ÉCOLE CENTRALE LYON

N° d'ordre : 2014-17

Thèse de l'Université de Lyon

Délivrée par l'École Centrale de Lyon

Spécialité Sciences des Matériaux

Soutenue à huit clos le 12 Juin 2014

Par

Mme Stéphanie EYMARD
Ingénieur chimiste CPE Lyon

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513 CNRS

Contribution à la valorisation tribologique des huiles de transformateur usagées.

Thèse confidentielle jusqu'au 11/06/2019

École Doctorale Matériaux de Lyon

Composition du jury :

T.G. Mathia	Directeur de recherche émérite CNRS, LTDS	Co-directeur
S.Valette	HDR, Ecole Centrale de Lyon	Co-directeur
P.Lanteri	Professeur, Université Claude Bernard, Lyon 1	Rapporteur
Y.Vanhove	Professeur, Université d'Artois	Rapporteur
K.J.Kubiak	Senior lecturer, University of Liverpool, UK	Rapporteur
D.Mazuyer	Professeur, Ecole Centrale de Lyon	Président
Z.Ignaszak	Professeur, Politechnika Poznanska, Pl	Examinateur
S.Bouvier	Industriel, Sté Daffos et Baudasse	Examinateur

UNIVERSITÉ DE LYON

A ma fille Tshana

21 Avril 2011

“The clock is running. Make the most of today. Time waits for no man. Yesterday is history. Tomorrow is a mystery. Today is a gift. That's why it is called the present.”

Alice Morse Earle

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration entre la société Daffos et Baudasse, PME villeurbannaise, et le LTDS à l'Ecole Centrale. Je tiens à remercier Mr Serge Bouvier, Gérant de la société, qui m'a accordé sa confiance pour mener à bien ce projet de R&D, dans un cadre complexe pour une PME.

Je remercie vivement Mr T.Mathia pour la confiance qu'il m'a accordée et le potentiel qu'il a su voir en moi. Je tiens à le remercier pour la culture scientifique et philosophique qu'il m'a transmise au quotidien, ainsi que pour la formation et l'organisation qu'il a su mettre en place.

Je remercie Stéphane Valette, qui a accepté de codiriger cette thèse pour la dernière année. Ces remarques pertinentes ont permis d'améliorer notablement la présentation de soutenance.

Mes profonds remerciements vont à Denis Mazuyer, Directeur du LTDS, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ma soutenance de thèse. Je le remercie également de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie également Stéphane Benayoun d'avoir mis à ma disposition des équipements indispensables à la réalisation de mon travail, en particulier le scléromètre.

Je remercie MM. les Professeurs P.Lanteri (Université Claude Bernard Lyon 5), K.Kubiak (University of Liverpool) et Y.VanHove (Université d'Artois) d'avoir donné de leur temps et disponibilités pour évaluer et corriger ce travail en tant que rapporteurs, ainsi que de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.

Par ailleurs, je remercie aussi toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à la réussite de ce travail, à savoir le Pr Wojciechowski pour son aide précieuse sur les essais de grippage, Reda Ouramoune pour les analyses par interférométrie 3D, Gérard Meille pour les analyses MEB, Sophie Pavan pour les essais de nano-indentation, Didier Roux pour la préparation des échantillons, ainsi que toutes les personnes qui ont apporté une pierre à ce beau projet...

Je n'oublie pas tous les doctorants et personnes avec qui j'ai partagé 4 années au sein du H10 et du D4 et qui m'ont soutenu pendant ces années de thèse. Merci à Olga et Cyrielle, Flavien, Laura, André, Alexia, Réda, Vanessa....merci à tous ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer et qui m'ont accueilli, aidé, soutenu...

Je tiens à remercier ma famille de m'avoir épaulé sur cette longue route d'épreuves, d'avoir toujours cru en moi et d'être toujours présente pour moi, malgré la distance qui nous sépare aujourd'hui.

