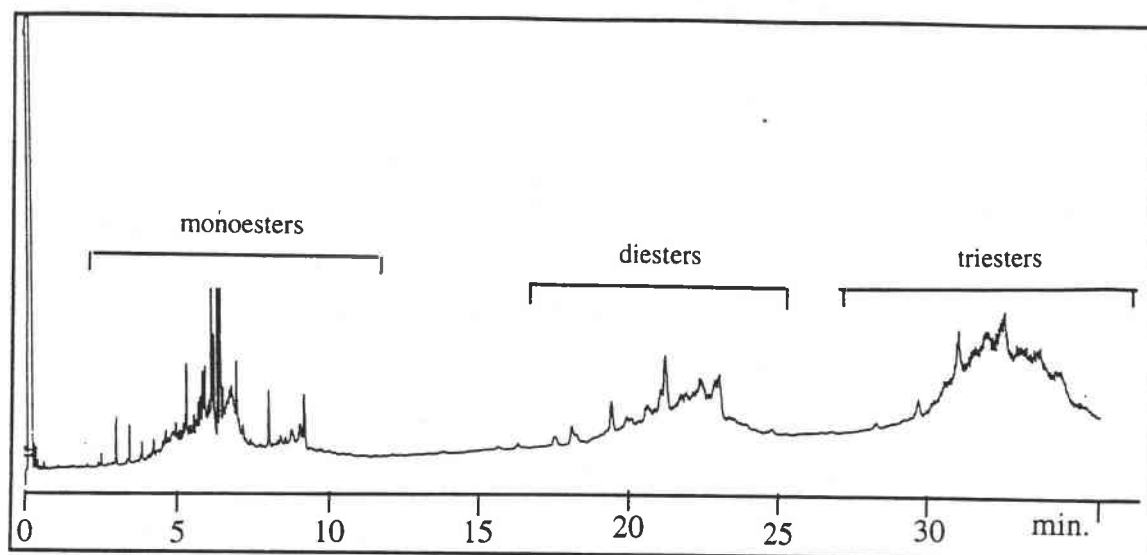


Figure III.10 : chromatogramme DATAM des esters 200

Dans l'hypothèse de cette attribution, nous avons calculé le pourcentage massique de chaque distribution d'esters en intégrant tous les pics chromatographiques attribués aux différentes séries pour les esters 400 et en intégrant globalement les enveloppes pour les esters 200. Notons également que l'intégration effectuée aura pour but principal de comparer les pourcentages des différents composés avant et après les opérations de laminage et extraction.

Le pourcentage des différentes distributions est donnée dans le tableau III.1 ci-après :

Tableau III.1 : pourcentage des différentes distributions

	Monoesters et Acides gras (%)	Diesters (%)	Triesters (%)
Esters 400	4	41	55
Esters 200	21	25	54

II.2.1.2. Analyse ATG

Les analyses thermogravimétriques (figure III.11) effectuées dans les mêmes conditions que pour les bases minérales confirment que :

- les températures de fin de distillation des esters supérieures par rapport à celles des bases et notamment les pics de distillation DTG qui sont séparés de plus de 100°C.
- les masses moléculaires plus importantes des esters de la série 200 par rapport à celles des esters 400. Dans le cas des esters 400 la température à 95% de perte de masse se trouve à 405°C alors que celle des esters 200 est de 420°C.

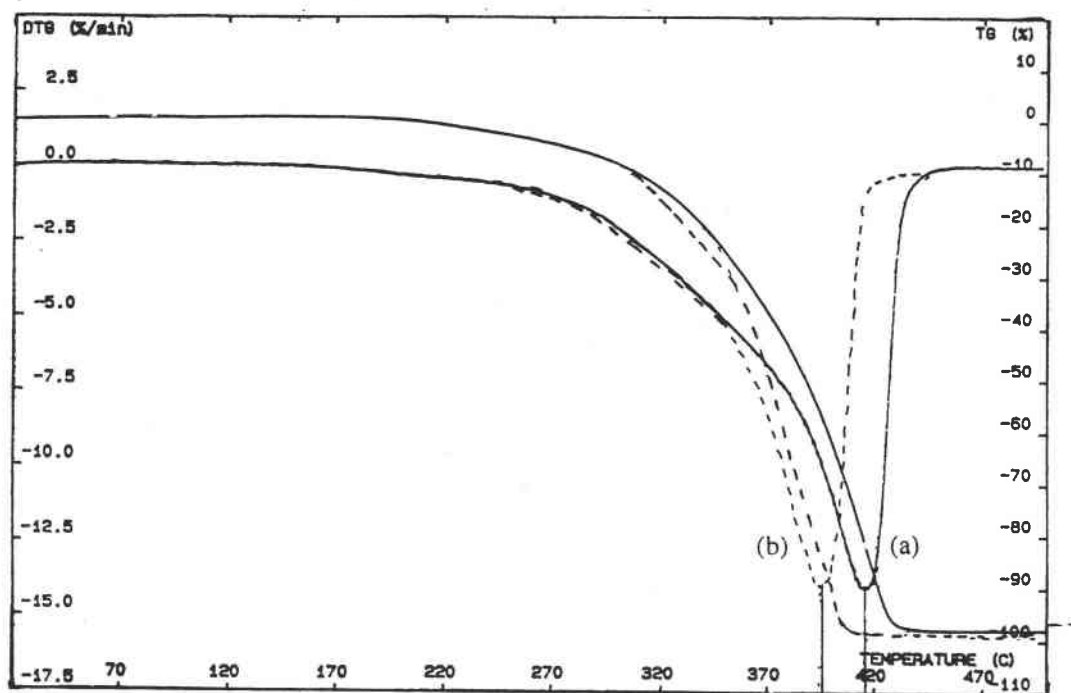


Figure III.11 : courbes ATG et DTG des esters 200 (a) et esters 400 (b) (en pointillés) sous HNX

II.2.1.3. Analyse FAME

La méthode chromatographique DATAM ne permet pas d'identifier les esters synthétiques sans un nombre très important d'esters gras standard. La méthode chromatographique FAME décrite dans le chapitre II a été employée pour mieux caractériser ces esters et quantifier notamment les différents acides gras constitutifs des esters.

En effet, les esters 200 et 400 sont saponifiés puis les savons de sodium sont méthylés (cf. Chap.II) et analysés par chromatographie gazeuse. Les pics des esters méthyliques sont ensuite identifiés à l'aide de solutions étalons d'esters méthyliques linéaires (Alltech C8:0 à C18:0).

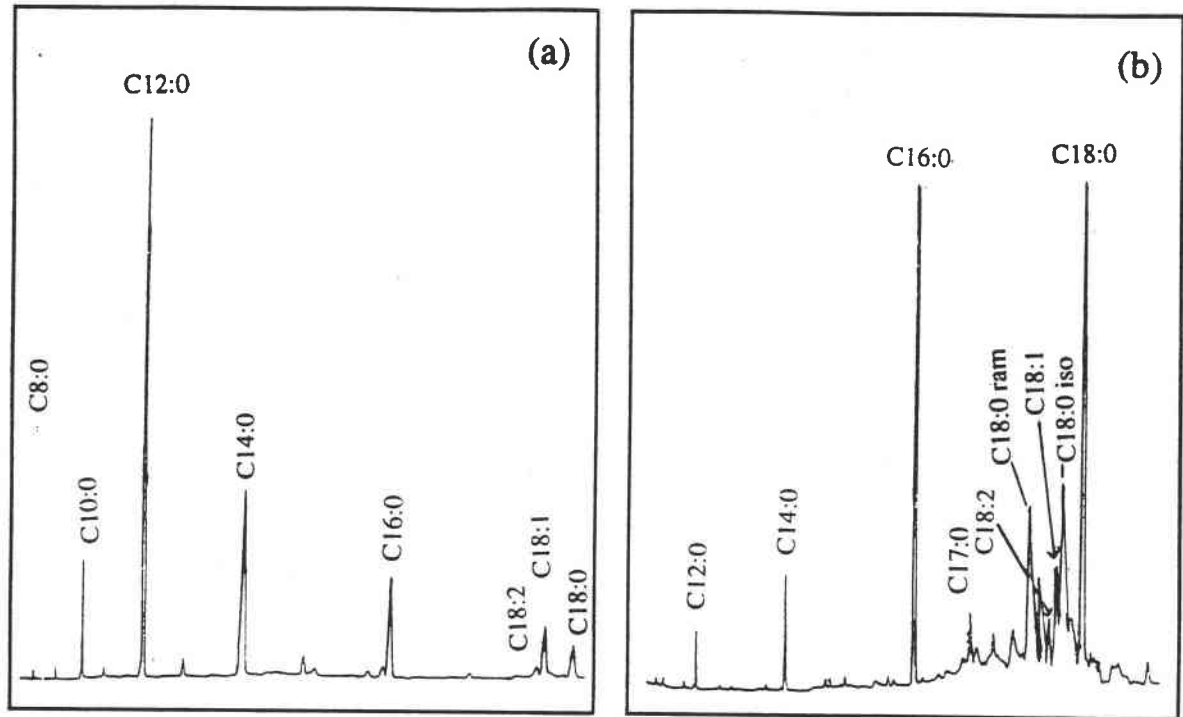


Figure III.12 : chromatogrammes FAME des esters 400 (a) et 200 (b)

Contrairement à l'analyse DATAM, le chromatogramme FAME des esters 200 est bien résolu mais présente apparemment des méthylesters non linéaires. Une analyse FAME GC-MS des esters 200 montre que les acides gras saturés en C18 ($m/z = 298$) se répartissent en acide stéarique (C18:0), acide isostéarique (C18iso) et un autre acide saturé en C18 (C18 ram.) de type méthylheptadécanoïque. Le méthylester de l'acide heptadécanoïque est également présent en faible quantité (figure III.12).

A titre d'exemple, les spectres de masse des méthylesters en C17 à C18 sont identifiés par le pic moléculaire ($m/z = 284$ pour C17:0 ; $m/z = 298$ pour C18:0) mais aussi par les fragments $m/z = 74$ [$\text{CH}_2^+ + \text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$] et $m/z = 87$ [$\text{CH}_2^+ + \text{CH}_2\text{COOCH}_3$] caractéristiques des méthylesters saturés, et $m/z = 222$ et 264 [$\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$] pour le méthylester C18:1 (figure III.13)

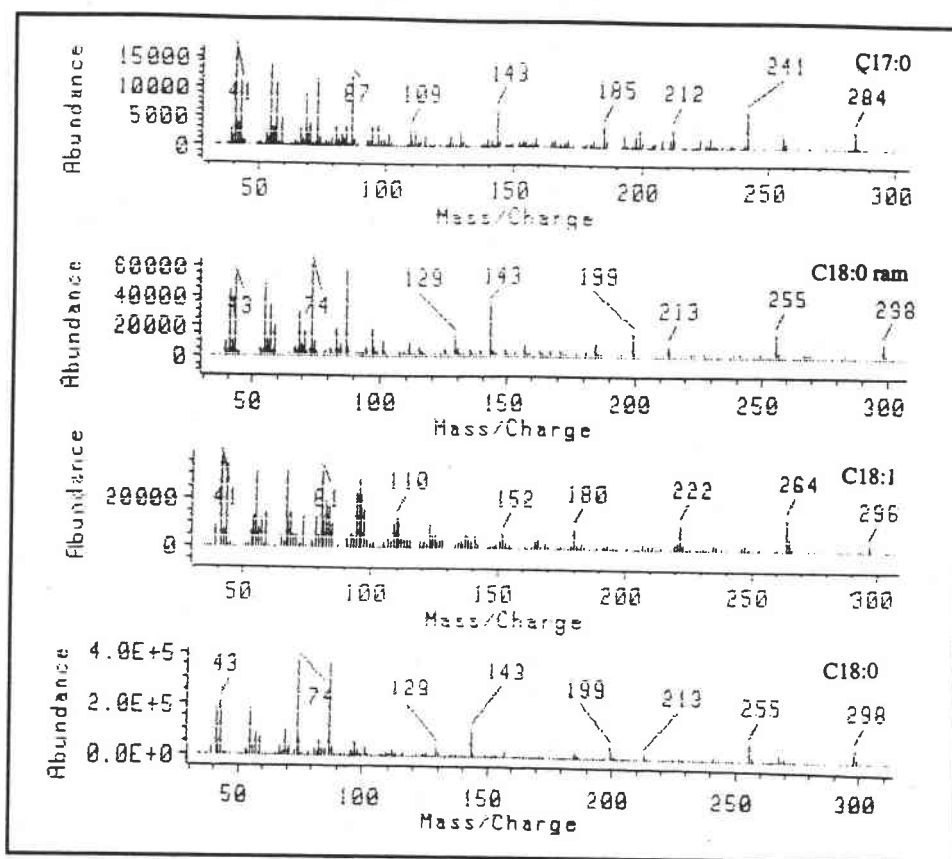


Figure III.13 : spectres de masse des méthylesters détectés sur le chromatogramme FAME des esters 200 à 70 eV

Le tableau III.2 résume les pourcentages des différents méthylesters indexés.

Tableau III.2 : estimation de la proportion des différents acides gras des esters 200 et 400

Méthylester	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C17:0	C:18ram ^a	C18:2	C18:1	C:18iso ^b	C18:0
Ester 400 (%)	6	5	47	17	11	-	-	2	7	-	5
Ester 200 (%)	-	-	2	5	32	3	6	1	4	12	34

^aC:18 ramifié

^bC:18 isostérique

L'analyse FAME a permis d'identifier les acides gras constitutifs des esters 200 et 400. Toutefois, les polyols de ces esters ne peuvent pas être caractérisés par cette méthode.

II.2.1.4. Analyse GC-MS

Une analyse des esters 400 a été réalisée par GC-MS dans des conditions analogues à celles utilisées pour la méthode DATAM. Comme indiqué dans le chapitre II, l'injecteur monté sur le chromatographe est de type Split/Splitless qui nécessite une température d'injection maximale de 360°C pour éviter la dégradation des joints polymériques utilisés sur l'injecteur. Par ailleurs, la température maximale de la ligne de transfert vers le spectromètre de masse étant de 320°C, des problèmes de condensation peuvent avoir lieu à ce niveau avec les esters les plus lourds (esters 200).

Le chromatogramme obtenu avec le détecteur quadripolaire est identique à celui réalisé avec le détecteur FID (figure III.14). La sensibilité du spectromètre de masse est beaucoup plus faible. Ceci est sans doute dû en partie à l'emploi d'une gamme de masse très importante (35 - 800 u.m.a) qui diminue le rapport signal/bruit.

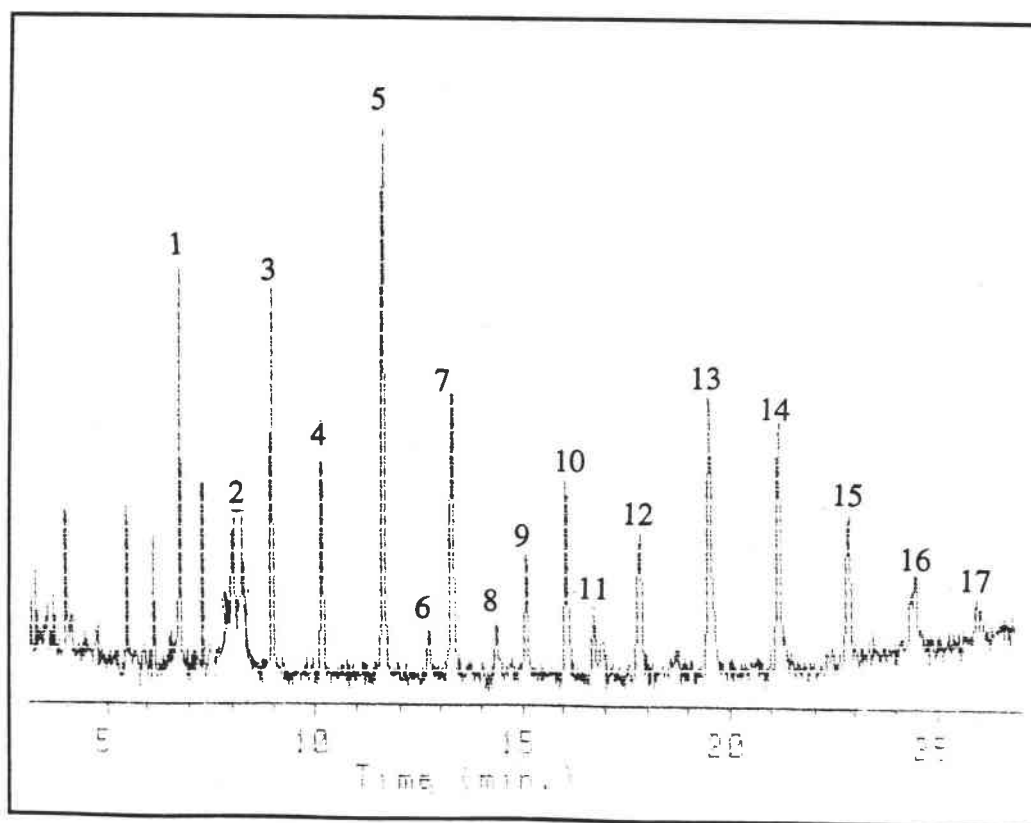


Figure III.14 : chromatogramme DATAM des esters 400 obtenu en GC-MS

L'examen des spectres de masse des différents diesters et triesters donne des empreintes caractéristiques (cf. Annexe I). Pour identifier les différents esters et interpréter les fragmentations, nous avons choisi le spectre de masse du composé n°13 (figure III.14) et nous l'avons comparé à un autre ester de l'acide laurique (C12:0), l'ester de glycérol correspondant est la trilaurine (tridodécanoate de glycérol).

● Interprétation des spectres de masse

Le spectre de masse de la trilaurine (Silverstein, 1981) en impact électronique (figure III.15) fait apparaître un pic moléculaire très faible et un pic de base $C_{11}H_{22}CO^+$ ($m/z = 183$) caractéristique de l'acide gras greffé sur le glycérol. Comparons les spectres de masse du triester n°13 des esters 400 (figure III.16) et de la trilaurine.

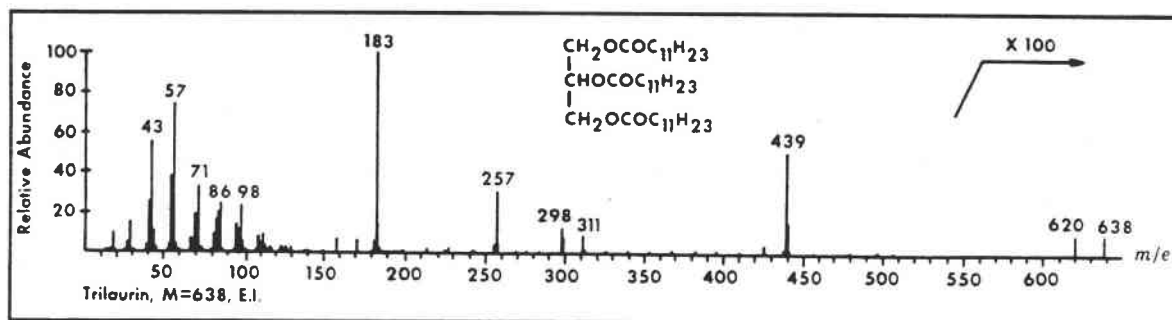


Figure III.15: spectre de masse de la trilaurine à 70 eV (Silverstein, et al., 1981)

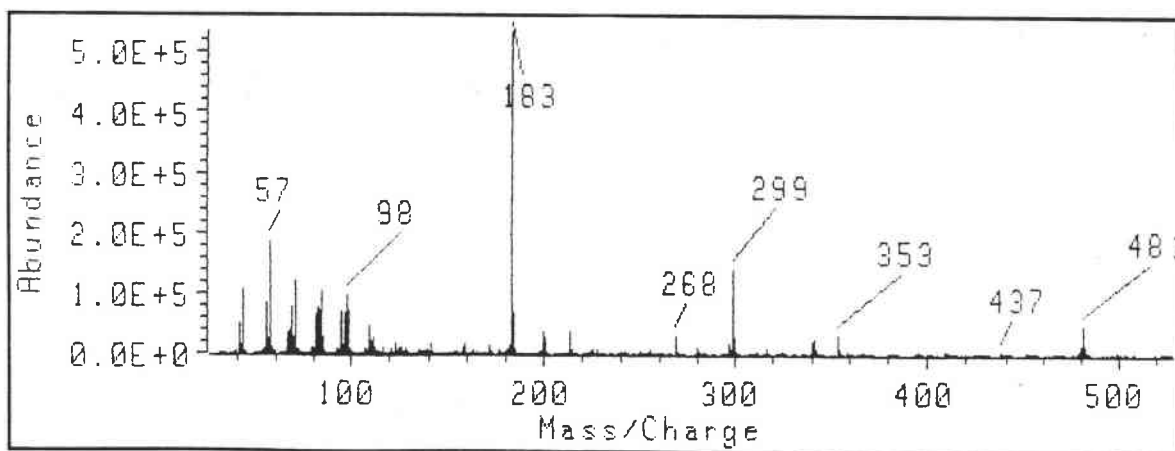


Figure III.16: spectre de masse du triester n°13 des esters 400 à 70eV (tr. = 19,6 min.)

Ces deux esters présentent le même fragment majoritaire avec le pic RCO^+ à $m/z = 183$, les autres fragments du spectre de masse de l'ester n°13 étant séparés de 42 unités par rapport à ceux de la trilaurine.

L'ester est sans aucun doute un triester constitué des trois acides C12:0 identiques (m/z $RCO^+ = 183$) greffés sur un polyol plus lourd que le glycérol de 42 unités de masse. Cette différence observée dans les masses des fragments nous permet de faire l'**hypothèse d'un ester de triméthylolpropane (TMP)** constitutifs des esters synthétiques habituellement utilisés dans les lubrifiants (cf. Chap.I). En effet, l'étude de la fragmentation du trilaurate de TMP (figure III.17) explique le spectre de masse de la figure III.16.

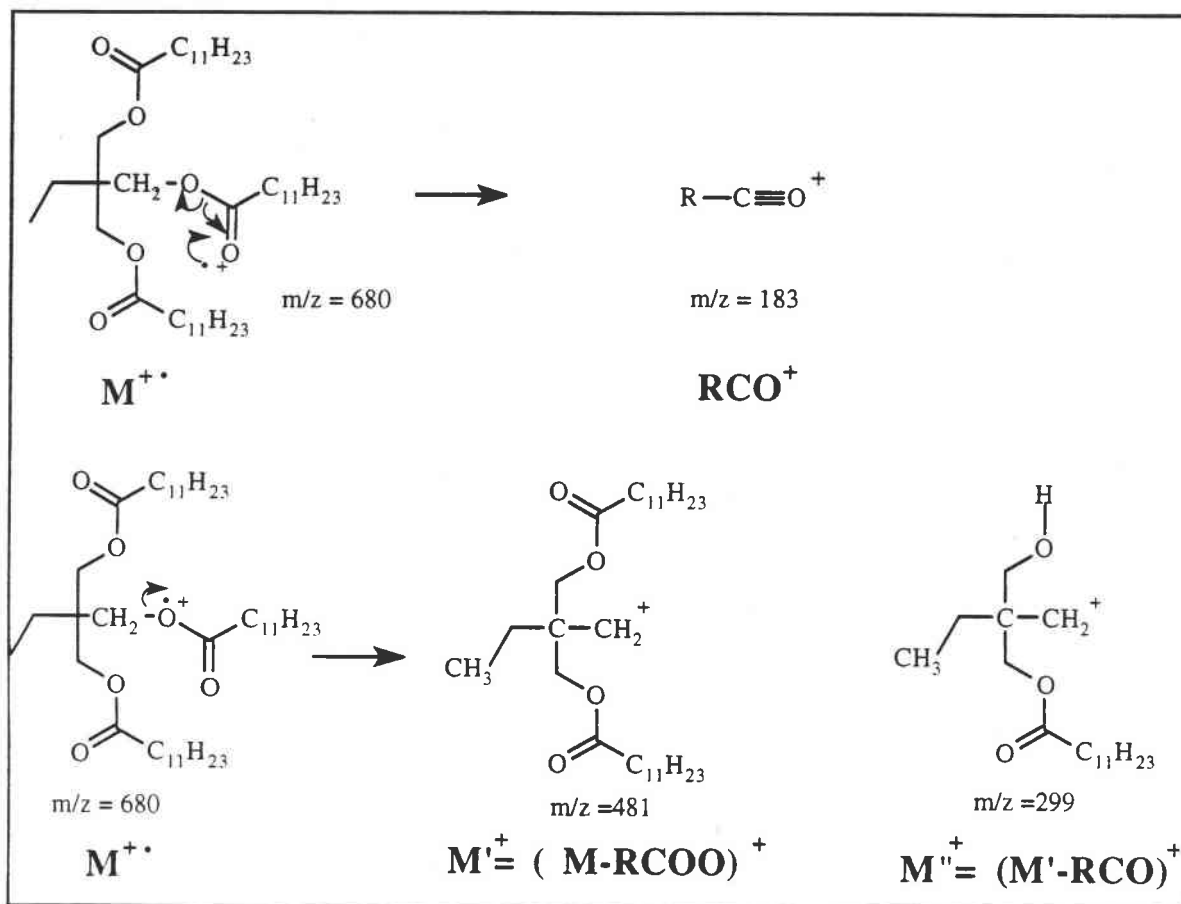


Figure III. 17 : fragmentation du trilaurate de triméthylolpropane

L'application de cette hypothèse à tous les esters de la série 400 nous permet de proposer une formulation aux différents esters chromatographiés de la figure III.9 et dont les spectres de masse figurent dans l'annexe I. L'attribution des différents pics est résumée dans le tableau III.3.

Le formalisme appliqué aux esters de TMP est le suivant :

- **TMPC_nC_mC_p** : triester du triméthylolpropane des acides gras en C_n, et C_m et C_p
- **TMPC_nC_m** : diester du triméthylolpropane des acides gras en C_n, et C_m
- **TMPC_n** : monoester du triméthylolpropane des acides gras en C_n.

Tableau III.3 : identification et fragmentation principale des esters 400 détectés par GC-MS

Pic (min.)	temps de rétention (M)	ester TMP (m/z)	MRCO ⁺ (m/z)	(M' -MRCO) ⁺ (m/z)	M' = (M-MR ₂ COO) de l'ester	nombre de Carbones
1	6,43	TMPC12	183			18
2	7,78	TMPC8C10	127, 155	243,, 271		24
3	8,78	TMPC8C12	127, 183	243, 299		26
4	10,04	TMPC10C12	155, 183	271, 299		28
5	11,56	TMPC12C12	183	299		30
6	12,67	TMPC8C8C12	127, 183	243	369, 425	34
7	13,28	TMPC12C14	183, 211	299, 327		32
8	14,35	TMPC8C10C12	127, 155, 183	243, 271, 299	397, 425, 453	36
9	15,11	TMPC12C16	183, 239	299, 355		34
10	16,10	TMPC8C12C12	127, 183	243, 299	425, 481	38
11	16,78	TMPC12C18:1 TMPC12C18:0	183, 265 183, 267	299 299		36
12	17,86	TMPC10C12C12	155,183	271, 299	453	40
13	19,55	TMPC12C12C12	183	299	481	42
14	21,25	TMPC12C12C14	183, 211	299, 327	481, 509	44
15	22,89	TMPC12C12C16 TMPC12C14C14	183, 211, 239	299	481,509, 537	46
16	24,46	TMPC12C14C16 TMPC12C12C18	183, 211, 239 183, 265, 267	299, 327 299	509, 537 481	48
17	25,85	TMPC12C16C16	183, 265		537	50

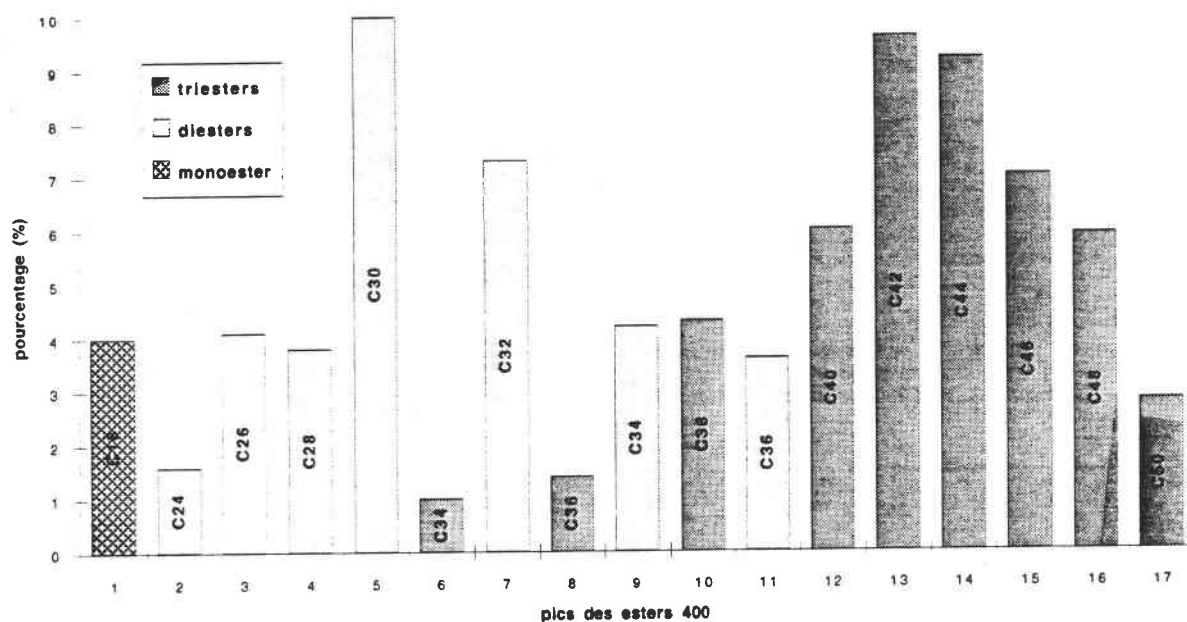
TMPC_nC_m : diester de Triméthylolpropane des acides gras en n, m = 8, 10, 12, 14, 16, 18

TMPC_nC_mC_p : triester de Triméthylolpropane des acides gras en n, m, p = 8, 10, 12, 14, 16, 18

RCO⁺ : fragment C_{n-1}H_{2n-1}CO⁺ avec par exemple n=12, pour m/z=183

M : masse moléculaire de l'ester et M' = M - MR₂COO (perte d'un acide gras)

Nous constatons sur le tableau III.3 que l'intervalle qui sépare deux pics d'une même série (diesters, triesters) est de deux carbones méthyléniques (figure III.18) ce qui correspond au "remplacement" d'un acide $C_nH_{2n+1}COOH$ par le greffage un autre acide $C_{n+2}H_{2n+5}COOH$ sur l'ester de TMP.



Composition des esters 400

Figure III.18 : proportion et nombre de carbones des différents esters 400

L'analyse directe GC-MS des esters de la série 200 s'est avérée peu adaptée du fait de leur haute masse molaire non compatible avec l'appareillage (cf. Chap.II). Une autre méthode a été envisagée pour caractériser la structure de ces esters.

II.2.1.5. Analyse par pyrolyse méthylée (THM-GC)

La méthode THM-GC (Thermal Assisted Hydrolysis and Methylation) est réalisée par pyrolyse-GC des échantillons en présence du TétraMéthylAmmonium Hydroxylé (TMAH) (cf. Chap.II). Comme dans le cas de l'analyse FAME, la méthode THM permet d'évaluer l'ensemble des acides gras (acides carboxyliques + esters) présents dans le lubrifiant et ne demande aucune préparation préalable. La méthylation des fonctions alcool par le TMAH conduit à la formation et à la détection des polyols méthylés (méthyléther) non visibles sur le chromatogramme FAME.

Les figures III.19 et III.20 montrent les pyrogrammes THM respectifs des esters 400 et 200.

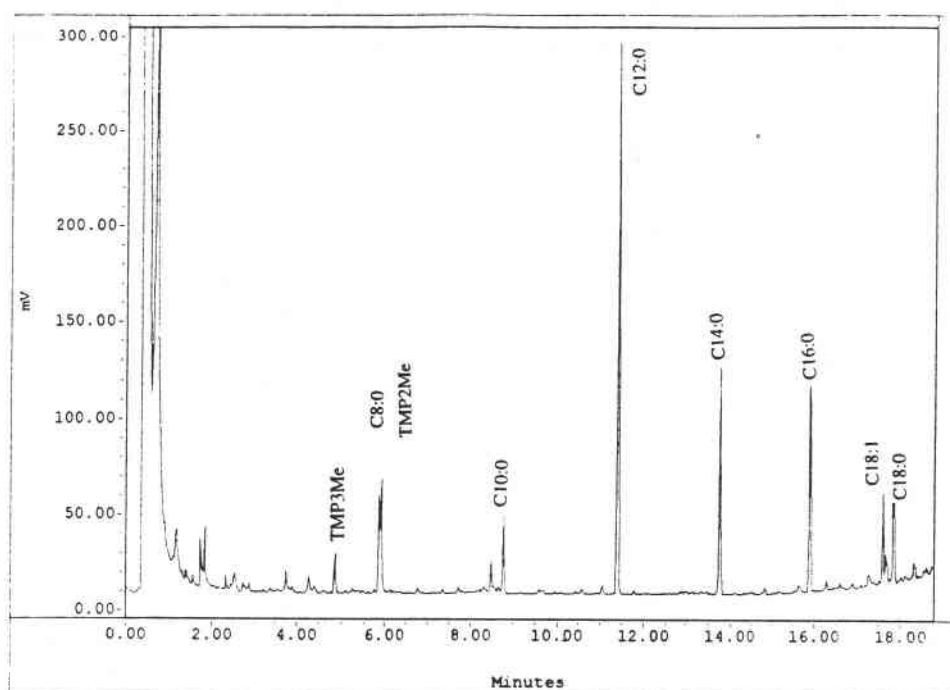


Figure III.19 : pyrogramme THM-GC des esters 400

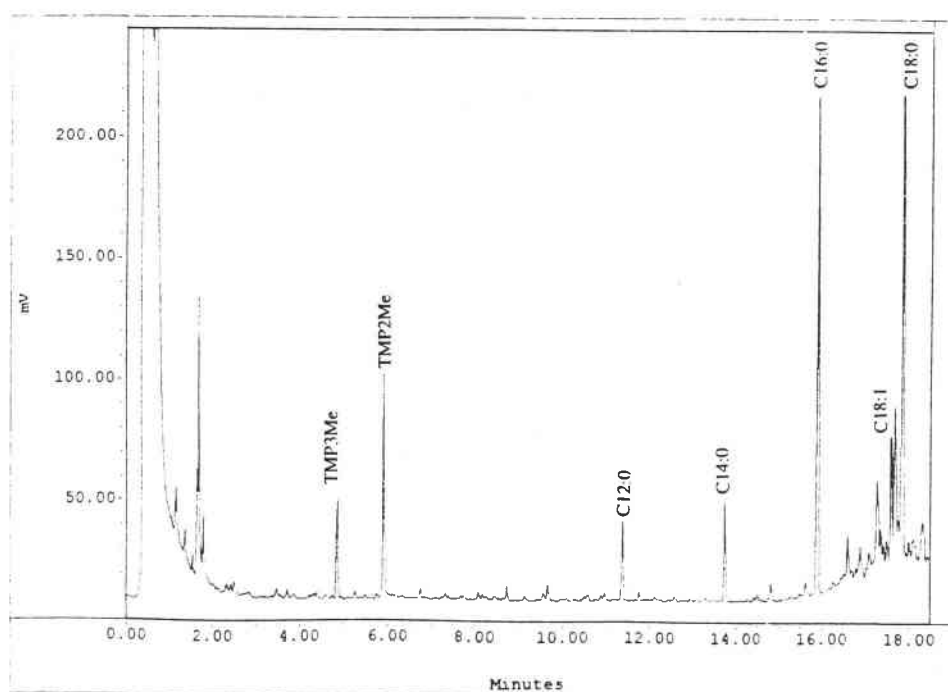
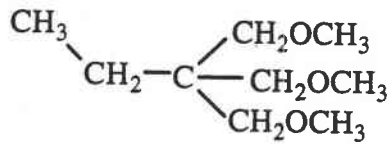
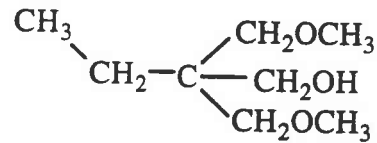


Figure III.20 : pyrogramme THM-GC des esters 200

Les pyrogrammes THM-GC-MS permettent également par spectrométrie de masse (ou par comparaison avec un ester standard) (figure III.22) l'identification du triméthylolpropane (TMP) dans les esters 400 et les esters 200. Le triméthylolpropane est identifié par les tri- et diméthyléthers correspondants :



TMP3Me



TMP2Me

Les spectres de masse de ces composés sont représentés sur les figures III.21a et III.21b :

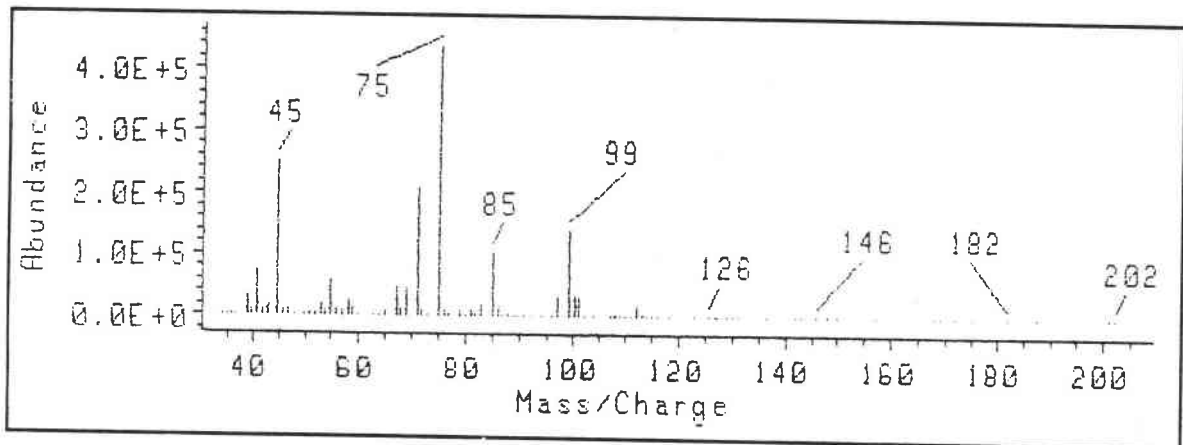


Figure III.21a : spectre de masse du tri-1,1,1-méthoxyméthylpropane à 70 eV (TMP3Me)

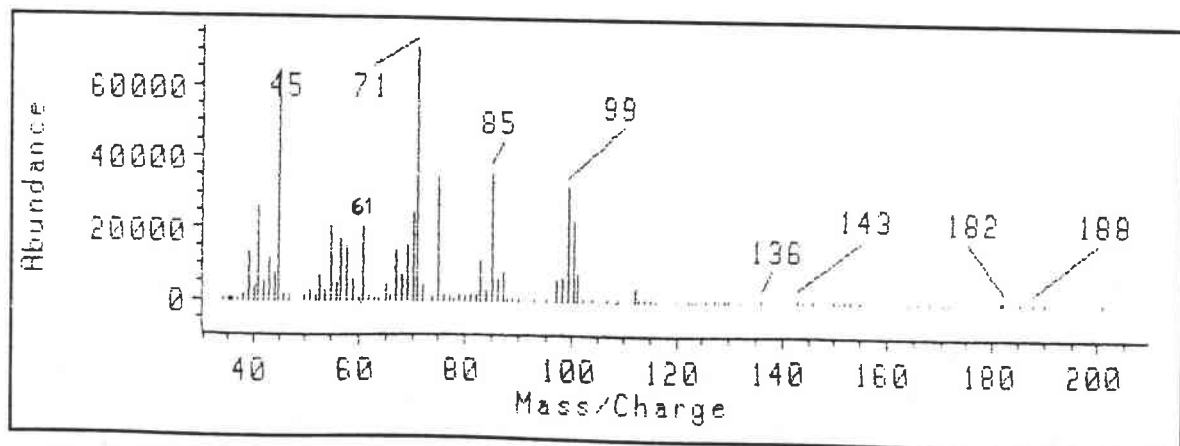


Figure III.21b : spectre de masse du di-1,1-méthoxyméthyl-1-hydroxyméthylpropane à 70 eV (TMP2Me)

L'attribution des spectres de masse aux di- et triméthyléthers du triméthylolpropane s'explique par l'étude de la fragmentation de ces composés.

En effet, si les pics moléculaires n'apparaissent pas sur les spectres de masse, le fragment $\text{CH}^+(\text{OCH}_3)_2$ ($m/z = 75$) est majoritaire dans le cas du TMP3Me. Les 3 fonctions méthoxy favorisent la formation de cet ion majoritaire (Mac Lafferty, 1991). Le fragment $m/z = 61$ présent sur le spectre de masse du TMP2Me est caractéristique du fragment mixte méthoxy/hydroxy $\text{C}^+\text{H}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ qui est logiquement absent sur le spectre du TMP3Me.

La méthylation pyrolytique des esters de triméthylolpropane avait déjà été observée par Challinor (1991) qui avait constaté la formation des diméthyl- et triméthyléthers de ce polyol (Challinor, 1991). La présence de diméthyléther (méthylation incomplète) est expliquée par le fait que la méthylation pyrolytique des groupements carboxyle est plus aisée et par la compétition entre l'évaporation des polyols et la réaction de méthylation pyrolytique (De Leeuw, 1993).

Concernant l'application de cette méthode au niveau industriel, l'identification du polyol peut être réalisé sans la spectrométrie de masse, par comparaison des temps de rétention chromatographique des pics de polyols méthylés des esters synthétiques avec par exemple ceux d'esters étalons de glycérol (G), de néopentylglycol (NPG) et de TMP (figure III.22).

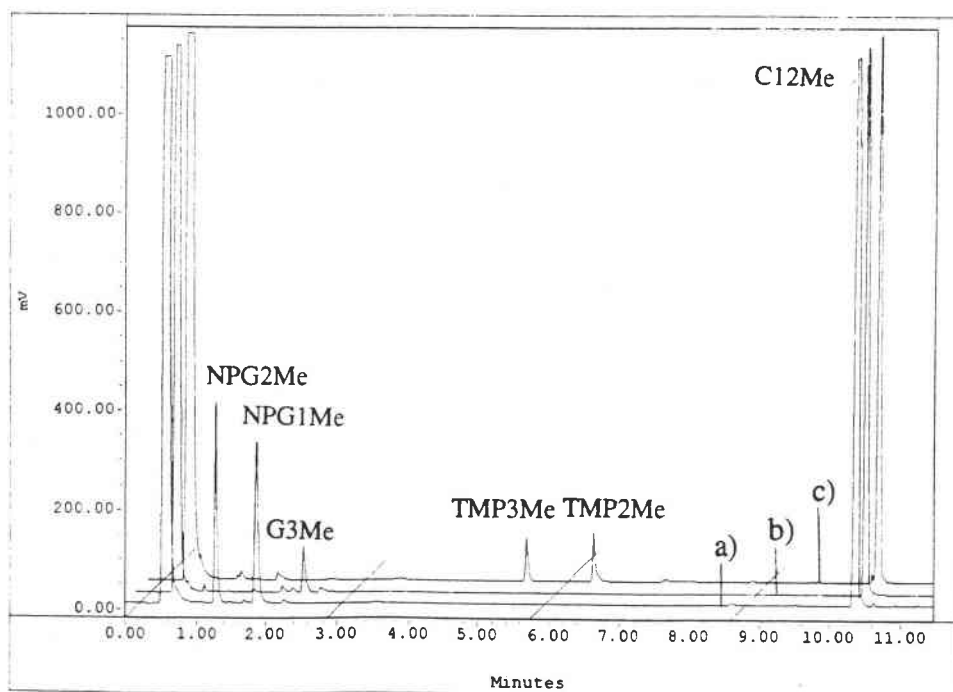


Figure III.22 : pyrogrammes THM des esters étalons en C12:0 :
a) dilaurate de NPG ; b) trilaurate de Glycérol ; c) trilaurate de TMP

Cette technique rapide peut donc s'avérer très utile dans l'analyse de nouveaux lubrifiants mais également dans celle des revêtements organiques polymériques de type polyester appliqués sur les tôles revêtues (Challinor, 1991).

Dans le cadre de notre étude, cette technique pyrolytique va permettre une analyse directe d'échantillons de tôles laminées et recuites sans extraction préalable.

II.2.2. Evolution des esters au cours du laminage

Comme dans le cas de l'analyse de la base minérale à la surface des tôles d'acier laminées, nous avons comparé les empreintes chromatographiques des extraits des tôles laminées avec celles des huiles pures.

II.2.2.1. Méthode DATAM

Appliquée aux esters de la série 400, l'analyse DATAM des extraits a révélé des empreintes quasiment identiques aux esters de départ, notamment dans le cas de l'extrait apolaire (figure III.23).

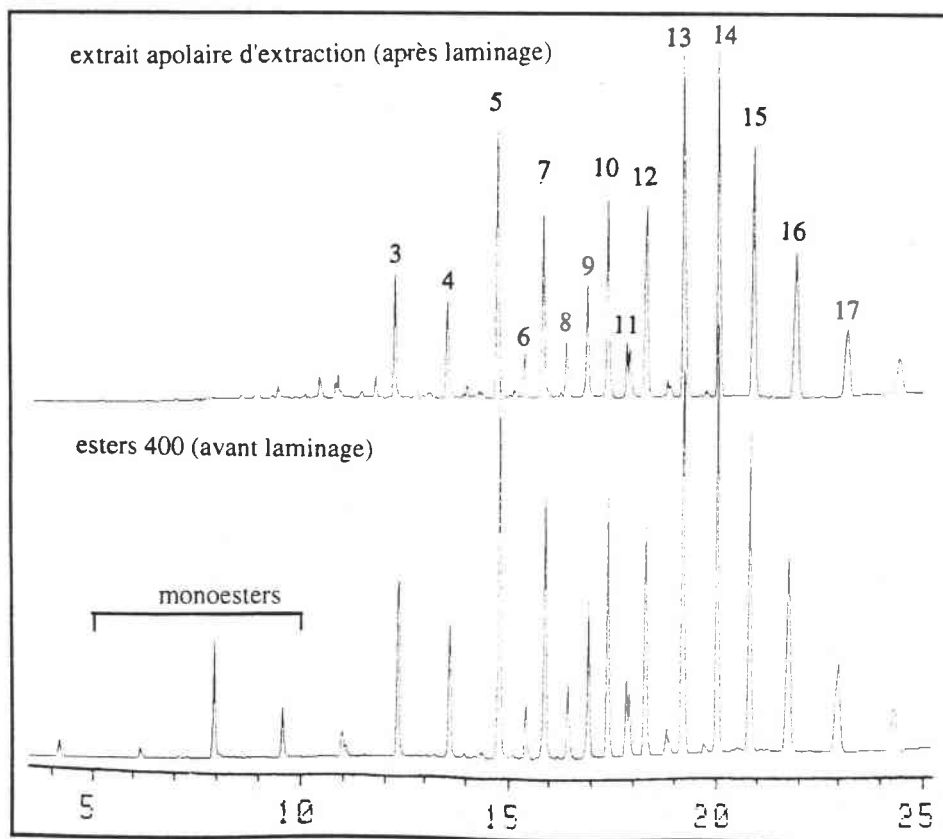


Figure III.23 : chromatogrammes DATAM de l'extrait de laminage (fraction apolaire) et des esters 400

L'empreinte de l'extrait est tout à fait comparable aux esters de départ, exceptés les monoesters qui ne sont plus présents et l'apparition d'une baisse peu sensible du rapport diesters/triester (tableau III.4).

Tableau III.4 : évolution des différentes séries des esters 400 avant et après laminage

	Monoester	diester	triester	diester/triester
esters 400	4	41	55	0,74
extrait (tôles)	0	41	59	0,69

La disparition du pic chromatographique du monolaurate de TMP peut être due soit à l'efficacité de l'extraction, soit à la distillation ou dégradation à la surface de la tôle.

II.2.2.2. Py-GC

Afin de vérifier que l'extraction par agitation aux ultrasons n'était pas en cause, nous avons effectué des analyses par pyrolyse-GC d'une tôle laminée et d'une quantité équivalente d'esters 400 déposée sur une tôle propre.

La comparaison des pyrogrammes des esters et de la tôle laminée nous a amenés, contrairement aux résultats chromatographiques DATAM, à une différence très importante concernant le rapport diester/triester.

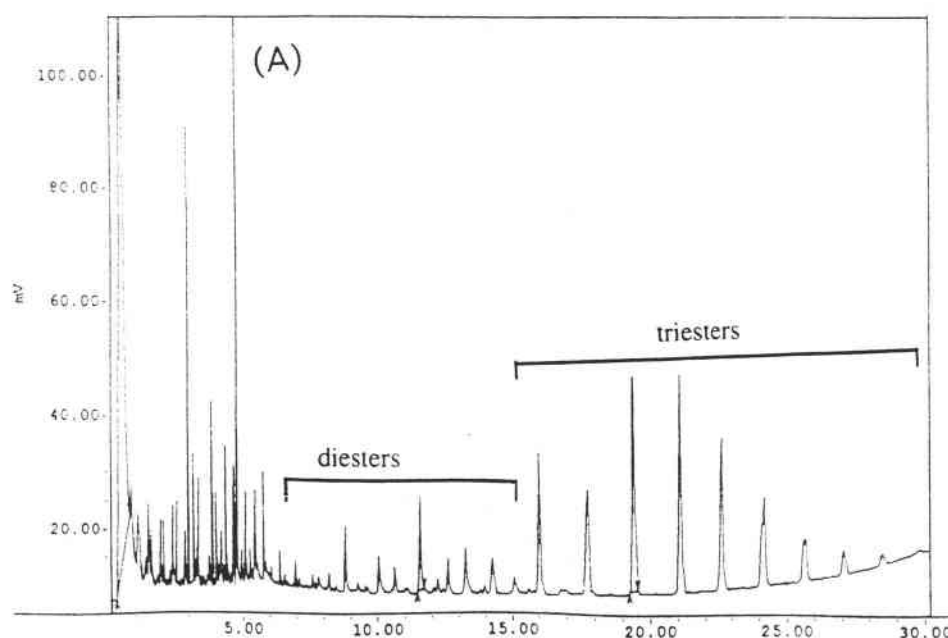


Figure III. 24 : pyrogramme à 700°C de la tôle laminée avec les esters 400

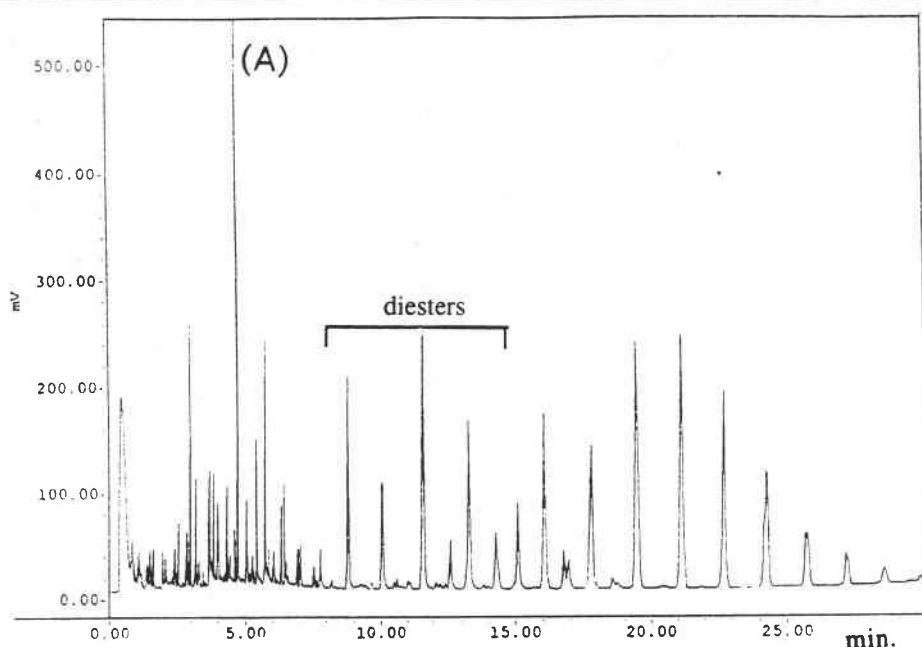
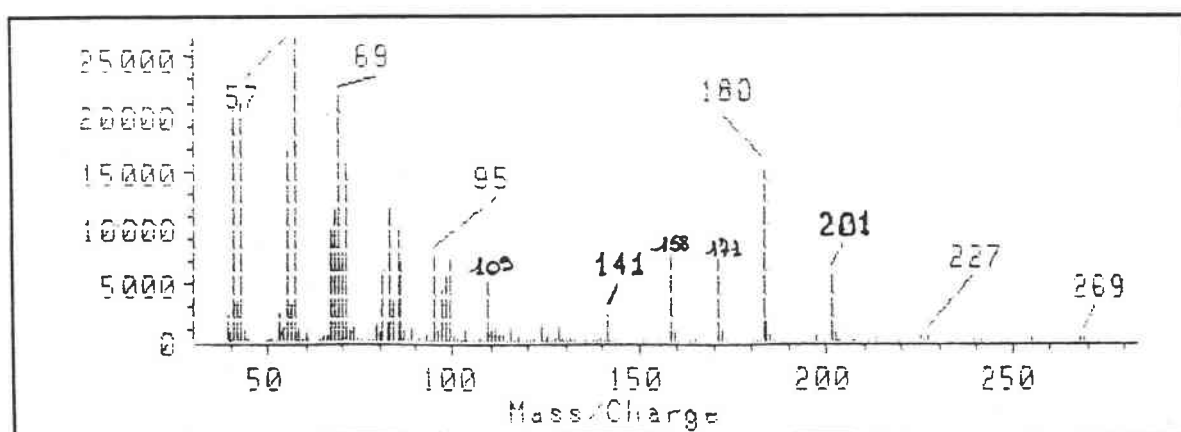


Figure III. 25 : pyrogramme à 700°C des esters 400 standard

Les produits de dégradation par pyrolyse n'ont pas été tous identifiés ; les temps de rétention et les spectres de masse indiquent la présence de esters complexes insaturés (fragments C_nH_{2n-1}) de l'acide laurique (fragment $m/z = 183$). A titre d'exemple, la figure III.26 présente le spectre de masse du fragment majoritaire de la pyrolyse des esters 400 (ester de l'acide laurique). Nous avons également détecté la présence d'un composé dont le spectre de masse est très proche de celui du dodécanal. L'absence du pic moléculaire ne permet pas une bonne attribution.



**Figure III.26: Spectre de masse du composé A ($t_r = 4,8$ min.)
présents sur le pyrogramme des esters 400**

● *Discussion sur les résultats de pyrolyse-GC avant et après laminage*

Par rapport à l'empreinte chromatographique DATAM, les pyrogrammes obtenus dans des conditions de pyrolyse flash (700°C) comportent un premier pic de CO₂ et des fragments de pyrolyse plus importants dans le cas de la tôle laminée (figure III.24).

Ainsi, dans le cas de la tôle laminée, le rapport des aires diester/triester est beaucoup plus faible que dans le cas des esters ; les diesters semblent s'être décomposés de manière plus importante (décarboxylation) que les triesters en CO₂ et autres molécules plus volatiles.

Il convient de remarquer que le pyrogramme des esters 400 standard déposés sur une tôle nue effectué à une température de filament de 1000°C (figure III.27) est très proche de celui de la tôle laminée effectué à 700°C.

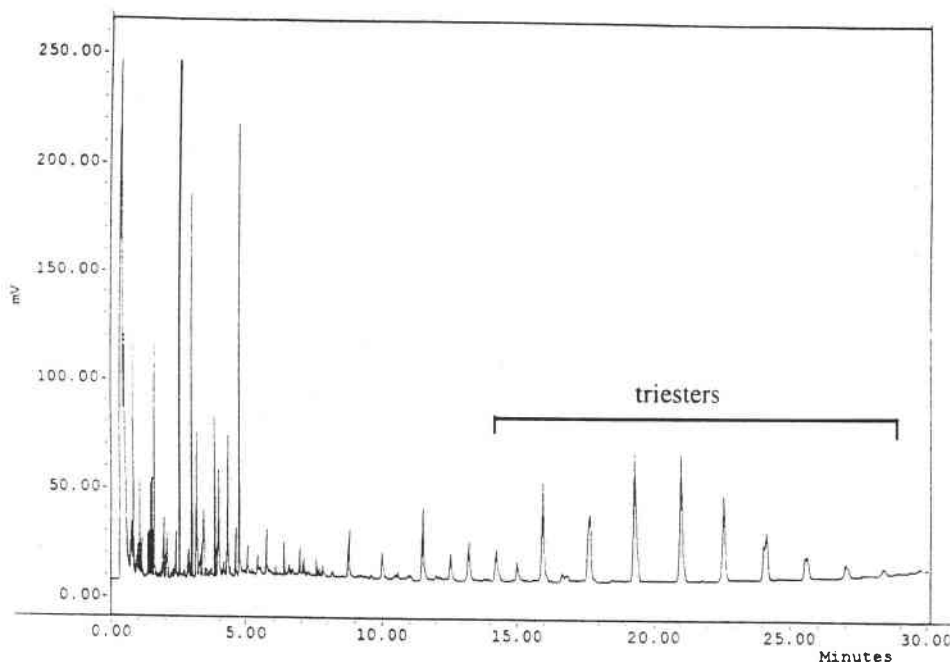


Figure III. 27 : pyrogramme à 1000°C des esters 400

Ainsi, concernant les esters avant laminage, nous pouvons remarquer que plus la température de pyrolyse augmente, plus la dégradation (décarboxylation) prend "l'avantage" sur une désorption thermique simple par évaporation. Le fait que le pyrogramme des esters 400 standard effectué à 1000°C devienne identique au pyrogramme de la tôle laminée effectué à 700°C peut s'expliquer par la nature même des échantillons.

Le résidu de la tôle laminée n'est pas un simple film d'huile déposée. Il est composé d'un mélange d'huile et de particules (fines de fer) qui peuvent accélérer la décomposition thermique des esters soit de manière physique (conductivité thermique) soit de manière chimique (catalyseur). La présence plus importante du dodécanal dans la pyrolyse de la tôle laminée semble également indiquer une décomposition de type oxydation thermique plus

importante dans le cas du résidu de laminage. Ces expériences devront être prises en compte lors de l'étude des mécanismes de dégradation thermique et du rôle du fer (Chap.IV).

Pour conclure, concernant l'étude de la dégradation des esters au cours du laminage, la technique de Py-GC n'est pas adaptée pour caractériser les résidus présents. Elle permet cependant d'avoir rapidement sans extraction une empreinte globale de l'huile. Nous avons tenté de l'optimiser pour éviter la dégradation des esters mais l'utilisation de température inférieure ou de rampe de température plus lente provoque, dans la configuration actuelle du pyrolyseur, une condensation des produits dans l'interface et dans la chambre de pyrolyse qui nécessite par la suite un nettoyage complet de l'appareillage. Cette technique pourra s'avérer intéressante pour étudier les résidus polymérisés, impossibles à analyser par GC directe.

II.2.2.3. Analyse par pyrolyse méthylée (THM-GC)

L'analyse THM d'un échantillon de tôle laminée avec les esters 400 (recouvert de TMAH) (Cf chap. II) fournit une empreinte chromatographique caractéristique des esters de départ avec une distribution identique des différents acides (figure III.28) semblable à celle des esters avant laminage.

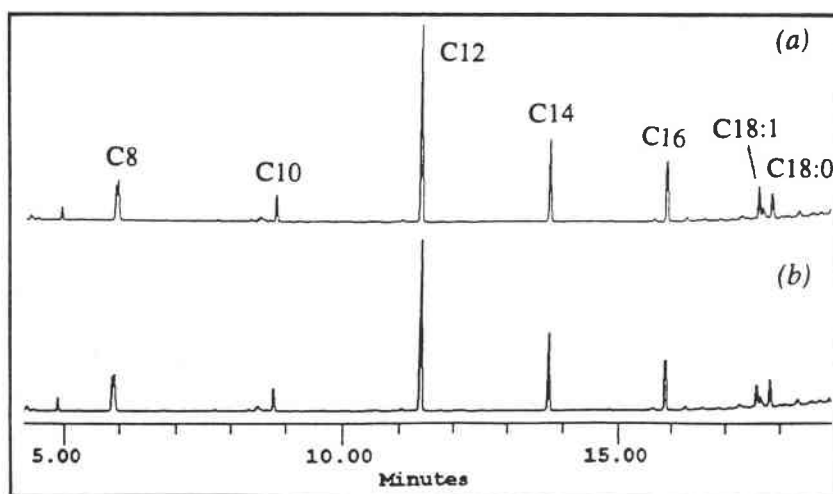


Figure III.28 : pyrogrammes THM-GC des esters 400 (a)
et de la tôle laminée avec le esters 400 (b)

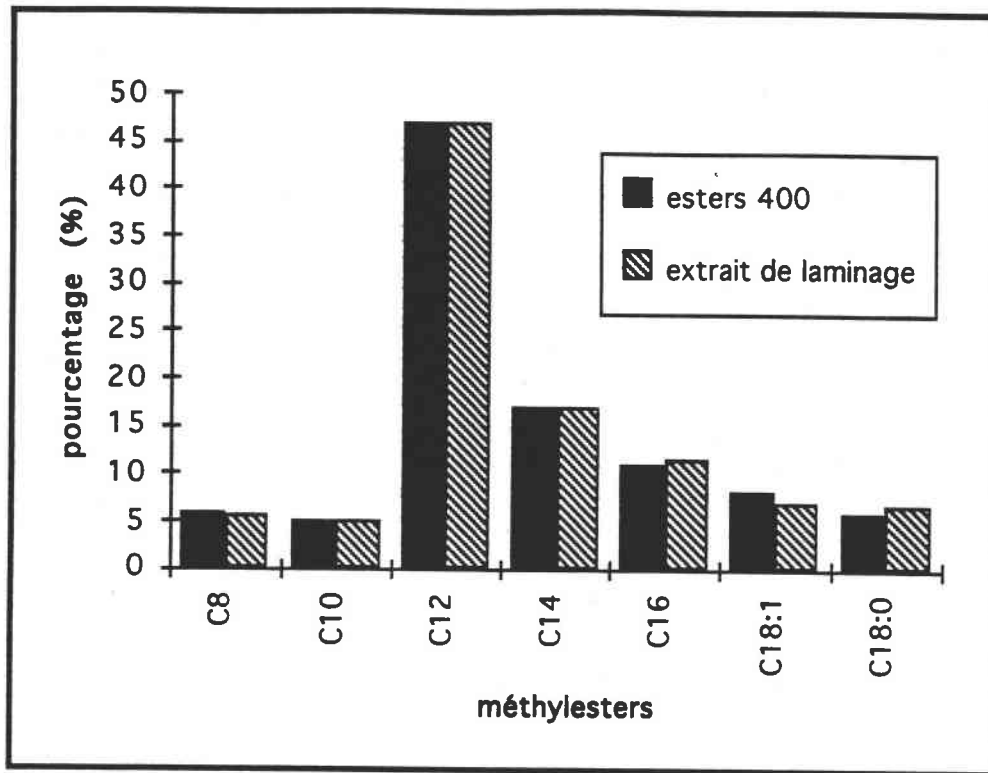


Figure III.29 : évolution des méthylesters des esters 400 au laminage (analyse THM-GC)

Les empreintes THM-GC avant et après laminage sont quasi-identiques (figure III.29). Si la proportion des méthylesters les plus légers diminue très légèrement au profit des plus lourds, le pourcentage d'oléate de méthyle (C18:1), qui fait partie des méthylesters les plus lourds diminue lui aussi après laminage. L'oxydation de la double liaison C=C sur la tôle est à l'origine de cette diminution du pourcentage d'oléate de méthyle. Cette dernière peut être due au laminage à froid mais aussi au vieillissement pendant le stockage des échantillons laminés avant analyse (chambre chaude). En effet, nous avons constaté qu'après un an de stockage, la tôle n'était pas oxydée, mais l'acide oléique avait disparu de la surface de la tôle (figure III.30).

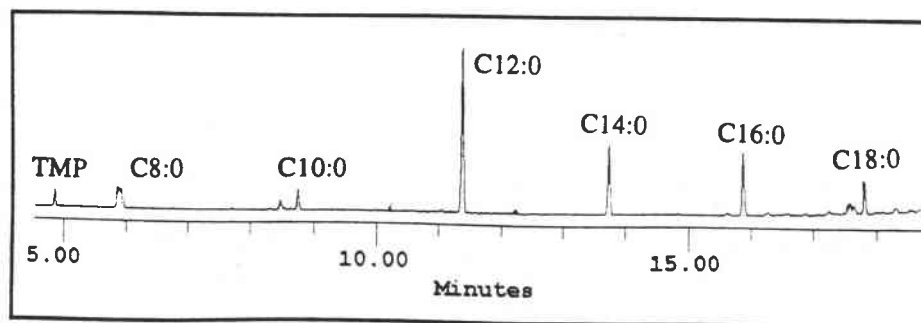


Figure III.30 : pyrogramme THM-GC de la tôle laminée avec les esters 400 et stockée pendant un an.

L'oxydation des composés insaturés pendant le stockage montre par ailleurs l'importance d'un recuit rapide des tôles après le laminage à froid. En effet, l'oxydation des composés peut conduire à la formation de composés polymérisés néfastes à la propreté de surface (Cosgrove, 1991) (cf. Chap.5).

Ainsi, le résidu de laminage présente visiblement la même distribution d'acides gras saturés. La légère diminution du taux d'acide oléique peut être attribuée à une oxydation des esters insaturés à la surface de la tôle.

II.3. Les additifs

Le but de cette étude n'était pas axé sur l'identification de tous les composés contenus dans les lubrifiants, mais plutôt sur l'influence que peuvent avoir ces derniers sur la dégradation des composés majoritaires au cours du recuit. Il s'agit d'obtenir une empreinte spectrale permettant de suivre leur évolution au cours du laminage et du recuit.

II.3.1. Caractérisation et identification

Pour cette étude, les kits fournis par Quaker sont constitués des esters 400 et de la base paraffinique auxquels sont ajoutés soit des additifs antioxydants (A.O), soit des additifs anti-usure et extrême pression (E.P) soit des additifs émulsifiants (Emul). Une analyse DATAM de ces kits a permis de mettre en évidence différents composés également présents dans l'huile industrielle N414.

Nous avons représenté les agrandissements des différents chromatogrammes dans un intervalle de temps de rétention compris entre 0 et 9,5 min. (figures III.31). Les empreintes des kits présentent très peu de différences et les pics des additifs (présents à des teneurs très faibles) émergent difficilement de l'empreinte de la base minérale paraffinique. Malgré cela, certains pics se révèlent caractéristiques d'un type d'additif (figure III.31).

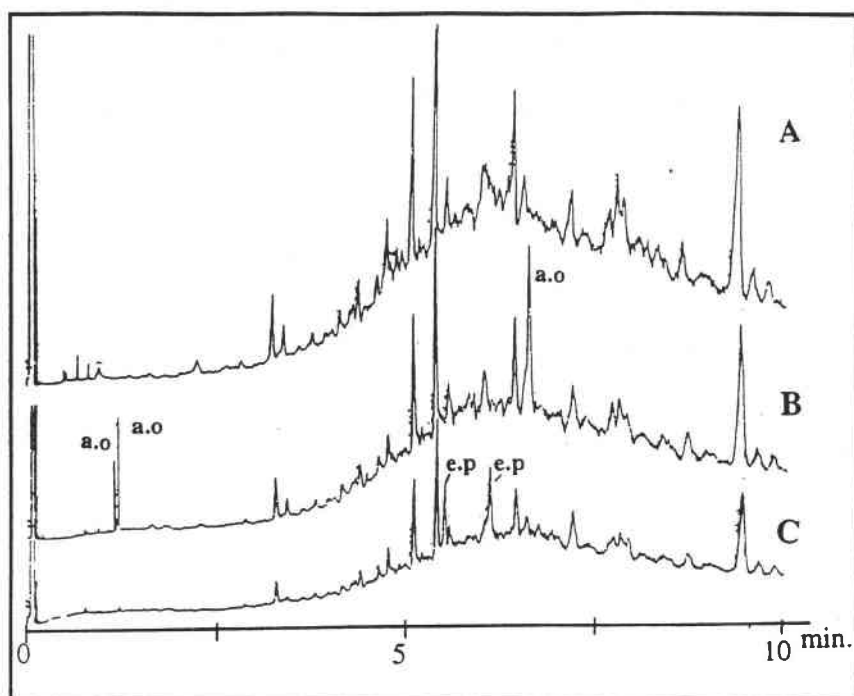


Figure III.31 : superposition des chromatogrammes DATAM (zooms) des mélanges base, esters et différents types d'additifs :
(a) émulsifiants , (b) anti-oxydants , (c) extrême-pression

Les spectres de masse des composés correspondant aux temps de rétention 3,63 et 3,80 min. ont pu être obtenus et sont quasiment identiques (figures III.32 et III.33).

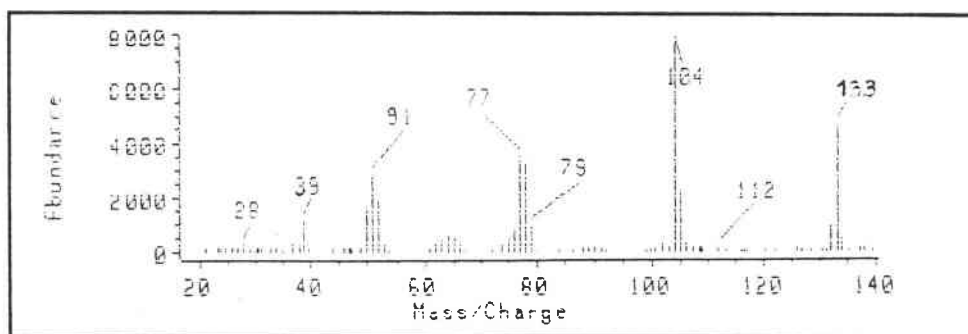


Figure III.32 : spectre de masse du composé antioxydant à tr. = 3,63 min.

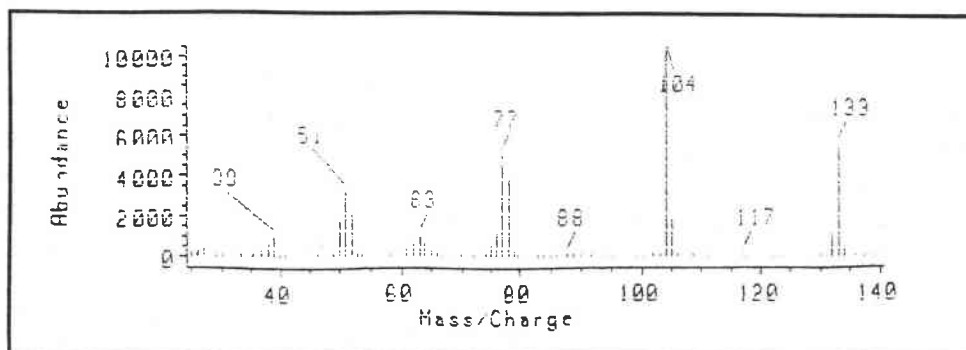
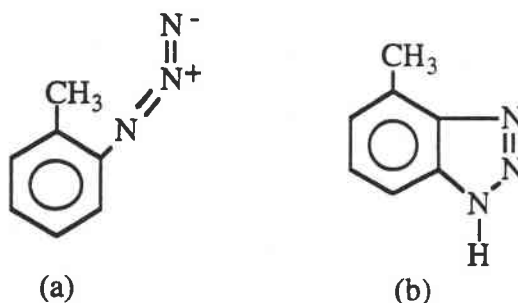


Figure III.33 : spectre de masse du composé antioxydant à tr. = 3,80 min.

La banque de données nous propose des composés azotés à $m/z = 133$ de formule brute $C_7H_7N_3$ possédant les mêmes fragments. Parmi ces propositions nous pouvons citer par ordre de reconnaissance le 1-azido-2-méthylbenzène (a) et le méthylbenzotriazole (b) :



Ces composés azotés sont des additifs connus comme étant des désactivateurs d'ions métalliques.

Un autre additif détecté ($tr = 7,32$ min.) a été identifié par GC-MS (figure III.34).

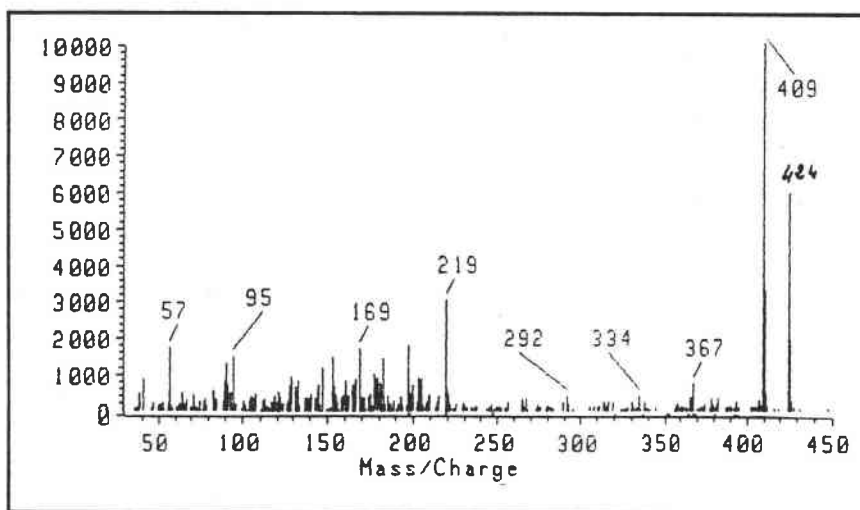
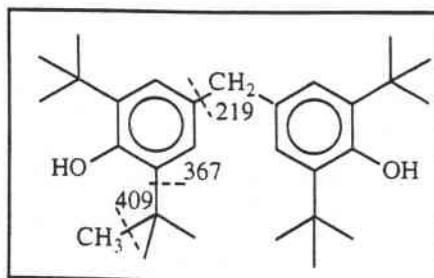


Figure III.34 : spectre de masse du composé antioxydant à $tr = 7,32$ min. ($M = 424g/mol$)

L'étude de la fragmentation par coupure homolytique des liaisons nous permet de proposer le méthylène-4,4'-bis(2,6-di-tertiobutylphénol) :



Ce composé de type phénolique stériquement encombré est un capteur de radicaux libres et ralentit les réactions d'oxydation par formation de radicaux très stables et peu réactifs (cf. Chap.V).

En ce qui concerne les additifs A.U/E.P, l'acide phosphorique triphénylester a été identifié par la banque de données dans le "kit" contenant ces additifs.

Les pics des émulsifiants présents semblent noyés dans l'enveloppe de la base minérale et n'ont pas été détectés.

Ainsi, l'identification de tous les additifs des lubrifiants nécessiterait avant tout des méthodes de chromatographie préparative sur colonne de silice (Jacquet, 1991) ou alors sur microcolonne d'extraction liquide/solide qui apparaît comme une technique d'avenir pour réduire les temps de séparation (De Werbier, 1993).

Néanmoins, la détection de différents additifs doit nous permettre d'observer certaines évolutions pendant le laminage.

II.3.2. Evolution des additifs au cours du laminage

Les tôles laminées en laboratoire ont été caractérisées par Py-GC et les extraits par la méthode DATAM.

- Les analyses par Py-GC directe des kits et des tôles laminées avec ces mêmes kits ont été comparées. Si les composés anti-usure et antioxydants repérés par GC dans le "kit" complet (contenant la base, les esters et tous les additifs) sont présents dans le pyrogramme du kit avant laminage nous constatons leur absence sur le pyrogramme de la tôle laminée.

- L'analyse DATAM des extraits de la tôle laminée avec le même kit conduit à une absence des composés antioxydants dans l'extrait apolaire et une présence faible dans l'extrait polaire. Les composés azotés sont présents en faible proportion et le composé phénolique identifié n'est pas détecté sur tous les échantillons laminés avec la fraction contenant les additifs anti-oxydants.

Contrairement aux résultats obtenus par Py-GC, l'additif anti-usure est toujours détecté dans les extraits.

Si la Py-GC directe se révèle encore une fois inadaptée pour décrire la dégradation des additifs (l'additif phosphoré se dégrade lors de la pyrolyse flash), l'analyse chromatographique de l'huile, de l'émulsion et des résidus de laminage industriel doit nous permettre de mieux interpréter leurs évolutions.

III. Analyse des huiles industrielles et évolution au cours du laminage (industriel et en laboratoire)

III.1. Analyse des lubrifiants

III.1.1. Huile N414

L'huile N414 a été tout d'abord analysée par la méthode DATAM (figure III.35).

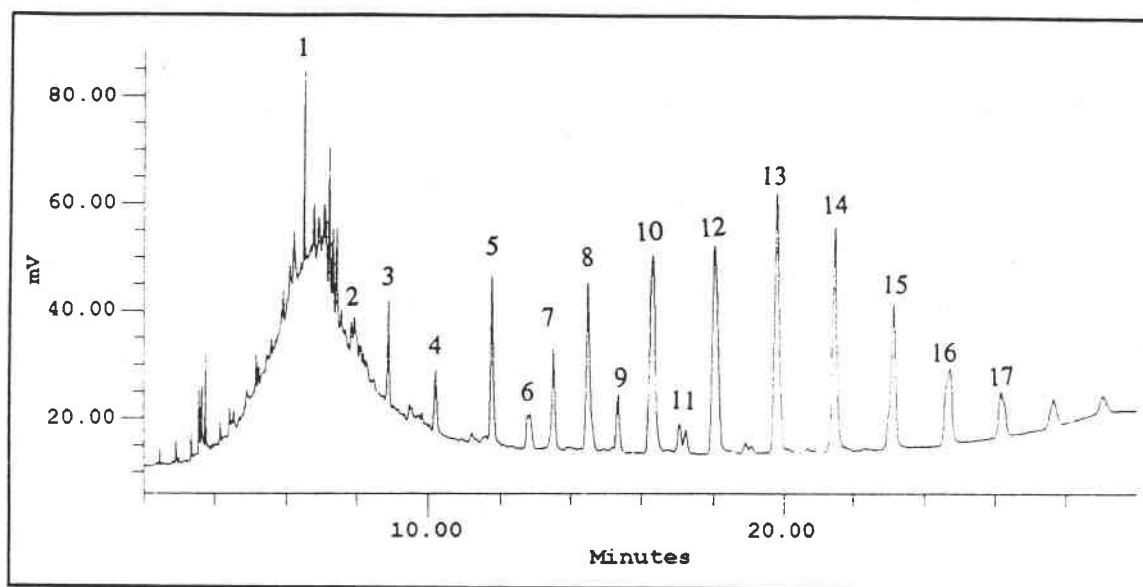


Figure III.35 : chromatogramme DATAM de l'huile N414

Ce chromatogramme présente deux zones distinctes caractéristiques d'une base minérale et des esters synthétiques 400. Le maximum du signal de la base présente dans l'huile à $t_r = 6,5$ min. montre que **la base employée dans le lubrifiant N414 est majoritairement de type naphénique**. L'analyse thermogravimétrique réalisée dans les conditions décrites dans le chapitre II montre la superposition des courbes DTG de la base et des esters. En effet, l'enveloppe DTG présente deux minima (maxima de vitesse de perte de masse à 310 et 380°C).

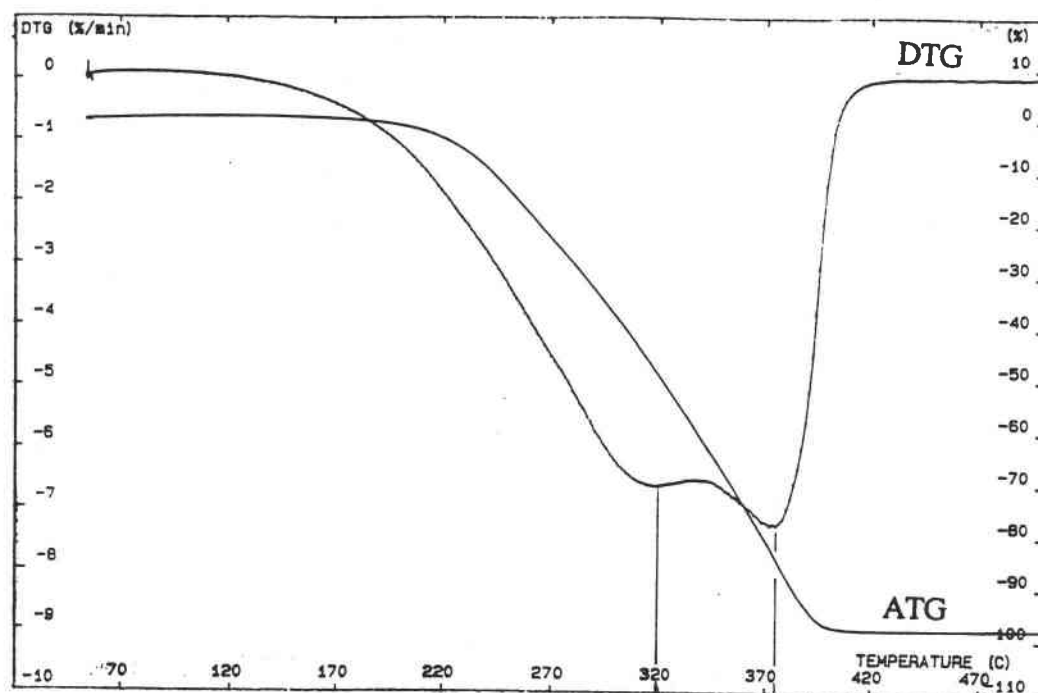


Figure III.36 : thermogramme (ATG, DTG) de l'huile N414

Il convient de noter que, pour les courbes DTG, le 1^{er} minimum (figure III.36) se trouve à une température plus élevée que celui de la base naphtéénique (figure III.4). Cependant, ceci peut s'expliquer par la codistillation de la base et des esters (azéotrope) mais aussi, comme nous l'avons mentionné pour la chromatographie, par l'ajout des additifs (environ 10%) qui modifient la courbes ATG et DTG en s'évaporant dans la gamme de température située entre la base et les esters.

La comparaison des figures III.35 et III.9 montre que les esters de l'huile N414 sont identiques à ceux de la fraction "esters 400". Cependant, l'huile industrielle N414 est apparemment plus pauvre en diesters (intégration de tous les pics concernés) que les esters 400 seuls et les kits élaborés à partir de ces derniers (tableau III.6).

Tableau III.6 : distributions des esters dans l'huile industrielle

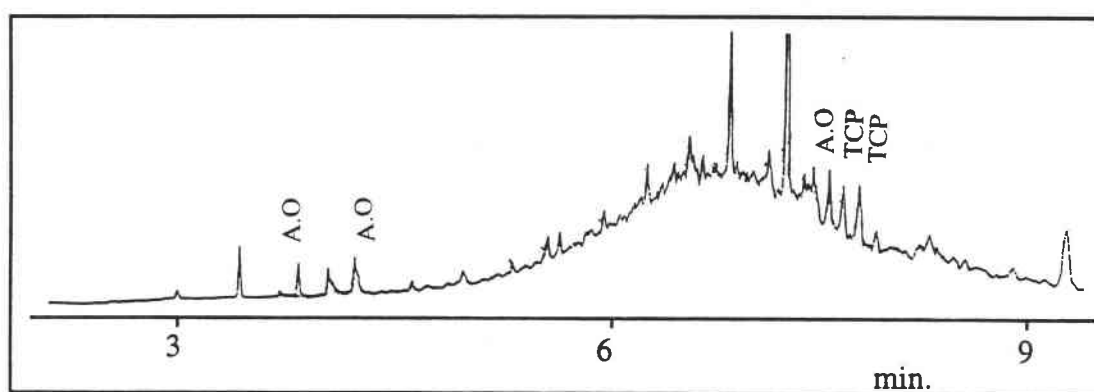
	Monoesters et Acides gras (%)	Diesters (%)	Triesters (%)
Esters 400	4	41	55
Huile N414	3	36	61

L'analyse THM-GC de l'huile donne pratiquement la même composition en acides gras que les esters 400 (tableau III.7).

Tableau III.7 : composition de l'huile N414

méthylesters (THM-GC)	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:1	C18:0
huile N414 (%)	7	7	46	15	12	7	6

Concernant les additifs présents dans l'huile N414, la comparaison des empreintes DATAM des kits et du chromatogramme de l'huile N414 (figure III.31) n'est pas aisée car l'intervalle qui correspond aux temps de rétention des additifs est aussi celui de la base minérale (5 à 8 min.) qui est de type paraffinique pour les "kits" et naphénique pour l'huile.

**Figure III.37 : chromatogramme DATAM (zoom) de l'huile N414**

Nous avons détecté les mêmes additifs anti-oxydants que ceux présents dans les kits (§ II.3.1). Par contre, concernant les additifs AU/EP présents dans l'huile N414, le tricrésylphosphate ($M = 368$ g/mol), qui est un additif anti-usure très utilisé dans les lubrifiants a été identifié (figure III.38).

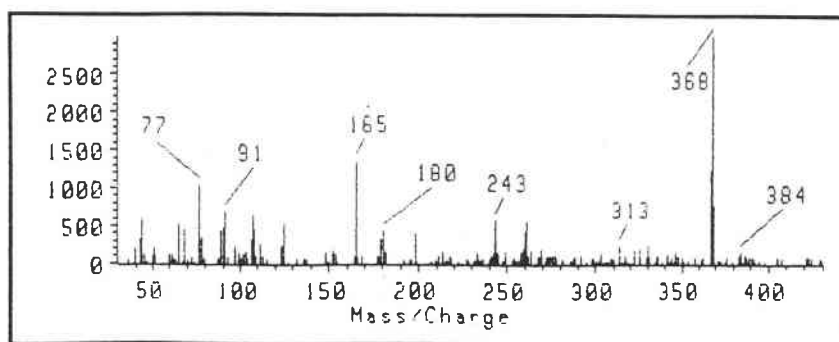
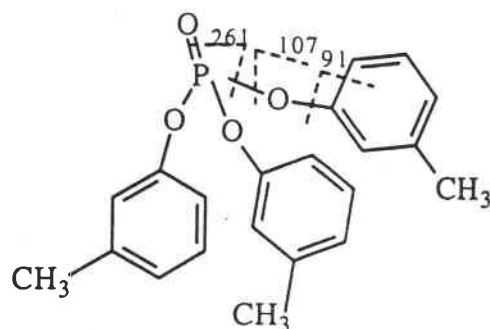


Figure III.38: spectre de masse du composé E.P : tricrésylphosphate (TCP)
($M = 368$ g/mol)

Le schéma ci-dessous détaille la formule chimique du tri-m-crésylphosphate et certaines fragmentations caractéristique, le pic moléculaire à $m/z = 368$ étant par ailleurs largement majoritaire.



III.1.2. Huile N204

Le chromatogramme DATAM obtenu dans les mêmes conditions possède une empreinte caractéristique des esters de la série 200 (figure III.39) et très différente de celle de l'huile N414.

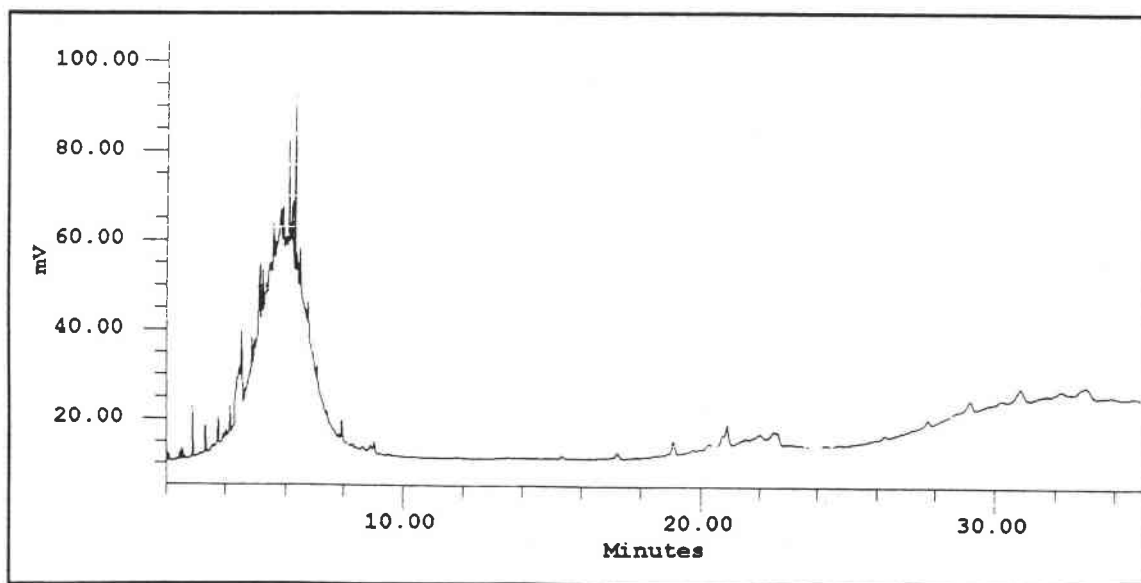


Figure III.39: chromatogramme DATAM de l'huile N204

L'huile N204 est constituée en majorité d'une base naphénique (maximum à $t_r = 6$ min.) et de la fraction "esters 200".

Les courbes ATG et DTG (figure III.40) montrent les deux zones bien séparées (pics DTG à 270°C et 420°C) correspondant à la base et aux esters 200 plus lourds que ceux observés dans le cas de l'huile N414.

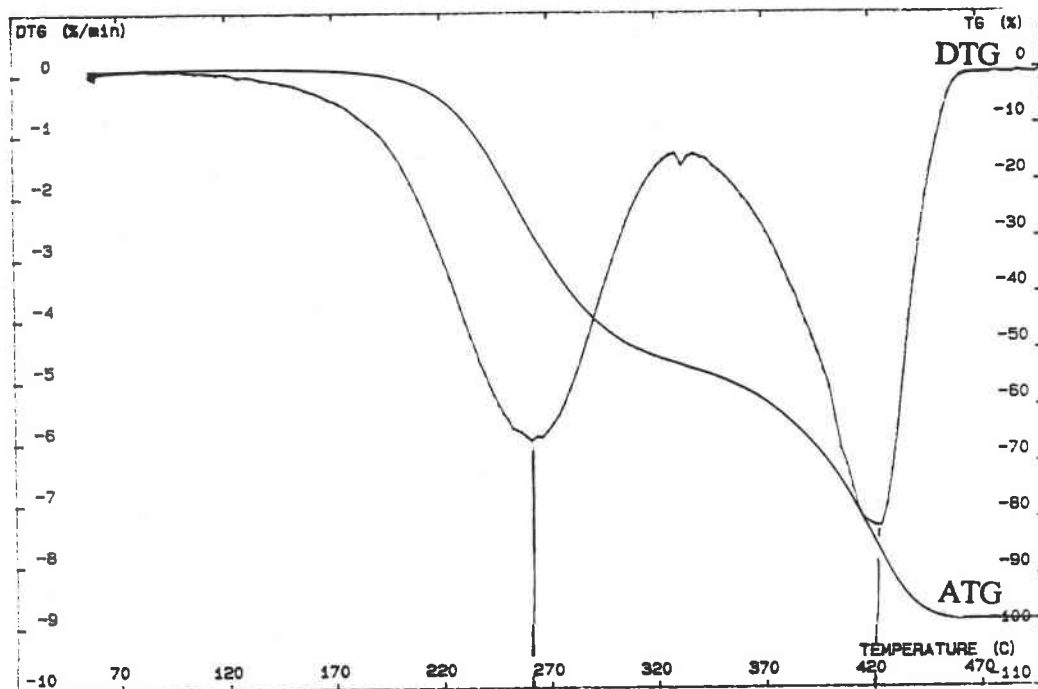


Figure III.40 : thermogramme de l'huile N204 (ATG et DTG)

L'analyse THM fournit des résultats quasi-identiques pour l'huile N204 et les esters 200 (esters de triméthylolpropane majoritairement en C16 et C18). De la même manière que pour ces derniers, un certain nombre de pics de méthylesters en C18 et/ou C17 non linéaires présents en faible quantité ne sont pas identifiés précisément (figure III.41).

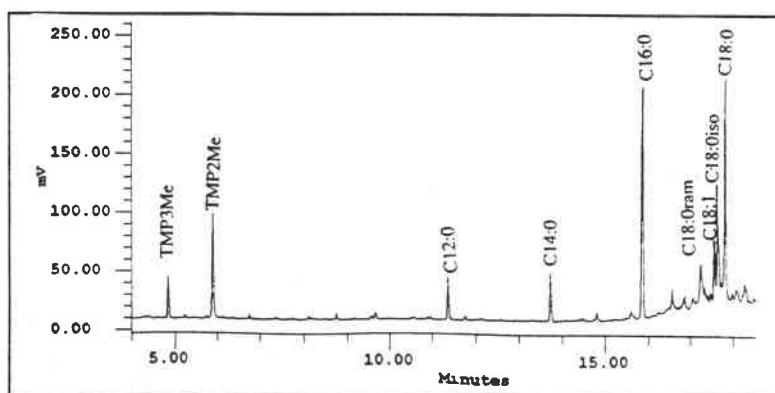


Figure III.41 : pyrogramme THM-GC de l'huile N204

L'analyse DATAM GC-MS étant impossible (cf. Chap.III, § II.2), les additifs de l'huile N204 n'ont pas été identifiés. L'étude de la dégradation de l'huile N204 au laminage concerne uniquement la base minérale et les esters de TMP.

III.2. Evolution des huiles au cours du laminage industriel

Nous avons étudié la transformation des huiles pendant les laminages industriels de Biache et Sainte Agathe par les analyses de l'émulsion usagée et des résidus d'huile présents sur la tôle.

III.2.1. Evolution de la base minérale

La comparaison des empreintes chromatographiques des extraits des émulsions usagées et des tôles laminées à Biache (N414) et à Sainte Agathe (N204) avec les huiles pures (figures III.42 et III.43) montre les mêmes évolutions : il y a une modification de l'empreinte de l'huile dans la partie du chromatogramme caractéristique de la base naphénique.

Si ce changement est peu visible pour l'émulsion, il est beaucoup plus important dans les extraits des tôles laminées.

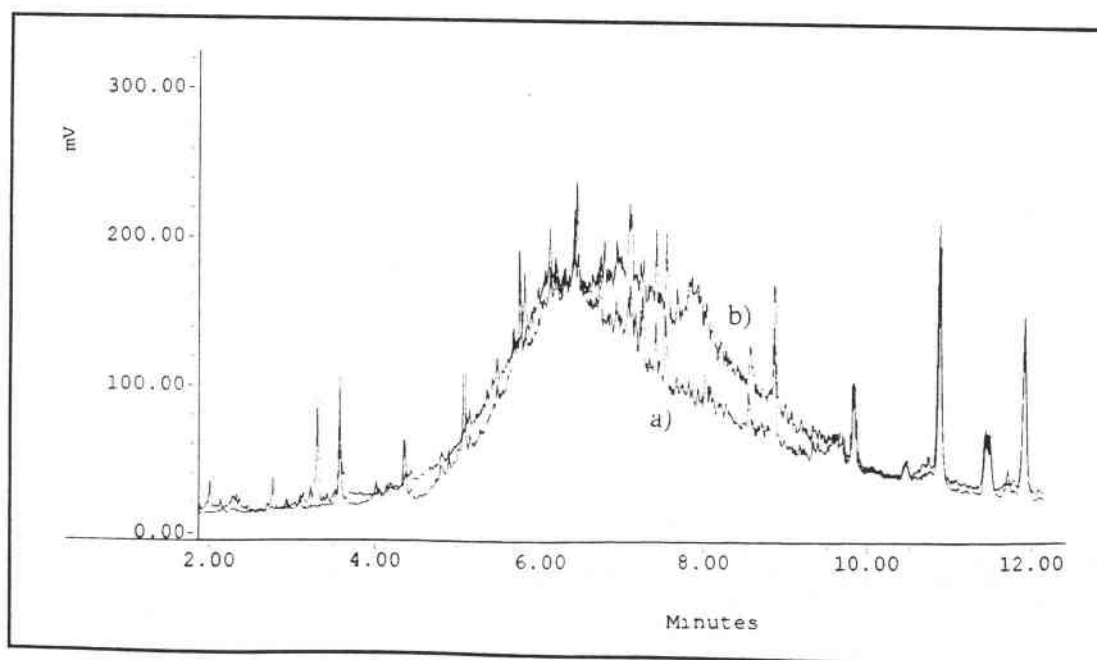


Figure III.42 : *superposition des empreintes de la base minérale dans l'huile pure N414 (a) et dans l'extrait des tôles laminées à Biache (b)*

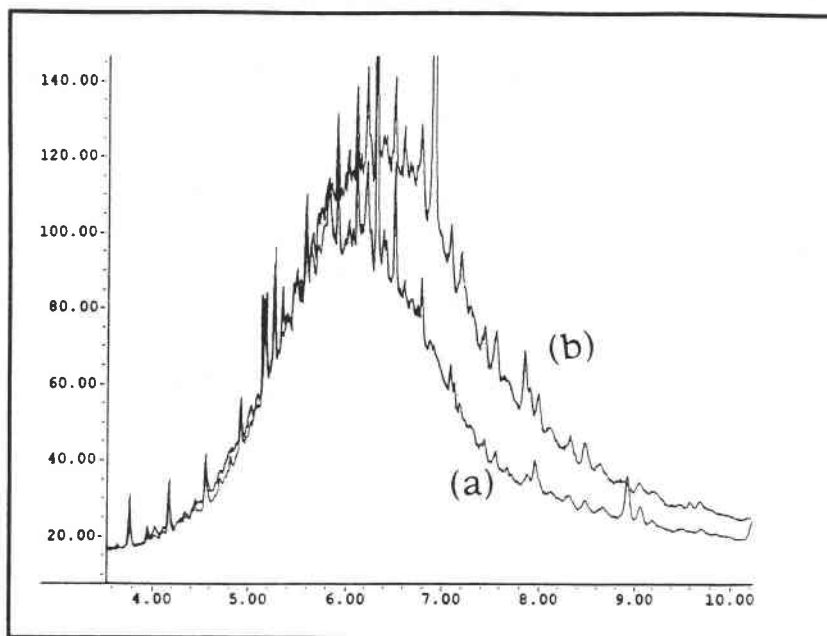


Figure III.43 : *superposition des empreintes de la base minérale dans l'huile pur N204 (a) et l'extrait des tôles laminées à Sainte Agathe (b)*

Un décalage du maximum du signal de la base vers les temps de rétention plus longs est observé sur les chromatogrammes des extraits provenant des tôles laminées industriellement avec les deux huiles.

Cette modification des empreintes chromatographiques et de la courbe de distillation de l'huile déjà constatée par Tusset et Muller (1991) peut s'expliquer par les deux phénomènes suivants :

- **une évaporation des composés les plus légers de la base dans l'emprise du laminoir** où les températures peuvent être très importantes ;
- **une pollution par des huiles étrangères provenant des paliers du laminoir (huile Morgoil)** qui sont entraînées sur la tôle par aspersion d'émulsion. Cette pollution est généralement analysée par spectroscopie infra-rouge en se basant sur le rapport des intensités $I_{(C=O)}/I_{(CH_2)}$ qui augmente dans l'extrait en cas de pollution.

Cette modification n'a pas été constatée dans les expériences de laminage en laboratoire effectuées avec l'huile N414. La deuxième hypothèse semble à priori la plus probable bien que la température du laminage en laboratoire soit très inférieure à celle du laminage industriel.

Nous avons confirmé cette dernière hypothèse grâce une analyse chromatographique de l'huile de palier Morgoil, qui est une huile paraffinique de plus haute masse molaire que la base naphénique (figure III.44). L'empreinte de l'huile Morgoil est très mal résolue. Elle montre cependant un maximum situé après celui de la base naphénique ($t_r = 7$ min.) pouvant expliquer le déplacement du maximum de l'enveloppe de la base de 6 à 7 min.