Enfin je tiens à remercier mon mari, mon amour, Yongoua, celui sans qui jamais je n'aurai réussi à aller aussi loin. Je le remercie pour sa patience, son soutien, son amour mais aussi pour ses coups de pieds aux fesses et pour avoir su m'insuffler la force, le courage et la motivation de me battre. Durant cette thèse il m'a offert les plus beaux des cadeaux...

Stéphanie Eymard-Sandjeu

Résumé

Les prévisions alarmistes en ressources naturelles encouragent la recherche de solutions alternatives au niveau mondial. Le recyclage devient alors un défi majeur pour la société, en particulier pour les produits dérivés du pétrole comme les huiles de transformateur. Cette étude est basée sur la recherche de nouvelles voies de revalorisation de ces huiles, problématique complexe qui doit répondre à des contraintes et enjeux économiques, politiques, règlementaires, écologiques et scientifiques. L'analyse critique du contexte concurrentiel, des segments de marché potentiels, ainsi que des propriétés physico-chimiques de ces huiles permet de déterminer de nouvelles voies de valorisation. Dans cette étude, nous nous sommes attachés à déterminer l'adéquation des performances et caractéristiques des huiles de transformateur régénérées aux exigences propres au marché de l'usinage et de la mise en forme des métaux.

L'usure des matériaux dans le cadre de la lubrification limite et au-delà, est un domaine d'étude complexe combinant la mécanique, la physique du solide, la chimie ainsi que la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Dans le cadre de cette étude les performances d'hydrocarbures neufs, usagés (pollué par les Polychlorobiphényls) et régénérés, ayant des propriétés physico-chimiques et rhéologiques proches, sont comparés dans le cadre d'essais sclérométriques et tribométriques sur une fonte à graphite sphéroïdal, matériau de frottement largement employé dans l'industrie du transport. Une séquence de techniques d'analyse de surface est développée afin de caractériser les morphologies des surfaces et quantifier les déformations de matières résultantes du frottement.

La complémentarité des essais sclérométriques et tribométriques, qui permettent d'étudier les performances des hydrocarbures dans différents états de contraintes, respectivement de compression et de cisaillement, révèlent les bonnes performances des huiles de transformateurs régénérées. Cette étude a ainsi permis de discriminer le comportement d'huiles d'origines diverses dans des conditions de frottements extrêmes, et de quantifier spécifiquement les performances des huiles revalorisée à travers la détermination de paramètres tribologiques classiques, comme les taux de déformations, les coefficients de frottements ou encore les temps d'initiation au grippage. La composition finale de l'huile régénérée, à savoir la longueur et la nature des chaines hydrocarbonées, les teneurs en eau et en PCB ainsi que la présence de molécules polaires, conditionne son comportement tribologique. Ainsi, l'étude a montré que la performance des huiles régénérées augmente avec la teneur en eau ainsi que la teneur en PCB.

Suite à ce bilan positif portant sur les performances des huiles de transformateur régénérées en usure abrasive et catastrophique, la mise en forme des métaux peut être identifiée comme une nouvelle voie de valorisation matière de ces huiles.

Abstract

The alarming forecasts of natural resources encourage worldwide the search for alternative solutions. Hence recycling becomes a major challenge for society, especially for petroleum products such as transformer oils. This study is based on finding new ways of valorizing these oils, which is a complex problem that must meet the economic, political, regulatory, environmental and scientific constraints and challenges. A critical analysis of the competitive environment, of the potential market segments, as well as physic-chemical properties of these oils is the basis to determine new ways of revalorization. In this study, we attempted to determine the suitability and performance characteristics of transformer oil regenerated to the specific requirements of the machining and shaping of metals.

The wear of materials under boundary lubrication and beyond this regime, is a complex area of study combining mechanics, solid state physics, chemistry and thermodynamics of irreversible processes. In this study the performance of new, used (polluted by polychlorinated biphenyls) and regenerated oils with close physic-chemical and rheological properties are compared in scratch test and tribometric with a ductile cast iron, which is friction material widely used in the transportation industry. A sequence of surface analysis techniques is developed to characterize the morphologies of the surfaces and quantify the resulting deformation of the friction material.