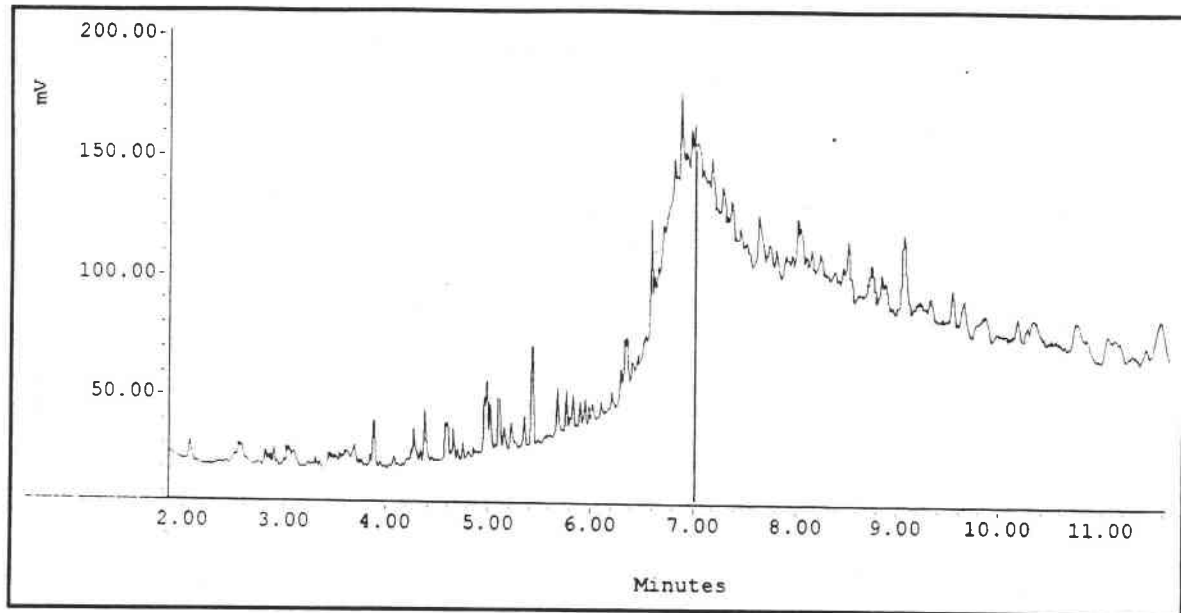


Figure III.44 : chromatogramme de l'huile Morgoil

L'analyse thermogravimétrique de l'extrait de la tôle laminée à Biache (figure III.45) ne permet pas de conclure quant à ces deux hypothèses. La modification de la courbe DTG peut avoir en effet plusieurs causes. Il est cependant tout à fait probable que le changement dans la courbe DTG soit dû à une pollution importante d'huile de palier Morgoil (au moins 20%) déjà constaté par SOLLAC lors d'analyses I.R industrielles. L'utilisation d'un marqueur chimique pour cette huile nous permettrait de confirmer cette hypothèse et de doser la pollution d'huile de palier.

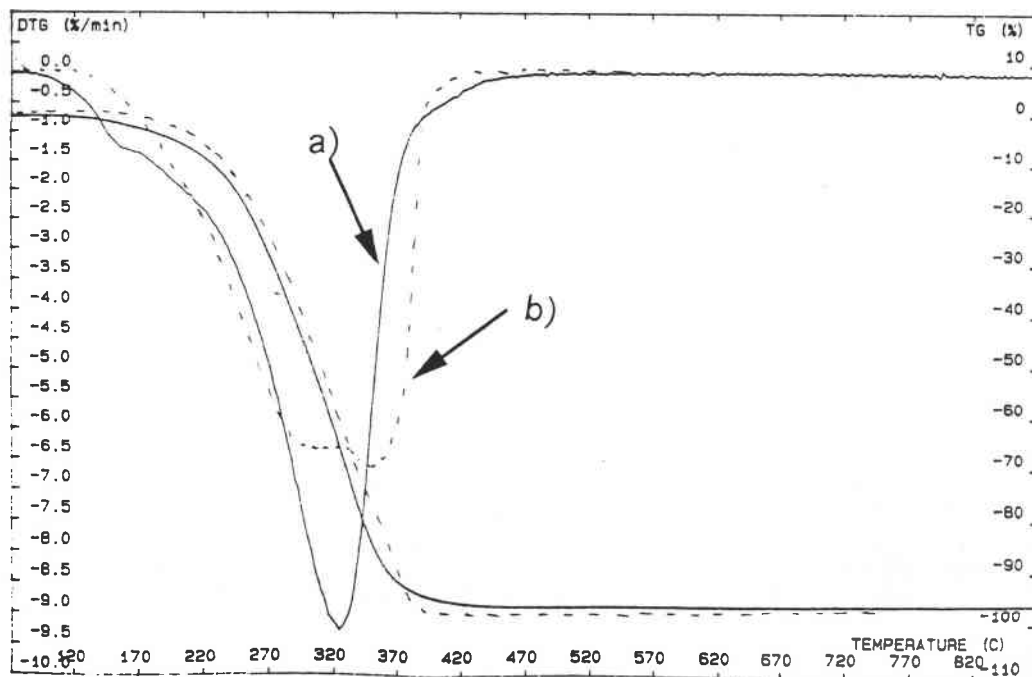


Figure III.45 : courbes ATG et DTG de l'extrait de la tôle laminée à Biache ((a)-trait plein) et de l'huile N414 ((b) - pointillés)

Afin de compléter cette étude, des analyses FTMS ont été pratiquées sur les tôles laminées en laboratoire et en industrie:

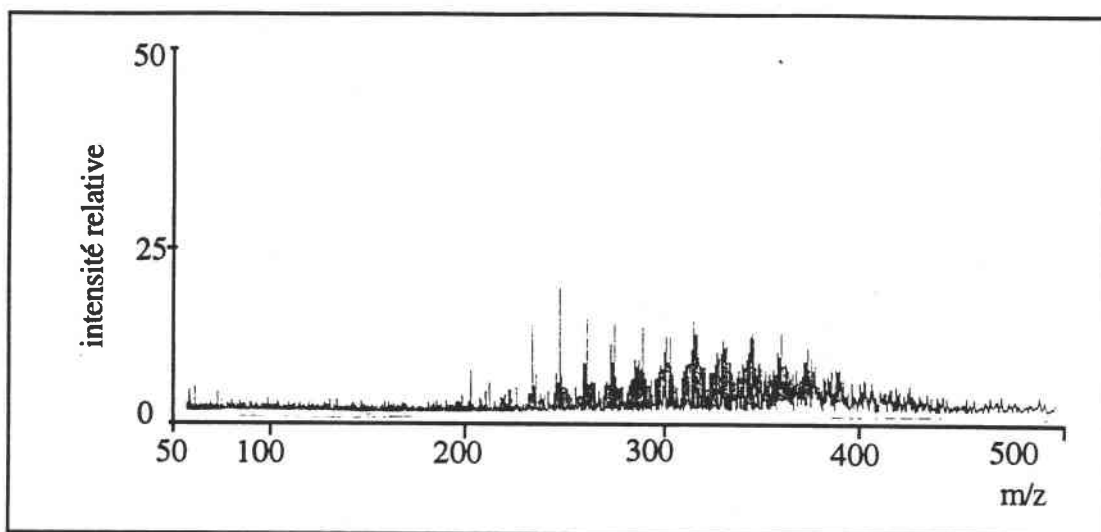


Figure III.46 : spectre FTMS de la tôle laminée à Biache
(mode d'ionisation positive, $l = 248 \text{ nm}$)

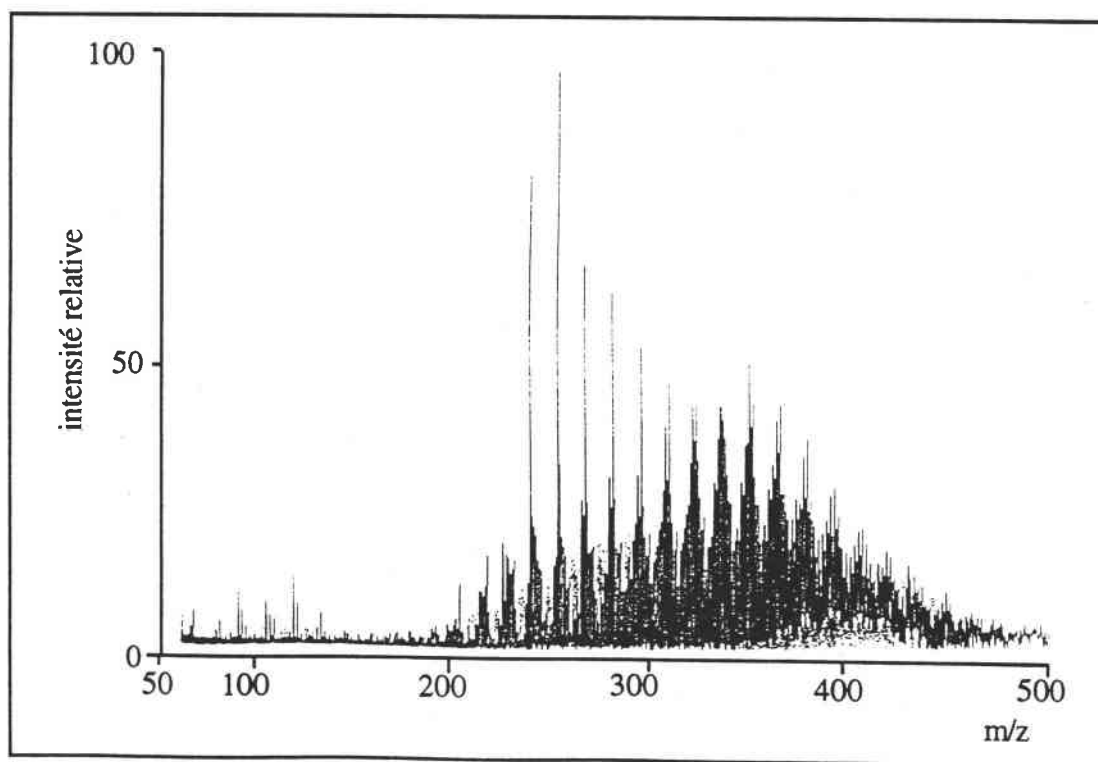


Figure III.47 : spectre FTMS de la tôle laminée en laboratoire avec l'huile N414
(mode d'ionisation positive, $l = 248 \text{ nm}$)

Les spectres réalisés en mode positif avec une irradiance laser très faible (10^6 W/cm^2) donnent des empreintes attribuées à une base minérale. Bien qu'il n'ait pas été possible d'analyser directement l'huile pure par FTMS pour des problèmes de tension de vapeur, nous

retrouvons les mêmes distributions de masse que celles observées par l'analyse GC-MS (m/z compris entre 200 et 450). L'empreinte FTMS (en mode positif) de la tôle après laminage industriel est moins intense (figures III.46 et III.47) mais il est très difficile d'observer une pollution d'huile étrangère ou une distillation de la base minérale sur le laminoir industriel (aucune différence avec la tôle laminée en laboratoire). Ces empreintes FTMS tendent plutôt à démontrer la bonne simulation du laminage en laboratoire dans le cas de la base minérale (empreintes caractéristiques en mode positif).

III.2.2. Evolution des esters et additifs au cours du laminage industriel

III.2.2.1. Analyse DATAM

L'émulsion usagée du laminoir de Biache a été analysée après filtration et évaporation de l'eau. Nous avons ainsi comparé les empreintes chromatographiques de l'émulsion (émulsion), de l'huile pure (N414) et des extraits de tôles obtenues sur le laminoir de Biache (tôle). Le chromatogramme de l'extrait polaire est très peu intense et ne modifie pas les pourcentages des différents constituants repérés sur le chromatogramme de l'extrait apolaire.

Cet extrait polaire concentré et analysé par GC-MS contient en faible proportion du monolaurate de TMP (monoC12), du tricrésylphosphate (TCP) et des composés antioxydants en très faible proportion.

L'histogramme ci-après (figure III.48) compare les pourcentages relatifs de différents composés détectés et quantifiés dans les différents échantillons analysés.

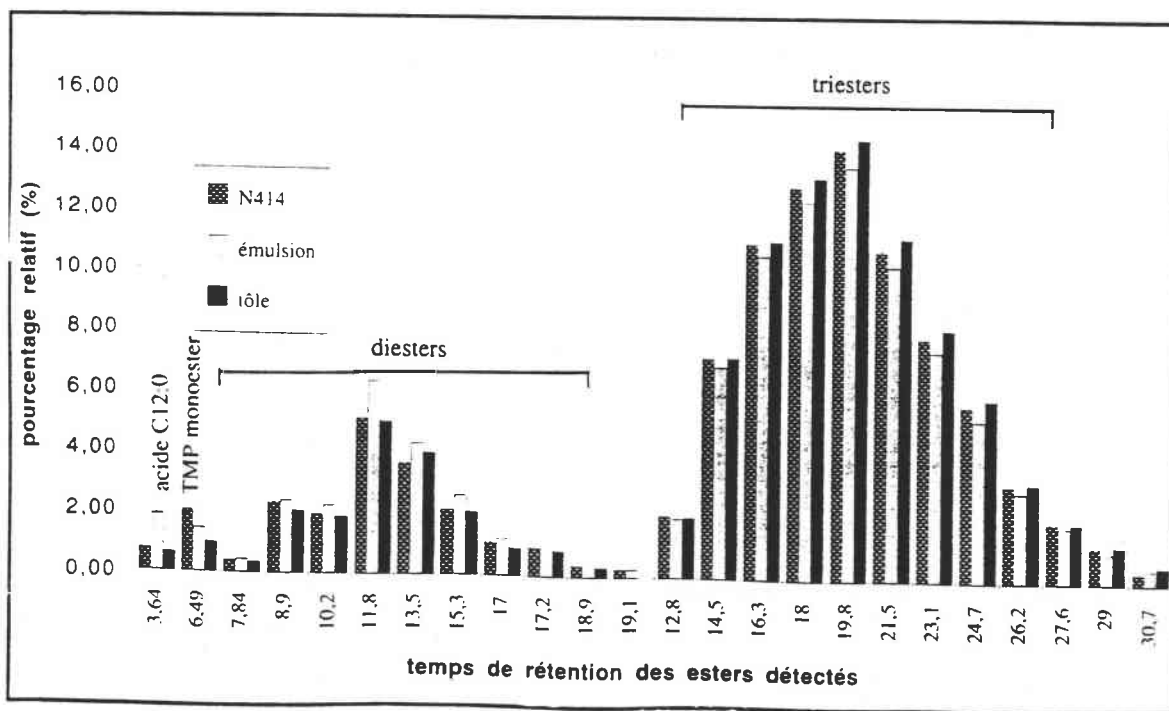


Figure III.48 : évolution de la composition des esters de l'huile N414

Nous constatons tout d'abord une grande similitude dans les empreintes chromatographiques des huiles avant et après laminage indiquant que le résidu organique présent sur la tôle laminée est essentiellement le lubrifiant industriel.

Néanmoins, nous pouvons constater certaines évolutions caractéristiques dans l'émulsion et les extraits des tôles laminées :

- dans l'émulsion, il y a une augmentation du rapport diesters/triesters et une augmentation du pourcentage relatif d'acide laurique qui est caractéristique d'une possible réaction d'hydrolyse des triesters. En revanche, le taux de monoester de TMP en C12 (TMPmonoC12) diminue aussi bien dans l'émulsion que sur la tôle.

- dans le cas des extraits (tôle), le rapport diesters / triesters est plus proche de l'huile d'origine N414 et la quantité d'acide gras libre (acide laurique) n'a pas augmenté.

Ainsi, pour l'huile N414, l'analyse DATAM donne des empreintes d'esters très proches du résidu sur la tôle laminée et l'huile neuve. Les principales différences sont la baisse des monoesters ; ceux-ci ont pu commencer à distiller comme la base naphénique ou se dégrader à la surface de la tôle pour former des composés de type carboxylate.

En ce qui concerne les différents additifs, leur évolution relative est résumée sur le graphique suivant (figure III.49) :

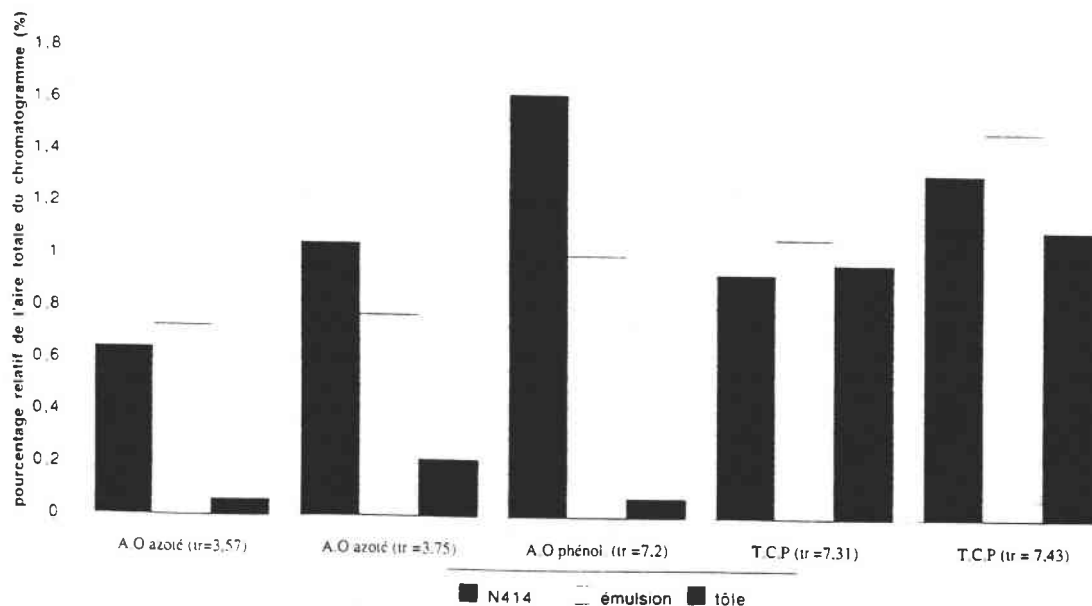
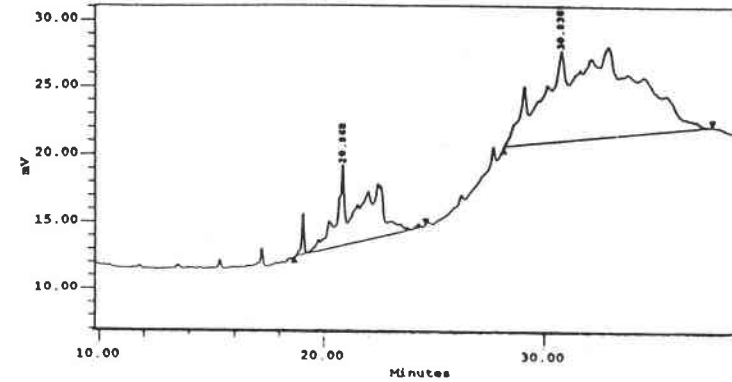
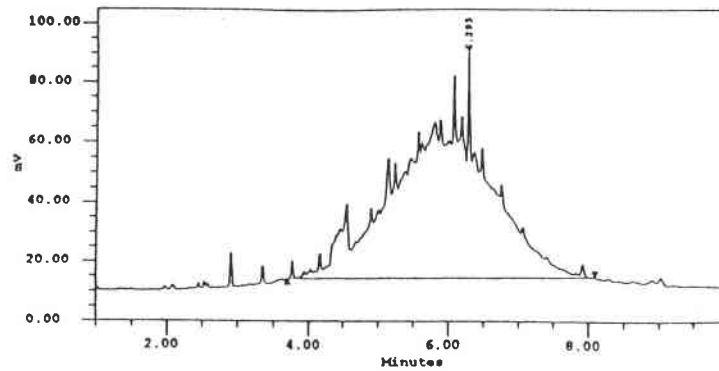
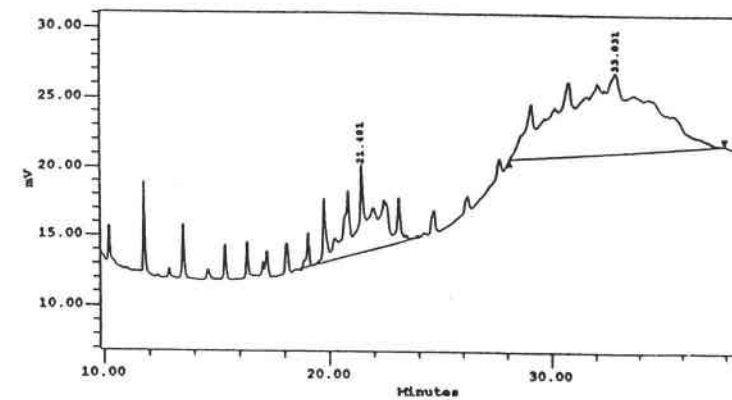
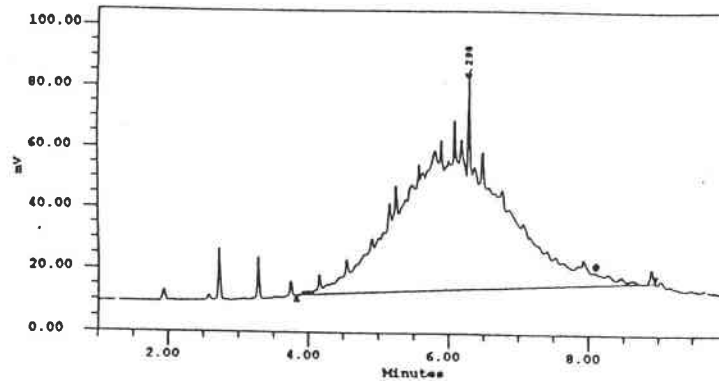


Figure III.49 : évolution des additifs anti-oxydants et anti-usure

(a)



(b)



(c)

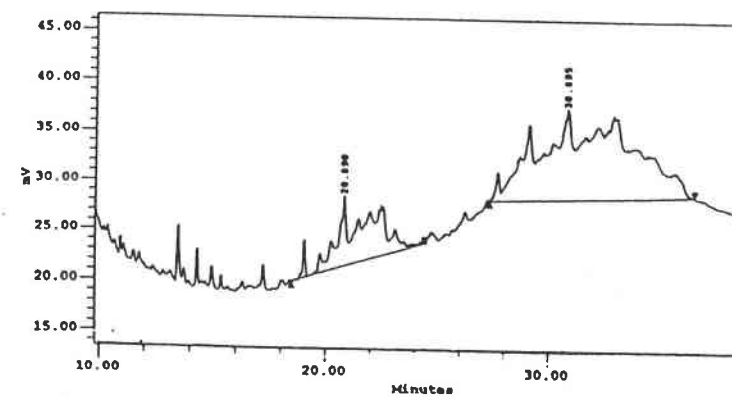
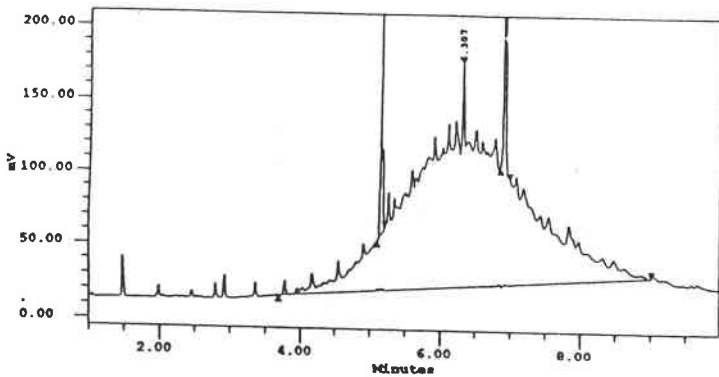


Figure III.50 : Evolution de l'huile N204 pendant le laminage industriel
 (a) huile, N204 (b) émulsion, usagée Ste Agathe (c) l'extrait de tôles laminées à Ste Agathe

Les additifs antioxydants sont présents en quantité plus faible dans les extraits des tôles que dans l'émulsion et l'huile. Nous pouvons penser soit qu'ils sont soit partiellement entraînés par l'émulsion (cas des émulsifiants selon Tusset et al. (1993)), soit qu'ils aient réagi avec la surface de la tôle lors des différentes passes (l'échauffement de la tôle peut initier l'oxydation de l'huile).

Les additifs anti-usure, plus particulièrement les pics correspondant au tricrésylphosphate, se retrouvent en quantité importante dans l'émulsion et sur la tôle laminée révélant qu'une très faible partie des phosphates s'est dégradée pendant le laminage à froid.

Des analyses similaires effectuées sur l'huile N204 et les tôles laminées à Sainte-Agathe donnent des empreintes mal résolues quasi-identiques au niveau des esters avant et après laminage (figure III.50).

III.2.2.2. Analyse THM-GC

a) Huile N414

Comme dans le cas du laminage en laboratoire, l'empreinte THM de la tôle provenant de Biache est pratiquement identique à celle de l'huile N414 (figure III.51). Les remarques faites pour l'acide oléique au niveau du laminage en laboratoire sont plus nettes, mais le temps de stockage entre le laminage industriel et l'analyse a été supérieur à un mois, période durant laquelle une dégradation de l'acide oléique peut avoir eu lieu par catalyse du fer (cf. Chap.5).

Par rapport à l'huile N414 pure, nous constatons également une légère diminution des acides gras en C8 et C10 qui peut être attribuée à un début d'évaporation ou de dégradation des esters les plus légers.

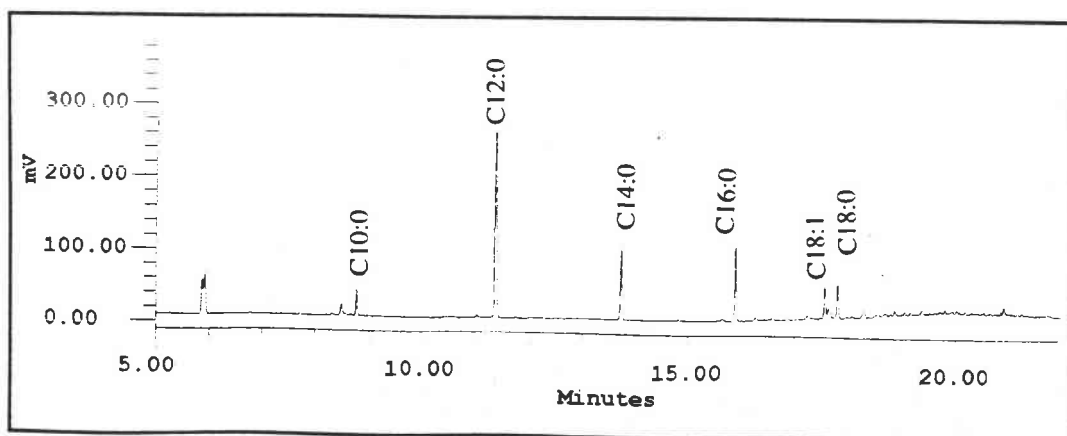


Figure III.51: pyrogramme THM-GC de la tôle laminée à Biache (N414)

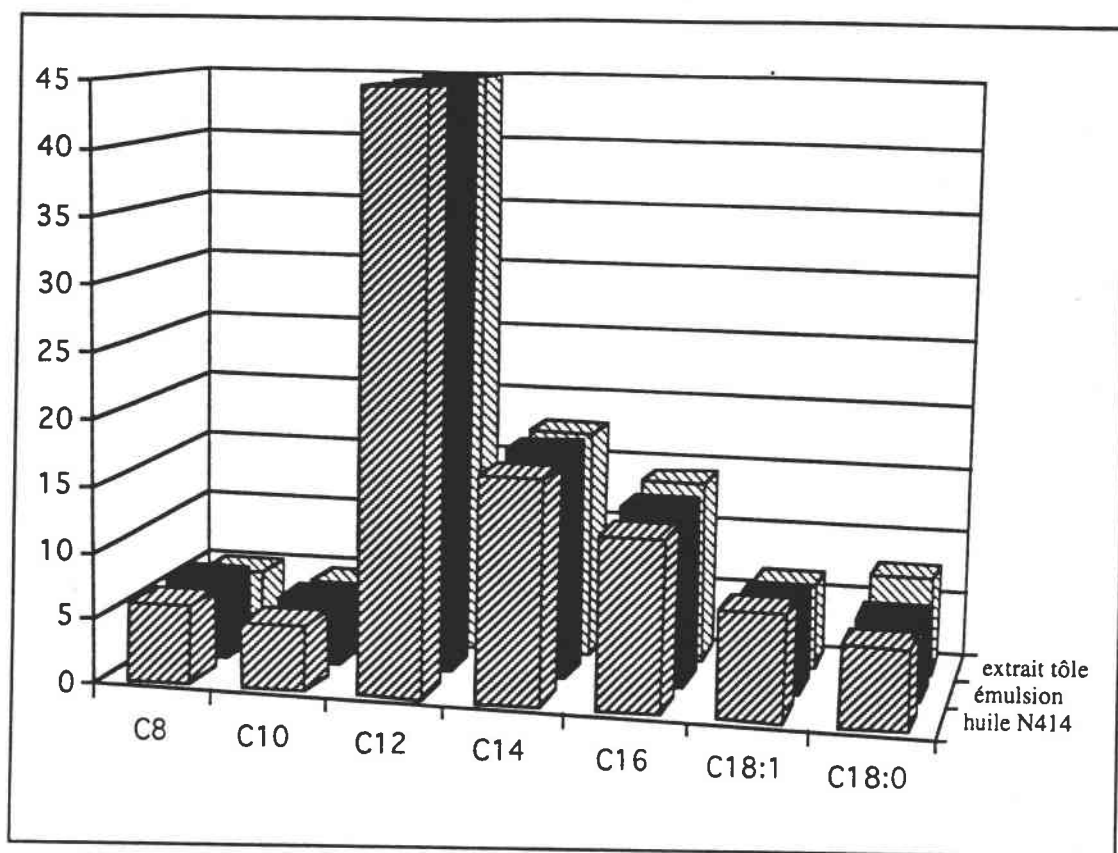


Figure III.52 : évolution de la composition des esters de l'huile N414

b) Huile N204

Lors de l'analyse de la tôle laminée à Sainte Agathe, l'acide oléique (présent dans l'huile N204 et dans l'émulsion) n'est plus détecté prouvant la dégradation des esters à base d'acide oléique (figure III.53). Ce phénomène, qui n'a pas été constaté lors du laminage en laboratoire (figure III.54), pourrait être dû à la température très importante relevée au niveau du laminage industriel (160°C) favorisant l'oxydation de la double liaison C=C présente dans l'acide oléique malgré la présence d'antioxydants dans l'huile.

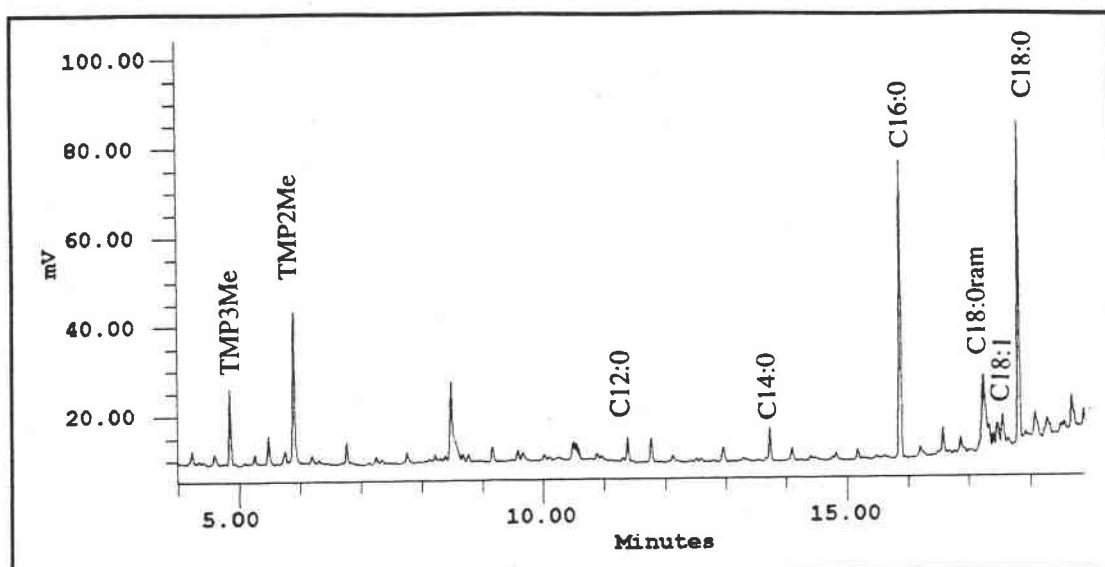


Figure III.53 : pyrogramme THM-GC de la tôle laminée à Sainte Agathe (N204)

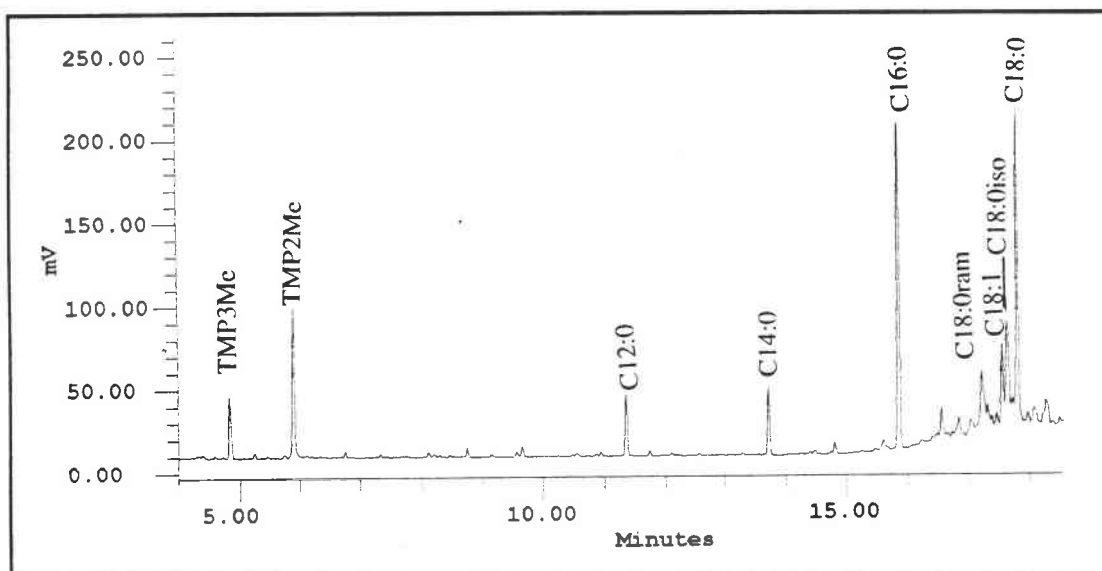


Figure III.54 : pyrogramme THM-GC de la tôle laminée en laboratoire avec l'huile N204

Si l'empreinte globale des résidus de laminage industriel est très proche de celle des huiles, une légère diminution de la proportion des méthylesters les plus légers (C8, C10) a été observée au profit des méthylesters saturés les plus lourds (C16:0, C18:0). Afin de mieux apprécier les composés les plus difficilement extractibles et susceptibles de se dégrader au contact du fer pendant le recuit, et étant donnée la sensibilité de la méthode THM, nous l'avons appliquée à l'analyse des tôles laminées de Biache (huile N414) après extraction à l'hexane et au mélange eau/éthanol.

● **Analyse des composés résiduels de l'huile N414 non extractibles par agitation sous ultrasons.**

Nous constatons sur les figures III.55 et III.56 que des composés carboxylés restent sur la tôle après extraction. Par ailleurs, la répartition des différents acides gras dans l'huile n'est plus la même, et les méthylesters en C16 et C18 (pourtant minoritaires dans l'huile N414) sont présents au même titre que ceux en C12 et C14, alors que les méthylesters en C8 et C10 ont disparu. Après une double extraction, l'empreinte est globalement moins intense et la tendance à l'inversion de distribution (C12 et C14 ne sont plus majoritaires) est confirmée.

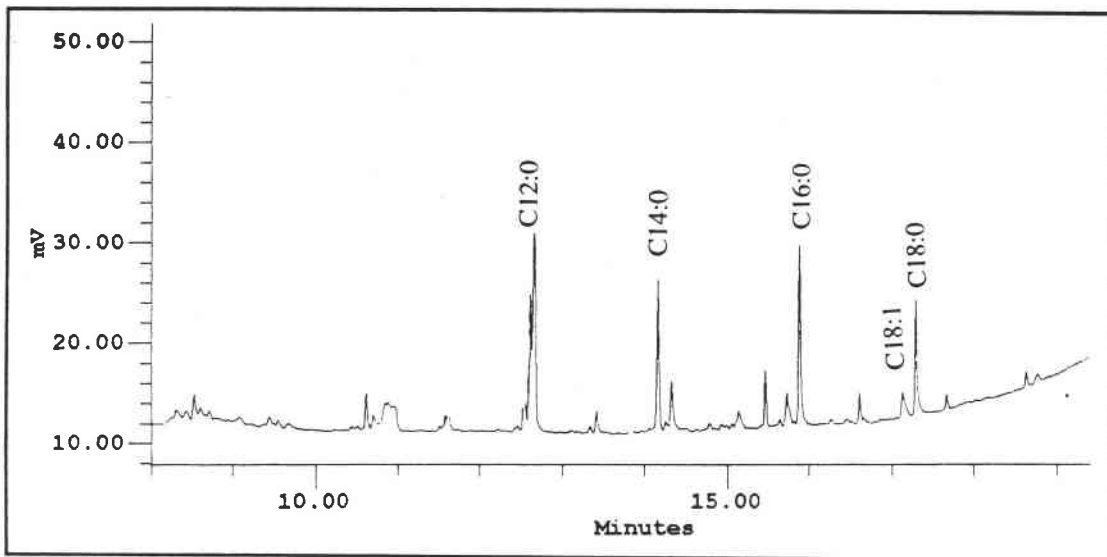


Figure III.55 : pyrogramme THM-GC des tôles laminées de Biache et lavées à l'hexane sous ultrasons

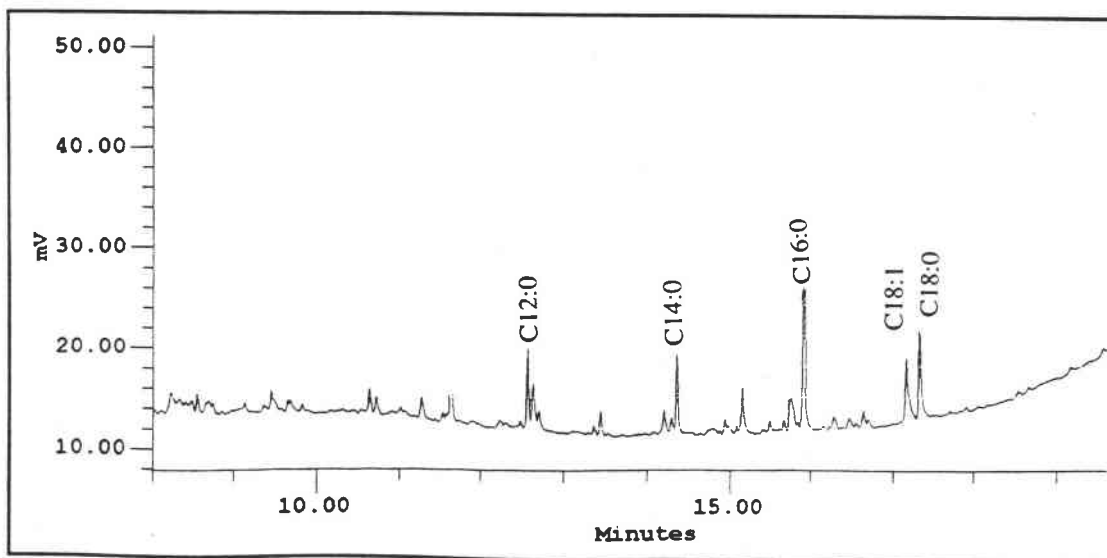


Figure III.56 : pyrogramme THM-GC des tôles de Biache lavées à l'hexane puis au mélange eau/éthanol sous ultrasons

Par la même méthode THM-GC, nous avons analysé les résidus de fines de fer recueillies par extraction à l'hexane sous ultrasons (figure III.57).

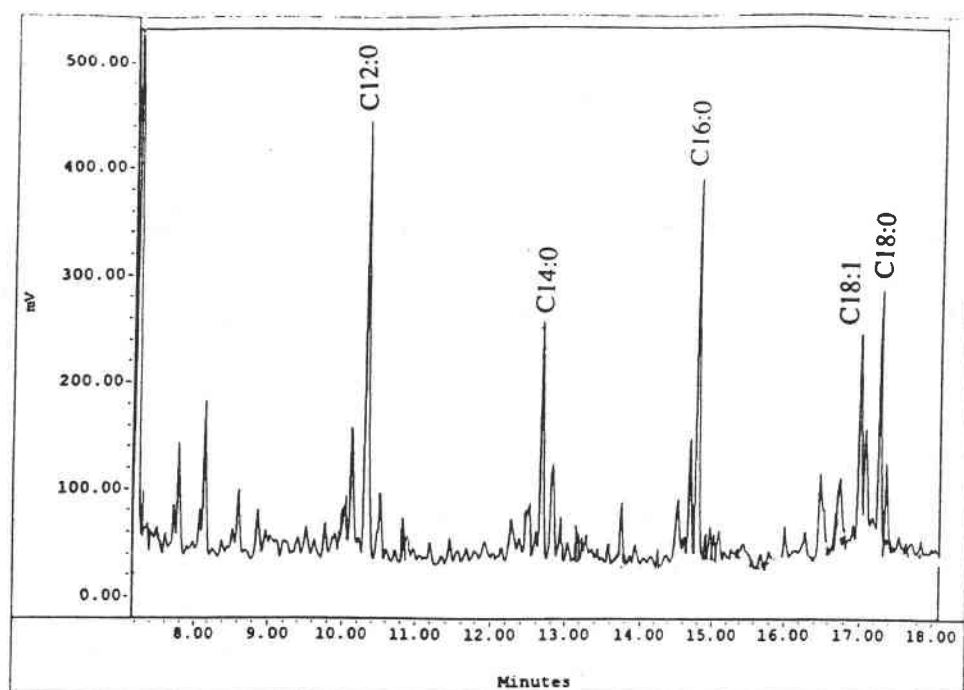


Figure III .57 : pyrogramme THM-GC des fines de fer d'extraction des tôles de Biache

A l'inverse de la surface des différentes tôles lavées, l'empreinte chromatographique des fines de fer est plus proche de celle de l'huile initiale (méthylester en C12 majoritaire). Toutefois, les méthylesters les plus légers (C8, C10) ne sont plus détectés et d'autres composés non identifiés sont présents entre les pics des méthylesters linéaires.

Grâce à cette méthode, nous avons identifié rapidement et sans extraction les groupements carboxyle sous forme ester ou acide mais aussi les savons de fer à la surface des tôles comme le prouve l'expérience de pyrolyse méthylée (en présence de TMAH) du myristate de fer $(C_{13}H_{27}COO)_2Fe$. Cette analyse conduit au méthylester de l'acide myristique (C14:0) comme pour les esters et acides correspondants (figure III.58).

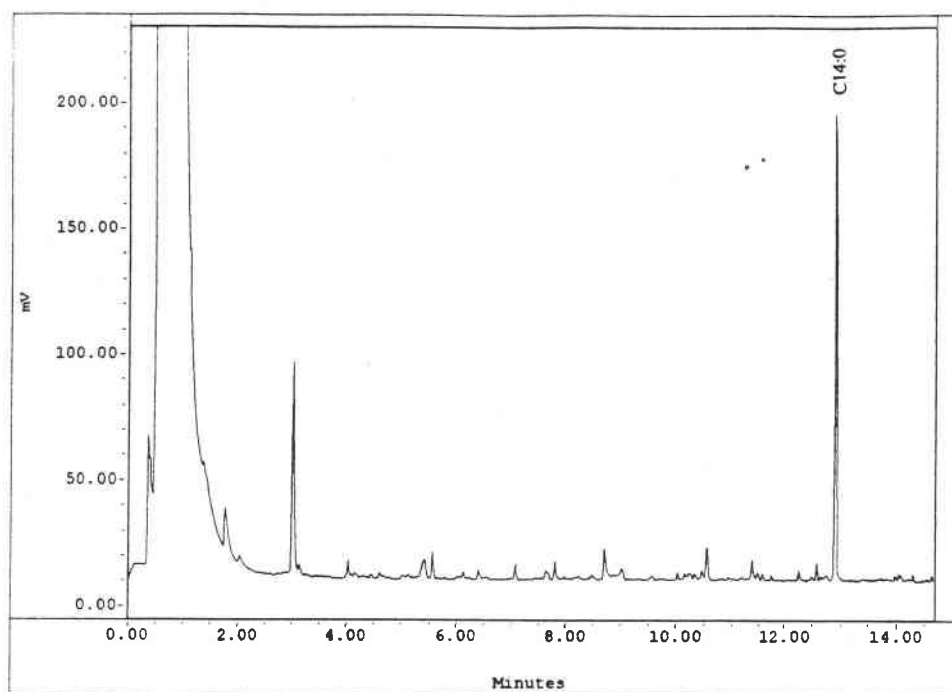


Figure III.58 : pyrogramme THM-GC du myristate de fer : $(C_{13}H_{27}COO)_2Fe$

La pyrolyse méthylée avec le TMAH nous permet d'identifier l'ensemble des acides gras présents dans l'huile, c'est-à-dire les esters, les acides carboxyliques et les carboxylates de fer. Par contre, tous ces composés conduisant à la formation des méthylesters correspondants, il s'avère impossible de distinguer les esters résiduels des carboxylates formés à la surface de la tôle par cette méthode et nous devons faire appel à un agent méthylant sélectif.

III.2.2.3. Pyrolyse méthylée en présence de TMAAc

Nous avons employé la pyrolyse méthylée en présence de **TMAAc (acétate de tetraméthylammonium, $(CH_3)_4N^+$, CH_3COO^-)** permettant de méthyler sélectivement les acides carboxyliques et autres carboxylates sans réagir avec les esters (cf. Chap.2). Cette méthode est appliquée aux tôles laminées à Biache, aux fines de fer et aux tôles lavées provenant de l'extraction.

Le pyrogramme de la tôle de Biache, obtenu en présence de TMAAc, est très différent de celui obtenu en présence de TMAH (figure III.59). En présence de TMAAc, les esters 400 ne sont pas méthylés et restent intacts (22 min. < tr < 26 min.). Une proportion importante de méthylesters est tout de même détectée à la surface de la tôle en présence de TMAAc. Cette

partie provient des acides et carboxylates présents sur la tôle après laminage. Leur distribution est identique à celle présente sur le pyrogramme en présence de TMAH.

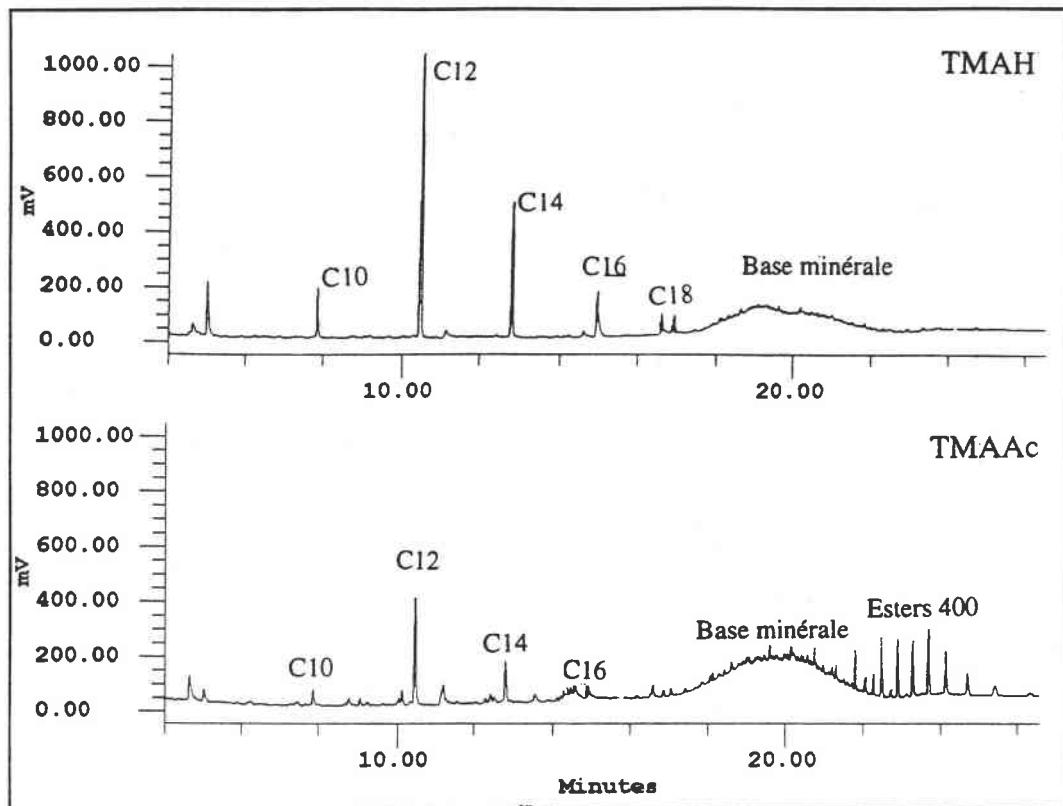


Figure III.59 : pyrogrammes méthylés des tôles de Biache en présence de TMAH et TMAAc

La même expérience (pyrolyse en présence de TMAAc) réalisée sur l'huile N414 pure montre une proportion de méthylesters inférieure à celle détectée sur la tôle, mais l'évaluation de cette différence, qui peut être attribuée à l'effet du laminage, demande une étude plus complète.

● *Analyse des composés résiduels de l'huile N414 persistant sur la tôle ou les fines de fer d'extraction après agitation sous ultrasons*

Concernant les composés carboxylés persistant sur la tôle ou sur les fines de fer après extraction nous pouvons affirmer que **les méthylesters détectés sur les pyrogrammes THM (TMAH) (figures III.55 et III.56) sont également mis en évidence par pyrolyse méthylée en présence de TMAAc (figures III.60 et III.61).** Ces derniers ne peuvent donc pas être attribués aux esters de TMP résiduels mais bien aux acides ou carboxylates liés au fer.

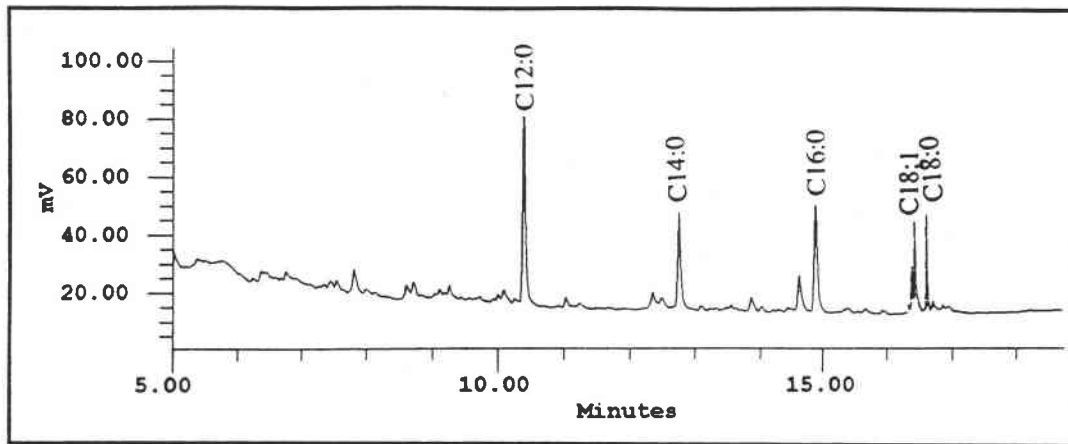


Figure III.60 : pyrogramme méthylé avec le TMAAc
d'une tôle après extraction sous ultrason à l'hexane

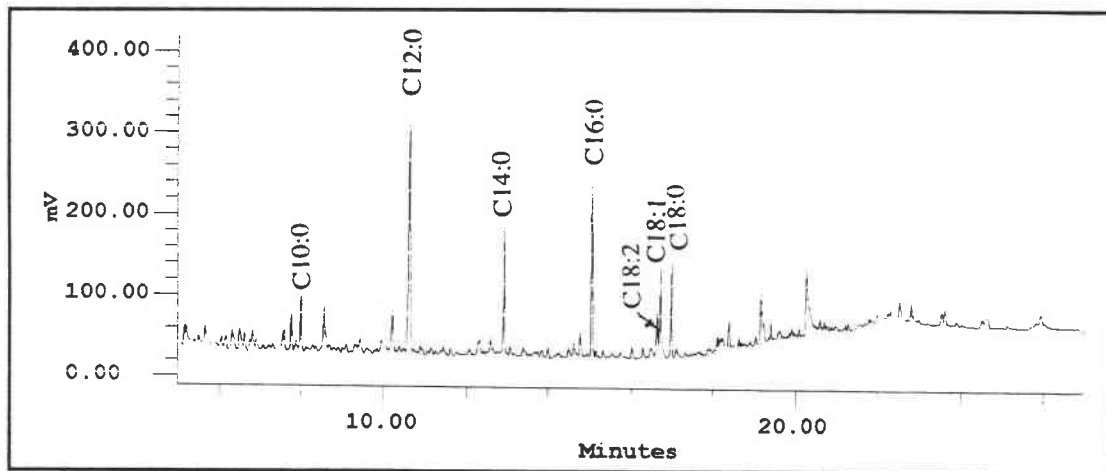


Figure III.61 : pyrogramme méthylé avec le TMAAc
des fines de fer extraites par agitation des tôles de Biache dans l'hexane

Il reste en surface de la tôle laminée et lavée des composés de type carboxylate fortement adsorbés qu'il faudra suivre attentivement au niveau du recuit. En effet, étant donnée la sensibilité de la pyrolyse méthylée avec ces deux agents méthylants. Cette méthode est certainement adaptée à l'étude des résidus présents à la surface des tôles recuites.

Cette méthode peut être comparée aux analyses FTMS qui avaient donné des résultats prometteurs dans la détection à la surface des tôles d'ions carboxylates caractéristiques des acides gras et savons de fer (Krier, 1992).

III.2.2.4. Analyses FTMS

Les analyses des tôles laminées ont été réalisées suivant la procédure décrite dans le chapitre II dans des conditions de désorption (Irradiance = 10^6 W/cm²) à 248 nm.

Les spectres FTMS en mode négatif des tôles laminées en laboratoire et en industrie (figures III.62 à III.65) nous ont permis de retrouver les acides gras majoritaires présents dans l'huile, ceci grâce aux ions RCOO⁻ formés après ablation/ionisation laser des esters et des acides présents à la surface de la tôle. Les analyses FTMS montrent des distributions d'acides gras caractéristiques des huiles utilisées et confirment les analyses effectuées par pyrolyse méthylée. Nous pouvons également observer dans le cas de l'huile N204 que, conformément aux résultats des analyses THM, le laminage industriel pour la tôle de Sainte Agathe fait apparaître un taux d'acide oléique (C18:1) plus faible que le laminage en laboratoire.

Il convient également de remarquer la présence importante du pic de masse $m/z = 424$ détecté sur les spectres des tôles laminées avec l'huile N414 (laboratoire et industrie) qui peut être attribué au composé antioxydant : le 4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tertiobutylphénol) (masse M= 424 g/mol) (figure III.34). Ce composé qui avait été détecté en très faible quantité dans les chromatogrammes DATAM des extraits semble encore présent en quantité significative à la surface de la tôle. Une étude de la désorption de cette molécule standard devrait nous permettre de conclure définitivement.

Cette technique à caractère plus qualitatif a également été testée sur la surface des tôles recuites. Des problèmes de sensibilité ont été rencontrés sur les tôles présentant de faibles taux de carbone de surface, ce dernier étant de plus réparti de manière hétérogène (à l'échelle de la microsonde : 10 μ m). Les analyses n'ont pas permis de reproduire les résultats encourageants qui avaient été obtenus sur des tôles recuites relativement "sales" (Cford compris entre 20 et 30 mg/m²).

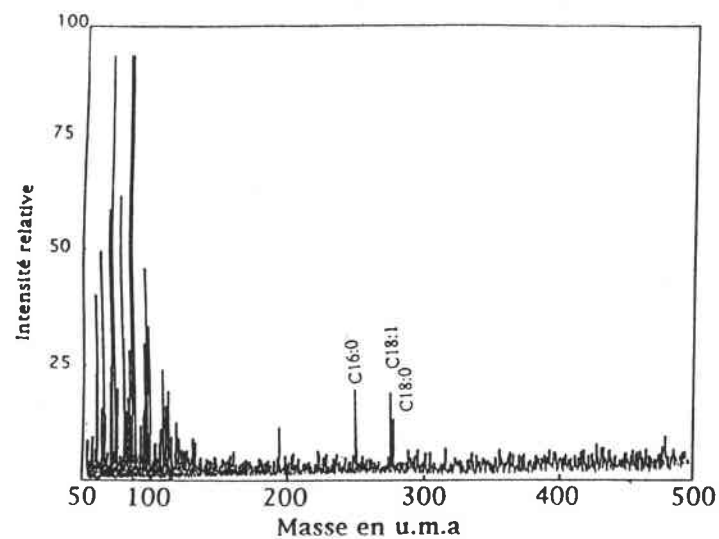


Figure III.62 : spectre FTMS de la tôle laminée avec l'huile N204 en laboratoire (mode d'ionisation négative, $\lambda = 248$ nm)

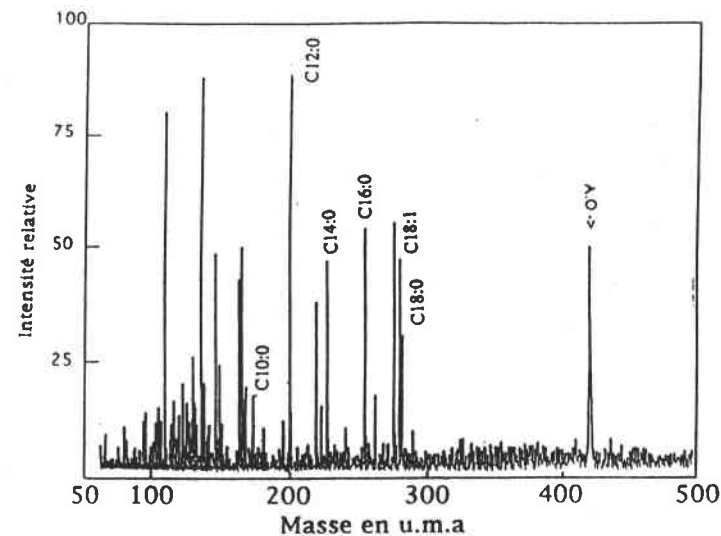


Figure III. 63 : spectre FTMS de la tôle laminée avec l'huile N414 en laboratoire (mode d'ionisation négative, $\lambda = 248$ nm)

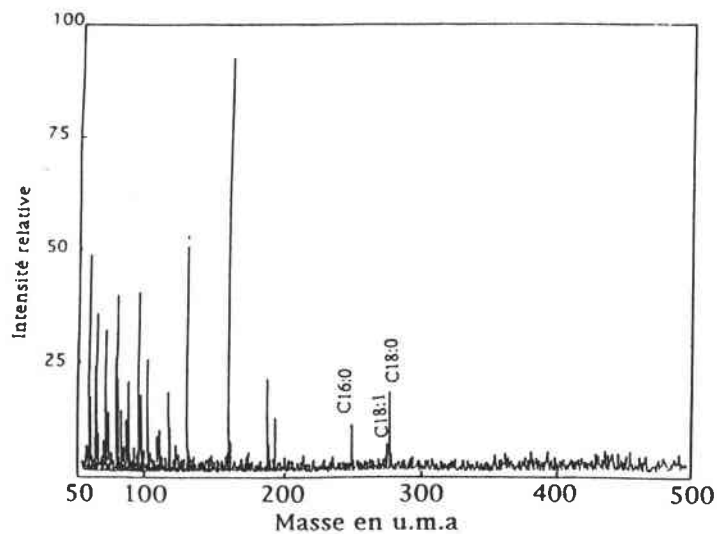


Figure III. 64 : spectre FTMS de la tôle laminée avec l'huile N204 en industrie (Sainte Agathe) (mode d'ionisation négative, $\lambda = 248$ nm)

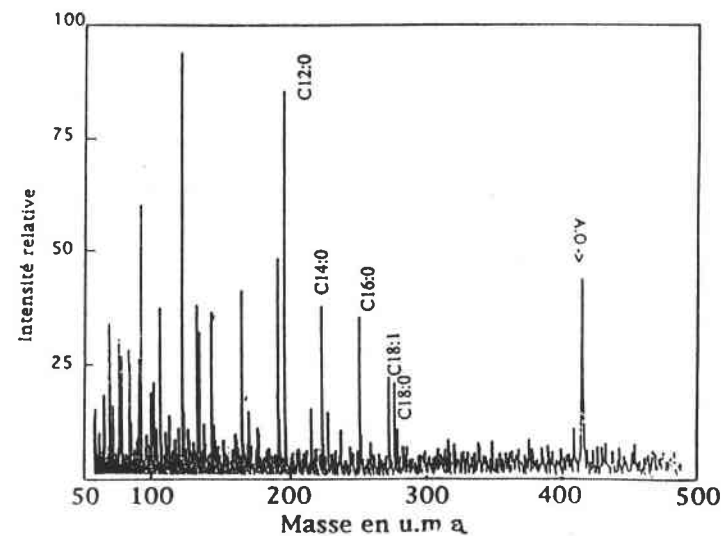


Figure III. 65: spectre FTMS de la tôle laminée avec l'huile N414 en industrie (Biache) (mode d'ionisation négative, $\lambda = 248$ nm)

Conclusion

L'analyse des huiles choisies par différentes méthodes basées en grande partie sur la chromatographie a permis d'identifier les composés majoritaires des huiles et d'établir des empreintes caractéristiques pour étudier leur dégradation.

Les deux lubrifiants choisis, **N204 et N414**, possèdent environ 45% et 50% de base **naphénique** constituée en majorité d'hydrocarbures naphéniques, aromatiques, et paraffiniques avec des longueurs de chaîne comprises entre C18 et C36.

Les esters synthétiques présents dans les deux huiles sont des **di et triesters de triméthylolpropane** : des esters majoritairement en C16 et C18 dans le cas de l'huile **N204** et des esters plus légers (50% C12:0) pour l'huile **N414**. Les deux huiles contiennent entre 30 et 40% de diesters et ont un taux d'acides gras insaturés faibles (< 10%).

Les additifs des huiles n'ont pas été tous identifiés mais certains ont été repérés par GC-FID. Toutefois, la GC-MS a permis la mise en évidence du **tricrésylphosphate comme additif anti-usure** et des composés **anti-oxydants de type azidométhylbenzène et méthylène-bis -(2, 6-di-tertiobutylphénol) (MDTPh)** dans l'huile **N414**.

La transformation de l'huile et des différents composés pendant le laminage a été étudiée grâce à la simulation de laminage en laboratoire : cette simulation permet d'obtenir des tôles avec des taux d'huile voisins de ceux rencontrés en industrie et avec des taux de fer de surface très importants en raison de la rugosité des cylindres de laminage. L'analyse des tôles laminées en laboratoire et en industrie a permis par la comparaison des empreintes des lubrifiants, avant et après laminage, d'étudier leurs évolution à la surface de la tôle :

- pour la base minérale, aucun changement dans l'empreinte chromatographique après laminage en laboratoire n'est constaté, alors que, pour l'empreinte DATAM de l'extrait de la tôle industrielle (N204 et N414), un décalage du maximum chromatographique de la base vers les plus hautes masses s'est produit et peut s'expliquer par deux phénomènes distincts :

- la distillation des composés les plus légers de la base dans l'emprise du laminage ;
- **la pollution de la tôle par d'autres lubrifiants** de type coupe pétrolière comme les **huiles de palier ou Morgoil** qui peuvent être entraînés par les aspersion d'émulsion et tomber sur la tôle. Ces huiles souvent plus lourdes que la base minérale modifient l'empreinte chromatographique et le thermogramme de l'huile sur la tôle.

Si le premier phénomène peut avoir lieu, ce dernier semble minoritaire au vu de la modification trop importante des empreintes caractéristique d'une pollution externe d'huile de palier Morgoil.

- pour les esters, les empreintes chromatographiques DATAM et THM-GC après laminage en laboratoire sont **quasiment identiques à l'huile de départ**.

L'analyse par THM-GC, qui permet d'analyser directement le résidu d'huile sur la tôle sans extraction préalable, montre une **légère diminution des esters de TMP à base d'acide oléique (C18:1)**. Cette diminution est encore plus marquée dans le résidu sur la tôle industrielle et après un stockage prolongé. L'oxydation des acides insaturés peut avoir eu lieu pendant le laminage comme pendant le stockage à la surface de la tôle.

- pourtant, l'additif **antioxydant phénolique MDTPh** de l'huile N414 **semble encore présent sur la tôle (FTMS)** après laminage (industriel et laboratoire) et serait fortement adsorbé. Les réactions d'oxydation ultérieures peuvent se produire pendant le stockage prolongé ou même après au recuit. Pour les autres additifs, il convient de noter que les additifs azotés anti-oxydants ne sont plus détectés sur la tôle qu'en très faible quantité alors que l'additif anti-usure tricrésylphosphate (TCP) de l'huile N414, est présent dans la même proportion après les laminages en laboratoire et industriel.

- Il subsiste sur la tôle laminée après extraction par solvant des composés résiduels liés à la surface et aux fines de fer. En particulier, une quantité importante de **carboxylates résiduels apparemment formés plus favorablement avec les acides gras les plus lourds** [Py (TMAAc)-GC].

L'évaluation des simulations de laboratoire est à priori concluante : les analyses FTMS montre une grande similitude entre les empreintes des résidus d'huile après laminage industriel et en laboratoire. Les analyses par pyrolyse-GC des tôles laminées en laboratoire et en industrie affichent des empreintes similaires avec une plus grande dégradation des esters (décarboxylation) et notamment des diesters (par rapport à l'analyse de l'huile pure déposée sur un substrat d'acier propre).

Pourtant, l'analyse DATAM montre une modification dans l'empreinte de l'huile après laminage industriel non observée en laboratoire et la méthode THM fait apparaître une décomposition des composés à base d'acide oléique plus marquée pendant le laminage industriel. Ces paramètres ne devront pas être oubliés dans l'analyse des recuits de ces tôles laminées en laboratoire.

Enfin, ce chapitre met également en lumière une nouvelle technique pour l'analyse directe des tôles laminées : la pyrolyse méthylée (THM-GC). Cette dernière permet :

- de connaître la formulation des esters synthétiques présents dans l'huile ;
- de suivre leur évolution à la surface de la tôle.

Par ailleurs, la découverte et l'utilisation d'un nouvel agent méthylant sélectif pour les acides et carboxylates (le tetraméthylammonium acétate : TMAAc) doit permettre au vu des premières analyses réalisées dans ce chapitre, de quantifier rapidement les acides gras libres présents dans l'huile et leur évolution à la surface de la tôle (hydrolyse, saponification).

Enfin, le caractère quantitatif de la technique THM-GC ouvre également la potentialité analytique suivante : il s'avère possible de **mesurer des taux d'huile rapides** (étalonnage préalable sur l'huile) et de **contrôler la composition de l'huile sans extraction préalable et sur des échantillons laminés de petite taille ($< 1 \text{ cm}^2$)**.

Au regard de ces résultats, nous allons maintenant étudier la dégradation au recuit des résidus de laminage correspondant à chaque classe de composés grâce à des simulations de recuit "base" suivies des caractérisations par les méthodes d'analyse pyrolytique mais aussi par d'autres techniques d'analyse de surface.

CHAPITRE IV

RECUITS ET TRAITEMENTS THERMIQUES

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, après le laminage à froid, les tôles sont recuites pour leur conférer les propriétés mécaniques désirées. Parmi les deux modes de recuit utilisés, le recuit base en bobine serrée est effectué la plupart du temps sans dégraissage préalable. Si ce procédé permet généralement d'obtenir les propriétés de surface satisfaisantes, il arrive que les pollutions carbonées soient plus importantes et gênent l'adhérence des revêtements obtenus lors de traitements postérieurs.

L'origine et les mécanismes de formation de cette pollution carbonée a déjà donné lieu à de nombreuses études où la dégradation des résidus de laminage au contact de l'acier tient un rôle primordial. La difficulté des recherches vient surtout de la faible quantité des pollutions à la surface des tôles recuites, ce qui suppose l'utilisation des techniques particulièrement sensibles que nous avons entrevues dans le chapitre I.

Les objectifs de ce chapitre sont de deux ordres :

- le premier est la **quantification de la pollution carbonée présente sur les tôles recuites et la caractérisation des résidus carbonés encore présents à haute température.**
- le second objectif concerne **l'évolution des différents constituants et plus particulièrement des esters au cours du recuit** grâce à la réalisation de recuits de tôles laminées à basse température mais aussi grâce à des traitements thermiques sur des mélanges fer-huile.

Ainsi, dans une brève présentation nous faisons état des principales études effectuées puis, une seconde partie traite de la caractérisation et quantification des résidus carbonés présents sur les tôles recuites à haute température (carbone Ford, Py-GC, THM-GC) en fonction du lubrifiant et des conditions de recuit. Ensuite afin de mieux appréhender les différentes étapes de formation des résidus à la surface de la tôle, nous avons effectué différents traitements de recuit à basse température (simulation de recuit base, traitement thermique en four tubulaire). Enfin nous avons fait appel aux traitements thermiques en nacelle de différents mélanges lubrifiant/poudre de fer pour caractériser les résidus organiques obtenus en plus grande quantité par d'autres techniques (I.R, CES, MS) complémentaires. Cette étude basée avant tout sur la contribution primordiale de la dégradation des esters dans la pollution de surface après recuit, devrait nous permettre de mieux appréhender les mécanismes de dégradation thermique en fonction de différents paramètres (température, substrat, atmosphère).

I. Bibliographie

L'analyse de la propreté de surface des tôles traitées par recuit base sous des atmosphères HNX ou H_2 a pratiquement toujours été évaluée en terme de quantité de carbone mesurée généralement par la méthode FORD. Depuis, Châtelain et Leroy (1984), grâce à des méthodes d'analyse telles que SDL, Carbone Ford, XPS, ont montré que la couche de pollution présente sur la bande est composée de 12% de carbone et de 45 à 80% en poids de fines de fer. Ce carbone résiduel, résultant de l'élimination incomplète des résidus d'huile de laminage, peut se présenter sous différentes formes : minéral (amorphe et graphitique) et organique.

Il existe également d'autres enrichissements qui proviennent d'un phénomène de diffusion et d'oxydation sélective d'éléments d'alliages. Dans une autre étude basée sur l'analyse les dégagements gazeux sous recuit industriel HNX (H_2O , CO_2 , CO , CH_4), Chatelain et Leroy (1988) ont proposé un mécanisme de formation du carbone de surface en considérant que la totalité des composés organiques est transformée en carbone primaire dont le schéma réactionnel est présenté ci-dessous (figure IV.1) :

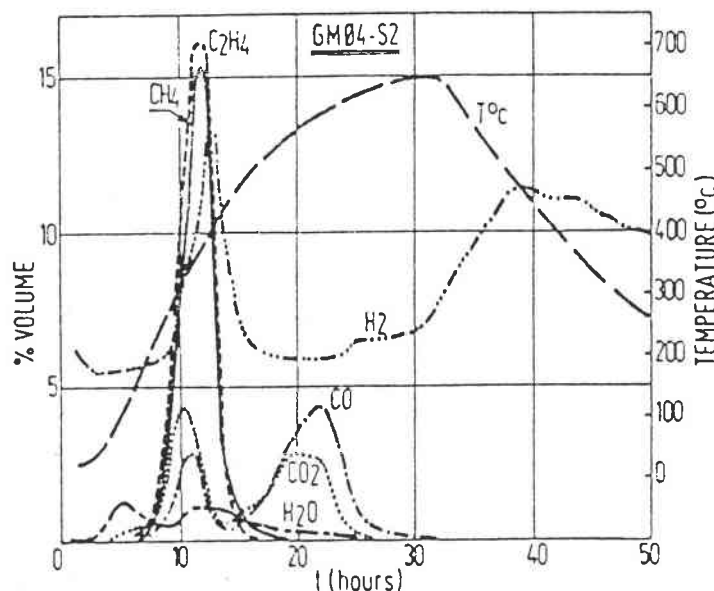


Figure IV.1 : évolution des dégagements gazeux au cours du recuit base
(Chatelain et Leroy, 1988)

Phase A : $T = 100^{\circ}\text{C}$: évaporation de l'eau ;

Phase B : $T = 331^{\circ}\text{C}$: décarboxylation des espèces saponifiables des résidus d'huiles : esters, acides carboxyliques, savons .

Phase C : $T = 389^{\circ}\text{C}$: distillation et thermocraquage des résidus d'huiles, dégagement d'hydrocarbures ;

Point neutre : $T = 442^{\circ}\text{C}$: la totalité du carbone subsistant dans le système se trouve à l'état solide sur la bande sous une forme appelée Cprimaire;

Phase D : ($T = 577^{\circ}\text{C}$) : réduction de l'oxyde de fer présent en extrême surface suivant la réaction :

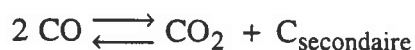


accompagnée de $\text{CO}_2 + \text{C}_{\text{primaire}} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$

et en fonction du point de rosée $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

La réduction de l'oxyde de fer par le carbone primaire présente l'avantage de transformer une partie des résidus carbonés en éléments volatils et d'en permettre une élimination partielle.

Phase E : ($T > 577^{\circ}\text{C}$) : la totalité de l'oxyde de fer étant réduite, la source d'oxygène est épuisée, la réaction de Boudouard conduit à la redéposition du carbone:



où $\text{C}_{\text{secondaire}}$ correspond à du carbone amorphe, redéposé sur la bande à partir de la phase gazeuse.

Ce mécanisme permet d'expliquer la formation du carbone minéral (amorphe). Si de nombreuses recherches font état d'une pollution carbonée présente sous forme de carbone amorphe (XPS, RAMAN), peu d'études concernent les résidus pouvant persister sur la tôle sous forme organique.

Pour les résidus organiques, des mécanismes différents doivent être envisagés. Pour mettre en évidence les traces de ce type de composés, diverses techniques ont été utilisées comme la FTMS, la spectroscopie I.R ou les méthodes chromatographiques.

● la FTMS

Les premières études faites au LSMCL (Derule et al., 1991 ; Krier et al., 1992) ont été réalisées sur des tôles recuites sous HNX et H₂ à des températures variant de :

HNX : 600 - 680 - 700°C

H₂ : 635 - 650 - 680 - 720°C

Comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré au laminage, l'analyse FTMS nous donne les pics représentatifs des carboxylates provenant des esters ou savons de fer présents sur les tôles.

Sous recuit HNX, l'augmentation de la température provoque une diminution de la quantité d'acides gras mais à 700°C ils sont encore bien présents.

D'autres analyses réalisées au laboratoire sur des tôles particulièrement polluées (C_{ford} > 20 mg/m²) avaient donné des résultats fort intéressants. En effet les carboxylates de type RCOO⁻ avaient été identifiés en mode négatif (figure IV.2) et des composés de type hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avaient été détectés en mode positif (figure IV.3) sur certains échantillons.

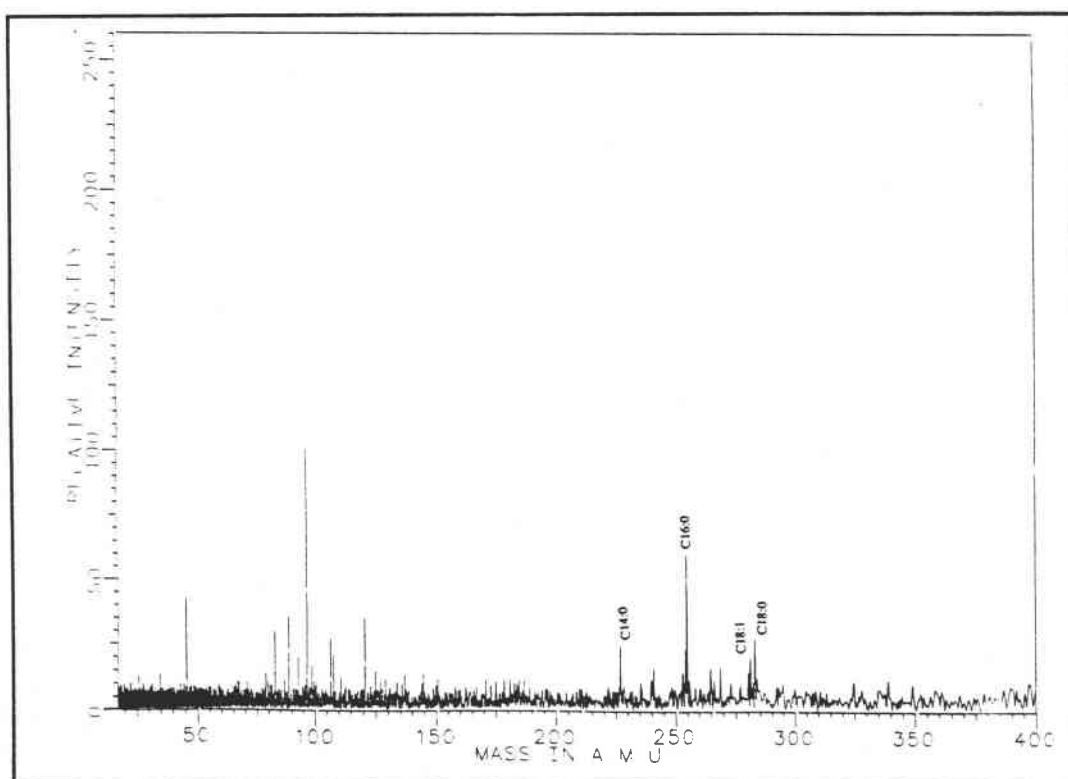


Figure IV.2 : spectre FTMS en mode négatif d'une tôle recuite (Ste Agathe)

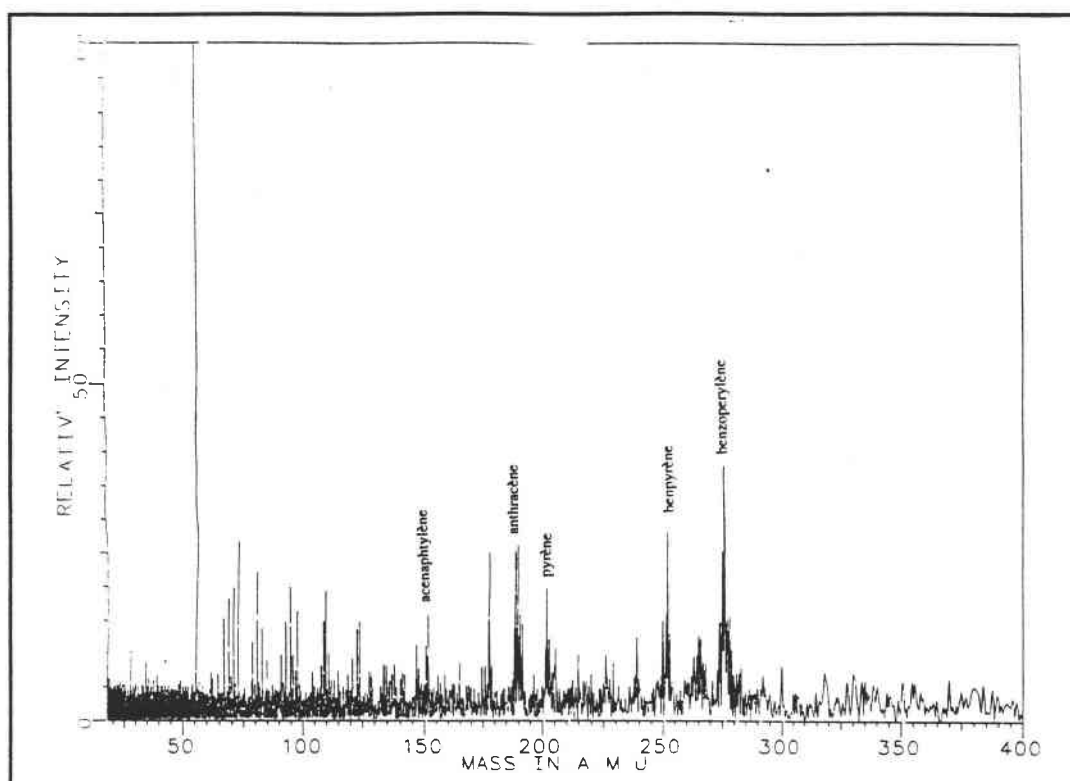


Figure IV.3 : spectre FTMS en mode positif d'une tôle recuite (Ste Agathe)

Ces analyses prouvant la persistance de composés organiques à la surface de la tôle recuite ont été renouvelées mais la dispersion des résultats est assez importante, conformément à l'hétérogénéité de la pollution.

● la spectroscopie FTIR

Sollac a réalisé une étude utilisant la technique IRRAS (Infra Red Reflexion Absorption Spectrometry) sur les tôles recuites (Bonnard et al., 1991). Ces derniers ont confirmé que les résidus organiques n'étaient pas totalement éliminés lors du recuit à 700°C. L'évolution la plus significative porte sur l'apparition de bandes d'absorption de composés cycliques et la disparition de celles caractéristiques des esters.

D'autres études réalisées sur tôles ou après extraction des résidus, ont conclu à la persistance de composés organiques après recuit. D'après Sommer (1987) et d'autres auteurs (Jenkins et al, 1989), les couches de surface se composeraient non seulement de carbone amorphe mais également de produits non craqués stables à haute température.

Ainsi, il est possible qu'une partie des produits ne se décompose pas. Ceci pouvant être dû à l'hétérogénéité de la surface (rugosité, chimie de surface de l'acier), une étude a été réalisée en couplant microscopie et FTIR. Elle a révélé la présence de tâches brunes qui

présentaient des bandes d'absorption caractéristiques de composés organiques (OH, COO⁻, CH₃, ...), et notamment des carboxylates.

Tanikawa et al (1983) ont analysé par FTIR et FD-MS (Field Desorption Mass Spectrometry) des résidus organiques de tôles recuites (après extraction au KBr par frottement) et ont conclu à la présence résiduelle d'acides gras (bande à 1710 cm⁻¹) en C16 et en C18 (m/z = 256 et 284).

● les analyses chromatographiques

Sommer (1987) a tenté, comme nous l'avons fait après le laminage, d'extraire avec différents solvants de polarité croissante les résidus organiques après recuit. Grâce à une grande surface d'analyse (15 m²), les quantités obtenues ont été suffisantes pour réaliser une séparation chromatographique sur colonne de silice. Une séparation en trois fractions a été obtenue :

éluat	solvant	% relatif en masse	groupe de composés élués
1	n-heptane	75	chaînes aliphatiques
2	CHCl ₃	15	aliphatiques, aromatiques et esters
3	éthanol	10	esters, acides carboxyliques

Toutes ces analyses confirment la présence résiduelle de composés organiques à la surface des tôles après recuit à des températures de l'ordre de 700°C.

II. Analyse des tôles recuites en laboratoire et en industrie

Le carbone de surface des tôles recuites présente généralement des valeurs de l'ordre de 5 à 10 mg/m² en recuit HNX mais il peut arriver que ces taux deviennent ponctuellement plus importants dans le cas de recuits à basse température (650°C) ou aux centres de bobines.

Pour notre part et afin de pouvoir généraliser les phénomènes observés, les tôles industrielles analysées provenant des recuits base de Sainte Agathe (HNX) et Biache (H₂) ont des carbones de surface respectifs de 8 mg/m² et 2 mg/m² (dosage par la méthode Ford) et présentent un état de surface exempt de tâches visibles. Nous avons comparé ces dernières aux tôles recuites en laboratoire dans le four de simulation de recuit base .

Nous avons tout d'abord quantifier la présence de carbone sur les différents échantillons recuits pour étudier par la suite les résidus organiques encore présents sur la tôle après traitement à différentes températures.

II.1. Quantification de la pollution carbonée : Carbone Ford

Les tôles laminées en laboratoire avec les différents kits ont été recuites en paquet serré (cf. Chap. II) grâce au pilote de simulation de recuit base réalisé au LEDEPP. Les recuits ont été réalisés sous atmosphère HNX et sous H_2 à $700^\circ C$.

L'analyse du "Carbone Ford" des différentes tôles a été effectuée au Laboratoire Central d'analyse de Sollac. Les valeurs correspondant aux différents lubrifiants et aux différentes atmosphères de recuit sont résumées dans l'histogramme suivant (figure IV.4) :

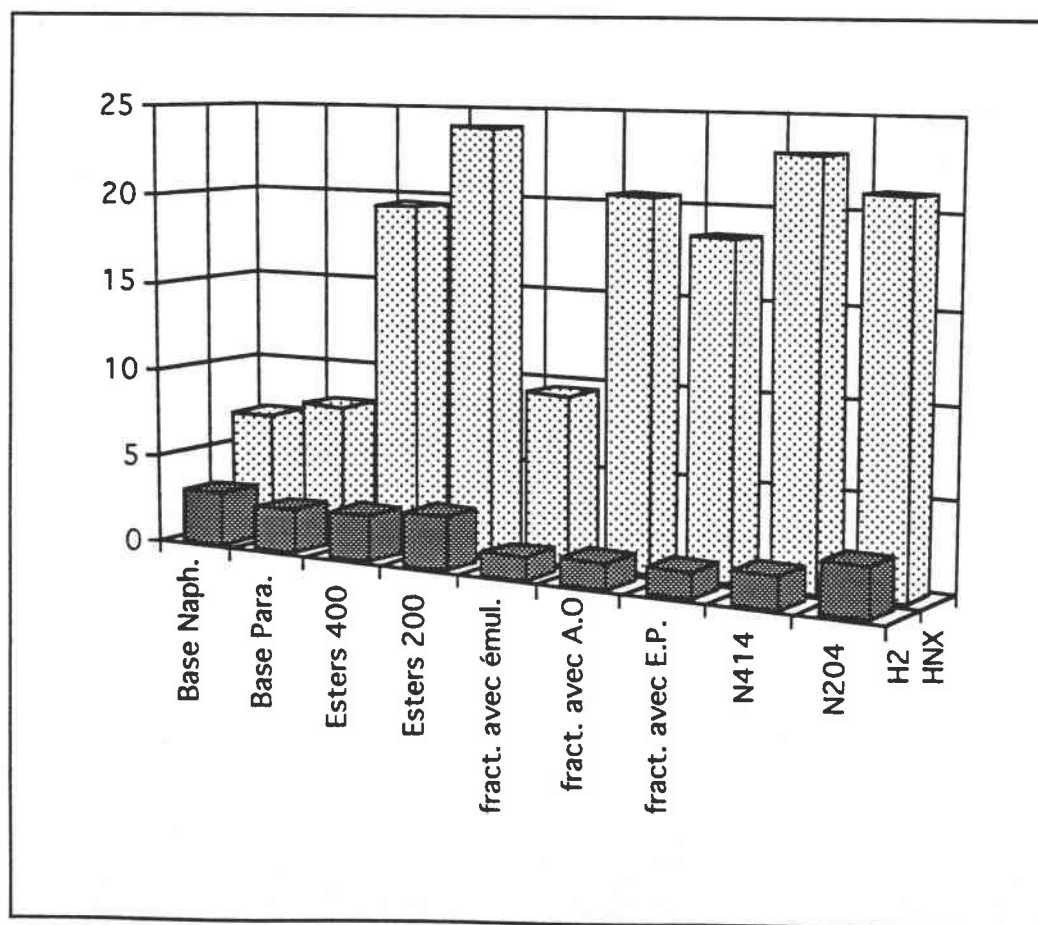


Figure IV. 4 : taux de carbone Ford des tôles laminées et recuites en laboratoire à $700^\circ C$ avec différents lubrifiants

Les valeurs relevées sur les tôles recuites sont de l'ordre de celles trouvées sur les tôles industrielles. Les taux de carbone Ford des tôles recuites sous hydrogène sont nettement inférieurs à ceux des mêmes tôles recuites sous HNX. Cette remarque confirme l'examen visuel des tôles : celles recuites sous hydrogène présentent un aspect de surface uniforme alors que les autres présentent encore des parties plus ou moins tâchées.

Nous constatons également que les tôles laminées précédemment avec les bases laissent après recuit un taux de carbone inférieur à celles laminées puis recuites avec les autres lubrifiants utilisés. Les esters conduisent à un carbone de surface apparemment plus important sous HNX ce qui confirmerait leur rôle primordial sur la propreté de surface.

De manière surprenante, les tôles laminées avec "le kit" contenant l'antioxydant possèdent après recuit des carbonés Ford égaux ou supérieurs à celles recuites avec les autres kits. Il faut néanmoins souligner que nous n'avons retrouvé que très peu de ces additifs sur la tôle après laminage à froid.

L'analyse des carbonés Ford tend à prouver que les simulations de laminage et recuit amènent des propriétés tout à fait comparables à celles trouvées après les procédés industriels. La production importante de fines de fer pendant la simulation de laminage n'a pas conduit à des valeurs aberrantes en terme de pollution carbonée.

II.2. Caractérisation de la pollution organique de recuit à haute température (400-700°C)

Les études bibliographiques ont montré que le carbone organique constitue une part non négligeable de la pollution en carbone. Les surfaces de tôle laminées puis recuites en laboratoire étant insuffisantes pour pratiquer une extraction significative, nous avons tenté de caractériser les composés organiques présents après recuit par les méthodes pyrolytiques mises au point sur les tôles laminées et qui s'étaient avérées très sensibles. Nous avons introduit la surface maximale de tôle à l'intérieur du tube de quartz soit à peu près 1 cm² de tôle (donc 2 cm² "recto verso"). Un calcul rapide effectué à partir d'un taux de carbone Ford situé entre 1 et 20 mg/m² nous donne entre 0,1 et 2 µg de carbone sur la surface de tôle introduite (1 cm²).

L'analyse chromatographique avec un détecteur FID étant sensible en dessous du nanogramme (notamment pour les méthylesters), nous pouvions espérer obtenir des empreintes significatives après pyrolyse flash-GC.

II.2.1. Analyse Py-GC

Les analyses par Py-GC des tôles recuites industriellement ont donné des résultats décevants avec simplement un pic caractérisé par la présence de dioxyde de carbone et d'hydrocarbures légers. Les autres pics issus du bruit de fond ne sont pas caractéristiques de la tôle recuite.

Les pyrogrammes des recuits en laboratoire donnent la même empreinte caractéristique avec un pic initial correspondant au CO_2 et aux hydrocarbures entre C1 et C4.

L'analyse Py-GC d'une tôle issue du recuit base basse température (650°C) de Sainte Agathe relativement sale en terme de pollution carbonée ($C_{\text{ford}} = 30 \text{ mg/m}^2$) nous a donné une empreinte reproductible caractéristique avec une série de pics régulièrement espacés (figure IV.5). L'analyse par Py-GC-MS n'a pas permis d'identifier ces pics par manque de sensibilité de la spectrométrie de masse par rapport au détecteur à ionisation de flamme.

L'analyse d'échantillons possédant une pollution supérieure comme les tôles issues de simulations de recuit effectuées à des températures inférieures ou les résidus des traitements thermiques de mélanges huile-fer nous permettront d'identifier ces pics résiduels .

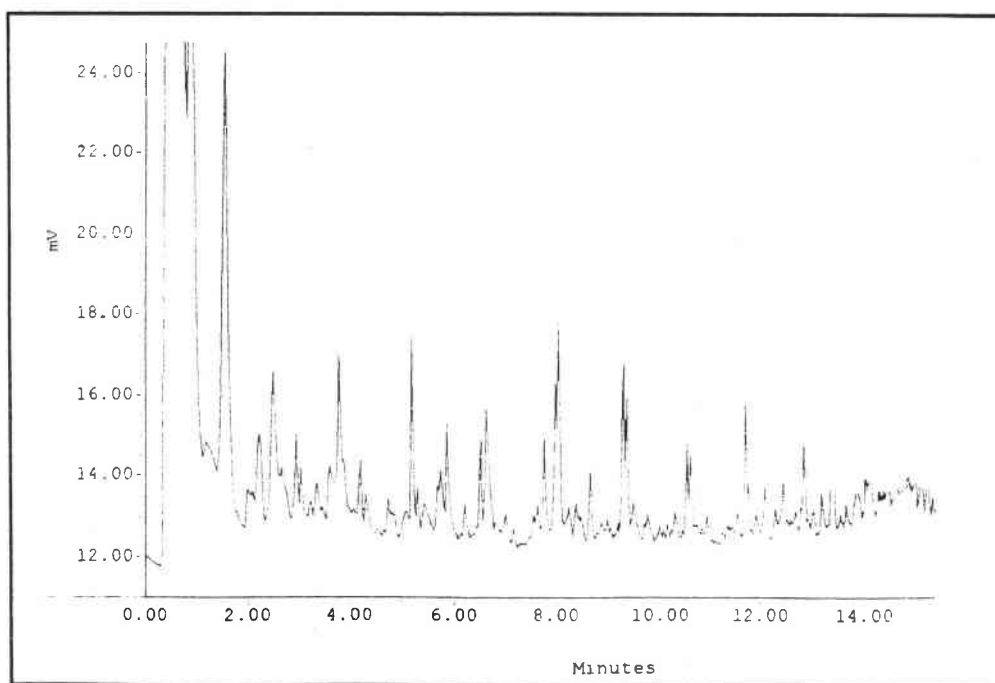


Figure IV.5 : pyrogramme de la tôle recuite sous HNX à 650°C

II.2.2. Analyse THM-GC

II.2.2.1. Evolution de l'empreinte THM après recuit

L'application de cette méthode dans le cas de tôles recuites a nécessité toutes les précautions de manipulation d'échantillon (stockage, découpe, analyse). Les analyses sont réalisées trois fois sur un même type d'échantillon.

Les analyses des tôles laminées en laboratoire avec les esters 400 puis recuites sous HNX et H₂ à 700°C donnent toutes des empreintes caractéristiques avec les méthylesters des acides en C12, C14, C16 et C18 encore présents sur la tôle après recuit (figures IV.6 et IV.7). Les pics des méthylesters en C8 et C10 ont disparu et l'acide en C12 n'est plus majoritaire.

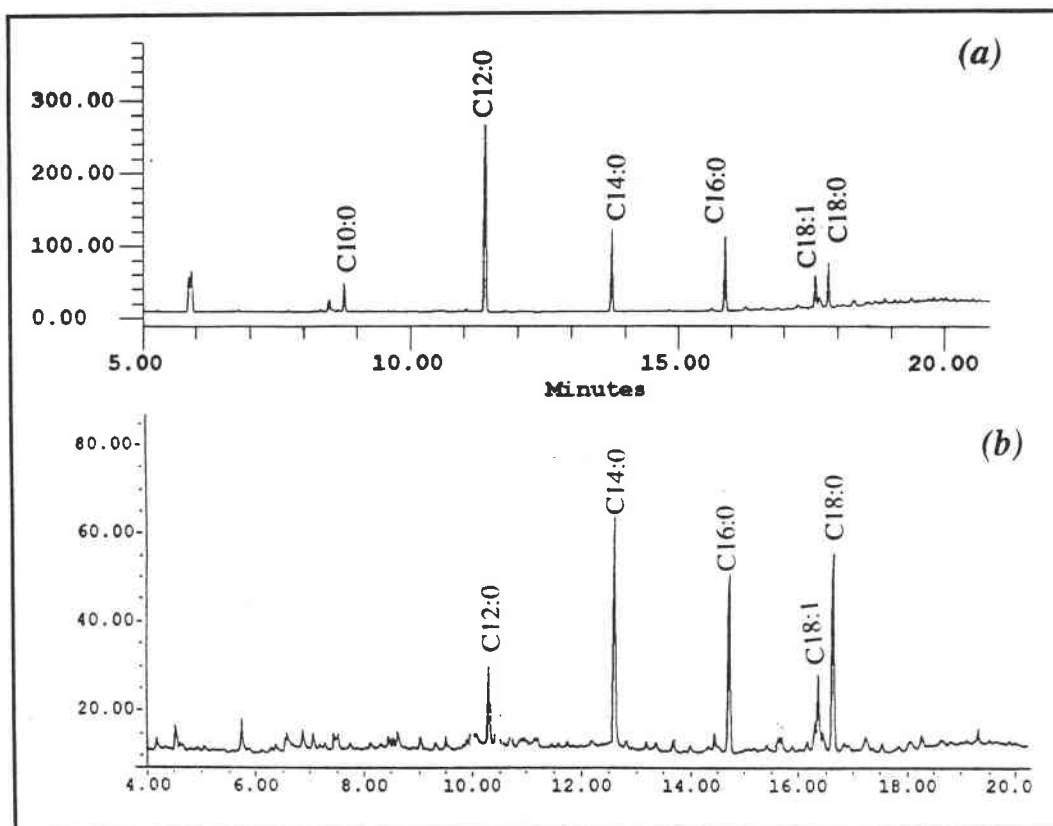


Figure IV.6 : pyrogrammes THM-GC des tôles laminées avec les esters 400 (a) puis recuite sous HNX à 700°C (b)

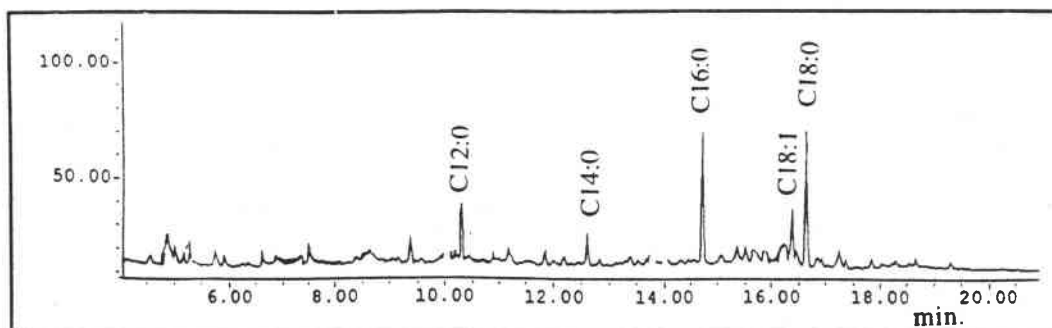


Figure IV.7 : pyrogramme THM-GC de la tôle laminée avec les esters 400 et recuite sous H₂ à 700°C

Par rapport à l'analyse THM de la tôle laminée, nous constatons après recuit des différents échantillons, que la proportion des méthylesters les plus légers a beaucoup diminué voire disparu de la surface de la tôle.

La modification de la distribution des méthylesters semble corrélée aux différences de volatilité (point de distillation) des esters de TMP mais il convient de remarquer qu'à des températures de recuit de 700°C, les points d'ébullition des différents composés (acides ou esters) sont pourtant largement dépassés.

Concernant les analyses effectuées sur les tôles laminées avec les esters 200 et recuites sous HNX et H₂, nous pouvons constater que les empreintes de l'huile de laminage n'ont pas été profondément modifiées puisque les méthylesters en C16 et C18 sont toujours majoritaires (figure IV.8).

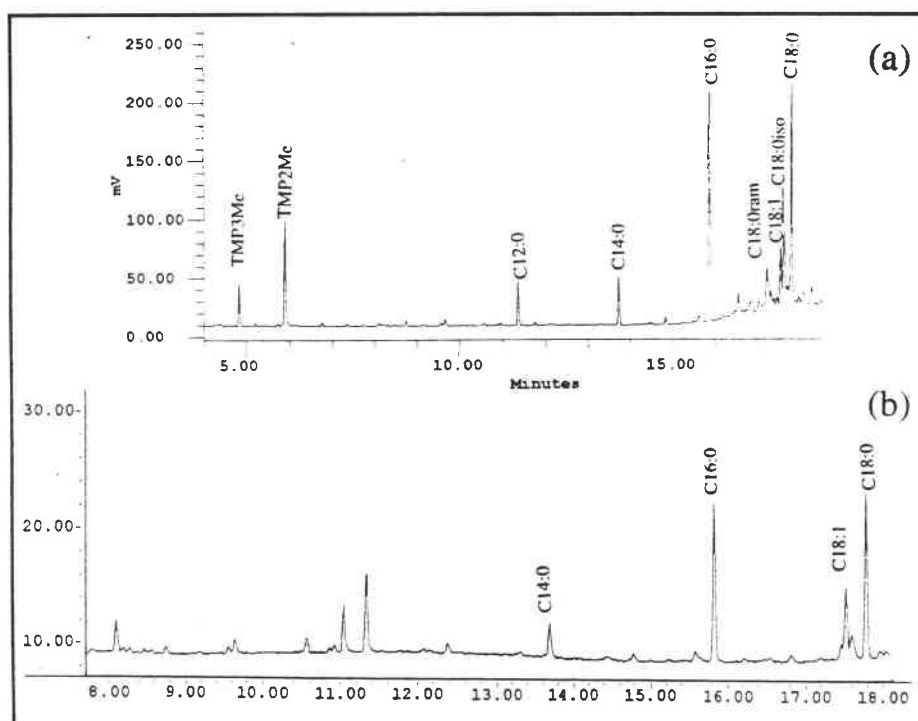


Figure IV.8 : pyrogrammes THM-GC de la tôle laminée avec les esters 200 (a) puis recuite sous HNX à 700°C (b)

De précédentes études réalisées par FTMS ou extraction/acidolyse GC avaient déjà conduit à la détection de carboxylates à la surface des tôles recuites. Néanmoins ces méthodes ne nous permettent pas de connaître la formulation chimique des composés d'où proviennent ces acides, esters ou savons. En effet, tous ces composés conduisent au même type de composés détectés (RCOO⁻ en FTMS et RCOOH après acidolyse).