The complementarity of scratch an tribometric tests for the study of the performance of hydrocarbons in different stress states, respectively compression and shear, reveals the good performances of regenerated transformer oils. This study has allowed discriminating the behavior of various origins oils under conditions of extreme friction, and specifically quantifying the performance of the regenerated oils through the determination of classical tribological parameters such as rate of deformation, friction coefficients or time to seizure. The final composition of the regenerated oils, ie the length and nature of the hydrocarbon chains, the water and PCBs content and the presence of polar molecules, determines its tribological behavior. Thus, the study showed that the performance of regenerated oils increases with the water and PCB content.

Following this positive assessment on the regenerated oil performances in case of abrasive and catastrophic wear, machining and shaping of metals can be identified as a new way for regenerated transformers oils.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE : Pourquoi la revalorisation des huiles de transformateur usagées est-elle au cœur d'une problématique économique, écologique et règlementaire ?

1. **Les transformateurs**. 8
1.1. Le rôle du transformateur 8
1.2. La composition du transformateur 8
1.3. Le fonctionnement du transformateur 10
1.4. Approche tribologique d'un transformateur 11
1.5. Le rôle supplémentaire de la charge d'huile 12

2. **Les huiles de transformateur**. 13
2.1. Définition et caractérisation des hydrocarbures 13
2.2. Compositions chimiques des huiles de transformateurs 16
2.3. Propriétés physico-chimiques des huiles de transformateur 17
2.3.1. Propriétés électriques des huiles 17
2.3.2. Propriétés thermiques des huiles 18
2.4. Dégradation des huiles de transformateur 19
2.5. Les PCB 20
2.5.1. Que sont les PCB ? 20
2.5.2. Caractéristiques des PCB 21
2.5.3. Propriétés physico-chimiques 22
2.5.4. Toxicité et écotoxicité des PCB. 23
2.5.5. Emplois 23
2.5.6. La réglementation 23

3. **Les huiles de transformateurs usagés dans le monde**. 24
3.1. Le contexte économique. 24
3.2. Le contexte écologique. 26

4. **Les marchés des huiles de transformateur revalorisées**. 28
4.1. Les marchés actuels 28
4.2. Les marchés potentiels 28

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

5. **Conclusion partielle**.....29

OBJECTIFS: Quelle contribution la tribologie peut-elle apporter à la revalorisation des huiles de transformateur usagées ?

PARTIE I : Mécanismes d'usure des matériaux en régime de lubrification limite et en régime d'usure catastrophique

1. **L'usinage**.....36
1.1. Les différentes techniques d'usinage.....37
1.2. Le principe de la coupe.....37
1.3. Modélisation de la coupe.....38
1.4. Aspect thermique de la coupe.....39
1.5. Les différents modes d'endommagement.....39
1.6. Rôle du lubrifiant et impact.....40

2. **Principe de la lubrification**.....41
2.1. La lubrification dans l'usinage.....41
2.2. Les modes de lubrification.....43

3. Influence de la texturation de surface en régimes de lubrification variés....46
3.1. Texturation de surface dans la nature.....46
3.2. Texturation de surface biomimétique.....46
3.3. Contribution de la texturation de surface à la lubrification.....47
3.4. La fonte à graphite sphéroïdal – un matériau naturellement texturé.....49

4. **Simulation expérimentale de la lubrification limite**.....50
4.1. Principe et fondamentaux.....50
4.2. La scléromètrie.....52
4.3. Déformation d'un matériau en rayage.....53
4.3.1. Déformation élastique.....53
4.3.2. Déformation plastique.....54
4.3.3. Déformations lors des essais de rayage.....55
4.3.4. Vitesse de déformation.....56
4.3.5. Dureté à la rayure et pressions de contact.....57
4.3.6. Le coefficient de frottement apparent ou coefficient de rayage.....57
4.3.7. Ecrouissage d'un matériau.....58
4.3.8. Cartographie des modes de déformation.....59
4.3.9. Surface de contact.....60