De même, la THM-GC (en présence de TMAH) agit aussi bien (formation de méthylesters) avec les esters qu'avec les acides ou carboxylates (savons) et les méthylesters détectés seront abusivement appelés carboxylates alors qu'ils peuvent correspondre à plusieurs structures moléculaires possibles.

II.2.2.2. Quantification des méthylesters après recuit

Malgré l'hétérogénéité de la pollution organique, nous avons tenté de quantifier les méthylesters présents après recuit. Tout d'abord et à titre indicatif, nous avons comparé les aires des pics des méthylesters en C12 et C18 (pour une même surface analysée) sur les échantillons laminés avec les esters 400 et recuits sous HNX et H₂. Nous constatons qu'il reste entre 0,05 et 0,5% de méthylester en C12 et entre 0,5 et 5% de méthylester en C18:0 suivant les échantillons analysés.

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage (effectuée par injection dans l'interface du pyrolyseur de 1 µl de solutions étalons de 20, 50, 100 , 500 et 1000 mg/l de méthylesters (C8:0 à C20:0). Nous présentons deux des chromatogrammes des solutions étalons à 100 et 500 mg/l (figures IV.9 et IV.10) ainsi que la droite d'étalonnage correspondante (figure IV.11).

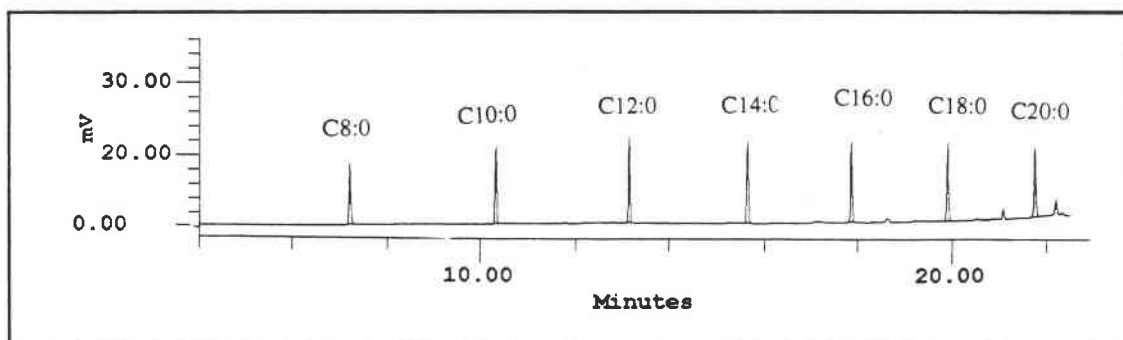


Figure IV.9 : chromatogramme d'une solution étalon de méthylesters à 100 mg/l

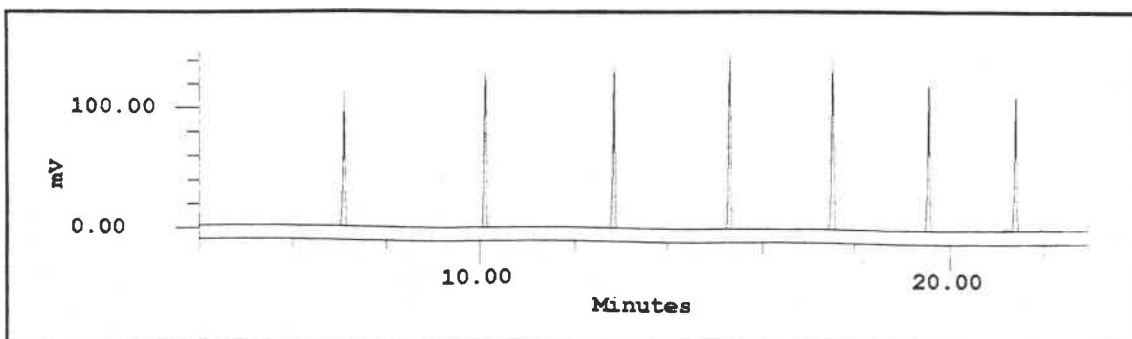


Figure IV.10 : chromatogramme d'une solution étalon de méthylesters à 500 mg/l

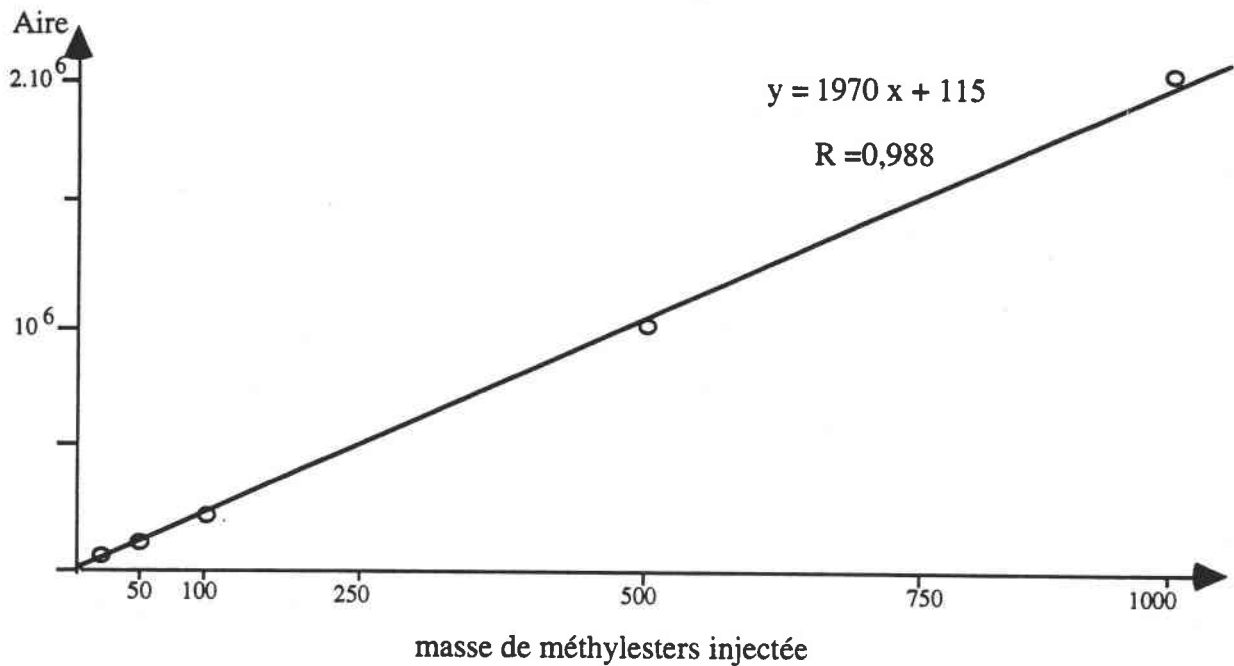


Figure IV. 11: Courbe d'étalonnage aire de méthylesters / masse de méthylesters

Cette courbe a permis de déterminer la quantité d'acides gras présents sur les échantillons de tôle recuite (1 cm^2) et de remonter à la quantité de méthylesters détectés par cm^2 de surface analysée et à la quantité de carbone [sous forme de carboxylates (esters, acides ou savons)] par m^2 .

Ainsi, le taux de carbone sous forme carboxylate se situant suivant le méthylester entre ($M_{\text{carbone par mole du méthylester}} / M_{\text{molaire de méthylester}}$) $144/214 = 0,67$ (C12) et $216/298=0,73$ (C18), nous prendrons comme facteur multiplicatif 0,70.

Le tableau IV.1 donne les résultats (maximum et minimum) d'une moyenne de trois analyses effectuées sur un même type d'échantillon.

Tableau IV.1 : estimation de la quantité de carbone présente sous forme de carboxylates

Recuit lubrifiant-site /atm	Aire des Méthylesters par cm ²	Masse de Méthylesters ng / cm ²	Carbone (carboxylates) (mg/m ²)	Carbone Ford (mg/m ²)
N414-Biache / HNX	350000-550000	180-280	1,3-2,0	15
N414-Biache / H ₂	160000-220000	80-110	0,6-0,8	2
Ester 400-Labo / HNX	350000-600000	180-300	1,3-2,1	18
Ester 400-Labo / H ₂	100000-145000	50-75	0,35-0,5	3
N204-Ste Ag. / HNX	530000-800000	270-410	1,9-2,8	17
Ester 200-Labo / HNX	420000-610000	210-310	1,5-2,2	17
Ester 200-Labo / H ₂	110000-160000	55-80	0,4-0,6	3,5

Ce tableau montre que le carbone présent sous forme de carboxylates (ou autres composés carboxylés) représente 10 à 30 % du carbone total présent sur les tôles recuites. Il faut noter que ces valeurs sont du même ordre que celles trouvées par Bonnard et al (1992) par une autre méthode.

II.2.3. Méthylation pyrolytique des tôles recuites en présence d'un agent méthylant sélectif : le TMAAc

La pyrolyse méthylée avec l'acétate de tétraméthylammonium (TMAAc) déjà testée sur les tôles laminées doit nous permettre, contrairement à la THM en présence de TMAH, de détecter les méthylesters correspondant uniquement à des acides ou carboxylates résiduels à la surface des tôles. Les esters ne sont pas méthylés par ce réactif (cf. Chap.III).

Nous avons testé ce méthylant sur des tôles issues des recuits base industriels de Biache (H₂) et Florange (HNX). Sur la figure IV.12 est représenté le pyrogramme de la tôle sortie du recuit de Biache (huile N414) en présence de TMAAc.

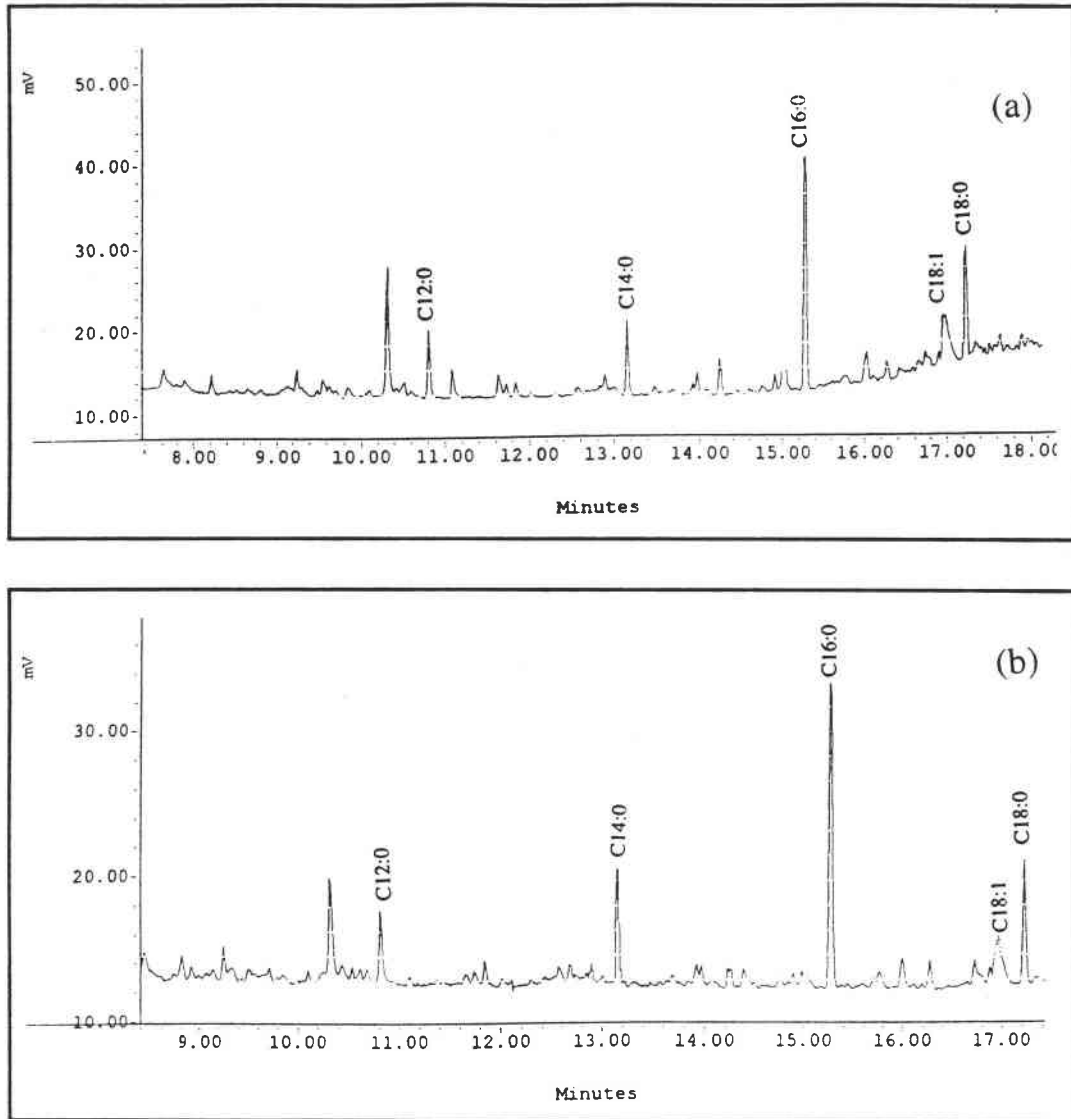


Figure IV.12 : pyrogrammes méthylés en présence de TMAAc (a) et de TMAH (b) de la tôle laminée (N414) et recuite à Biache (700°C)

Nous constatons sur ce pyrogramme (figure IV.12 a)) la présence incontestable de méthylesters qui peuvent être attribués aux carboxylates ou acides carboxyliques.

La quantité de méthylesters détectés par pyrolyse en présence de TMAH et de TMAAc est équivalente, et d'autres études complémentaires à des températures inférieures de recuit doivent être effectuées. Si nous ne pouvons exclure à l'heure actuelle la présence résiduelle d'esters, ces derniers sont minoritaires par rapport aux carboxylates du moins dans leur forme initiale.

II.3. Effet de la température

II.3.1. Simulation de recuit en four gradient

La prédominance sur la tôle recuite des acides ou savons les plus lourds (C16 et C18) constatée dans tous les cas même pour l'huile N414, nous a amenés à une étude des tôles recuites à des températures intermédiaires. Ainsi, nous avons réalisé des recuits avec gradient de température sur le pilote recuit base de laboratoire suivant la procédure décrite dans le chapitre II.

Les échantillons recuits sont des tôles laminées en laboratoire avec les esters 400 et un mélange d'acides gras : acides de l'huile de coco (fourni par Quaker) comportant normalement la même proportion d'acides en C8, C10, C12, C14, C16 et C18 que les esters 400 (acides coco). Le mélange d'acides gras a été utilisé à posteriori comme lubrifiant pour le laminage et le recuit en laboratoire pour vérifier si les acides gras formés au cours du laminage et le recuit en laboratoire pour vérifier si les acides gras formés au cours du laminage pouvaient être responsables des carboxylates détectés après recuit.

Les recuits suivants ont été réalisés (tableau IV.2).

Tableau IV.2 : recuits "gradient" réalisés en simulation de recuit base.

lubrifiant pour laminage	point froid (°C)	point chaud (°C)	atmosphère de recuit
esters 400	500	700	HNX
esters 400	400	700	H ₂
esters 400	300	450	HNX
acides coco	500	700	HNX
acides coco	300	450	HNX

Nous avons comparé les pyrogrammes obtenus à partir de ces tôles recuites à ceux des tôles issus des procédés industriels.

Les analyses par Py-GC des tôles issues des recuits basse température ont donné des empreintes très faibles sans pics d'esters même à 300°C. Nous avons donc testé la méthode de THM-GC.

Le graphe ci-après (figure IV.13) présente l'évolution de la proportion des différents méthylesters en fonction de la température de traitement de recuit de l'échantillon de tôle prélevé. L'aire totale des pics de méthylesters est montrée dans le tableau IV.3. Les aires et les pourcentages relatifs représentent des moyennes de trois analyses de THM-GC sur un même type d'échantillon dans le but d'avoir une meilleure précision notamment sur les faibles taux de pollution en acides, esters et carboxylates.

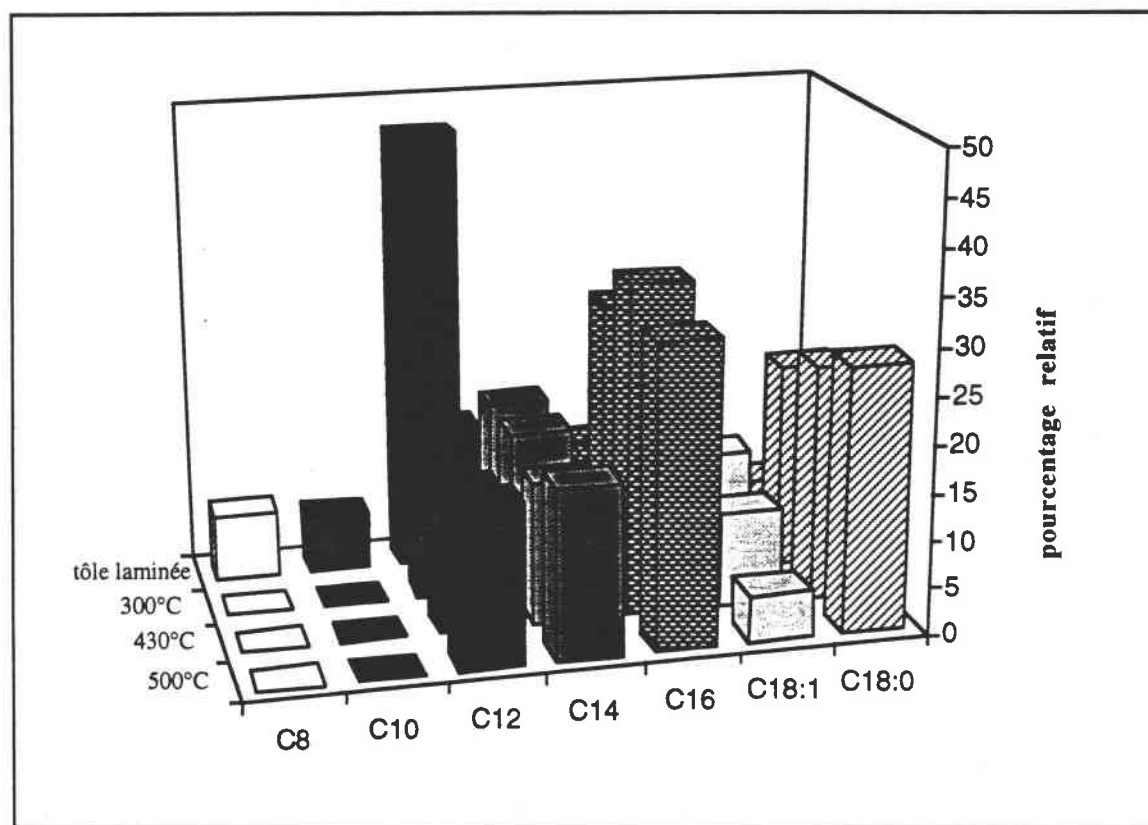


Figure IV. 13 : influence de la température de recuit sur la répartition des méthylesters

Tableau IV.3 : quantité de méthylesters détectés (aire)

température de recuit	tôle laminée	300°C	430°C	500°C
Aire des pics de méthylesters	10^7	$0,9.10^6$	2.10^5	10^5

Tout d'abord, il convient de préciser qu'**aucun méthylester n'a été détecté sur les tôles recuites au delà de 500°C**, tout du moins dans la limite de détection estimée (bruit de fond, pollution). La quantité de méthylesters détectée sur les échantillons recuits à 300°C n'est déjà plus que de **10%** de celle des échantillons laminés.

Pour les échantillons recuits à 300°C, nous constatons que le méthylester en C12 n'est déjà plus majoritaire et la prédominance des méthylesters en C16:0 et C18:0 constatée sur les recuits industriels, est déjà effective (figure IV.13). Au delà de cette température, cette tendance s'amplifie et il y a simplement diminution de la quantité globale des méthylesters sur la tôle comme le montrent la figure IV.14 et le tableau IV.3. Il est intéressant de noter que la quantité de méthylesters relevée sur une tôle sortie du recuit base HNX de Biache (680°C) correspond à celle laissée une tôle recuite entre 300 et 400°C en laboratoire.

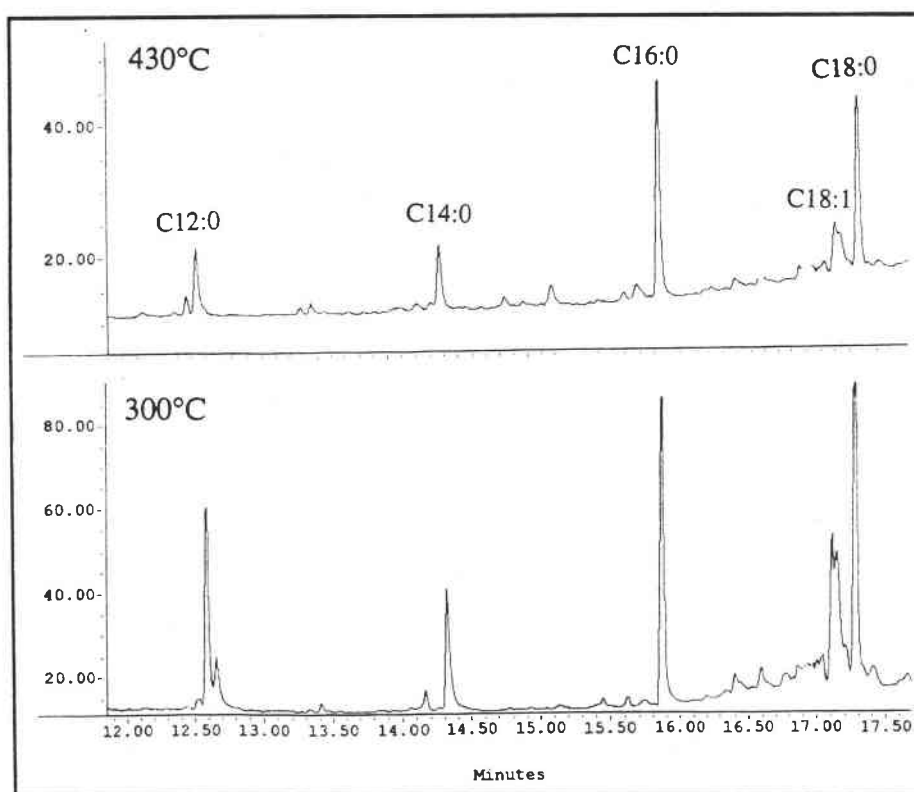


Figure IV.14 : pyrogrammes THM-GC de tôles laminées avec les esters 400 et recuites à 300 et 430°C

Les analyses des tôles laminées et recuites avec les acides gras de l'huile de coco et recuites à 320°C et plus n'ont pas donné de chromatogramme significatif (pas de méthylesters) ce qui indiquerait leur évaporation de la surface avant cette température.

Remarquons que cette étude a révélé de très faibles taux de méthylesters détectés à partir de ces recuits gradients basse température et des empreintes très faibles en Py-GC simple. La raison d'une apparente mauvaise simulation de ces recuits (faible pollution carbonée) pourrait être due à la planéité médiocre des échantillons issus du laminage de laboratoire. En effet, pour ces échantillons incurvés (enroulement sur une bobine après laminage sur le pilote de laboratoire) longs de 40 cm, le serrage entre ces tôles n'est vraisemblablement pas été suffisant pour garantir le confinement caractéristique du recuit base. Ces expériences ont eu le mérite de montrer l'importance de l'aspect confinement dans les mécanismes de dégradation pendant le recuit.

Afin de confirmer les résultats obtenus par pyrolyse méthylée, mais aussi pour caractériser la totalité de la pollution organique, nous avons testé la spectroscopie de photoélectrons X pour mettre en évidence la plage de température de transition au niveau de la transformation du carbone organique de surface.

II.3.2. Analyses XPS

La caractérisation de la pollution carbonée à haute température passe par d'autres techniques que les méthodes classiques d'analyse organique. La technique XPS, décrite dans le chapitre I, permet une analyse non seulement élémentaire de la surface mais également de l'environnement des éléments détectés (énergie de liaison). Nous avons enregistré les spectres des niveaux du carbone C(1s), de l'oxygène O(1s) et du manganèse Mn (2p), chacun ayant été normalisé par rapport au signal du fer Fe(2p) lié à l'oxygène dans Fe_2O_3 et dont l'énergie de liaison est de 711 eV. Le spectre du manganèse a été étudié car cet élément de l'acier, diffuse vers la surface avec l'augmentation de la température et est caractéristique des conditions de recuit. Ce dernier constitue ainsi un bon critère d'évaluation des recuits en laboratoire.

La figure IV.15 fait apparaître les spectres d'une tôle laminée à Biache, d'une tôle laminée et recuite sur le recuit base de Biache à 700°C et d'une tôle laminée et recuite en laboratoire dans le four de simulation de recuit base à la même température.

Le signal du carbone très important après laminage diminue au recuit et subit un "shift" vers les plus basses énergies. En effet, après laminage le signal le plus intense est présent à 285,1 eV: énergie caractéristique des liaisons organiques C-H ; après recuit le pic est situé à 284,7 eV, ce qui pourrait correspondre à un mélange de carbone C-H (285,1 eV) et de carbone C-C type graphite d'énergie 284,3 eV.

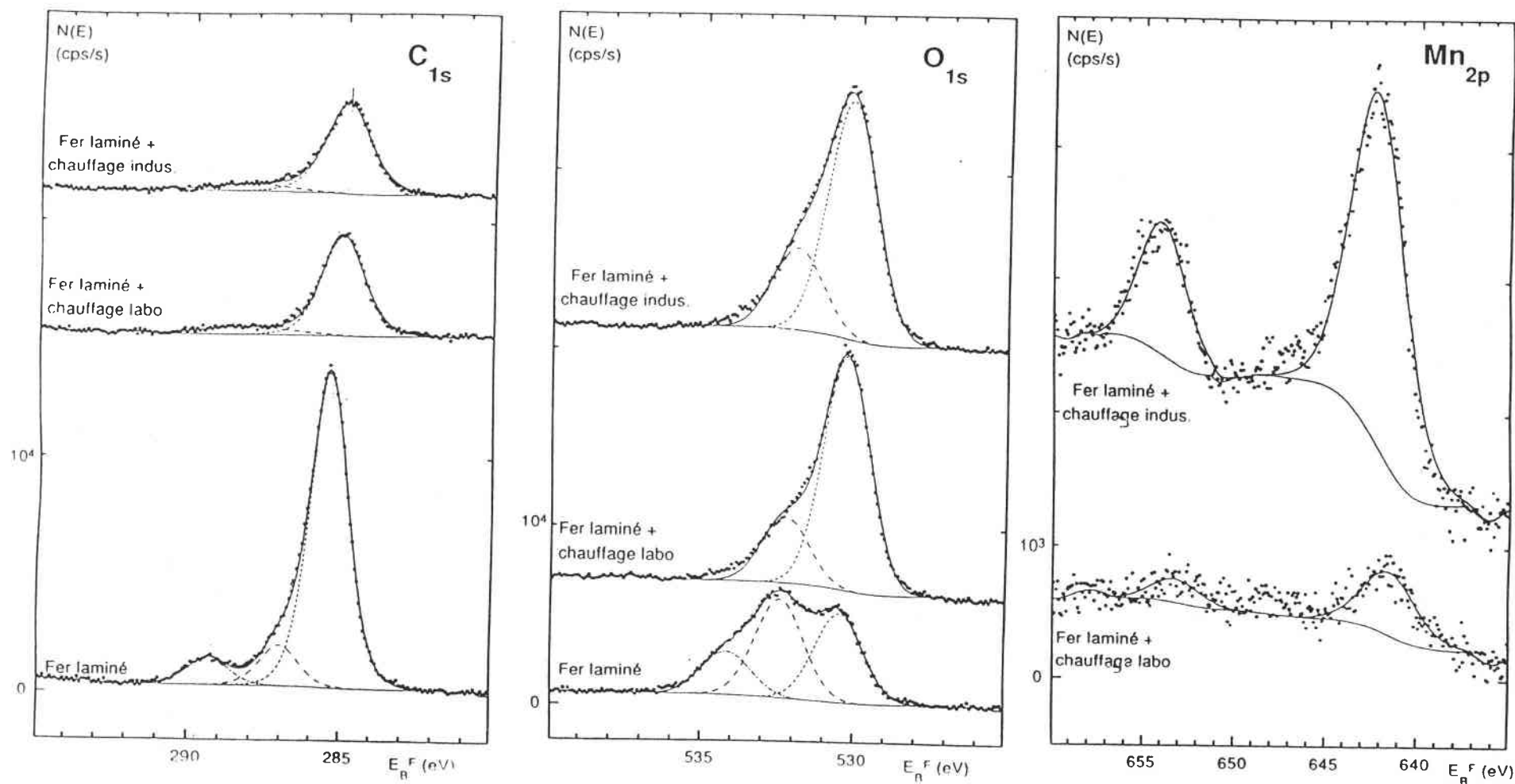


Figure IV.15 : spectres XPS des niveaux $C1s$, $O1s$ et $Mn2p$ des tôles :
 - laminée avec l'huile N414 ("fer laminé")
 - laminée puis recuite en laboratoire à 700°C ("fer laminé + chauffage labo")
 - laminée et recuite sur le site de Biache "fer laminé + chauffage indus.")

Par ailleurs, d'après l'observation des signaux des autres éléments détectés, nous constatons :

- l'augmentation du signal O(1s) lié aux oxydes de fer (530 eV) ;
- la persistance du signal des liaisons O-H (532 eV) dues à priori d'avantage aux oxyhydroxydes de fer (FeOOH) qu'aux acides carboxyliques (COOH) (Janssen et al., 1980) ;
- la diminution très importante des liaisons C-O au cours du recuit (O1s 534 eV et C1s 287 eV) qui sont malgré tout encore présent à l'état de trace après recuit.

La comparaison des spectres des tôles laminées et recuites en usine et en laboratoire (huile N414) fait apparaître une grande similitude et donc à priori une bonne simulation des recuits en ce qui concerne la pollution de surface.

Il faut noter simplement que le signal du manganèse Mn2p est beaucoup moins important dans le cas du recuit en laboratoire. Mais la durée du recuit en laboratoire (et notamment celle du maintien à 700°C) étant nettement plus courte (10h contre 40h), la diffusion vers la surface et l'oxydation préférentielle (MnO₂) ne sont pas aussi importantes .

D'autres analyses XPS ont été menées sur les échantillons de tôle recuits dans le four tubulaire (rampe de température rapide (30°C/min) et temps de maintien en température de 15 min).

Les analyses présentées sont celles d'échantillons laminés avec les esters 400 et recuits à 350, 400, 450 et 600°C (figure IV.16).

Il apparaît que le spectre du carbone de l'échantillon traité à 350°C est comparable à celui de la tôle laminée industriellement (figure IV.15) (signal C-H à 285,1 eV très intense). A 450°C, le spectre XPS du carbone est déjà comparable à celui d'un recuit base à 700°C.

Le maximum du signal du carbone C1s se situe entre 285,1 et 284,3 eV (cf Chap I, Tableau I.10) : la pollution carbonée contient donc aussi bien des liaisons C-C que C-H. A 600°C le signal est encore à 284,5 eV et les liaisons C-C sont très majoritaires (figure IV.16).

Ces expériences de recuit, bien que réalisées sous atmosphère réductrice, semblent plus oxydantes que les recuits bases effectués à Sollac. En effet, après un traitement inférieur à une heure, la diffusion et l'oxydation préférentielle du manganèse semblent déjà très importantes.

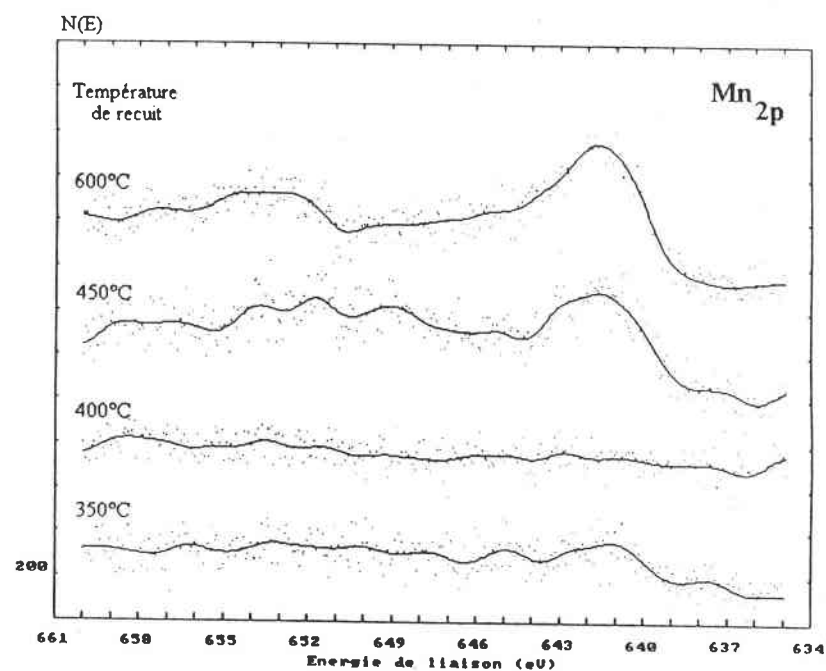
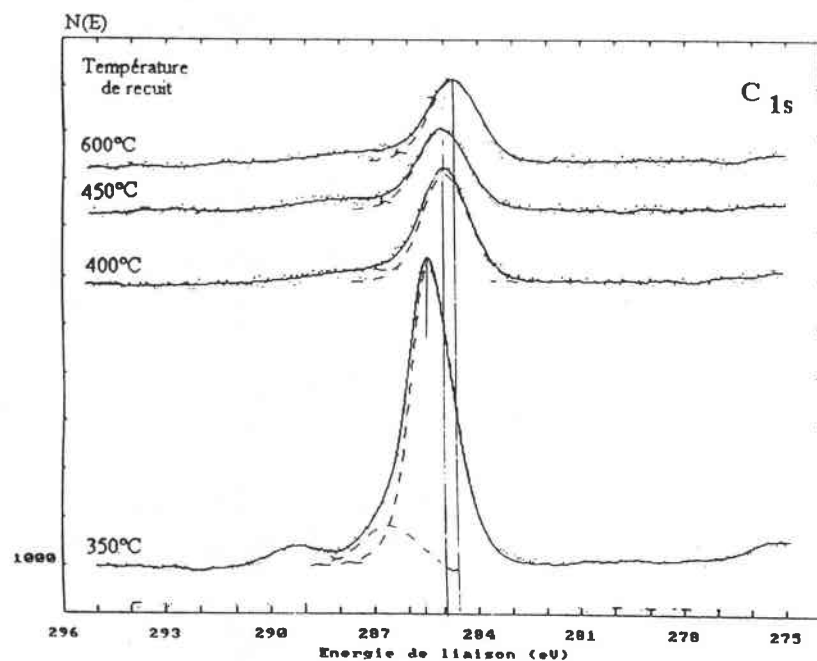
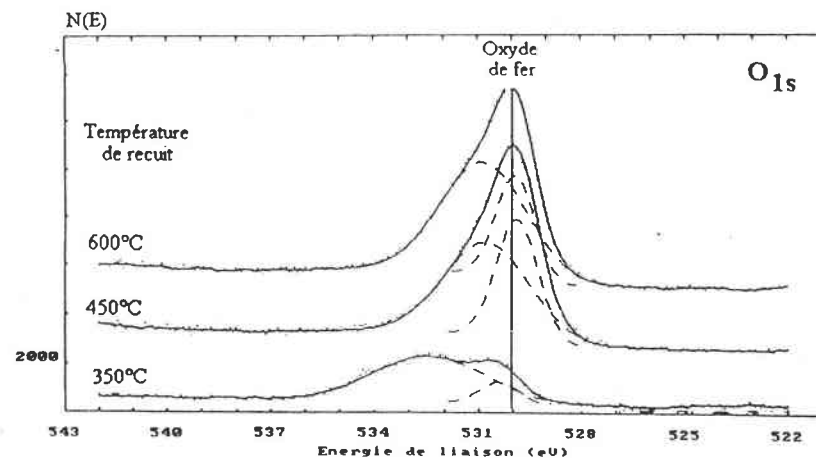


Figure IV.16 : spectres XPS des niveaux $C\ 1s$, $O\ 1s$ et $Mn\ 2p$ des tôles laminées avec les esters 400 et recuites laboratoire à 350°C, 400°C, 450°C et 600°C

Les analyses effectuées sur la tôle laminée en laboratoire et recuite en simulation de recuit base donnent des résultats très comparables à celles de la tôle laminée et recuite industriellement, ce qui confirme la bonne simulation des procédés réalisés en laboratoire. Par contre les traitements thermiques réalisés en four tubulaire montrent une diffusion et une oxydation du manganèse importantes, ce qui traduit une atmosphère apparemment insuffisamment réductrice.

En ce qui concerne la pollution carbonée, la transformation de la majorité du carbone organique en carbone amorphe s'effectue majoritairement entre 350 et 450°C pour les esters. Toutefois, le signal du carbone C1s de la tôle recuite à 700°C est encore un mélange de pics attribués aux liaisons C-C, C-H et très faiblement C-O. Des traitements thermiques à basse température ont été réalisés.

II.4. Traitements thermiques d'échantillons de tôles laminées à basse température

Etant donné les faibles taux de méthylesters relevés sur les pyrogrammes des échantillons de tôles issues des recuits gradient (< 500°C) et afin de mieux appréhender les processus de dégradation entre 100°C et 450°C, nous avons effectué des traitements thermiques de pastilles de tôles laminées avec les esters 400 dans un four tubulaire balayé par un courant d'HNX qui permet de moduler facilement les températures de recuit inférieures à 450°C.

II.4.1. Py-GC

Les pyrogrammes des tôles laminées avec le esters 400 (figure IV.17) et traitées entre 280 et 450°C (figures IV.18 à IV.20) font apparaître des empreintes relativement différentes.

Tout d'abord, et comme avancé dans le chapitre III, la pyrolyse des tôles laminées fait apparaître une absence quasi totale de diesters sur le pyrogramme réalisé dans des conditions standard à 700°C. Leur présence a pourtant été contrôlée dans les extraits par chromatographie DATAM, mais sur la tôle et en présence des fines de fer, leur décomposition est probable.

Le pyrogramme de la tôle laminée (figure IV.17) présente donc un pic minoritaire de CO₂ et des composés de dégradation des esters comme le dodécanal, l'acide laurique (dodécanoïque), et des composés non identifiés de type ester en C12 (fragment majoritaire m/z = 183) et plus légers que les diesters de TMP.

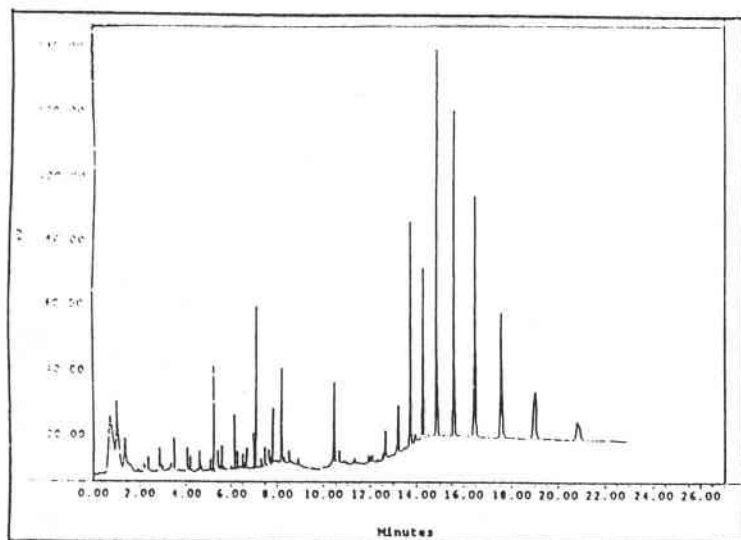


Figure IV.17 : Pyrogramme de la tôle laminée avec les esters 400

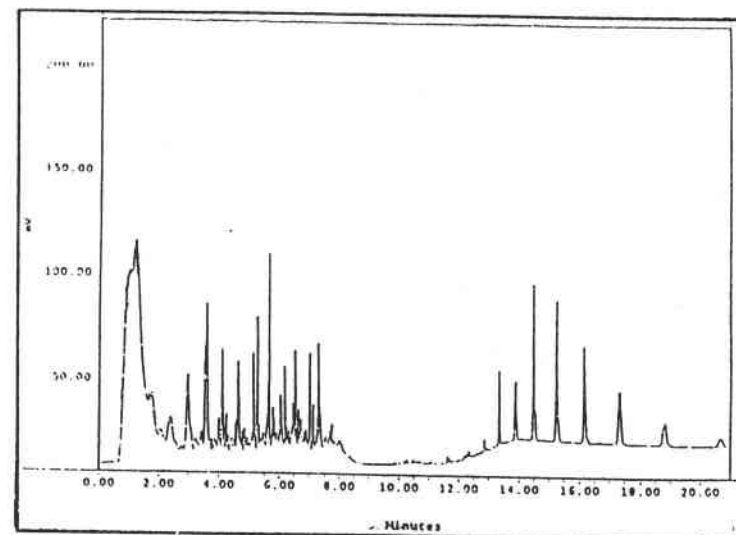


Figure IV.18 : Pyrogramme de la tôle laminée avec les esters 400 et recuite à 280°C

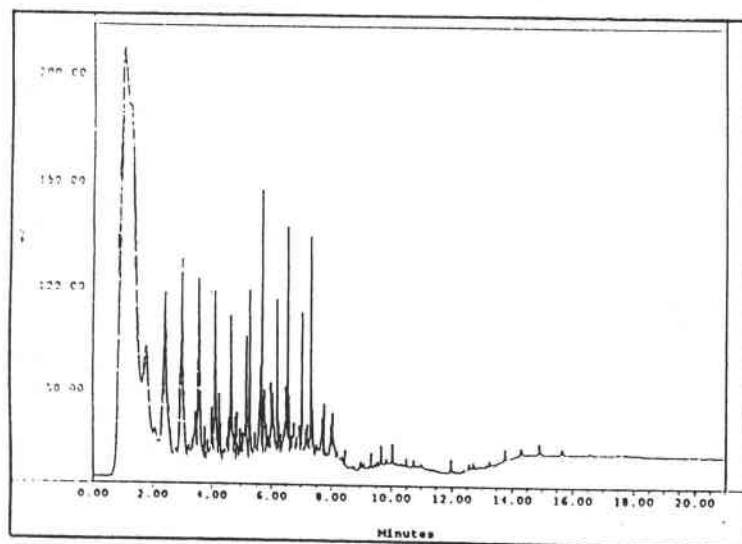


Figure IV.19 : Pyrogramme de la tôle laminée avec les esters 400 et recuite à 350°C

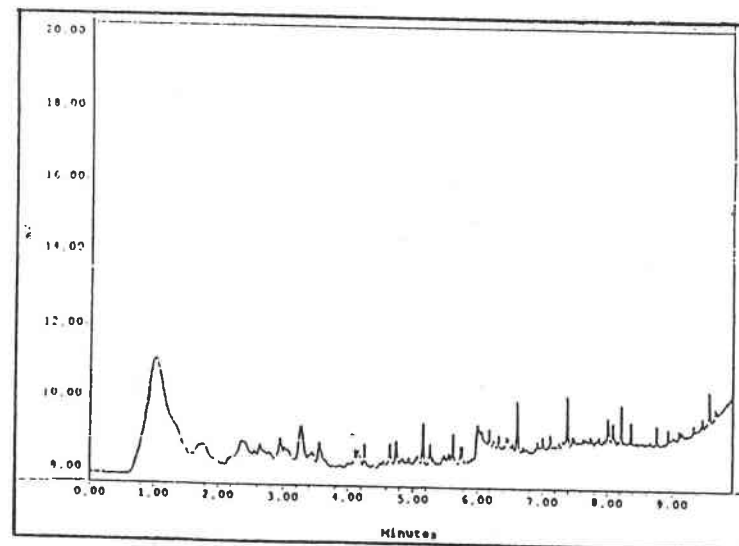


Figure IV.20 : Pyrogramme de la tôle laminée avec les esters 400 et recuite à 450°C

- A 280°C (figure IV.18) le pourcentage de triesters a diminué, le CO₂ de décarboxylation et les hydrocarbures légers représentent une part très importante du signal total. De plus nous constatons également l'apparition d'une distribution régulière de pic qui vient se superposer aux produits de pyrolyse déjà observés sur le pyrogramme de la tôle laminée.

- A 350°C (figure IV.19), la modification de l'empreinte s'est amplifiée et nous constatons que les triesters dans leur forme originelle ont pratiquement disparu et le CO₂ accompagné d'une série d'hydrocarbures et des produits de pyrolyse flash des esters.

- A 450°C (figure IV.20), l'empreinte chromatographique est très faible et peu significative si ce n'est le pic correspondant au CO₂ et hydrocarbures légers.

La dégradation thermique des esters 400 à la surface de la tôle fait apparemment apparaître des composés polymérisés qui donnent par pyrolyse flash du dioxyde de carbone et une série d'hydrocarbures légers. Cette empreinte disparaît à 450°C, le carbone résiduel étant vraisemblablement sous forme minérale. L'empreinte obtenue à 450°C se rapproche néanmoins de celle de la tôle industrielle de Sainte Agathe où une série de pics semblables avait été détectée (figure IV.5).

Il convient maintenant d'effectuer les analyses THM-GC des mêmes tôles traitées thermiquement et de suivre l'évolution des méthylesters.

II.4.2. THM-GC

Sur la figure IV.21 est représentée l'évolution globale des méthylesters (aire) à chaque température de recuit. La figure IV.22 montre la variation de la proportion des différents méthylesters après traitement thermique des tôles de 20 à 410°C.

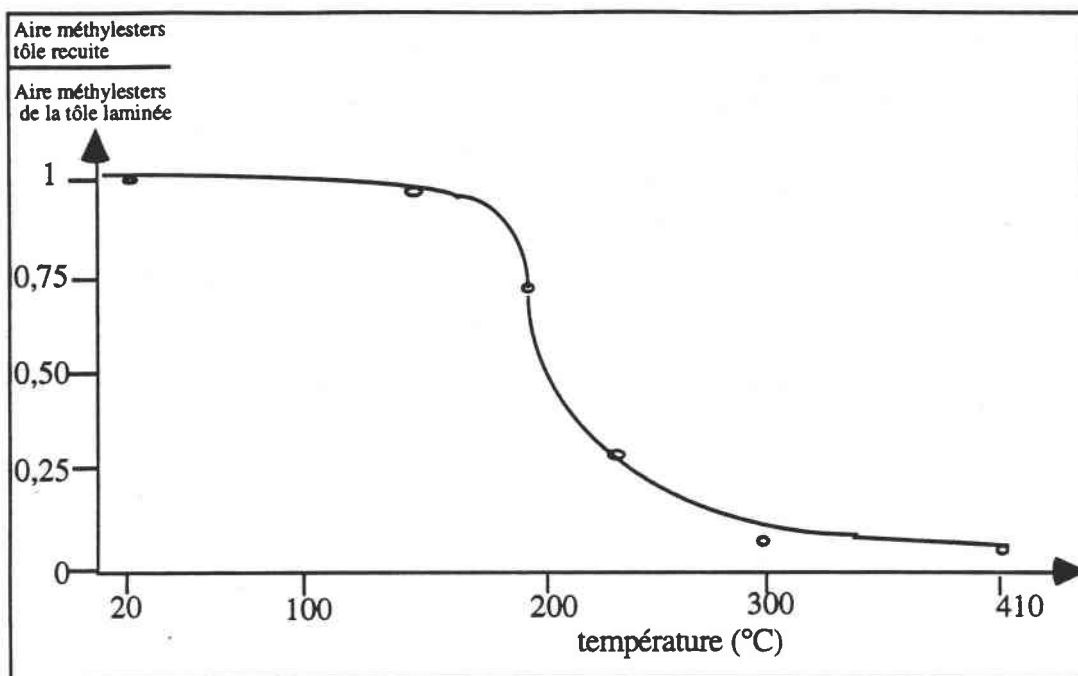


Figure IV.21 : évolution de l'aire totale des méthylesters analysés sur les échantillons laminés avec les esters 400 et traités entre 20 et 410°C (recuit rapide)

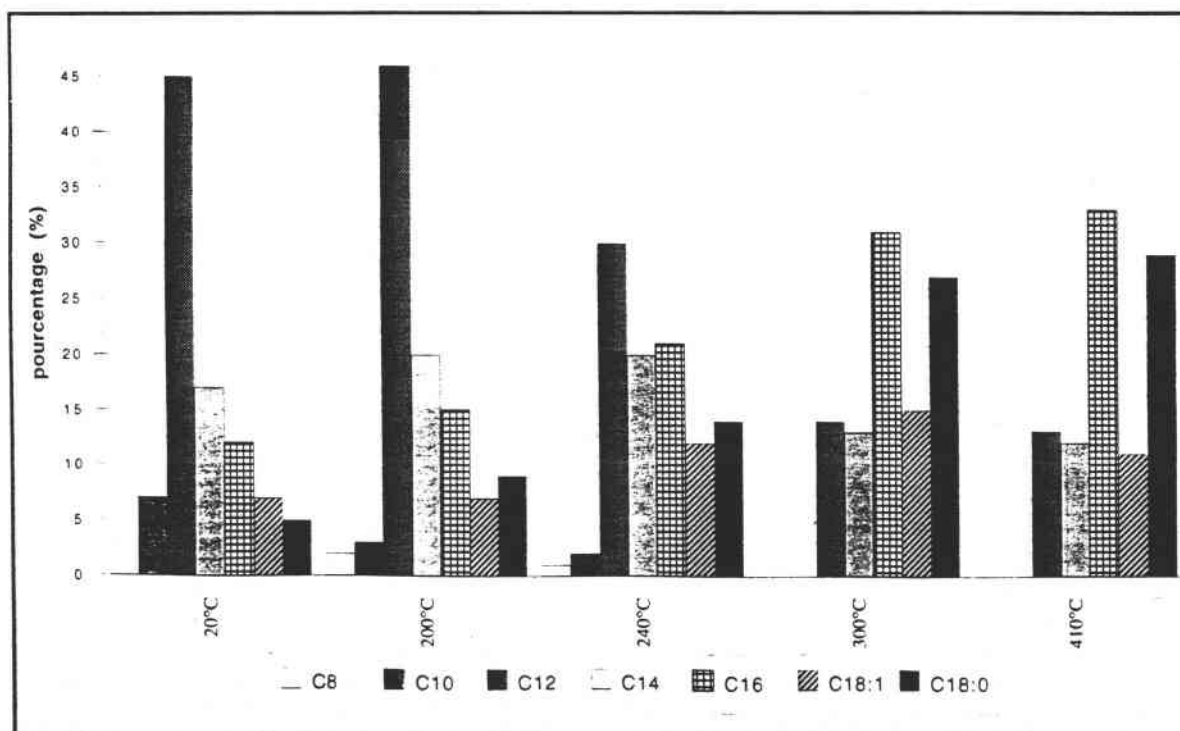


Figure IV. 22: évolution de la répartition des méthylesters après traitement thermique des tôles laminées avec les esters 400

La figure IV.21 montre une baisse rapide du pourcentage de méthylesters entre 200 et 300°C, mais il reste à 410°C environ 4% des méthylesters. La forme de l'échantillon (film) et surtout le débit relativement important de HNX explique les températures d'évaporation relativement basses par rapport à l'analyse thermogravimétrique réalisée sur les mêmes esters.

Nous constatons sur la figure IV.22 que la diminution plus rapide des méthylesters les plus légers (avec notamment une analyse réalisée sur une tôle à 280°C où la quantité de méthylester en C12 devient inférieure à celle du méthylester en C16) est conforme aux différences de volatilité des différents esters de TMP présents dans les esters 400.

A 350°C, l'empreinte est comparable à celle d'une tôle sortie du recuit industriel de Biache. Il faut noter que les phénomènes d'évaporation recensés dans ces expériences ont lieu à des températures relativement basses par rapport à celles rencontrées en recuit base ou dans les expériences d'ATG mais ceci est dû au débit gazeux très important de HNX dans le four tubulaire supérieur à celui d'un recuit base.

Les mêmes expériences et analyses ayant été réalisées sur des pastilles de tôles laminées avec les acides gras de l'huile de coco (même répartition des acides gras que pour les esters 400). Après traitement à 350°C, le méthylester en C12 se trouve toujours en quantité supérieure aux acides en C14 et C16 (figure IV.23) alors que pour les esters 400 traités à la même température les méthylesters en C16 et C18 sont majoritaires (figure IV.24).

Cette analyse qui ne conduit pas au même type d'empreinte constaté lors de l'analyse de tôles recuites industriellement montre deux points :

- les acides présents sur la tôle après laminage peuvent subsister en faible quantité sur la tôle en se transformant vraisemblablement en carboxylates plus stables ;
- les résidus d'esters de plus haute masse semblent bien à l'origine des carboxylates ou acides rencontrés sur les tôles recuites à plus haute température.

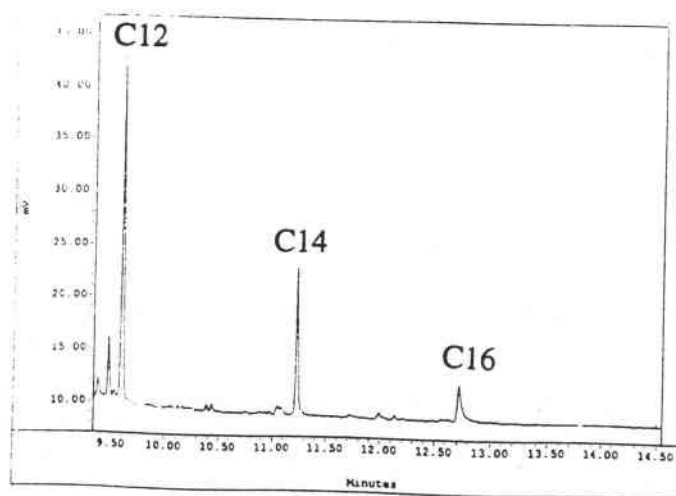


Figure IV.23 : pyrogramme THM de la tôle laminée avec les acides gras de l'huile de coco et traitée à 350°C

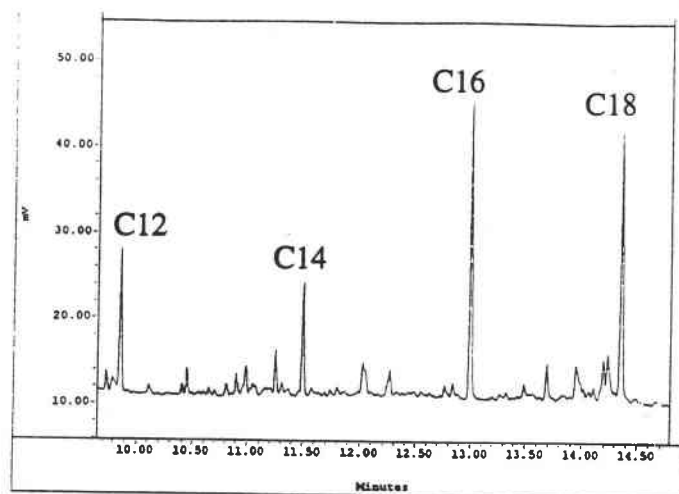


Figure IV.24 : pyrogramme THM de la tôle laminée avec les esters 400 et traitée à 350°C

En conclusion de cette étude, l'empreinte THM-GC obtenue pour la tôle issue du recuit industriel apporte les points suivants :

- cette méthode originale permet de suivre indirectement la distillation des esters à la surface de la tôle;

- la diminution plus importante des méthylesters les plus légers (C8 à C14) est avant tout liée aux différences des températures de distillation plus élevées pour les esters les plus lourds (TMPC16C16C16 et TMPC18C18C18) ;

- en revanche, l'empreinte persistante qui n'évolue plus en terme de répartition des différents méthylesters semble être due majoritairement à des structures stables en température et liées à la surface de la tôle du type carboxylates (analyses par pyrolyse en présence de TMAAc). La présence de pics de méthylesters après traitement thermique des acides gras de l'huile de coco à 350°C peut être attribuée à cette couche résiduelle liée à la surface métallique et qui peut être attribuée à des carboxylates de fer (savons) de structure complexe.

Pour conclure, si entre 100 et 300°C le processus majoritaire semble être l'évaporation successive des esters de TMP de plus faible masse, à partir de 300°C d'autres phénomènes viennent concurrencer l'évaporation avec des dégradations conduisant vraisemblablement à des structures de haute masse différentes des esters (Py-GC) et à la persistance de structures de type acide ou carboxylates encore présents au delà de 650°C (10 à 20% de la pollution carbonée).

Une meilleure caractérisation des structures de haute masse qui semblent être des composés intermédiaires indissociables du processus de formation de carbone de surface nécessite des analyses complémentaires de type , I.R, CES et spectrométrie de masse. les quantités de résidus organiques analysables par ces méthodes doivent être plus élevées soit suppose une surface de tôle recuite trop importante pour l'extraction. Pour y remédier, des simulations de traitements thermiques en nacelle ont été réalisées sous atmosphère neutre HNX à partir de mélanges poudre de fer /lubrifiant.

III. Traitements thermiques de simulation en nacelle

La démarche a consisté tout d'abord à comparer les résidus laissés par les différents constituants à la surface de la poudre de fer par la technique de Py-GC, puis à étudier plus en détail la dégradation de composés étalons qui conduisent à la formation de composés organiques polymérisés, éventuels précurseurs de carbone amorphe. Enfin, nous avons confirmé le lien entre la formation de ces composés intermédiaires formés entre 400 et 450°C et le taux de pollution en carbone laissé après recuit à 500 et 700°C.

III.1. Mélange poudre de fer/lubrifiant

Le montage du four et la procédure sont détaillés dans le chapitre II, mais nous pouvons rappeler que 2g de fer et 0,5g de lubrifiant (kit) (quantité nécessaire pour recouvrir totalement le substrat) sont introduits dans une nacelle qui subit les traitements thermiques sous HNX à 3% (débit d'environ 100 ml/min.).

Les analyses par pyrolyse-GC des tôles traitées thermiquement nous ont permis de constater la disparition de l'empreinte caractéristique de l'huile à une température comprise entre 350 et 450°C.

Afin d'évaluer le résidu laissé par les différents constituants de l'huile N414 , nous avons analysé par Py-GC les résidus des mélanges poudre de fer / huile N414, poudre de fer /esters 400, poudre de fer /base naphénique traités à 400°C. Les empreintes sont présentées sur les figures IV.25 à IV.27.

Ces analyses montrent clairement des empreintes très similaires pour l'huile N414 et les esters 400 (distribution régulière de doublets alors que l'empreinte laissée par la base naphénique semble nettement plus faible. Ces expériences qui confirment **le rôle primordial des esters dans la production de pollution carbonée** après recuit nous ont amenés à faire une étude plus approfondie sur la caractérisation des composés organiques de dégradation des esters présents au contact du fer au delà de la température de distillation de ces esters.

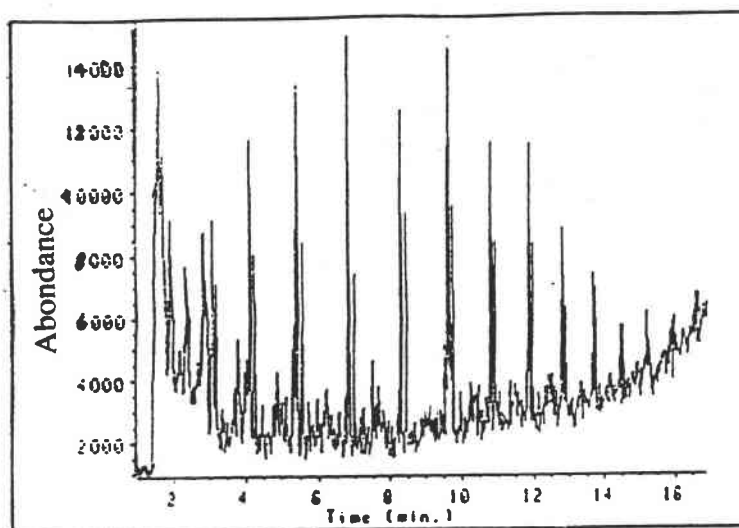


Figure IV.25 : pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / huile N414 traité à 400°C

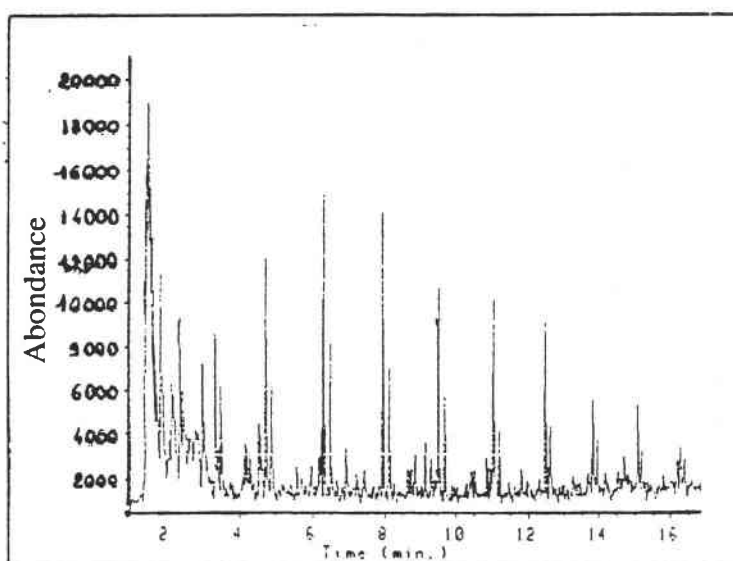


Figure IV.26 : pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / esters 400 traité à 400°C

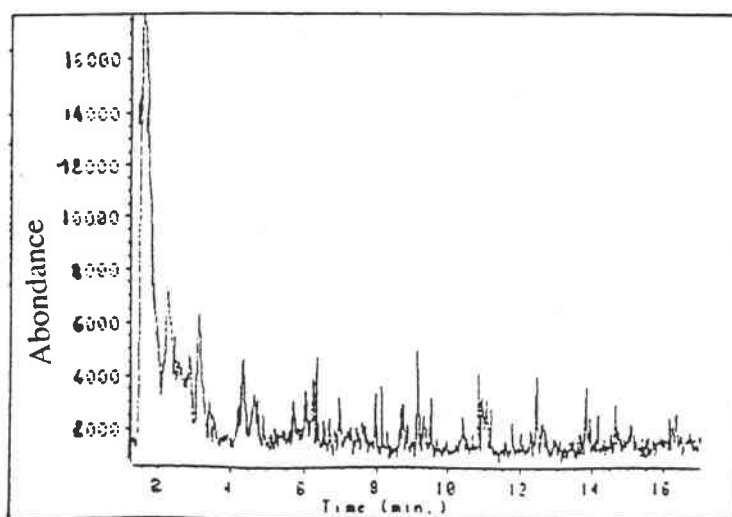


Figure IV.27: pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / base naphénique traité à 400°C

III.2. Mélange poudre de fer/esters

III.2.1. Mélange poudre de fer/ester 400

Les mêmes traitements thermiques déjà réalisés sur les tôles laminées avec les esters 400 ont été effectués sur les mélanges esters /poudre de fer à 150, 350, 400 et 450°C. Les pyrogrammes des mélanges traités (Py-GC) sont respectivement représentés sur les figures IV.28 à IV.31.

Sur les mélanges poudre de fer/ester 400 on remarque encore (cf. Chap.III) que la pyrolyse flash donne une empreinte pratiquement identique au chromatogramme DATAM avec, contrairement aux pyrogrammes des tôles laminées, l'empreinte des diesters pratiquement intacte.

- A 150°C, l'empreinte est identique à celle des esters non chauffés, les produits de pyrolyse étant très faibles (figure IV.28).

- A 350°C, les diesters ont disparu et les triesters les plus légers également. Par contre les triesters les plus lourds sont encore intacts et le pic de CO₂ correspondant à la décarboxylation est négligeable (figure IV.29).

- A 400°C (figure IV.30), l'empreinte des esters a presque disparu et la distribution formée se rapproche de celle de la tôle chauffée à 350°C (figure IV.21).

- A 450°C, cette distribution est encore plus intense et les esters ont totalement disparu (figure IV.31).

Nous retrouvons globalement les mêmes types d'empreinte que celles observés par pyrolyse de tôles laminées puis traitées thermiquement.

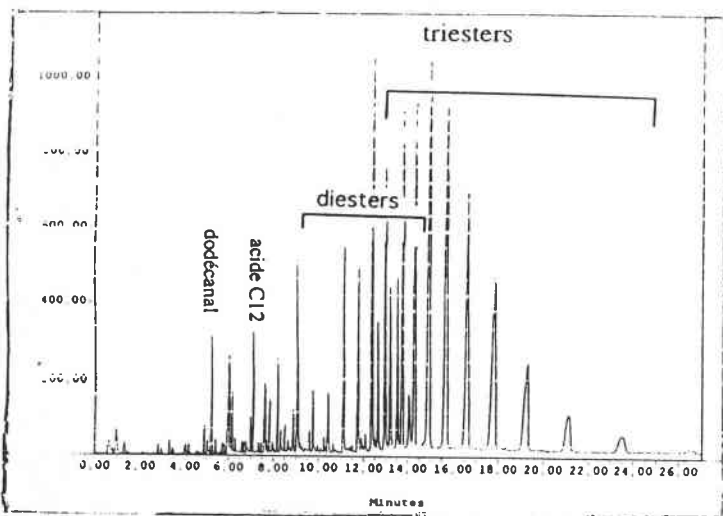


Figure IV.28: pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / esters 400 traité à 150°C

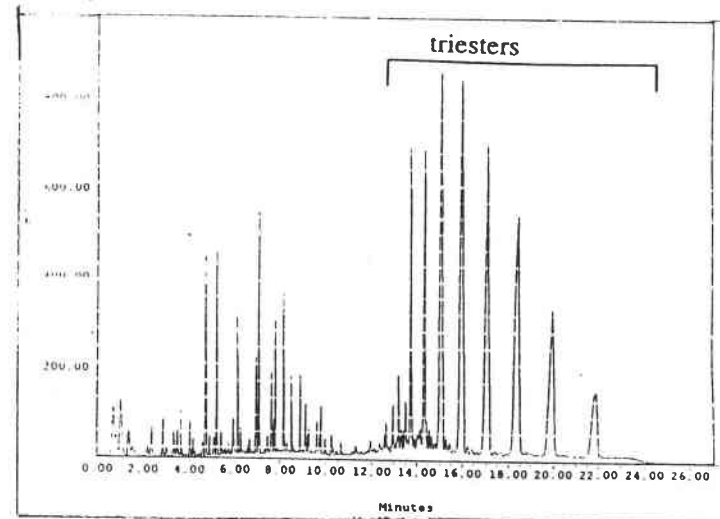


Figure IV.29: pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / esters 400 traité à 300°C

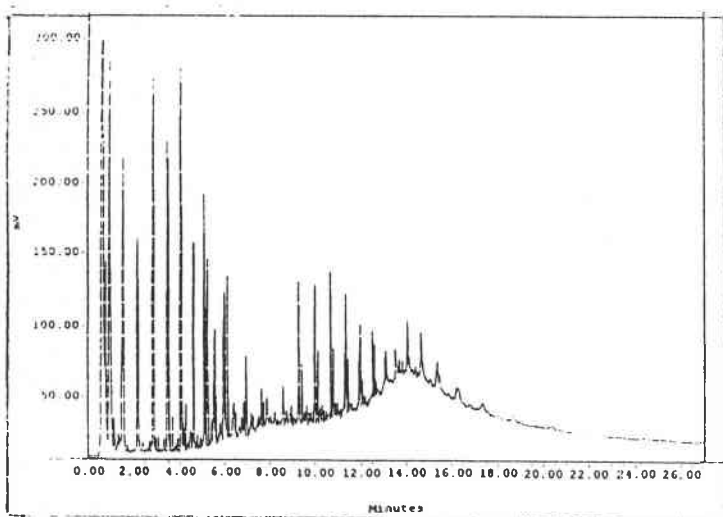


Figure IV.30: pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / esters 400 traité à 400°C

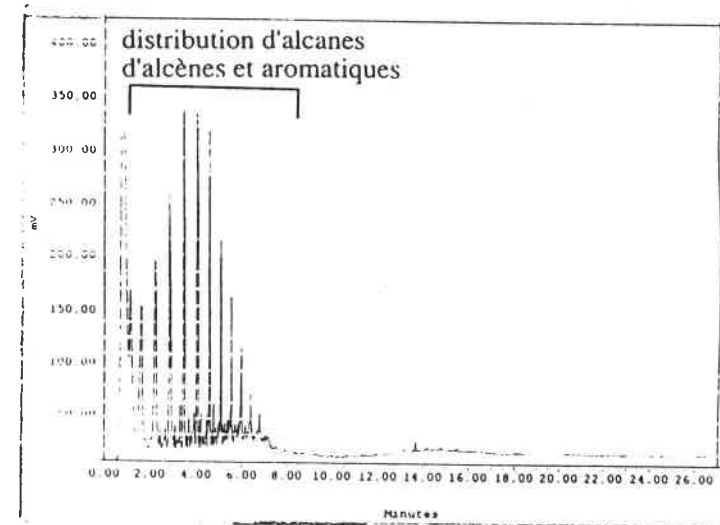


Figure IV.31: pyrogramme du résidu du mélange poudre de fer / esters 400 traité à 450°C

Le résidu carboné au contact de la poudre de fer traitée à 450°C a été analysé par Py-GC-MS.

La figure IV.32 représente en fait un agrandissement de la figure IV.31.

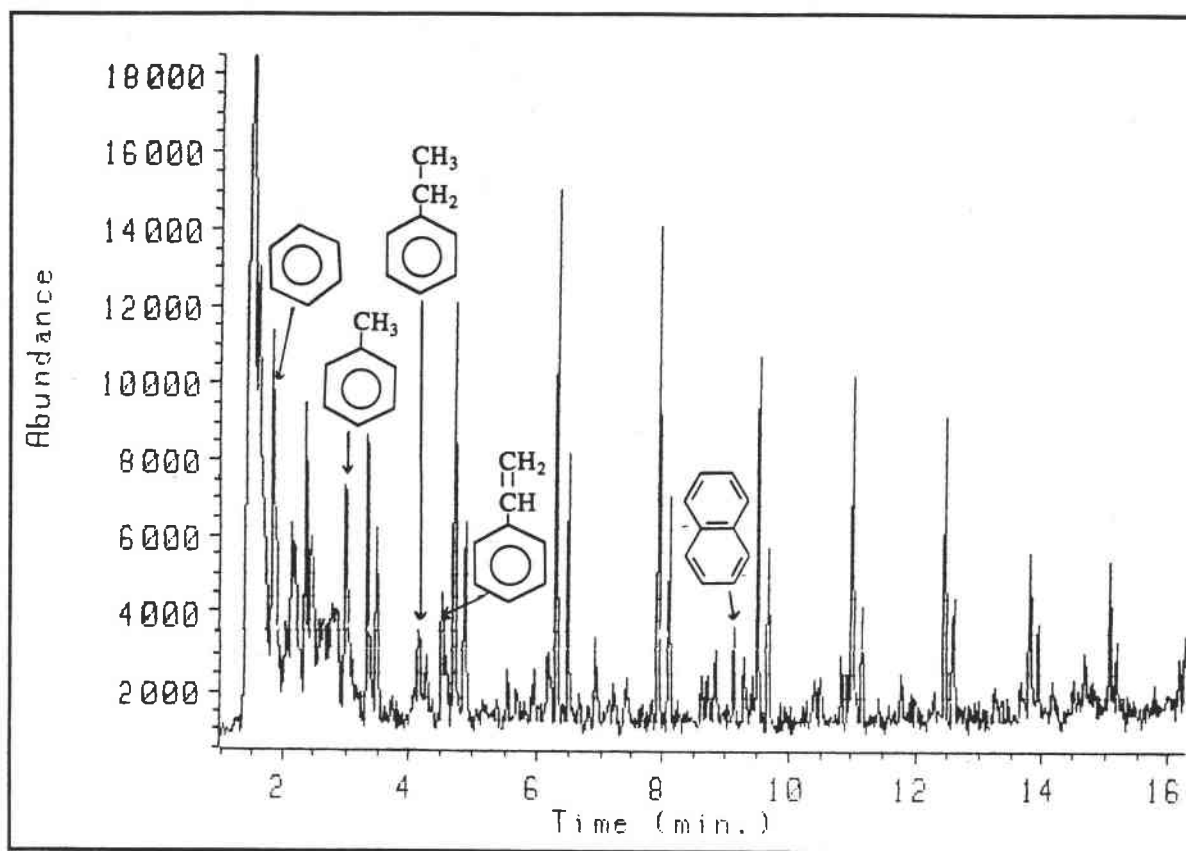


Figure IV. 32 : pyrogramme GC-MS du mélange poudre de fer /esters 400 traité à 450°C (même échantillon que celui analysé par Py-GC figure IV.31)

L'analyse des différents spectres de masse nous a amenés aux attributions suivantes :

- la distribution régulière de doublets correspond à une série de n-alcènes (fragments $m/z = 41, 55, , 69, \dots$) et n-alcanes (fragments $m/z = 43, 57, 71, \dots$) de C6 à C18 avec un maximum entre C10 et C12 ;
- entre ces doublets apparaissent des pics moins intenses correspondant à des composés aromatiques identifiés dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4: composés aromatiques détectés par Py-GC-MS du mélange poudre de fer/esters 400 traité à 450°C

composés aromatiques identifiés	temps de rétention	Masse
benzène	1,9	78
toluène	3,1	92
éthylbenzène	4,1	106
styrène	4,52	104
indène	6,92	116
naphtalène	9,14	128
méthylnaphtalène	10,41	142

Le pyrogramme obtenu (distribution d'alcènes et alcanes et composés aromatiques minoritaires) est très proche de celui obtenu par Greenwood et al (1996), qui ont étudié par la même méthode différents charbons de type vitrinite. Les commentaires effectués par les auteurs sur ces empreintes suggéraient une nature très aliphatique des charbons étudiés.

Ainsi, au vu de ces analyses, il est clair que la structure du résidu adsorbé est avant tout de nature aliphatique la partie aromatique ne constituant qu'une faible part des composés adsorbés. Cette empreinte peut être attribuée à des composés aliphatiques polymérisés en phase de carbonisation ; néanmoins le pic de dioxyde de carbone indique encore la présence de fonctions carbonyle dans les chaînes aliphatiques.

III.2.2. Mélange poudre de fer/esters étalons

Compte tenu de ces résultats obtenus sur des mélanges d'esters, nous avons repris ces traitements thermiques sur des esters étalons fournis récemment par Quaker Chemical pour confirmer l'influence de la longueur de chaîne observée par THM-GC :

- le trilaurate de triméthylolpropane (TMPC12C12C12)
- le tristéarate de triméthylolpropane (TMPC18C18C18)

Pour la caractérisation du résidu lié à la poudre de fer dans la nacelle, une extraction par agitation sous ultrasons dans le THF a été effectuée. L'extrait des résidus organiques (solubles dans le THF) peut être analysée pour des traitements thermiques préalables effectués jusqu'à 350°C. A partir de 400°C, l'extrait ne donne pas de réponse chromatographique en phase gazeuse. L'analyse est alors effectuée soit directement sur le résidu par pyrolyse GC soit sur la solution d'extraction par analyse GPC de la solution d'extraction.

Nous avons chauffé ces mélanges à des températures de 250, 300, 350 et 400°C (palier de 10 min.) et tenté d'analyser tout d'abord le résidu d'ester dans la nacelle par chromatographie en phase gazeuse.

a) Analyse GC de l'extrait du mélange TMPC12C12C12/fer après traitement thermique ($T < 450^\circ\text{C}$)

L'analyse par chromatographie gazeuse de l'extrait THF du résidu présent sur la poudre de fer fait tout d'abord apparaître que le TMPC12C12C12 de départ est composé de 80% de triester et de 20% de diester (on négligera la proportion de triester TMPC12C12C14 (figure IV.33a). Jusqu'à 300°C, la composition de l'huile dans la nacelle reste inchangée. A 300°C on note une diminution du diester (13%) et à 350°C il ne représente plus que 8% des esters (figure IV.33b). Néanmoins aucun produit supplémentaire ne semble s'être formé dans la nacelle.

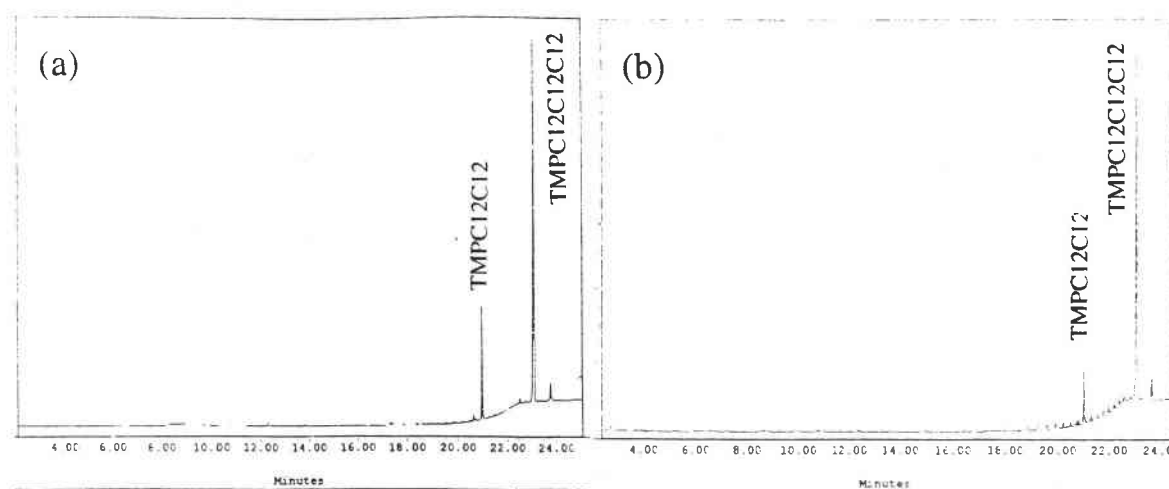


Figure IV.33 : chromatogrammes du TMPC12 avant (a) et après un traitement thermique à 350°C (b) (nacelle)

A 400°C, nous constatons que la chromatographie gazeuse ne donne plus aucun composé, bien que la solution d'extraction de THF soit encore très colorée (coloration brune). Il semble que les produits présents sur les fines de fer et dans la solution d'extraction ne soient pas assez volatils pour être analysés par GC. L'évolution des constituants résiduels analysables par GC est résumée sur la figure IV.34 :

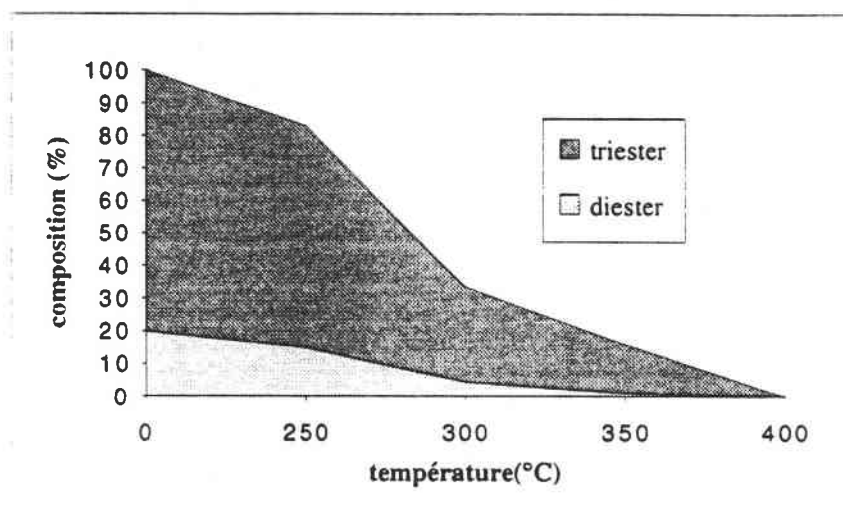


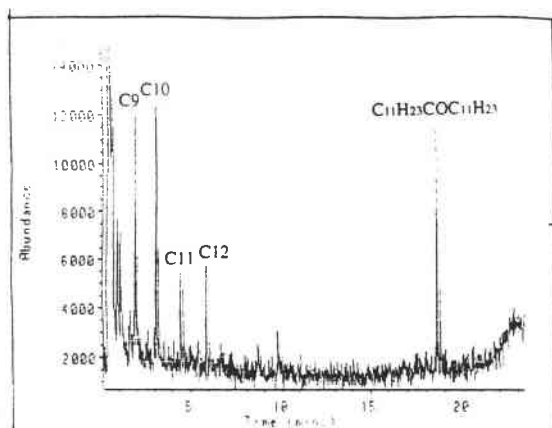
Figure IV.34 : évolution de la composition du lubrifiant résiduel analysé par GC entre 20 et 400°C

L'impossibilité de caractériser les résidus de lubrifiant restant dans la nacelle après 400°C par GC nous a conduit à utiliser la pyrolyse /GC, la spectroscopie IR, et la SEC.

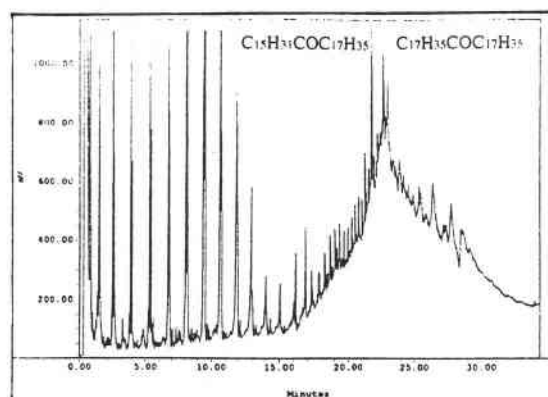
La figure IV.35 présente les résultats des différentes analyses effectuées sur les résidus de traitement thermique aux températures caractéristique de la formation d'une structure prépolymérisée : 400°C pour le TMPC12C12C12 et 450°C pour le TMPC18C18C18

b) Analyse des résidus par Py-GC

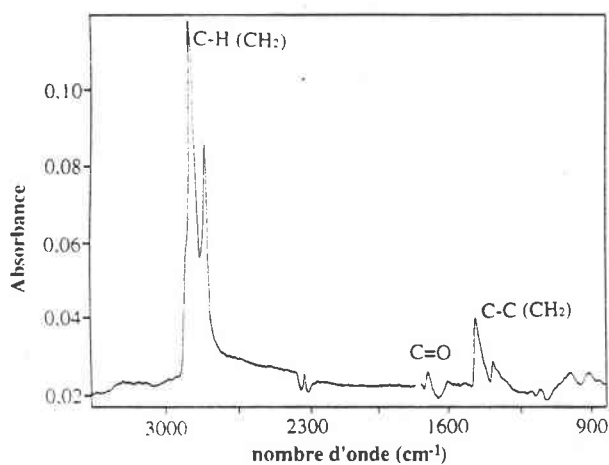
L'analyse des esters 400 chauffés à 400°C (cf. § III.1) avait montré l'absence des pics d'ester et l'apparition d'une série d'alcènes et d'alcanes. L'analyse du résidu d'ester TMPC12C12C12 chauffé à 400°C est illustrée sur la figure IV.35A.



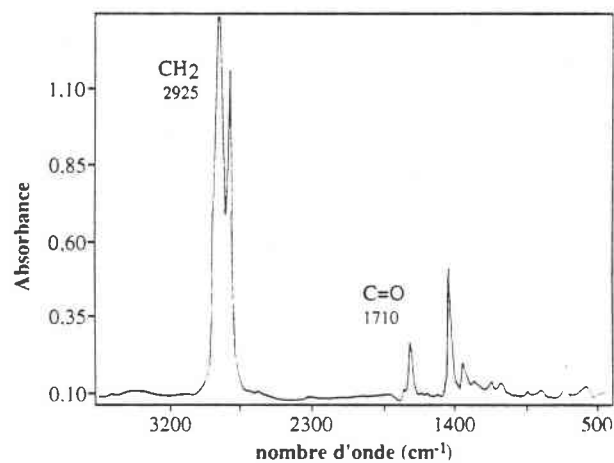
A : pyrogramme du mélange poudre de fer /TMPC12C12C12 traité à 400°C



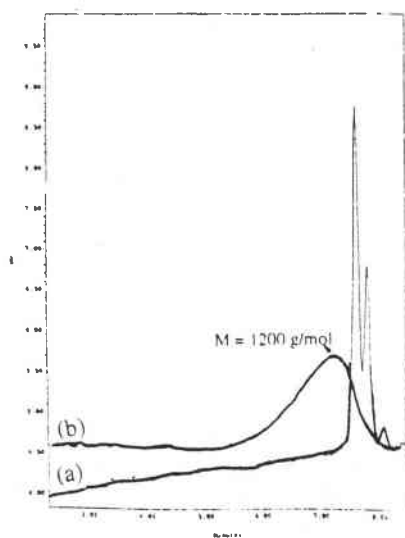
B : pyrogramme du mélange poudre de fer /TMPC18C18C18 traité à 450°C



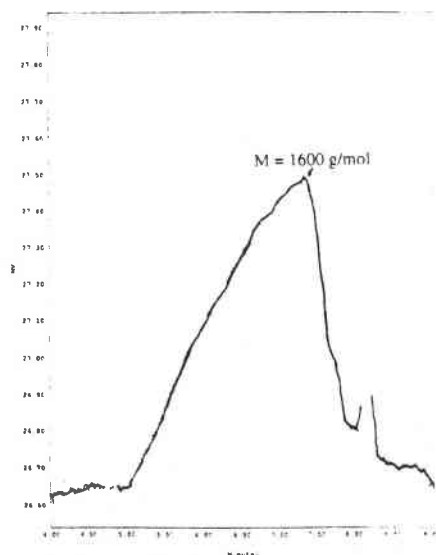
C : spectre IR de l'extrait CCl_4 du mélange poudre de fer /TMPC12C12C12 traité à 400°C



D : spectre IR de l'extrait CCl_4 du mélange poudre de fer /TMPC18C18C18 traité à 450°C



E : chromatogrammes SEC de l'extrait THF du mélange poudre de fer /TMPC12C12C12 avant (a) et après traitement thermique à 400°C (b)



F : chromatogramme SEC de l'extrait THF du mélange poudre de fer /TMPC18C18C18 après traitement thermique à 450°C

Figure IV.35 : analyses Py-GC, IR et SEC des résidus de traitement thermique de :
TMPC12C12C12 à 400°C (A, C, E) et TMPC18C18C18 à 450°C (B, D, F)

Le pyrogramme est moins intense que celui des esters 400 traités à 450°C (figure IV.31). Nous observons toujours une distribution d'alcènes caractérisée par le décène (C10) majoritaire ainsi qu'une série d'alcanes qui s'arrête à C12. Les pics de CO₂, benzène et toluène sont identifiés. Nous constatons également la présence d'un pic au temps de rétention de 18 min. et caractéristique de la tricosanone C₁₁H₂₃COC₁₁H₂₃ (figure IV.36).

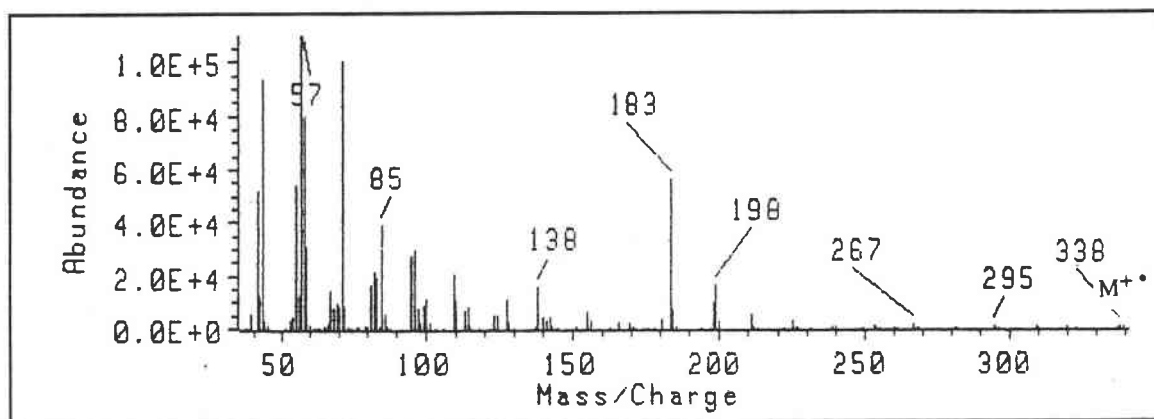


Figure IV.36 : spectre de masse du composé détecté à $tr = 18$ min.
(tricosanone)

En effet, les fragments majoritaires du spectre de masse de ce composé sont caractéristiques du spectre de la tricosanone (figure IV.37) :

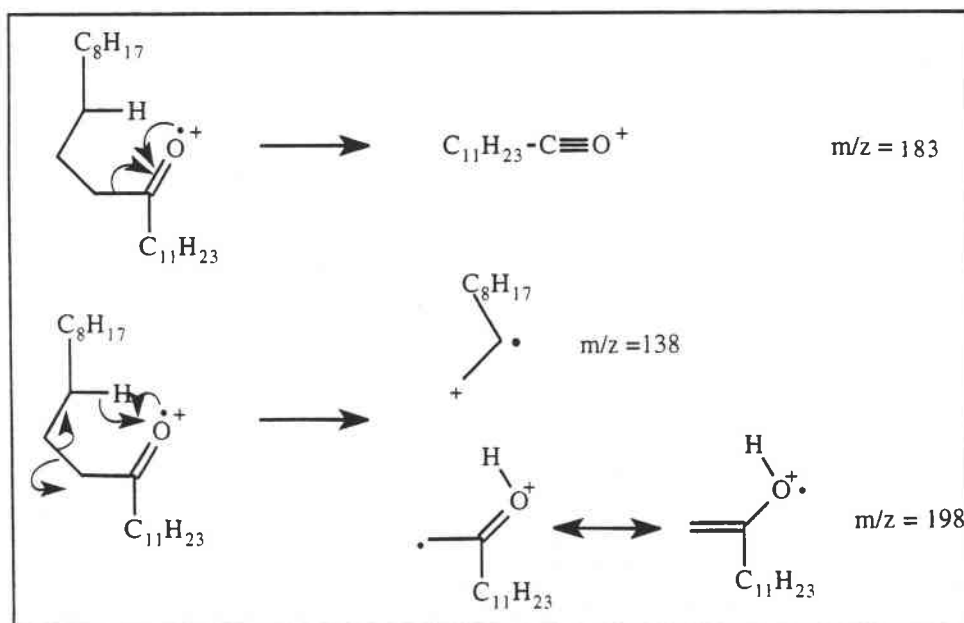


Figure IV.37 : fragments caractéristique de la tricosanone C₁₁H₂₃COC₁₁H₂₃

Le même traitement a été effectué sur un mélange TMPC18C18C18/poudre de fer. à 450°C (figure IV.35B). Nous constatons que le pic de l'ester a disparu (température équivalente à 400°C pour le TMPC12) et que le pyrogramme du résidu est du même type que celui observé lors de la pyrolyse du mélange poudre de fer/ester 400 traité à la même température et est beaucoup plus intense que celui du résidu du TMPC12C12C12 (figure IV.35A). Une distribution régulière de doublets n-alcène/n-alcane de C6 à C18 est observée. Il convient de remarquer au delà de cette distribution la présence de pics surmontant une enveloppe mal résolue ; ces pics peuvent être attribués après analyse par Py-GC-MS à des cétones linéaires en C33 et C35.

L'empreinte chromatographique très intense obtenue après traitement thermique des triesters en C12 et C18 tend à confirmer la contribution prépondérante des esters les plus lourds (C18) à la formation de composés intermédiaires charbonneux.

La caractérisation de ces structures intermédiaires a été effectuée par d'autres méthodes complémentaires que sont la spectroscopie I.R et la chromatographie d'exclusion stérique (CES), ceci grâce à une extraction des composés présents sur la poudre de fer par agitation sous ultrasons dans un solvant organique ad hoc.

c) Analyse I.R des extraits

La technique FTIR en transmission doit nous permettre de confirmer leur caractère aliphatique des résidus et de mieux appréhender la nature des fonctions carbonyle présentes dans les résidus ou plus précisément dans les composés solubles dans le CCl₄.

Les spectres des extraits de traitement thermique des mélanges TMPC12C12C12/fer et TMPC18C18C18/fer traités à 400 et 450°C présentent essentiellement des carbones aliphatiques (signal CH₂ à 2920 cm⁻¹), conformément aux résultats des analyses Py-GC. Ces derniers montrent également des bandes carbonyles d'intensité très faibles par rapport à l'ester de départ (figures IV.35C et IV.35D).

Ainsi, la décarboxylation a été très importante (diminution très importante de la bande C=O ester (1740 cm⁻¹). Les deux extraits montrent la persistance d'une bande large entre 1700 et 1720 cm⁻¹ qui peuvent être attribuée en fonction des analyses précédentes à des cétones (1720 cm⁻¹) ou acides carboxyliques (1710 cm⁻¹). Si la structure des composés résiduels est avant tout aliphatique, il convient de préciser la masse moléculaire de ces composés résiduels par CES.

d) Analyse des extraits THF par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Après avoir extrait aux ultrasons et centrifugé les solutions d'ester et de poudre de fer, nous avons injecté les extraits "THF solubles" dans une colonne CES type "PL mixte E" qui est adaptée pour l'analyse des masses comprises entre 100 à 30000 g/mol .

Sur la figure IV.35E sont représentés les chromatogrammes du TMPC12C12C12 avant traitement thermique et chauffés et 400°C en présence de fer. Le chromatogramme de l'extrait issu du traitement à 400°C montre une distribution allant approximativement de 500 à 8000 et avec un maximum vers 1200g/mol (courbe de calibration effectuée sur des standards de polystyrène et oligomères du styrène) qui peut être corrélée à l'empreinte aliphatique observée par Py-GC.

Cette même expérience réalisée avec le TMPC18C18C18 traité à 450°C (figure IV.35F) a donné le même type de distribution mais plus étalée en masse et avec un maximum vers 1500 g/mol (le pic à 8,20 min. est une impureté du THF). Après traitement thermique supérieur à 500°C, ces distributions ne sont plus visibles (carbonisation) car les résidus présents ne sont certainement plus solubles dans le THF.

Ainsi la caractérisation des composés organiques résiduels à la surface du fer nous a amenés aux conclusions suivantes :

- des composés charbonneux (très aliphatiques) de haute masse subsistent à la surface de la tôle entre 400 et 450°C, c'est à dire au dessus des température d'ébullition des esters ;
- il reste dans ces structures des fonctions carbonyle minoritaires, la décarboxylation n'ayant pas été complète. Les pics minoritaires de cétones identifiés sur les pyrogrammes pourraient être attribués à une certaine oxydation des chaînes carbonées (malgré l'atmosphère réductrice) ou à la présence de carboxylates ;
- les esters les plus lourds (TMPC18C18C18) semblent responsables de la majeure partie de ces composés charbonneux, et nous avons voulu confirmer la relation entre ces composés intermédiaires (qui ne vont pas s'évaporer mais craquer à la surface de la tôle) et la quantité de carbone total présente sur le fer à 500 et 700°C.

III.3. Traitements thermiques à haute température (500-700°C) : analyse du carbone résiduel

Des expériences similaires à celles réalisées dans les paragraphes précédents ont été effectuées dans le four vertical de la thermobalance du LEDEPP de SOLLAC. Les mélanges lubrifiant/fer (ou silice) sont placés dans un creuset en alumine (exempt de carbone) et dédié à l'analyse LECO puis chauffés sous un courant de HNX (100 ml/min.) à des températures de 500 et 700°C (10°C/min., 10 min. de maintien). Les creusets sont ensuite analysés par la technique LECO qui dose le carbone résiduel du mélange (cf. Chap.II).

L'histogramme suivant rend compte des pourcentages de carbone résiduel suivant le lubrifiant, la température et le substrat (fer ou silice) (figure IV.38).

Les esters étalons utilisés ont été les deux triesters de TMP en C12 et C18 et un nouvel ester : le dilaurate de néopenthyglycol (NPGC12) ester synthétique plus léger appelé à se développer dans les futurs produits Quaker (esters de la série 600).

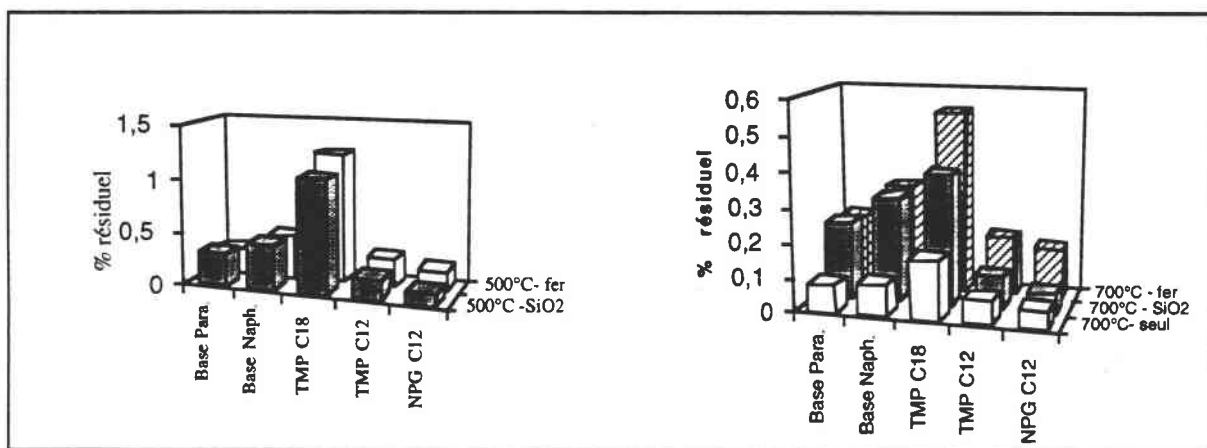


Figure IV.38 : carbone résiduel après traitement thermique sous HNX de mélanges fer /lubrifiant et silice /lubrifiant à 500 et 700°C

Bien que les conditions soient relativement éloignés de celles du recuit base, la comparaison des différents lubrifiants est intéressante.

Entre 500 et 700°C la quantité de carbone résiduel diminue pour tous les échantillons en quantité plus ou moins importante. Nous voyons notamment qu'à 500°C pour l'ester le plus lourd il reste près de 2% du carbone initial. A 700°C bien au delà des températures d'ébullition des différents composés, nous constatons pour les différents esters que le carbone résiduel évolue en fonction de la volatilité de l'ester. Si l'ester de NPG possède un taux de carbone résiduel légèrement inférieur à l'ester correspondant de TMP, la différence entre les deux esters de TMP avec des longueurs de chaînes acide de 12 et 18 carbones est beaucoup plus importante (multiplié par 4).

Dans le cas des bases, et pour toutes les modalités, la base naphtéénique conduit à taux de carbone résiduel légèrement supérieur à celui par la base paraffinique bien que la première possède une température de fin de distillation inférieure en température. De même les esters en C12 semblent laisser des taux de carbone résiduel égaux sinon inférieurs aux bases minérales. Par contre le TMPC18C18C18 traité à 700°C possède un taux supérieur à ceux des bases minérales traitées à la même température.

Au cours de cette étude comparative sur le rôle du fer, la surface de contact fer-lubrifiant était très inférieure à celle rencontrée sur les tôles recuites. Néanmoins, il apparaît visuellement que la quantité de carbone en surface de la poudre (fer ou silice) est plus importante que lorsque l'ester est chauffé seul dans la nacelle.

Par ailleurs, comparativement aux expériences réalisées avec le lubrifiant seul, nous constatons que la poudre de silice conduit comme le fer à une augmentation du carbone résiduel. La seule remarque que nous pouvons faire (qui serait sans doute amplifiée lors de réactions de surface) est que, **dans le cas des esters, les traitements en présence de fer conduisent toujours à des taux de carbone résiduel supérieurs à ceux de traitements effectués en présence de silice.** Le phénomène semble confirmé pour tout les esters étudiés alors que dans le cas des bases, le carbone résiduel laissé à la surface de la poudre de fer est inférieur à celui laissé à la surface de la silice. Des expériences complémentaires doivent être effectuées, mais les savons de fer formés à partir de la dégradation des esters et observés par pyrolyse méthylée pourraient être à l'origine de ce phénomène.

Conclusions

Les différentes études et analyses réalisées sur la dégradation des lubrifiants à la surface des tôles (recuits) et dans les mélanges poudre de fer / huile nous ont permis de dégager différents processus suivant les constituants et la température de recuit.

Les résidus présents à la surface des tôles laminés constitués principalement de base minérale et d'esters de TMP (cf.Chap.III) commencent à s'évaporer dès la température de recuit de 200°C. Les analyses effectuées montrent que les **phénomènes de distillation sont majoritaires entre 200 et 350°C**.

Ce processus semble aussi gouverner l'évolution des différents constituants de la **base minérale** : distillation jusqu'à 350°C, phénomène de polymérisation puis craquage des composés résiduels de haute masse. A 500°C la proportion de carbone résiduel laissée par les bases est d'environ 0,5%.

Dans le **cas des esters 400**, la distillation préférentielle des esters de TMP les plus légers (200-300°C) explique l'inversion dans la distribution des méthylesters observée sur les pyrogrammes THM-GC des tôles recuites au dessus de 300°C : **les esters en C16 et C18** [présents en quantité relativement faible dans les esters 400 (20%)] **deviennent majoritaires**. Les méthylesters qui subsistent sur les pyrogrammes THM des tôles recuites à des températures supérieures à 400°C représentent à cette température moins de 5% des méthylesters présents sur le pyrogramme THM-GC de la tôle laminée et peuvent correspondre aussi bien à des esters lourds résiduels qu'à des carboxylates de fer (savons).

A partir de 350-400°C, une dégradation des esters résiduels vient concurrencer la distillation de ces derniers et conduit à la formation de composés résiduelle de haute masse polymérisés (pic CES à $M = 1500\text{g/mol}$) caractéristiques de la dégradation des esters résiduels. Les analyses par Py-GC des résidus présents dans la nacelle entre 400 et 450°C font apparaître des empreintes caractéristiques de résidus charbonneux avec du dioxyde de

carbone et une série d'alcènes et d'alcanes avec des traces d'aromatiques. Cette distribution, qui disparaît après 450°C (elle subsiste sur les pyrogrammes de certaines tôles industrielles très sales), semble caractéristique de structures charbonneuses et à la carbonisation des composés résiduels.

D'autres phénomènes minoritaires de dégradation peuvent se produire pendant le recuit avant 400°C, mais ces derniers sont le plus souvent dus à des conditions oxydantes et à de mauvaises conditions de purge du réacteur (confinement important et/ou dégradation en phase vapeur).

A 500°C, la proportion de carbone résiduel correspondant au TMPC18 est de l'ordre de 2% massique contre 0,2 % pour le TMPC12C12C12.

Pour le domaine haute température 500-700°C on constate que la pollution carbonée subsistant sur la tôle est très faible et la fraction organique devient difficilement quantifiable.

Les tôles recuites sous hydrogène à 700°C possèdent des taux de carbone Ford très inférieurs (2-3 mg/m²) à celles recuites sous HNX (15-25 mg/m²) quel que soit le lubrifiant utilisé et les valeurs obtenues sont assez proches de celles rencontrées après recuit industriel. Parmi les différents constituants, les bases minérales engendrent une pollution carbonée qui diminue très peu entre 500 et 700°C sous HNX. Il faut aussi préciser que la pollution due à la base naphénique serait supérieure celle issue de la base paraffinique.

Les esters 400 et 200 laissent une pollution après recuit à 700°C sous HNX plus importante que les bases minérales (Cford, CLeco). Au vu des traitements thermiques d'esters étalons, que l'ester TMPC18 laisse une pollution bien supérieure au TMPC12 à 700°C et les esters 200 une pollution supérieure aux esters 400.

Si le carbone amorphe compose la majeure partie de la pollution carbonée(XPS), **des carboxylates ou acides (majoritairement C16 et C18) subsistent sur la tôle recuite à 700°C [Py(TMAAc)-GC].** La part du carbone présent sous forme de carboxylate ou acide après recuit à 700°C a été estimée par THM-GC. Elle représente **entre 10 et 30% de la pollution carbonée totale** suivant le lubrifiant, l'atmosphère et surtout l'hétérogénéité de la pollution de surface. De plus, Il faut signaler que ces carboxylates résiduels pourraient fort bien être des précurseurs du carbone amorphe. Les traces de carboxylates encore présents peuvent être dus à des résidus de savons formés soit au cours du laminage soit dans l'intervalle de température 350-450°C par dégradation des dernières traces d'esters au contact des fines de fer (cf. Chap III).

Le rôle du fer n'a pas été clairement démontré mais les analyses de **la quantité de carbone résiduel subsistant à 500 et 700°C a montré un effet de la poudre de fer plus marqué dans le cas des esters** (quantité de carbone résiduel supérieure) mais les résultats obtenus demandent à être confirmés sur une surface d'acier.

La diversité et la complexité des phénomènes de dégradation pouvant entrer en jeu suivant la température et l'atmosphère de recuit nous a amenés dans le chapitre suivant à discuter nos résultats et conclusions phénoménologiques pour les associer aux différents mécanismes de dégradation thermique des corps gras ou autres hydrocarbures (hydrolyse, saponification, distillation, oxydation, craquage thermique) et estimer notamment l'activité catalytique du fer dans ces différents mécanismes.

CHAPITRE V

MECANISMES DE DEGRADATION

DES LUBRIFIANTS

A LA SURFACE DE L'ACIER

Introduction

A partir de la caractérisation des résidus carbonés présents à la surface des tôles d'acier après les différents stades du laminage à froid et du recuit, nous avons tenté de mieux appréhender les différents mécanismes de dégradation des lubrifiants. Notre étude s'appuie également sur les travaux déjà effectués au sein de la communauté européenne du charbon et de l'acier (Tusset et Muller, 1992 ; Jenkins et al., 1988 ; Chatelain et Leroy, 1989).

Dans une première partie, nous discuterons des mécanismes de dégradation de la base et des esters pendant le laminage. Dans un deuxième temps, nous traiterons plus particulièrement de la dégradation des esters de TMP aux basses températures de recuit mais aussi des différents phénomènes conduisant aux résidus organiques polaires et de haute masse molaire encore présents au dessus des températures d'ébullition de la base et des esters (400-500°C). Enfin, nous discuterons des mécanismes qui concernent les phénomènes haute température (500-700°C) et des réactions gaz-métal avec le rôle des oxydes de fer, de l'atmosphère et du confinement.

I. Dégradation au cours du laminage

Les composants majoritaires des huiles sélectionnées sont les bases minérales naphénique et paraffinique et les esters de triméthylolpropane (TMP) de différente masse molaire.

Les études menées sur les tôles issues du laminage en laboratoire et industriel ont montré que **l'empreinte de l'huile résiduelle sur la tôle était très semblable à l'huile d'origine**. Les seuls phénomènes observés sont **minoritaires**. Néanmoins, au niveau des différents procédés industriels (laminage à froid, stockage, recuit base) il est impossible de ne pas considérer l'oxydation ou la pollution d'huiles étrangères comme des processus à part entière de la dégradation des huiles à la surface de la tôle.

L'hydrolyse et la formation de carboxylates de fer à partir des esters constituent par contre des réactions caractéristique du laminage à froid.

I.1. Pollution d'huile hydraulique

La pollution au niveau du laminage industriel d'huiles de palier type Morgoil peut représenter jusqu'à 20% du résidu d'huile sur la tôle. Ces huiles de palier sont des huiles paraffiniques généralement de plus haute masse que l'huile de laminage, ce qui peut entraîner des températures d'évaporation supérieures et des risques de dégradation plus importants.

Par ailleurs, l'oxydation de ces huiles hydrauliques pendant leur fonctionnement, n'est pas contrôlée et leur environnement de travail est particulièrement propice à ces réactions [température, temps de fonctionnement en atmosphère oxydante (air, eau)]. Une étude menée par Jenkins et ses collaborateurs (1986) a d'ailleurs montré que cette pollution d'huile étrangère contribuait à un taux de carbone de surface après recuit plus important.

I.2. Oxydation du lubrifiant

Si la base et les esters apparaissent majoritairement intacts, nous constatons néanmoins une légère diminution de la proportion de méthylester insaturé C18:1 (THM-GC) qui provient d'une oxydation de la double liaison $C=C$.

De même, la part des **composés antioxydants identifiés dans l'huile se trouvent en plus faible part dans l'extrait des résidus de laminage**. Les composés azotés plus légers ont pu distiller au laminage ou être entraînés en partie par l'émulsion (leur concentration ne diminue pas dans cette dernière) alors que le composé phénolique n'est pas extrait de la tôle et a peut-être réagi et joué son rôle antioxydant.

L'oxydation ne joue à priori qu'un rôle mineur dans l'évolution du lubrifiant pendant le laminage. Cependant des réactions de ce type peuvent également lieu lors d'un stockage prolongé avant recuit (disparition de C18:1) et pendant le recuit dans le cas d'une purge insuffisante.

Nous ne détaillerons pas les réactions d'oxydation des composés organiques (Robards et al, 1988 ; Kumarathan et al., 1992) et les sites privilégiés d'oxydation que sont les doubles liaisons C=C (Ushikusa, 1990) mais de nombreuses études ont été effectuées sur les huiles pour moteur qui doivent supporter des températures importantes pendant de longues périodes. Ces dernières ont montré après analyses CES et ATG (du film oxydé) que les bases minérales ou le triméthylolpropane triheptanoate (ester utilisé dans les lubrifiants pour moteur d'avion) conduisaient à la formation de **composés légers d'oxydation de type acide carboxylique aldéhyde et cétone mais aussi de composés polycondensés** de structure mal définie (Ali et al., 1978 ; Cvitkovic et al., 1979 ; Hsu et Cummings, 1983). L'apparition de composés de haute masse (polymères) a été étudiée en fonction du substrat (catalyse) et la présence d'additifs antioxydants. Parmi les substrats étudiés, **l'acier bas carbone apparaît comme un catalyseur de formation de ces composés de haute masse** (Lockwood et Klaus, 1981 ; Clark et Klaus, 1984).

Dans les expériences que nous avons effectuées, nous n'avons pas détecté à la surface de la tôle laminée des composés d'oxydation. Néanmoins, dans le cas du laminage industriel, la diminution des esters à base d'acide oléique et la diminution de la concentration en antioxydant montre qu'une très faible proportion d'huile s'est oxydée dans les aspérités de la rugosité confrontées au régime limite de lubrification (cf. Chap.I) et en conséquence à des températures locales très importantes (Naidu et al., 1986).

Dans un modèle chimique du régime limite de la lubrification , Naidu et al. (1986) puis Hsu et al. (1994) supposent que l'évaporation des huiles et des composés volatiles d'oxydation peuvent être négligés dans l'emprise du laminoir considéré comme un réacteur fermé. Ainsi les composés de type cétonique formés ne pouvant se former, la polymérisation et les dépôts insolubles pouvant se former ultérieurement en présence de fer sont favorisés.

Une étude réalisée par Cosgrove (1993) sur le recuit des films d'huiles déposés sur des tôles et préalablement stockées pendant 4 heures à l'air à 100°C montre que le carbone de surface dépend du taux d'insaturation des lubrifiants. On constate ainsi après oxydation et recuit que la base minérale laisse plus de carbone de surface qu'un mélange base minérale /ester NPG saturé alors qu'un mélange base / glycérides très insaturés laissent un carbone de surface plus important. Cette étude montre également le rôle prépondérant de l'ajout d'antioxydants qui permettent selon le temps d'oxydation de détruire les peroxydes initiateurs de polymérisation. Il convient néanmoins de remarquer que l'étude précédente réalisée en aspergeant les lubrifiants sur la tôle ne tient pas compte du fait qu'une importante partie des antioxydants disparaît de la surface laminée (cf. Chap III, § III.2.2) soit par consommation (dégradation, évaporation) soit par entraînement par l'eau d'émulsion.

Si les transformations de l'huile par oxydation concernent une très faible proportion de l'huile (< 5%), d'autres processus a priori plus favorables ont été mis en évidence

1.3. Hydrolyse des esters - formation des savons de fer

1.3.1. Observations

Dans la plupart des trains de laminage aujourd'hui utilisés pour les tôles minces, la lubrification est effectuée en émulsion recirculée. Les conditions d'emploi de l'émulsion (température), la recirculation (présence de fer), les émulsifiants facilitant le contact eau/huile/lubrifiant, favorisent l'hydrolyse des esters.

Les réactions d'hydrolyse ont été clairement mises en évidence dans l'émulsion (augmentation de la proportion d'acide gras libres et du rapport triester / diester), mais les résidus d'huile présents sur les tôles laminées semblent par contre très similaires à l'huile d'origine. Ceci peut s'expliquer par une évaporation des composés hydrolysés les plus légers mais aussi par la formation de carboxylates de fer à partir des acides carboxyliques.

En effet, au niveau de la tôle et des fines de fer prélevées à la surface de la tôle (résidus d'extraction des tôles laminées), les analyses directes ont montré par pyrolyse méthylée en présence de l'agent méthylant sélectif (le TMAAc) que des composés de type acide ou carboxylate restaient adsorbés après l'extraction. Cette méthode a permis de voir que les carboxylates résiduels étaient préférentiellement ceux constitués à partir des acides gras les plus lourds (figure V.1).

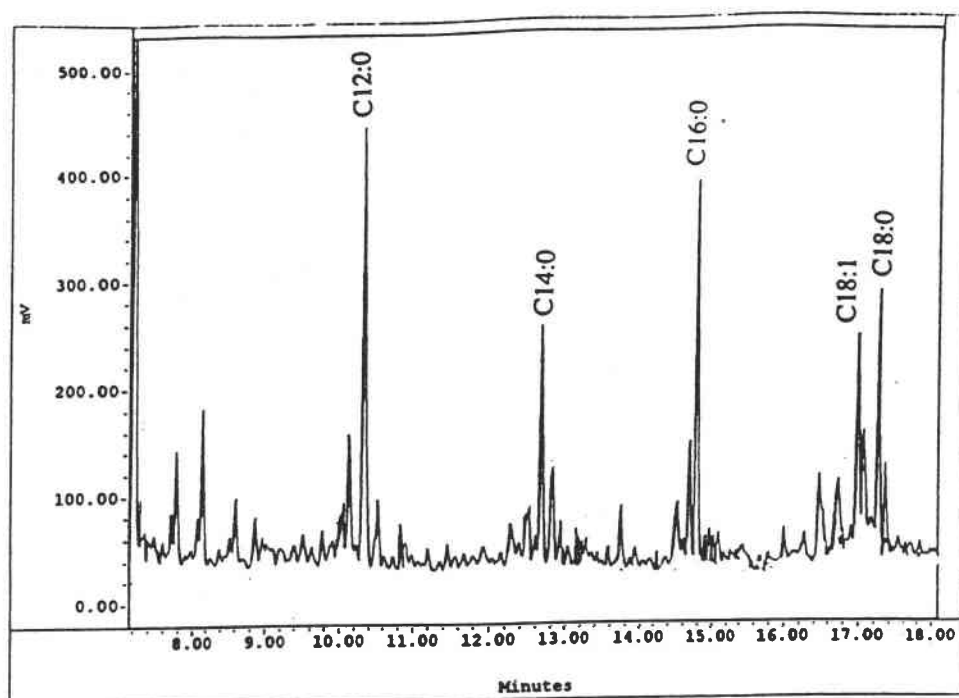


Figure V.1 : pyrogramme en présence de TMAAc des fines de fer extraites des tôles laminées à Biache (N414)

Par rapport à l'huile N414 de départ analysée par TMAAc (analyses des acides gras de l'huile), le pyrogramme des fines de fer contient beaucoup plus de méthylesters lourds en C16 et C18 et moins de méthylesters en C8 et C10 (tableau V.1).

Tableau V.1 : analyse Py(TMAAc)-GC des acides et savons de fer présents dans l'huile N414 et sur les fines de fer d'extraction de la tôle laminée de Biache

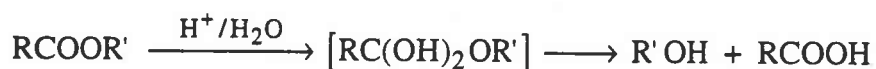
Méthylester	C8	C10	C12	C14	C16	C18:1	C18:0
N414 (acides)	1	5	42	20	16	9	7
fines de fer (savons)	0	3	26	18	20	15	18

1.3.2. Discussion sur la formation des savons de fer

Cette étude met clairement en évidence que les savons de fer ou acides gras sont encore présents sur la tôle et les fines de fer. Ces derniers semblent être préférentiellement ceux formés avec les acides gras les plus lourds (C16 et C18). Tusset et Muller (1992) avaient déjà observé cet état de fait par d'autres techniques mais n'avaient pas donné d'explication. Il se pourrait que les acides gras libres les plus légers présents dans l'émulsion aient pu s'évaporer, leur point d'ébullition se situant à des températures de tôle atteintes pendant le laminage [$T_{Eb}^{\circ}(C_7H_{15}COOH) = 237^{\circ}C$; $T_{Eb}^{\circ}(C_9H_{19}COOH) = 208^{\circ}C$] (Handbook, 1984).

Il faudrait également étudier les cinétiques d'hydrolyse et de saponification des esters de TMP en fonction des acides gras greffés et du choix de di- ou triesters.

Les réactions d'hydrolyse des esters se font par catalyse acide ou basique et conduisent dans le cas des triesters à la formation d'acides gras libres et de diesters pouvant s'hydrolyser eux même jusqu'à la formation de polyol.



Le mécanisme de l'hydrolyse par catalyse basique est celui d'une saponification en présence de NaOH. Ces réactions sont accélérées par la température.

De nombreuses études basées notamment sur la spectroscopie infrarouge (Sommer, 1987) ou la chromatographie sur couche mince ont mis en évidence la formation de ces composés pendant le laminage mais aussi au niveau de l'enduction avant le laminage. Cette réaction favorisée en milieu basique serait également favorisée à la surface des tôles décapées ou sont présents des hydroxydes et des oxyhydroxydes de fer (Sommer, 1987).

D'anciennes études avaient montré qu'il était impossible de former des savons de fer à partir de triglycérides et de fer en l'absence d'eau (Tingle et al, 1950). En revanche, de nombreuses simulations de vieillissement des émulsions ont montré que la température et la pression à l'intérieur d'un autoclave favorisaient l'hydrolyse et la formation de savon de fer (Sommer, 1987) (figure V.2).

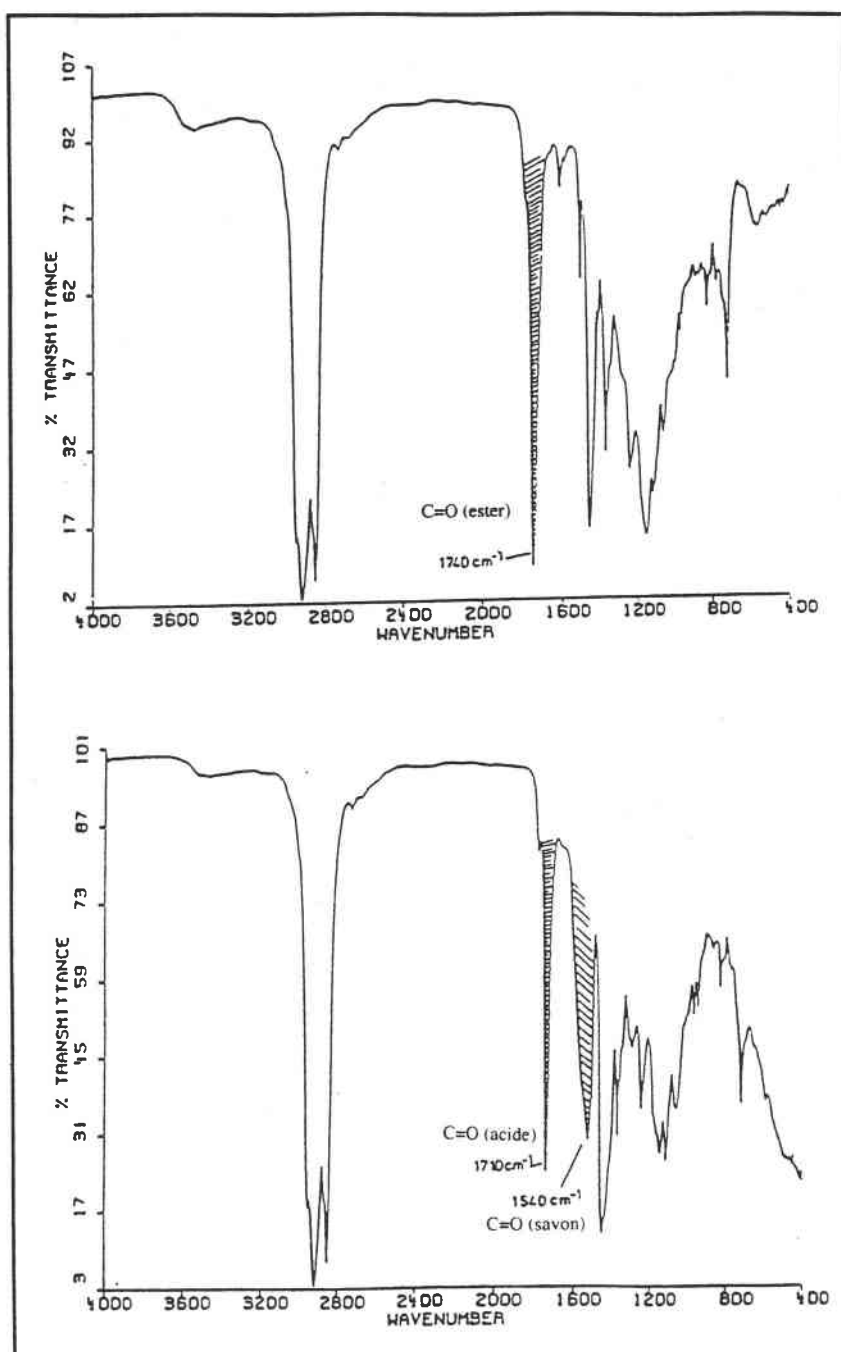


Figure V.2 : Spectre I.R d'une huile de laminage fraîche (a) et mélangée avec de l'eau et des copeaux de fer et traitée en autoclave à 150°C pendant 64 heures (Sommer, 1987)

Si la formation de savons de fer ne fait aucun doute au cours du laminage et du stockage, leur formation dans l'interspire pendant le recuit et leur stabilité thermique est étudiée dans le paragraphe suivant consacré au recuit.

II. Dégradation du résidu d'huile au cours du recuit

II.1. Evaporation et décomposition des esters de TMP à basse température de recuit

Les différents phénomènes constatés lors des différentes analyses sur des échantillons recuits sont exposées dans la conclusion du chapitre IV. Les mécanismes observés rendent compte d'une très faible dégradation des esters par rapport au processus d'évaporation - distillation. Les études qui décrivent la dégradation des esters synthétiques sont peu abondantes par rapport à celle des triglycérides et des acides gras dont nous rappellerons les principaux mécanismes.

● Dégradation des triglycérides et acides gras

De nombreuses études menées sur les triglycérides avaient montré les mécanismes privilégiés de décomposition thermique. Ainsi la formation d'acide en absence d'eau est favorisée pour les triglycérides avec un mécanisme "de cycle à 6 atomes" (Hurd et Bluck, 1938) avec l'atome d'hydrogène sur le carbone en β du carbonyle (cf. Chap I, § II.2). Cette réaction privilégiée (état de transition à six atomes) peut être accompagnée à plus haute température d'une autre réaction conduisant à la formation et évaporation de cétone et acroléine (Chang et Wang, 1947 ; Crossley et al., 1962 ; Alancar et al., 1983).

Ces mécanismes qui accordent une grande place à la décarboxylation et aux coupures radicalaires (thermocraquage) sont les mêmes à haute température pour les acides gras avec pour les insaturés une coupure privilégiée en β de la double liaison (Schwab, 1988) (figure V.3).

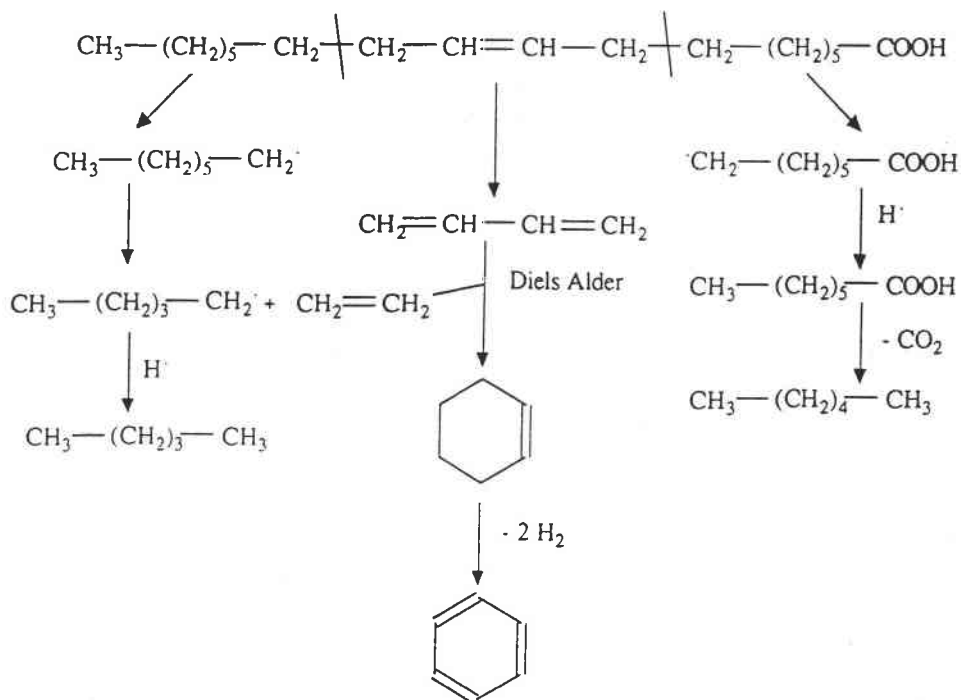


Figure V. 3 : mécanisme de décomposition de l'acide oléique à 400°C sous azote (Schwab, 1988)

● Mécanismes de dégradation des esters de TMP

Les esters de TMP (tri-1,1,1-hydroxyméthylpropane), présents dans les deux huiles étudiées, ont été développés dans les années 1950 pour éviter la dégradation thermique des triglycérides selon le mécanisme du cycle à six atomes. En effet, ne possédant pas d'hydrogène sur le carbone en β du carbonyle (" β blocked esters"), ces esters sont plus stables et le mécanisme de dégradation est différent.

Concernant les mécanismes possibles qui gouvernent la dégradation des esters de TMP, une des rares études sur la dégradation thermique du triméthylolpropane triheptanoate (TMP_{TH}) sous atmosphère non oxydante a été menée par Klaus et al. (1970) en réacteurs fermé et ouvert, en présence de métal ou non à 300°C et confirmée par Naidu et al. (1988) sur des films d'esters déposés sur l'acier. L'effet du métal sur la dégradation a été clairement montré surtout dans le cas où la réaction est effectuée dans un réacteur fermé (pas d'entraînement gazeux).

Les produits de décomposition n'ont pas été précisément étudiés, mais une étude de distillation de ces composés de dégradation a montré qu'il se formait principalement l'acide gras correspondant et un mélange de 13 composés plus légers que l'ester initial dont l'acide gras correspondant et le dioxyde de carbone. Les produits de dégradation formés en réacteur ouvert sont les mêmes mais en quantité inférieure. Les auteurs ont également mis en évidence la perte de masse du catalyseur et l'apparition d'une partie insoluble en très faible quantité (savons).

Les mécanismes de décomposition ionique catalysés par la présence de métal ont été proposés (figure V.4):

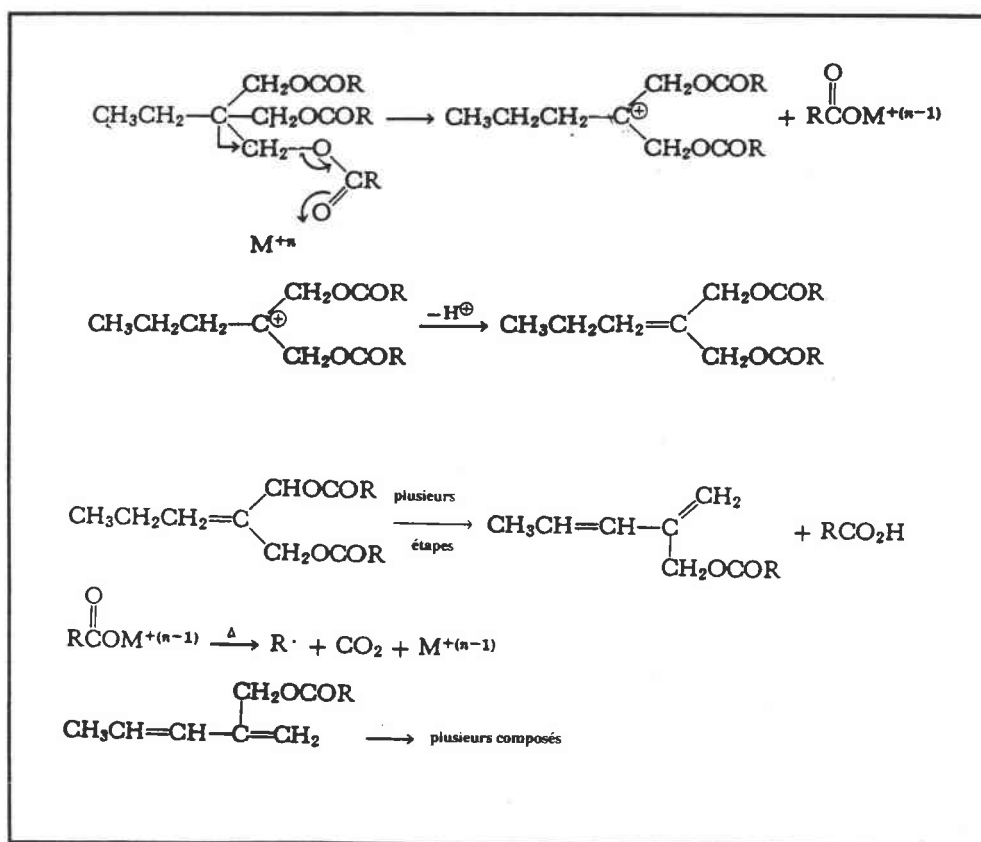


Figure V.4 : Proposition de mécanisme de dégradation des esters de TMP en présence de fer (Klaus et al, 1970)

Ce mécanisme prend en compte la formation de savons de fer et l'explique à partir d'ions métalliques se trouvant à la surface du métal et jouant le rôle d'acides de Lewis. Cette réaction implique aussi l'apparition de di- puis de monoesters insaturés (figure V.4) par l'intermédiaire d'un transfert d'hydrogène et d'un réarrangement du squelette du carbocation pour le stabiliser. Si ce mécanisme semble peu favorable [réarrangement important qui se produit généralement avec des acides de Lewis du type H^+ (Sykes, 1992)], il est clair que la production d'acide gras suppose la formation d'un intermédiaire instable susceptible de réagir pour former des esters plus légers insaturés.

Ce mécanisme ionique diffère donc des mécanismes radicalaires habituellement proposés pour les mécanismes de pyrolyse classiques en absence de métal (Irwin, 1982).

Ces derniers qui intègrent avant tout les mécanismes de décomposition radicalaire nous ont amené au cours des réunions avec la société Quaker chemical à proposer certains mécanismes non exhaustifs en fonction de la rupture homolytique possible des liaisons C-O de la fonction carboxylique et C-C en α de cette dernière (figure V.5) :

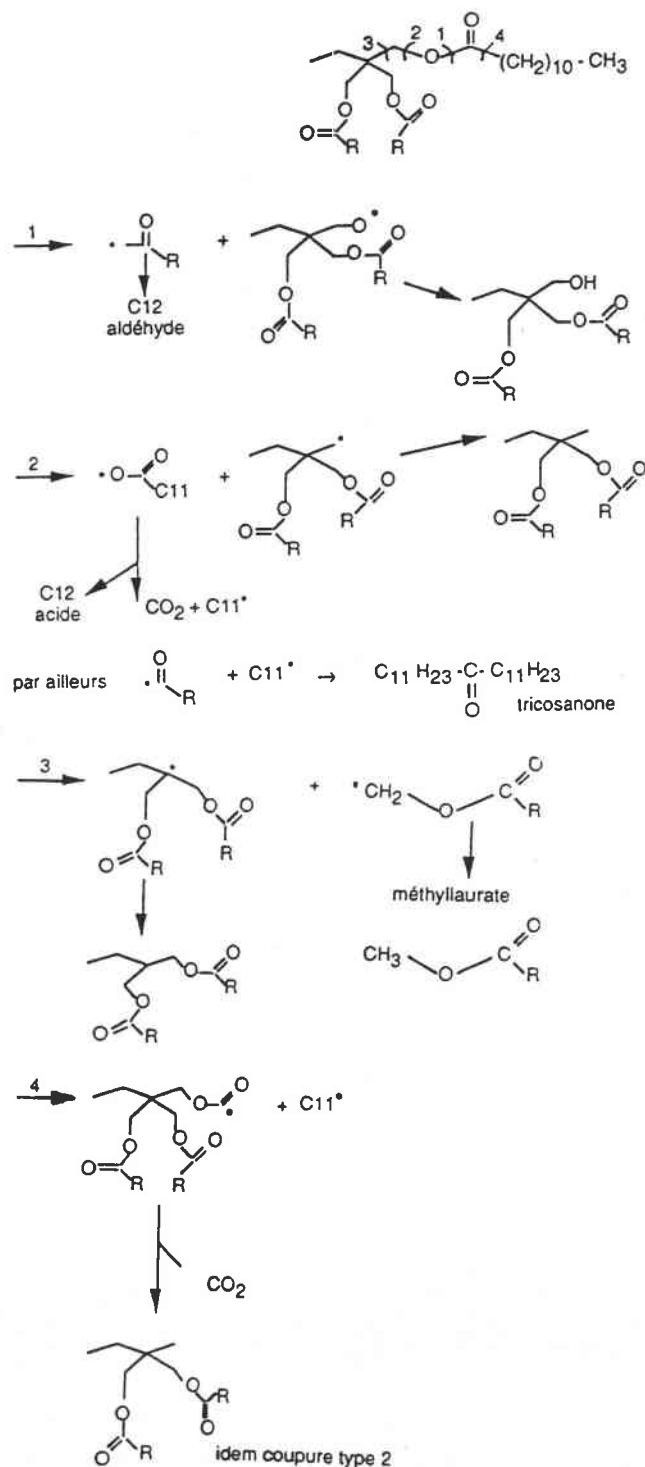
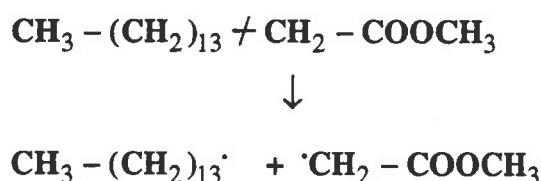


Figure V.5 : proposition de mécanismes de décomposition des esters de TMP

Il convient de préciser que les énergies des liaisons des esters gras de triméthylolpropane ne sont pas publiées à notre connaissance. Cependant, en nous basant sur les énergies de liaisons calculées pour le stéarate de méthyle (logiciel Thergas : Dominguez, 1995), nous pouvons déduire les ruptures de liaison privilégiées.

La rupture de la liaison O-CH₂ (réaction 2 figure V.5) semble la plus favorable (Dominguez, 1995) mais il faut aussi prendre en compte la rupture des liaisons C-C de la chaîne acide : la plus favorable apparaît être la liaison en β du groupement carbonyle dans le stéarate de méthyle (Nawar, 1969) :



Il faut noter dans ces mécanismes, la possibilité de former des composés de type cétone identifiés dans les pyrogrammes des résidus d'esters à 400°C. Ainsi, la présence de ces composés indique qu'il est possible qu'une faible proportion de ces derniers puisse fort bien polymériser (polycondensation) comme nous l'avons vu pour l'oxydation, (Naidu et al, 1984).

Nous voyons dans tous ces mécanismes que la décomposition des esters pendant les processus de laminage et de recuit est un problème complexe et que l'évolution des résidus à la surface de l'acier va résulter d'une compétition entre les réactions d'oxydation - polymérisation, d'hydrolyse - saponification, de décomposition thermique au contact du fer et de la compétition entre ces phénomènes et bien sûr le processus d'évaporation. Ainsi suivant la température, l'atmosphère, la présence de catalyseur, l'importance des différentes réactions va plus ou favoriser l'une ou l'autre dégradation.

Par exemple, les conditions particulières de recuit base (confinement, surface d'acier catalytique) dont des conditions optimales (pas d'oxydation) vont privilégier la décomposition thermique par rapport à l'évaporation. Dans ces conditions, la formation d'acides gras par les différents processus cités (dégradation thermique, oxydation) favorise également la formation de carboxylates de fer à la surface de la tôle même en absence d'eau (figure V.4).

II.2. Stabilité thermique des savons de fer

Sommer (1987) et Jenkins et al. (1986) ont clairement montré que les carboxylates traités dans les mêmes conditions (réductrices, 650°C) qu'une huile pure donnaient une quantité de carbone résiduel supérieur.

Nous avons testé la stabilité thermique du savon de fer synthétique (stéarate de fer $(C_{17}H_{35}COO)_2Fe$) par Analyse ThermoGravimétrique réalisée sous HNX et nous avons comparé la courbe de perte de masse de ce savon de fer avec celle de l'acide gras correspondant $C_{17}H_{35}COOH$, et du triester de TMP $CH_3C H_2C(CH_2O OCC_{17}H_{35})_3$ (figure V.6).

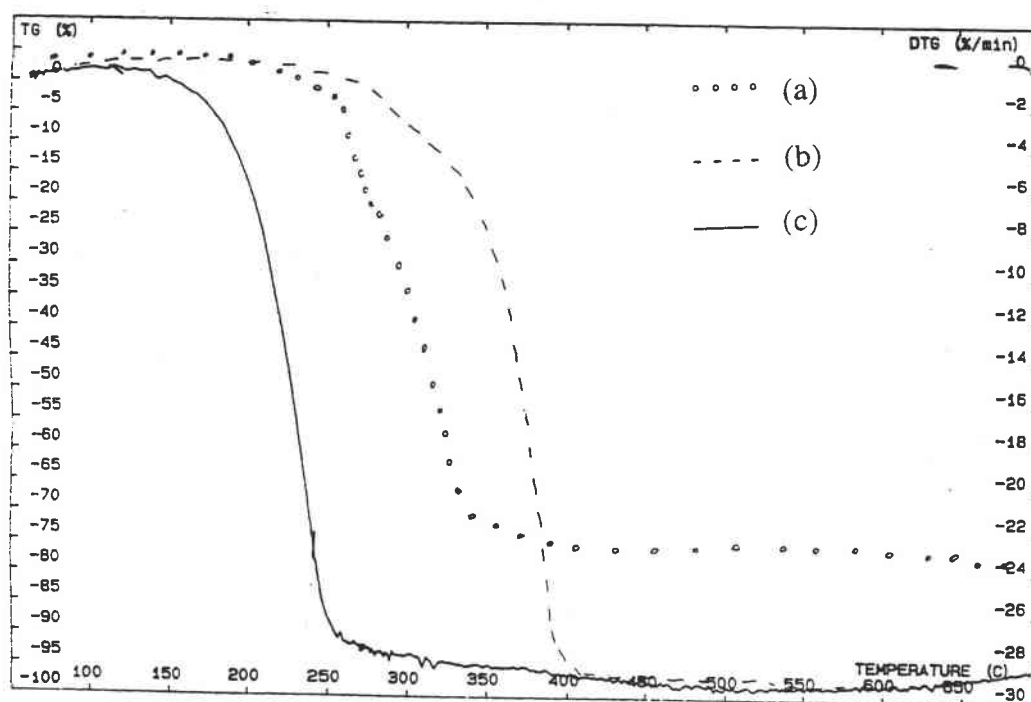
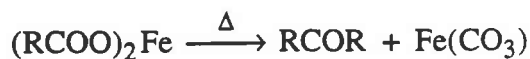
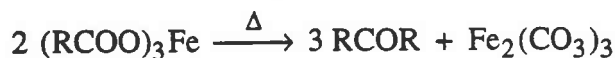


Figure V. 6 : Comparaison des courbes ATG de l'acide stéarique, (a), du stéarate fer (b) et du stéarate de TMP (c)

Nous constatons que le savon (en fait mélange de stéarate et palmitate) laisse un résidu plus important que les esters et acides. Ce résidu correspond sans aucun doute aux carbonates de fer ($FeCO_3$) et oxydes de fer résiduels. En effet, une des rares publications sur la dégradation de savons de fer (Varma et al., 1979) avait montré leur dégradation en cétone et carbonate (qui se dégradait par la suite ensuite en dioxyde de carbone et oxyde de fer).



et



Nous avons confirmé cette dégradation et identifié par Py-GC-MS la formation d'une cétone à partir du savon de fer synthétique. En effet la pyrolyse flash du myristate de fer donne presque exclusivement la cétone $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$ correspondante et dans une moindre mesure l'acide myristique (figure V.7).

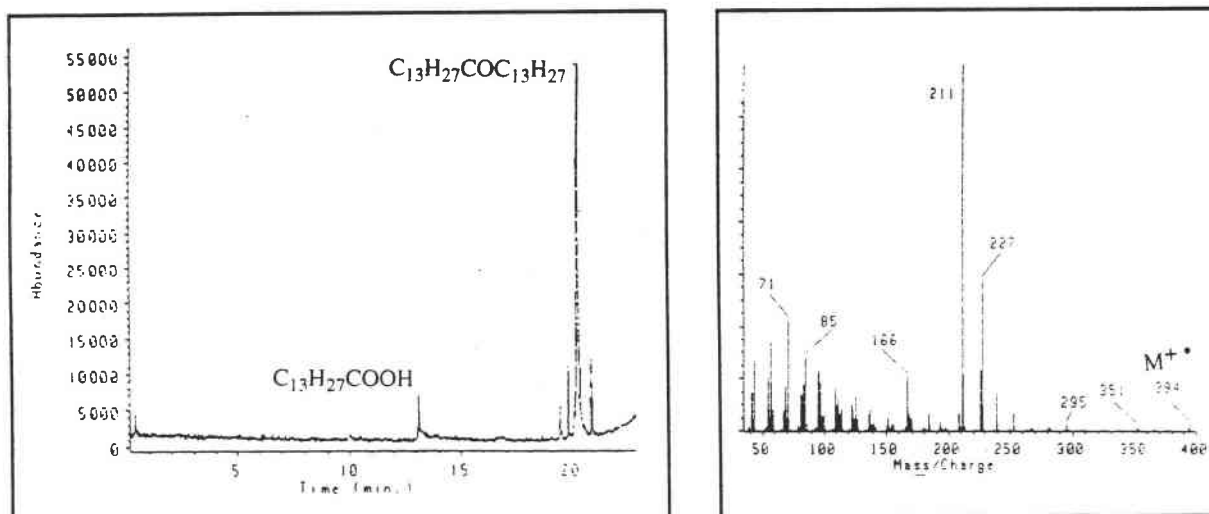
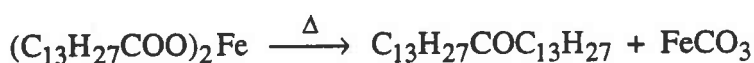


Figure V.7 : pyrogramme du myristate de fer ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2\text{Fe}$
et spectre de masse du composé de dégradation majoritaire
(heptacosanone : $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$, $M=394$ g/mol)

Ce résultat montre que la présence de savons de fer après traitement thermique à haute température ($> 450^\circ\text{C}$) dans des conditions n'explique pas la persistance de savons de fer sur des tôles recuites à près de 700°C .

Néanmoins, au niveau du procédé spécifique que constitue le recuit base, il est manifeste qu'il reste des composés de type savons de fer dans le confinement des bobines recuites comme le mentionnent plusieurs auteurs par différentes techniques (I.R : Sommer, 1987 ; dosage du fer par SAA après chromatographie sur couche mince : Jenkins et al., 1986).

Le traitement thermique des savons synthétiques de Fe(II) ne nous donne en fait que des renseignements incomplets à l'heure actuelle car la structure exacte des carboxylates de fer peut être très diverse (figure V.8) et sous forme de composés organométalliques de haute masse. Cette question demande des analyses complémentaires notamment par la méthode MALDI - FTMS développée également au laboratoire et qui permet de désorber et d'analyser des molécules organiques de haute masse à partir d'un substrat sans les fragmenter (Herod, 1994).

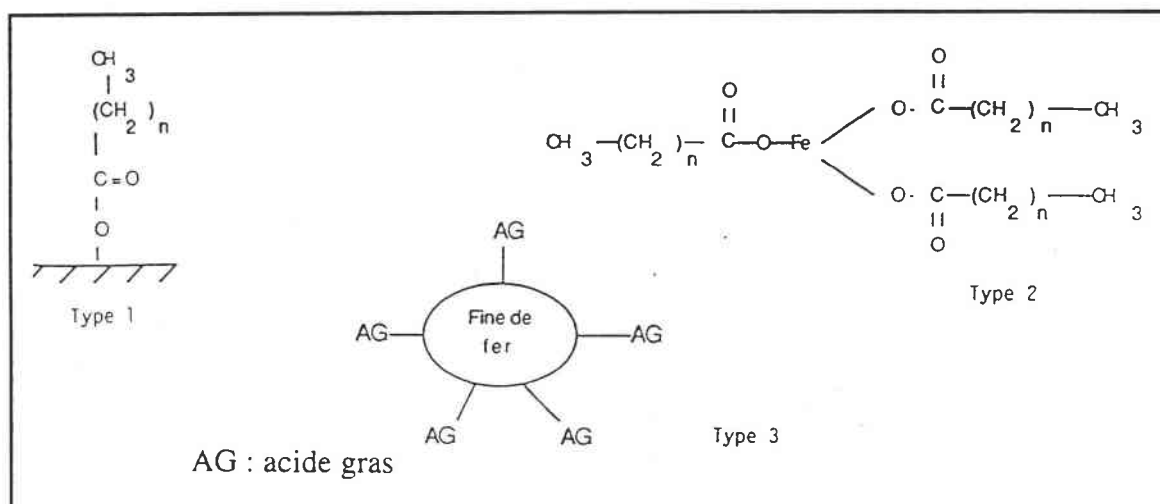


Figure V.8 : structure possible des savons de fer détectés à la surface des tôles d'acier
(De Werbier et al, 1992)

II.3 Dégradation à haute température (>500 °C)

II.3.1. Craquage à haute température

La dégradation thermique des mélanges poudre de fer/ester a montré également par GPC, IR, et Py-GC l'apparition d'un résidu de haute masse au delà de la température de distillation. Ce résidu est constitué à 450°C en grande partie de chaînes aliphatiques et d'une faible proportion de fonction carbonyle.

Par ailleurs, il faut remarquer que dans tous ces procédés de thermocraquage, la production en faible quantité de produits de condensation et de coke est indissociable du craquage conduisant à la production d'hydrocarbures légers. En effet, le craquage des hydrocarbures comme nous l'avons vu précédemment pour les esters conduit principalement à une coupure des liaisons C-C. Le schéma des réactions qui ont lieu à plus haute température est résumé sur la figure V.9 et provient d'une étude générale sur le craquage des hydrocarbures.

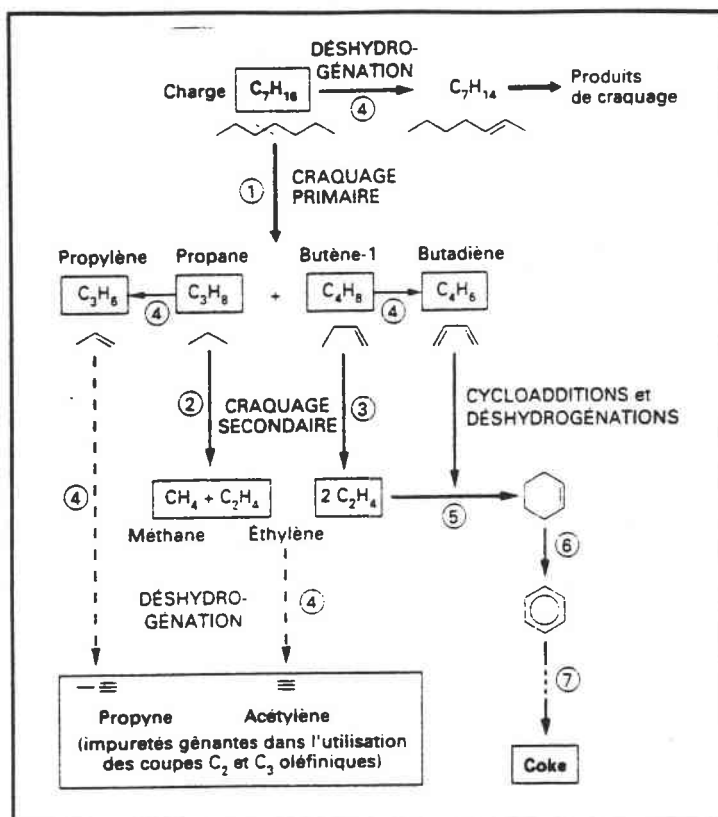


Figure V.9 : schéma réactionnel simplifié de la pyrolyse des alcanes
(Raimbault et Lefevre, 1992)

Ce schéma montre que des réactions telles que la déshydrogénation et cycloaddition viennent interférer dans les craquages primaires et secondaires. Par ailleurs, les auteurs mentionnent également que les cinétiques des processus de cokage augmentent avec le nombre de carbone et le nombre d'insaturations.

- *Comparaison de la pollution carbonée due aux esters saturés et insaturés.*

Dans une étude sur la pyrolyse des méthylesters, Billaud et al. (1995) signalent également que la production de coke est moins importante dans le cas de l'oléate de méthyle (C18:1) que dans le cas du stéarate de méthyle (C18:0). Par contre, la part de composés aromatiques formés est plus importante pour la pyrolyse de l'oléate de méthyle.

Ainsi, le caractère négatif des insaturations en terme de propreté de surface constaté dans le cas de processus d'oxydation (Cosgrove, 1991) n'est pas établi quand les traitements thermiques sont effectués rigoureusement sous atmosphère réductrice HNX.

Bengston et al. (1993) ont même montré un effet légèrement bénéfique des insaturations sur la quantité résidus de distillation des huiles en absence totale d'oxygène. Néanmoins, au niveau des différents procédés industriels (laminage à froid, stockage, recuit base), il est impossible de ne pas considérer l'oxydation comme un des processus à part entière de la dégradation des huiles à la surface de la tôle.

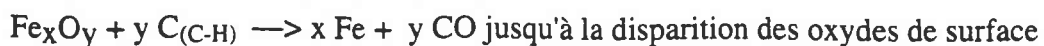
II.3.2. Réactions haute température

II.3.2.1. oxydation du carbone organique et cokage

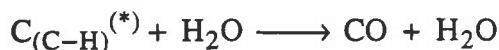
Les expériences de traitement thermique menées sur les différents composés des lubrifiants ont montré que le résidu carboné présent à 500°C en quantité déjà très faible (< 2% de la masse carbonée de lubrifiant de départ) (figure IV.38) était encore très largement présent à la surface du métal jusqu'à 700°C. Si les phénomènes qui gouvernent l'évolution du carbone de surface à ces température ne dépendent plus directement de la nature du lubrifiant. Mais la quantité de résidu présent à 500°C influe directement sur le taux de carbone mesuré à 700°C (figure IV.38). Afin d'être le plus complet possible sur les différents modes de formation de la pollution carbonée pendant le recuit, nous avons voulu rappeler les principaux mécanismes de ces réactions qui sont plus basés sur les équilibres thermodynamiques en phase gazeuse que sur la chimie organique.

Différentes études sur les dégagements gazeux mesurés pendant le recuit (chromatographie gazeuse) ont montré que le dégagement d'hydrocarbures diminuait de manière importante après 500°C.

Richards (1991) souligne qu'au delà de cette température un dégagement d'oxyde de carbone se produit en même temps qu'une baisse de la pollution carbonée. Cette baisse de la pollution a été expliquée par Chatelain et Leroy (1988) comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre IV (figure IV.I) et peut se résumer par une réduction de l'oxyde de fer Fe_3O_4 (existant à la surface des tôles décapées puis laminées) par le carbone primaire qui est oxydé en monoxyde de carbone. Les auteurs entendent par carbone primaire le carbone présent à 500°C encore très largement sous forme organique (IR, XPS).

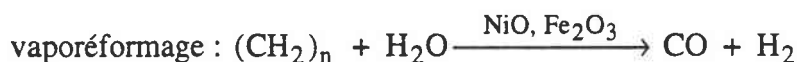
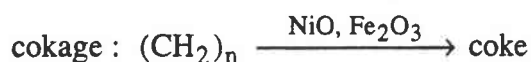


De la même manière, un point de rosée élevé (teneur en eau) du gaz HNX ou l'introduction de CO₂ ou O₂ favorise l'oxydation du carbone de surface (Richards, 1991).



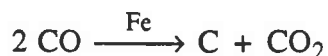
(*) C_(C-H) représente les structures charbonneuses partiellement hydrogénées

Ce procédé est en fait connu depuis longtemps dans l'industrie pétrolière où les réacteurs de craquage en acier se couvrent d'une pellicule de coke que l'on enlève lors des processus de décokage ou vaporéformage par injection de vapeur d'eau à haute température (décokage, vaporéformage). Une étude sur la pyrolyse rapide de méthylesters d'acides gras à haute température (630°C, 320 ms) dans un réacteur tubulaire ouvert a montré que la réaction de cokage peut être atténuée et inversée en introduisant de la vapeur d'eau dans le réacteur. La réaction de vaporéformage est selon les auteurs (Billaud et al., 1995) catalysée par les oxydes de Fer et de Nickel présents à la surface du réacteur.



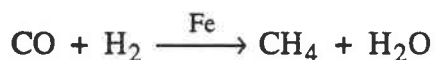
II.3.2.2 Réactions en phase gazeuse

A haute température, une fois les oxydes de fer consommés Chatelain et Leroy (1988) précisent qu'il peut y avoir dépôt de carbone amorphe (exempt d'hydrogène) à partir de la phase gazeuse suivant la **réaction de Boudouard** à partir du monoxyde de carbone formé précédemment :



En l'absence d'hydrogène comme nous l'avons vu, comme nous l'avons vu, la réaction de Boudouard est la seule possible. En présence de fer métallique le carbone atomique peut migrer dans le cristal de métal et former des carbures de fer interstitiels. Après la saturation du cristal, il y a germination de carbone élémentaire qui continue à grossir. Le dépôt de carbone et les carbures interstitiels peuvent même introduire des contraintes qui conduisent à la désintégration des particules de catalyseur. L'auteur explique que le dépôt de carbone est proportionnel à la surface de fer mais que l'oxyde de fer n'a aucun effet catalytique sur le dépôt de carbone.

En présence d'hydrogène, Dry et al. (1990) dans un chapitre sur le dépôt de carbone en phase gazeuse en présence d'hydrogène explique que le monoxyde de carbone chimisorbé sur le fer peut soit former du carbone de surface comme dans la réaction précédente soit former du méthane et de l'eau suivant la **réaction de Fischer-Tropsch** (méthanation) dont le fer est un catalyseur bien connu.



Cette réaction est habituellement réalisée dans une atmosphère à haute concentration d'hydrogène et l'expérience réalisée par Chatelain et Leroy (1988) sur l'analyse des dégagements gazeux lors d'un recuit base sous HNX (5% H₂) (figure IV.1) n'a pas montré de dégagement de CH₄ à haute température mais simplement le dégagement de CO.

Néanmoins, si peu de mécanismes physico-chimiques, mis à part la meilleure conductivité thermique, expliquent la propreté supérieure des tôles recuites sous hydrogène, nous pouvons considérer que la réaction de Fischer-Tropsch devra être prise en considération en fonction des données thermodynamiques

Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord montré la complexité des mécanismes qui pouvaient conduire à partir des lubrifiants à un dépôt de carbone de surface après recuit. La plupart des phénomènes envisagés sont résumés dans la figure V.10.

Nous constatons qu'un nombre important de processus concurrence l'évaporation des lubrifiants qui est défavorisée par un balayage gazeux très faible dans l'interspire (confinement), et par la présence de fer. Le rôle catalytique et la réactivité des fines de fer ont été montrés dans un nombre important de réactions néfastes à la propreté de surface.

Le fer catalyse :

- les réactions d'oxydation et de polymérisation des esters et des bases (structure polycondensée de plus haute masse) ;
- les réactions de cokage à la surface de l'acier lors de la pyrolyse haute température.

Par ailleurs, la dégradation thermique des esters dans le confinement du recuit base conduit à la formation des savons (carboxylates des acides des plus lourds en particulier) également susceptibles de se former pendant le recuit ; le fer réagit avec les acides gras formés par les différents processus de dégradation pour former des carboxylates de fer encore très stables et très liés à la surface. Ces derniers ne distillent pas et mais peuvent craquer à la surface de la tôle avec formation de carbone à la surface de la tôle. Néanmoins, et c'est un des résultats importants de ce mémoire une part non négligeable de ces carboxylates de structure complexe persistent à la surface de la tôle.

Ainsi, même si certaines réactions sont apparues minoritaires lors des simulations en "volume", il est clair que la production importante de fines de fer au laminage sera liée à une augmentation du carbone à la surface de la tôle recuite, les savons de fer ne constituant qu'une des causes de pollution carbonée à la surface de la tôle.

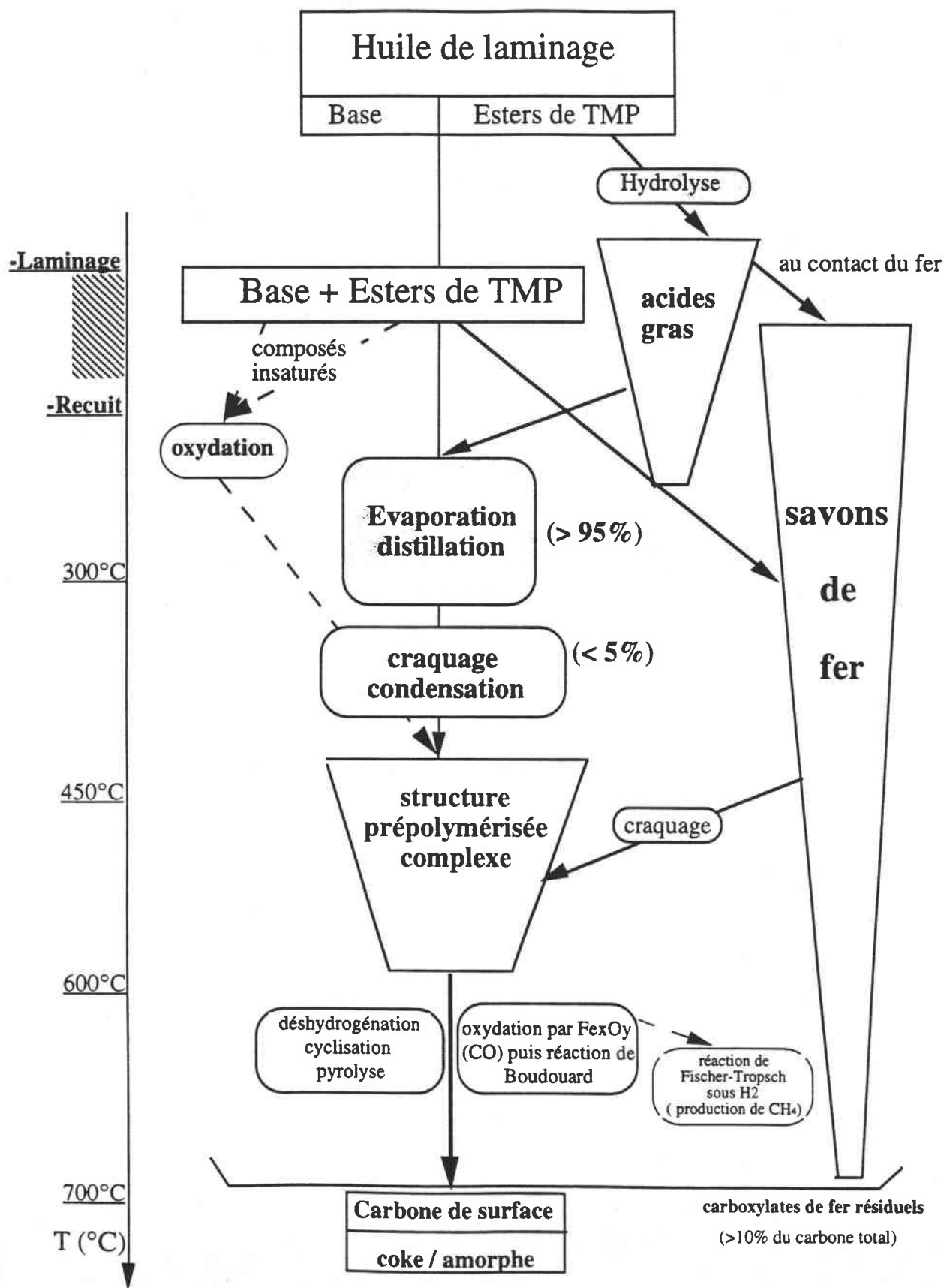


Figure V.10 : schéma récapitulatif de dégradation de l'huile de laminage à la surface des tôles d'acier

CONCLUSION

GENERALE

La présente étude a été réalisée en collaboration étroite avec le LEDEPP (Laboratoire d'Etude et de Développement des Produits Plats) de SOLLAC. L'objectif de ce travail était de mieux comprendre la dégradation des différents constituants des huiles de laminage pendant les procédés industriels de laminage à froid et de recuit des tôles d'acier et leur rôle respectif sur la formation d'une pollution carbonée à la surface de la tôle. Les analyses de surface permettant d'identifier le résidu carboné étaient basées principalement sur des études chromatographiques délicates et compliquées par des extractions préalables. Aussi, notre démarche visa à développer plutôt des techniques d'analyse directe ("in situ") prometteuses : la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTMS) et la pyrolyse couplée à la chromatographie (Py-GC) dont dispose le laboratoire.

La stratégie envisagée a donc été définie par :

- l'étude séquencée de la dégradation des composés principaux (la base minérale, les esters gras et différents additifs) à partir des diverses fractions de deux lubrifiants de génération différente (N414 et N204) utilisées par SOLLAC ;
- la mise au point d'une simulation de laminage industriel sur un laminoir de laboratoire nous permettant d'effectuer des recuits d'échantillons laminés avec différentes fractions de lubrifiant.

Le développement et l'exploitation des méthodes d'analyse de Py-GC et de FTMS nous ont permis d'établir les empreintes des constituants, d'identifier la majorité de ces derniers et de suivre leur évolution à la surface des tôles sans extraction préalable. Ainsi, des techniques originales de pyrolyse réactive couplée à la chromatographie en phase gazeuse ont été développées. Elles mettent en oeuvre la méthylation des esters d'acides gras soit par le réactif tétraméthylammonium hydroxylé (TMAH) soit par un nouvel agent de méthylation réagissant sélectivement avec les acides et les carboxylates de fer : l'acétate de tétraméthylammonium (TMAAc). Les conditions expérimentales de cette méthode particulièrement sensible ont été optimisées pour nos applications.

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la pyrolyse simple, de la chromatographie et de la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTMS).

Ces expériences nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- **les constituants majoritaires des deux lubrifiants N204 et N414** ont été identifiés : il s'agit d'une base naphénique, des di- et triesters de triméthylolpropane [esters

majoritairement en C16 et C18 dans le cas de l'huile N204 et plus légers (50% C12:0) pour l'huile N414], et de différents additifs caractéristiques (cf. Chap.III, § III.1).

● **l'amplitude de la transformation de l'huile et de ses différents composés pendant le laminage à froid a été clairement définie** (cf. Chap.III, § III.2) :

- aucune modification de la base naphénique n'a été observée à l'exception d'une pollution de la tôle laminée par d'autres lubrifiants industriels du laminoir.

- les esters résiduels ont des empreintes quasiment identiques à ceux présents dans l'huile de départ. Néanmoins, nous avons constaté une légère diminution des esters de TMP à base d'acide oléique (C18:1) due à l'oxydation des acides insaturés lors du laminage et/ou du stockage à la surface de la tôle et également, la présence de carboxylates de fer résiduels notamment formés à partir des acides gras les plus lourds.

● **les différentes études réalisées sur la dégradation des lubrifiants pendant le recuit** ont mis en évidence différents processus qui dépendent à la fois des constituants et de la température de recuit. Nous avons plus particulièrement axé ces analyses sur **les esters** (cf. Chap.IV).

Les phénomènes prépondérants observés sont :

- l'évaporation - distillation jusqu'à environ 400°C ;

- la dégradation thermique à partir de 350-400°C qui conduit à la formation de composés résiduels de haute masse prépolymérisés.

Au delà de 500°C, la pollution carbonée subsistant sur la tôle est très faible et la fraction organique devient difficilement quantifiable. Le carbone amorphe constitue la majeure partie de la pollution carbonée. Toutefois, une fraction subsiste sous forme de carboxylates de fer à 700°C et a été évaluée entre 10 et 30% de la pollution carbonée totale.

L'ensemble de ces données nous a permis de proposer un schéma de dégradation des huiles de laminage (cf. Chap. V, conclusion). De plus, nous avons fait l'hypothèse de mécanismes pour certaines étapes de la dégradation des esters (cf. Chap.V, § II.1) à basse température (<500°C). En revanche, les mécanismes se produisant à haute température et liés à la dégradation des structures prépolymérisées en carbone amorphe ou prégraphitique ont été examinés succinctement car ils dépendent davantage de la thermodynamique des équilibres en phase gazeuse (potentiel oxydant) que de la formulation des lubrifiants.

Des perspectives en termes de développement des lubrifiants de laminage et de procédés de laminage et de recuit peuvent être envisagées en rappelant toutefois que l'amélioration de la *propreté de surface* ne va pas forcément de pair avec de bonnes propriétés lubrifiantes :

- L'oxydation des lubrifiants est une réaction "parasite" dans les procédés étudiés qui peut avoir lieu en cas de sous lubrification (température importante), pendant le stockage avant recuit, ou en cas de purge insuffisante au recuit. La prise en compte de ses phénomènes implique une diminution des insaturations au sein des esters mais aussi dans les bases minérales. *Les acides saturés et les bases paraffiniques seront ainsi privilégiés dans la formulation des lubrifiants.*

- La stabilité thermique des esters est reconnue comme un paramètre essentiel de propreté de surface. Ainsi, les esters doivent être assez stables pour ne pas se dégrader au laminage. Toutefois, leur température de distillation doit être aussi faible que possible pour que l'huile puisse distiller rapidement pendant le recuit. *Les esters de type néopentylglycol greffés avec des acides de type C12 seront préférés aux triglycérides en C16 et C18.* Par conséquent, on peut se demander si le choix d'esters à chaînes plus courtes (par exemple, C7 dans le cas de lubrifiants des moteur d'avion) serait néfaste en termes de viscosité et de lubrification.

Si ce travail a atteint son objectif en montrant l'influence des différents composés des huiles de laminage sur la formation d'une pollution carbonée au cours du recuit et en établissant les principales réactions entrant en jeu dans la dégradation de ces derniers, il subsiste des points non résolus sur la part des différentes réactions de dégradation suivant les conditions de recuit. La modélisation de la dégradation de composés étalons et l'utilisation des nouvelles techniques MALDI/MS développées aux laboratoire et appliquées aux structures aliphatiques prépolymérisées peuvent constituer des axes de recherche nouveaux.

Enfin, la mise en place de la technique de pyrolyse couplée à la chromatographie dans les laboratoires d'analyse industrielle et le développement des méthodes de méthylation pyrolytique appliquée à l'analyse des tôles pourra permettre dans le futur de résoudre de nombreux problèmes rapidement en évitant les étapes d'extraction (contrôle des lubrifiant, taux d'huile, dégradation).

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Alancar J.W., Alves P.B. and Craveiro A.A.

J. Agric. Food. , vol. 31, 1268-1270, 1983

Ali A., Lockwood F., Klaus E.E. et Duda J.L.

ASLE Trans., 22(3), 267-276, 1978

Allum K.G., Forbes E.S.

J. Inst. Petrol., 53, 521, 173-185, 1967

Bartz W.J.

J. Soc. Tribol. Lubr. Engin., 765-774, 1992

Bernard G.

Le livre de l'acier, 1179-1186, Ed. Lavoisier, Paris, 1994

Bengtson A., Ingevald A.K. et Johansson B.

Proc : Progress in rolling oils analysis, Luxembourg, 1993

Biber H.E., Takacs R.C. et Dickey A.E.

Metallurgical Transactions, 14B, 369-373, 1983

Billaud F., Dominguez V., Broutin P., et Busson C.

J. Am. Org. Chem. Soc., 72(10), 1149-1154

Binant C.

Rapport IRSID CMO 95 N13 , Juil. 1995

Bonnard A. et De Werhier Ph.

Rapport interne SOLLAC n°18152, 1991

Bouteille J.L., Brun C.

Le livre de l'acier, 1327-1356, Ed Lavoisier, Paris, 1994

Bowden F.P et Tabor D.

Ed. Clarendon Press, N.Y., 1945

Bruno R., Memmi M., Martini B. Raveglia M., Milanese G. et Timossi P.

La Metallurgica italiana, 4, 311-320, 1982

Cassat P., Muller J.F., Vichot A., Colombet P.

Proc. 10th Int. Congress on the chemistry of cement, 1997

Challinor J.M.

J. Anal. Appl. Pyrol., 16, 323-333, 1989

Challinor J.M.

J. Anal. Appl. Pyrol., 20, 14-24, 1991

Challinor J.M.

J. Anal. Appl. Pyrol., 18, 232-243, 1991

Challinor J.M.

J. Anal. Appl. Pyrol., 35, 93-107, 1995

Chang C.C. et Wan S.W.

Ind. Eng. Chem., 39(12). 1543-1548, 1947

Chatelain B. et Leroy V.

Rapport CEE EUR 8700, convention 7210:KD/207, Luxembourg, 1984

Chatelain B. et Leroy V.

Rapport CEE EUR 9435, convention 7210:Kb/204, Luxembourg, 1986

Chatelain B. et Leroy V.

La revue de métallurgie CIT, Avril 1988, 331-340

Chiavari G., Galletti G. C., Lanterna G. et Mazzeo R.

J. Anal. Appl. Pyrol., **24**, 227-242, 1993

Clark D.B., Klaus E.E. et HSU S.M.

Lubrication engineering, **41** (5), 280-287, 1985

Corvaisier A et du Parquet J.

Bases et additifs pour lubrifiants, Cie française de raffinage , centre de recherche Total Technique, 1973.

Coates J.P. et Setti L.C.

Asle Trans., **29**(3), 394-401, 1985

Cosgrove M.

Colloque CECA-CETAS, mai 1991, Luxembourg

Crossley A., Heyes T.D. et Hudson B.J.F.

J. Am. Org. Chem. Soc., **39**, 9, 1962

Cvitkovic E., Kaus E.E, Lockwood F.

ASLE Trans., **22**(4), 395-401, 1979

Davies J.T.

Proc.2, Intern. Congress on surface activity, Vol. 1, Butterworths London, 1957

Delahaye B.

Rapport CESSID LAF, 1992

Delahaye M.

Tech. de l'ingénieur, P2865, 2, 1986

Deparis M.

séminaire Thème : surfaces , 1991

Derule H., Milllon E., Muller J.F.

Rapport ind."Bilan des analyses FTMS", 1992

De Werbier P.

R.Irsid 94 607, Mars 1994

De Werbier P., Bonnard A., Delmotte C., Derule H.

La revue de métallurgie CIT, 283-294, 1992

Dominguez V.

Thèse de l'INPL de Nancy, 1994

Dorinsson A. et Ludema K.

Tribology series, vol 9, Ed.Elsevier, N.Y., 1985

Forbes E.S. et Battersby J.

ASLE trans., **17** (4), 263-270, 1973

Fujino N., Inenaga S., Usuki N. et Wakano S.

The Sumitomo Search, **30**, 31-40, 1985

Furey M.J., Kajdas C., Ward J.C. et Hellgeth J.W.

Wear, **136**, 85-97, 1990

Ghiggi N.A., Reno R.T. et Filho R.S.R.
Metalurgia - ABM, **40** (318), 265-268, 1984

Greensfelder B.S., Voge H.H. et Good G.M.
Ind. Eng. Chem., **41**, 2573-2584, 1949

Greenwood P.F., George S.C., Wilson M.A. et Hall K.J.
J. Anal. Appl. Pyrolysis, **38**, 101-118, 1996

Griffin W.C.
J. Soc.Cosm. Chem., **1**, 311-326, 1949

Guminski M.C. et Willis A.L.
Journal of the institute of metals, **88**, 1960

Handbook 1984
Handbook of chemistry and physics, Ed.CRC Press, 1984

Hardell H.-L., Nilvebrant N.-O.
Poster P 17, "A rapid method to distinguish between free and esterified fatty acids using pyrolysis methylation." Congrès Pyrolysis '96, Venise

Herod A.A.
Rapid. Commun. Mass. Spectrom., **8**, 808-814, 1994

Hiver P.
Thèse de l'université de Metz, 1995

Hsu S.M. et Cummings A.L.
Thermogravimetric Analysis of lubricants, SP558, Soc of Automotive Engineers paper 55, 51-60, 1983

Huong P.V.
Spectros. Eur. , **9** (1), 24-26, 1997

Hu Z.S., Hsu S.M. et Wang P.S.
Tribology Trans, **35**(1), 189-193, 1992

Hurd C et Blunck F.K.
J. Am. Chem. Soc., **60**, 2419, 1938

Husby K. et Grinder O.
Surf. Eng., **1** (3), 193-197, 1985

Irwin W.J.
Analytical Pyrolysis : a comprehension guide
Chromatographic Science Series, Vol. **22**, J. Cazes, Ed., Marcel Dekker, N.Y., 1982

Ishida Y., Ohtani H. et Tsuge S.
J. Anal. Appl. Pyrol., **33**, 167-180, 1995

Jacquet D.
Thèse CNAM du centre régional de Lyon, 1991

Jenkins R.H., Moore N.E., Oldroyd P.S., Croall N.
Rapport européen, convention 7210/KB/205, Luxembourg 1984

Jenkins R.H., Moore N.E., Oldroyd P.S., Croall N.
Rapport européen, EUR 11223 EN, 1988

Jones S.T.
Analyst, **109**, 823-828, 1984

Klaus E.E., Ugwuzor D.I., Naidu S.K. et Duda J.L.

Proceedings of the JSLE International tribology Conference, July 8-10, 1985, Tokyo, Japan, p. 859-864

Klaus E.E., Tewksbury E.J. et Fietelson S.S.

ASLE Trans., **13**(1), 11-20, 1970

Kidder J. et Varhue W.J.

J. Vac. Sci. Tech., **A10**(4), 1992

Krier G., Hachimi A., Millon E., Muller J.F., Derule H., Klein F.

Poster JFSM Metz, "Analysis of organic compounds on different supports by FTMS laser microprobe.", 20, 39s, 22-24 Sept. 1992

Kumarathasan R., Rajkumar A., B.Hunther N.R. et Gesser H.D.

Prog. Lipid., **31** (2), 109-126, 1992

Lartiges S.

IRSID, CMO n 95/117, 1-11, 1995

Lafargue P.E.

rapport de DEA de chimie moléculaire, 1993

Lartiges S., Benoit C., Hauret G. et Bodo P.

IRSID - CMO 96 N7, 1-15, mars 1996

Leeuw J.W. et Baas M.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, **26**, 175-184, 1993

Levine O. et Zisman W.A.

J. Phys.Chem., 1068, 1188, 1957

Lockwood F. et Klaus E.E.

ASLE Trans., **25**(2), 236-244, 1981

Lower E.S.

Ind. Lub. Trib., 3-10, sept-oct 1991

Mac Lafferty F.W. et Turecek F.

Interpretation of mass spectra (fourth edition), University Science Books, Mill Valley, California, 191-223, 1993

Mac Gowan J.C.

Tenside Surf., **27**, 229-230, 1990

Martin J.M., Georges J.M.

Revue de l'IFP, **30**(2), 333-350, 1975)

Masselon C.

Thèse de l'université de Metz, 1997

Masselon C., Krier G., Muller J.F., Nelieu S., Einhorn J.

The Analyst, **121**, 1429-1433, 1996

Metcalfe L.D. et Wang C.N.

J. Chrom. Sci., **19**, 530-535, 1981

Meyer L., Bode R., Miischenborn W., Nettelbeck H.J. et Zastera A.

12th Biennal Congress IDDRG St margherita Ligure, May 1982, p. 205-216

Meyer L., Bode R. et Nettelbeck H.J.

Dearborn "Tecnological Impact of surfaces", avril 1981, p. 349-359

Michael W.R., Alexander J.C. et Artman N.R.

Lipids, **1** (5), 353-357, 1966

Mobiloil serv. tech.

Energie fluide, hors série, 64-69, Déc. 1991

Muller J.F.

Spectra 2000, **15**, n°120, 23, Avril 1987

Naidu S.K., Klaus E.E., Duda J.L.

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **23**, 613-619, 1984

Naidu S.K., Klaus E.E., Duda J.L.

Wear, **121**, 211 (1988)

Nawar W.W.

J. Agr. Food Chem., **17** (1), 18-21, 1969

Palacios J.M.

Wear, **114**, 41-49, 1987

Price C.C., Oae S.

Sulfur Bonding, Ed. Ronald Press company, N.Y., 1962

Raimbault C. et Lefebvre G.

Tech. de l'ingénieur, J4560, 1992

Recourt S.

Le livre de l'acier, 611-626, Ed Lavoisier, Paris, 1994

Richards D.C et Jones W.B.

Proc. "Progress in analytical chemistry in the steel and metal industry", 73-80, Luxembourg 1991

Richard J. et Roux F

Lubrifiants, B 590, 1-13

Richards D.C. et Jones W.S.

73-80

Robards K., Kerr A.F. et Patsalides E.

Analyst, **113**, 213-224, 1988

Rouessac F.

Analyse chimique, Ed. Masson, 1992

Schwab A.W., Dykstra G.J., Selke E., Sorenson S.C. et Pryde E.H.

J. Am. Oil. Chem. Soc., **65** (11), 1988

Silverstein R.M., Bassler G.C., Morill T.C.

Spectrometric Identification of organic compounds, Ed Wiley, 1981

Sommer D.

rapport CEE EUR 11312, convention 7210/KB/107, Luxembourg 1987

Studt P.

Tribology international, 111-119, 1989

Svedung

Scand. J. Metallurgy, **9**, 183, 1980

Sykes P.

Mecanisms in org. chem., 284-285, Ed Wiley, 1992

Tanikawa K., Fujioka Y.

Journal of the American Society of Lubrification Engineer, **40**, 715-718, 1983

Tanikawa K., Fujioka Y.

Journal of JSLE International Edition, n° 7, 125-128, 1986

Tanikawa K., Fujioka Y.

Nippon Stell Technical Report n° 33, 1987

Taylor R.

Pyrolysis of acids and derivatives, chap.15, 1979

Tingle D.

Trans. Faraday Soc., **46**, 93-102, 1950

Tusset V. et Hancart J.

Rapport européen, EUR 12720 FR

Tusset V. et MullerV.

Proc. "Progress in analytical chemistry in the steel and metal industry", 108-116, Luxembourg 1991

Tusset V. et MullerV.

Rapport CEE, convention 7210/GD/206, Luxembourg 1986

Ushikusa T.

Jap. Journal of Appl. Physic, **29**(6) 1143-1148, 1990

Valkenburg F.P., Kruijer J.H.

La revue de métallurgie,CIT, 563-569, 1992

Varma R.P. et Bhargava K.

Rev. Roum. de chimie, **21** (4), 537-542, 1979

Verdun F., Krier G., Muller J.F.

Anal. Chem., **59**, 1383-1387, 1987

Vollhardt K.P.

Chimie Organique, Editions Universitaires, Paris, 1990

Zimny T.

Thèse de l'université de Metz, 1993

NOTATIONS

UTILISEES

Principales abréviations utilisées

C_{Ford} : taux de carbone à la surface de l'acier mesuré par la méthode Ford

C_{LECO} : taux de carbone mesuré sur l'appareillage LECO (combustion)

C_{n:p} : acide gras ou méthyl ester de longueur de chaîne de n carbones et p insaturations

FAME : méthylesterification des acides gras

FTIR : spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

FTMS : spectrométrie de masse à transformée de Fourier

GC : chromatographie en phase gazeuse

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

IR : spectroscopie Infrarouge

IRRAS : spectroscopie infra-rouge de surface à incidence rasante

LAMMA : microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol

NPG : néopentylglycol

Py-GC: pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse

Py-GC-MS : pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Py(TMAAc)-GC : pyrolyse méthylée en présence de TMAAc et couplée à la chromatographie en phase gazeuse

SDL :spectroscopie à décharge luminecente

SEC ou CES : chromatographie d'exclusion stérique

SIMS : spectrométrie de masse des ions secondaires

THM-GC : hydrolyse et méthylation pyrolytique (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation) des fonctions carboxyles et e

TMAAc : acétate de tétraméthylammonium

TMAH : tétraméthylammonium hydroxylé

TMP : Triméthylolpropane

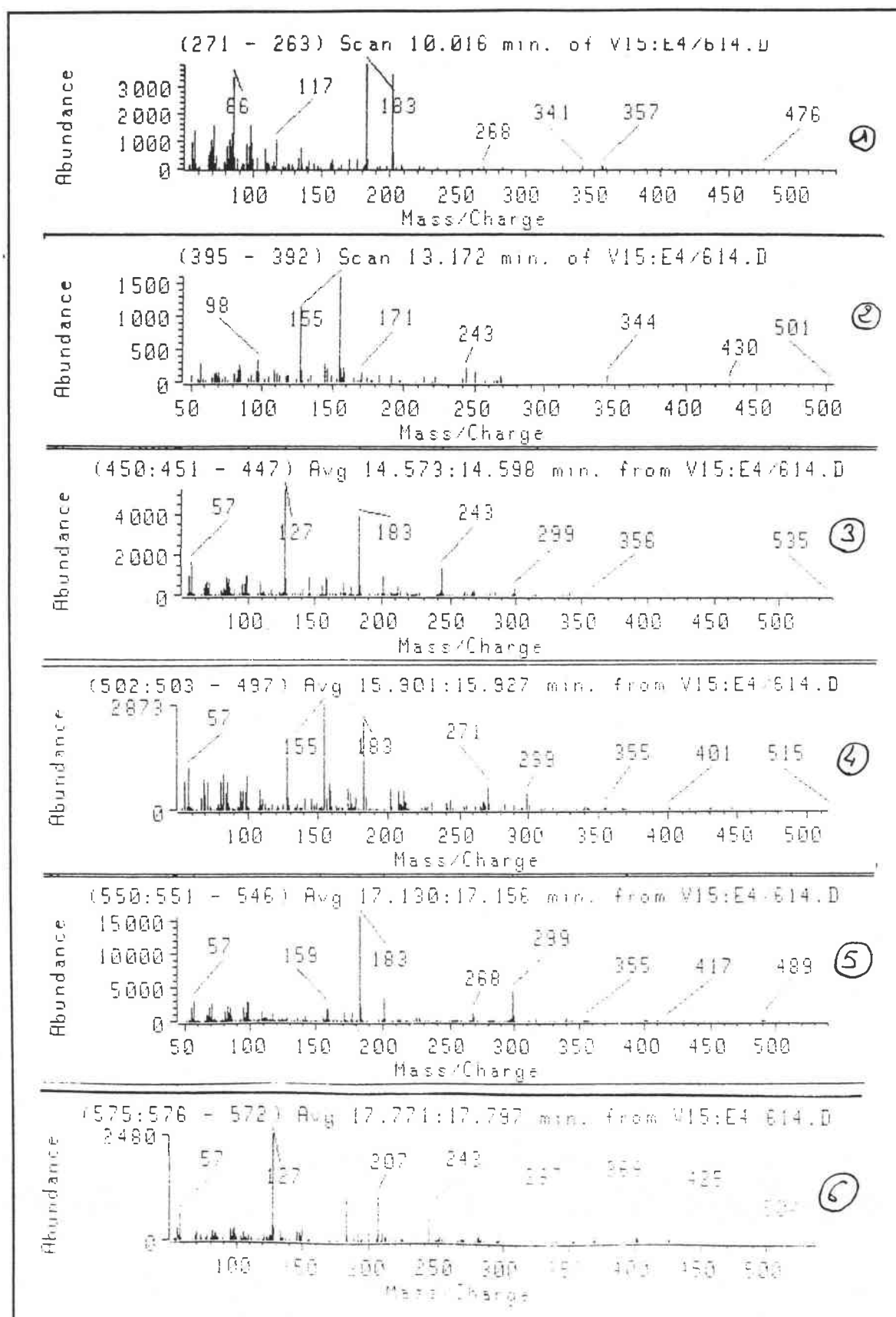
TMPC_nC_m : diester de TMP greffé avec trois acides gras de longueur de chaîne de n et m carbones

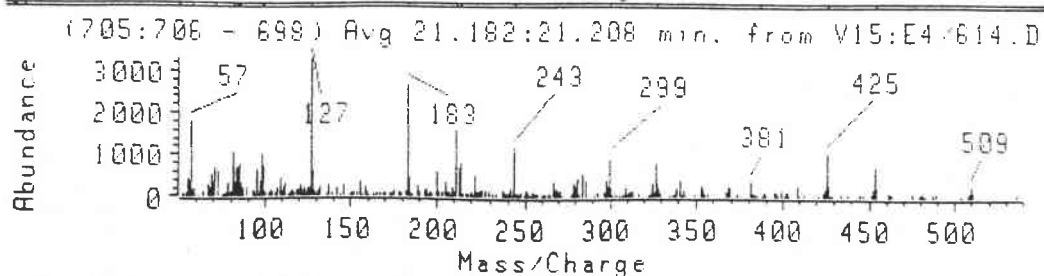
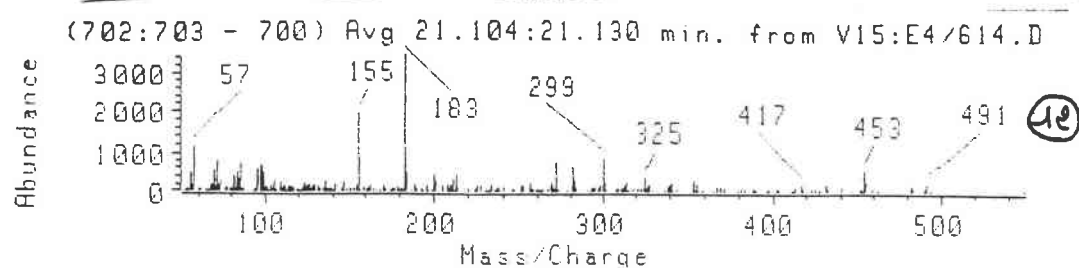
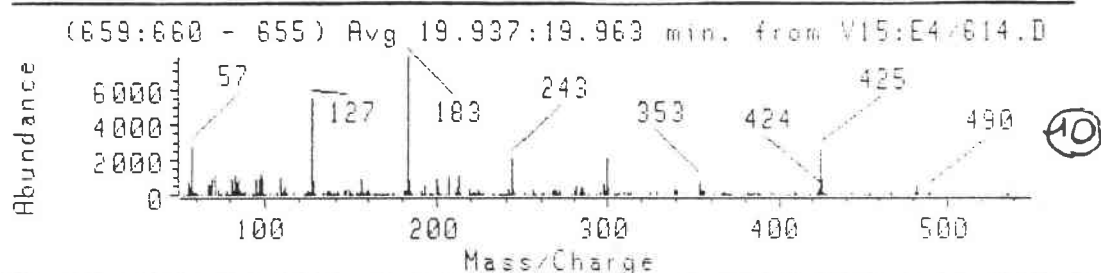
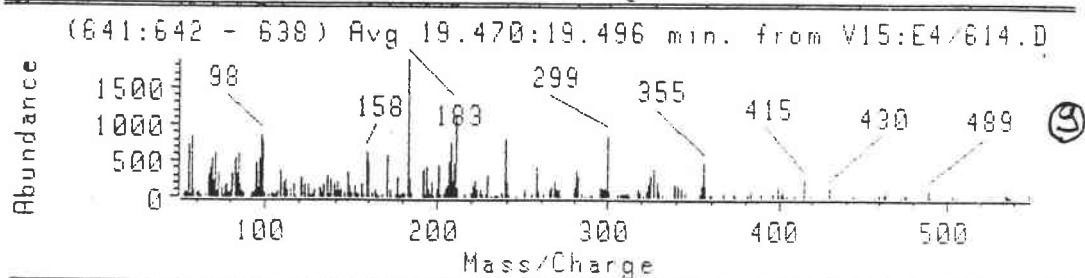
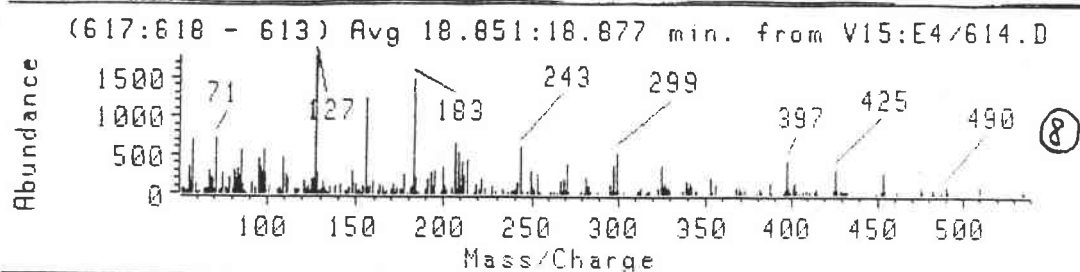
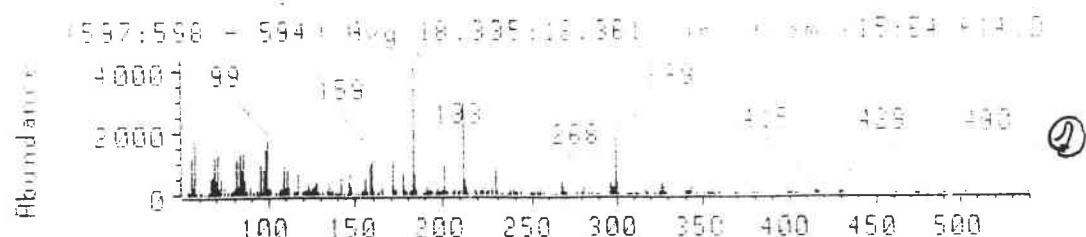
TMPC_nC_mC_p : triester de TMP greffé avec trois acides gras de longueur de chaîne de n, m et p carbones

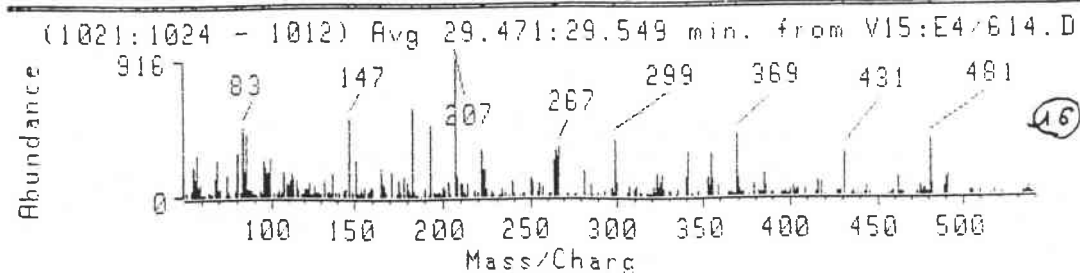
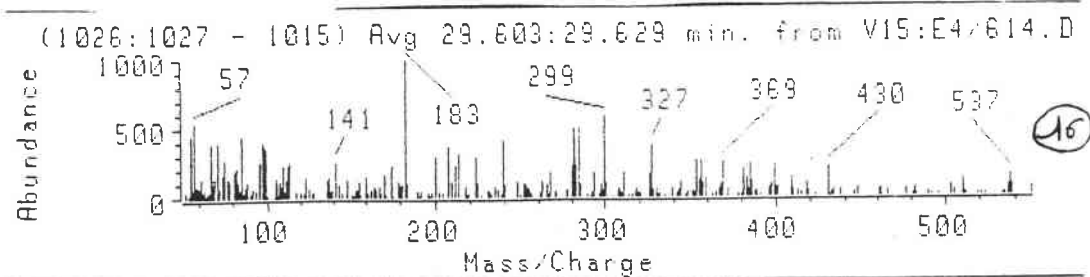
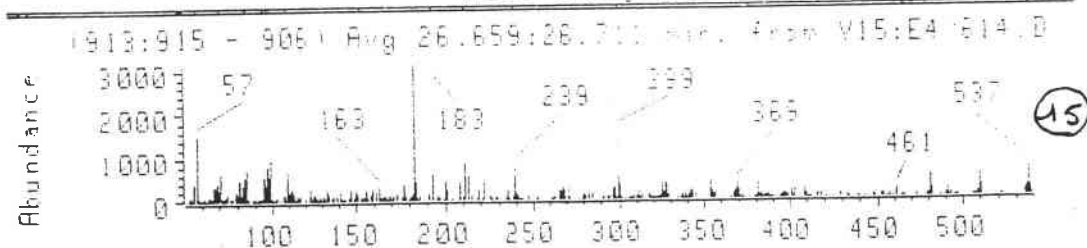
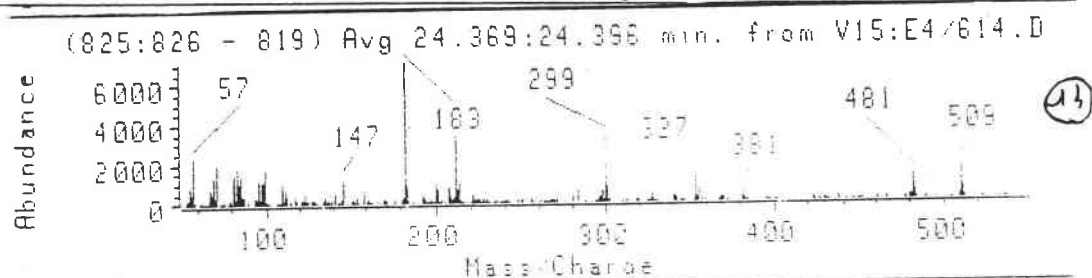
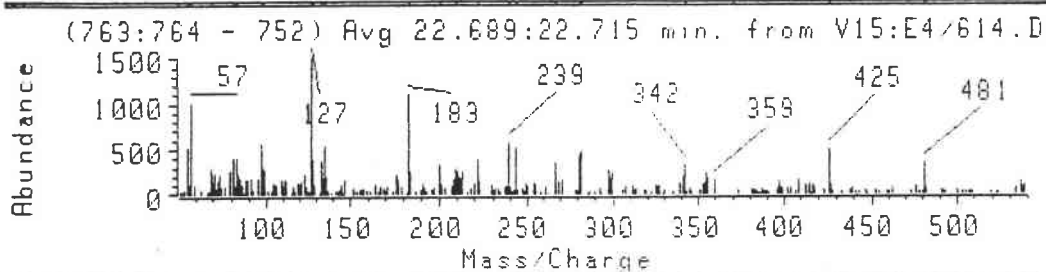
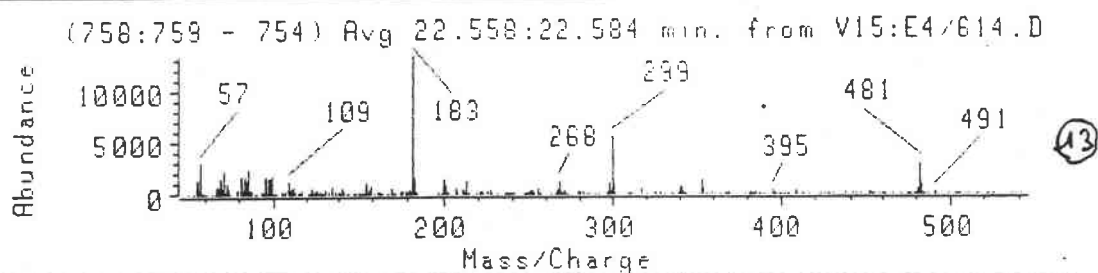
XPS : spectroscopie de photoélectrons X

ANNEXE I

Annexe I : spectres de masse des esters 400







Abstract

The increasing use of coated steel sheets in car industry induces an important knowledge of the surface. Especially, the content of carbon residues due to rolling oil degradation is an impacting parameter. The aim of this work is devoted to the study of the degradation stages of various lubricant compounds during the cold rolling and annealing processes. Our generalship is based on the successive study of the various oil components degradation

Part I displays the main parameters of the industrial rolling and annealing processes and the rolling oils compositions. The potential analytical methods are also discussed. In the second part, laboratory simulations of the industrial processes are developped. The technics allowing to identify and compare fingerprints of the different compounds before and after rolling and annealing are also described. For that purpose analytical procedures based on Thermally assisted Hydrolysis and Methylation coupled with Gas Chromatography (THM-GC) and Mass Spectrometry have been developped.

The third part is more focused on rolling oil characterization and their modification during cold rolling. After cold rolling, the oil fingerprints are mainly unchanged except of some weak transformations linked to the oxidation of oleic acid based esters, and the presence of iron soaps remaining on the steel surface.

The part IV is devoted to the oil degradation (especially esters) during base annealing. Various degradation processes have been observed ; in particular, the esters are the main source of residual pollutants after annealing. At medium temperature (400-500°C), residual prepolymeric compounds and iron soaps are detected. The final stage is amorphous carbon at 700°C.

In the part V, the mechanisms of formation of these residual compounds and the thermal stability of iron soaps are discussed. The important contribution of high mass esters for the carbon formation is demonstrated. Future prospects of improvement of oil formulation are finally proposed.

Keywords

Lubricant, ester, fatty acids, cold rolling, annealing, iron soap, steel, pyrolysis, methylation pyrolysis, GC/MS.

Title

*Lubricants degradation at low carbon steel sheets surface
during cold rolling and annealing :
phenomenology and mecanisms*

RESUME

L'utilisation croissante des tôles d'acier bas carbone revêtues pour l'industrie automobile implique une maîtrise parfaite de l'état de surface et plus particulièrement de la pollution carbonée résiduelle laissée par la dégradation des huiles de laminage. L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation des différents constituants des lubrifiants pendant les étapes du laminage à froid et du recuit des tôles d'acier.

Le premier chapitre propose un rappel des paramètres essentiels des procédés industriels de laminage et de recuit et de la composition des lubrifiants de laminage. Une revue bibliographique sur les différentes techniques analytiques susceptibles d'être utilisées pour caractériser les résidus d'huile est aussi présentée.

La stratégie choisie repose sur l'étude séquencée de la dégradation des différents constituants de deux huiles de laminage. la mise en oeuvre, décrite au chapitre II est effectuée au moyen de simulations des procédés industriels sur des pilotes de laboratoire. et de techniques permettant de comparer les empreintes des différents composés avant et après laminage sans extraction préalable. En particulier, des méthodes de pyrolyse méthylée couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse ont été mises au point.

Le troisième chapitre est axé sur la caractérisation des constituants des huiles et leur évolution pendant le laminage. Ainsi, ont été identifiés une base minérale de type naphénique, des esters synthétiques de triméthylolpropane constitués majoritairement d'acides en C16 et C18 pour une des huiles et en C12 pour la seconde. Les empreintes des lubrifiants après laminage sont peu modifiées ; seuls des changements mineurs sont observés dans les résidus d'huile présents sur la tôle laminée : l'oxydation des acides insaturés et la persistance de carboxylates résiduels (savons de fer).

Le chapitre IV décrit les différents processus de dégradation des lubrifiants pendant le recuit base en insistant plus particulièrement sur les esters qui sont la source majeure de la pollution à la surface des tôles recuites ; la caractérisation des résidus présents aux différentes températures montre l'existence de carboxylates de fer majoritairement issus des esters lourds en C16 et C18 pouvant représenter plus de 10% de la pollution carbonée. Pour des températures supérieures aux points de distillation des principaux composés (400-500°C), la dégradation des esters induit également la formation de composés prépolymériques de haute masse. Ceux-ci semblent constituer les précurseurs de formation du carbone amorphe présent en fin de recuit à 700°C.

Enfin, le chapitre V fait état des principaux mécanismes mis en jeu dans la formation de ces composés résiduels aux différentes températures et notamment de la stabilité thermique des savons de fer. Le rôle privilégié des esters de haute masse dans la formation de pollution carbonée est discuté et des perspectives d'amélioration de la formation des lubrifiants sont proposées.

Mots clés

Lubrifiant, ester, acides gras, laminage à froid, recuit, savon de fer, acier, pyrolyse, méthylation pyrolytique, GC/MS.