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

4.4. Les essais de rayage lubrifiés 61
4.5. Technique d'analyse des traces résultantes 61
4.5.1. Topométrie de surfaces 61
4.5.2. Rugosité de surface 62
4.6. Comportement de la fonte au rayage 63
4.6.1. Modélisation du comportement de la fonte 63
4.6.2. Propriétés mécaniques générale de la fonte 64
4.6.3. Ecrouissage de la fonte 64
4.6.4. Comportement mécanique des nodules de graphite 64
4.6.5. Comportement à l'usure abrasive 65

5. **De la lubrification limite à l'usure catastrophique** 67
5.1. Définition du grippage 68
5.2. Comportement du film de lubrifiant 70
5.3. Principes d'investigations de l'usure catastrophique 72
5.4. Les approches expérimentales 73
5.5. Comportement de la fonte à l'usure catastrophique 74
5.6. Détermination des paramètres clé du grippage 75

6. **Conclusion partielle** 78

PARTIE II : Matériels et Méthodes

1. **Caractérisation des matériaux de l'interface tribologique** 82
1.1. Les hydrocarbures 82
1.1.1. Les huiles de transformateur usagées 82
1.1.1.1. Définition & filière de collecte 82
1.1.1.2. Identification & caractérisation 83
1.1.1.3. Propriétés physico-chimiques 85
1.1.2. Les huiles régénérées 86
1.1.2.1. Origine des échantillons 86
1.1.2.2. Procédés de revalorisation 86
1.1.2.3. Compositions et propriétés physico-chimiques 87
1.1.3. Les lubrifiants commerciaux 88
1.1.3.1. Origines & compositions 88
1.1.3.2. Caractéristiques physico-chimiques 89
1.2. La fonte à graphite sphéroïdal 91

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

1.2.1. Présentation de la fonte 91
1.2.1.1. Définition & classification 91
1.2.1.2. Procédés de fabrication & marchés actuels 91
1.2.2. Structure métallographique 92
1.2.2.1. Origine de l'échantillon 92
1.2.2.2. Composition de la fonte 92
1.2.2.3. Structure métallographique 92
1.2.2.4. Répartition des nodules de graphite 95
1.2.3. Propriétés mécaniques 97
1.2.3.1. Duretés Vickers 97
1.2.3.2. Caractéristiques mécaniques conventionnelles 97
1.2.4. Préparation des échantillons 98
1.2.4.1. Découpe des échantillons 98
1.2.4.2. Polissage de la fonte 98

2. **Les techniques d'étude du frottement** 100
2.1. La scléromètrie 100
2.1.1. Présentation du dispositif expérimental 100
2.1.2. Caractérisation de l'indenteur 100
2.1.3. Principe de l'analyse 103
2.1.4. Paramètres expérimentaux 104
2.2. Le grippage 105
2.2.1. Présentation du dispositif expérimental 105
2.2.2. Principe de l'analyse et paramètres expérimentaux 106

3. **Les techniques de caractérisation de surface** 107
3.1. Techniques de microscopie 107
3.1.1. Microscopie optique 107
3.1.2. Microscopie numérique 107
3.1.3. Microscopie à balayage électronique 108
3.1.4. Microscopie à balayage électronique sous pression contrôlée 108
3.2. Techniques de topométrie 108
3.2.1. Rugosimètre 2D 108
3.2.2. Interféromètre 3D 109

4. **Conclusions** 109

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

PARTIE III: Qualification tribologique des performances des huiles revalorisées sous différents états de contraintes

1. **Etude du comportement de la fonte à graphite sphéroïdal sous sollicitations mécaniques en contact non lubrifié** 114

1.1. Caractérisation des propriétés mécaniques de la fonte à graphite sphéroïdal ... 114

1.2. Caractérisation de la déformation de la fonte à graphite sphéroïdal sous sollicitations mécaniques. 116

1.2.1. Comportement rhéologique de la fonte sous sollicitations mécaniques 117

1.2.1.1. Etude de la répétabilité des investigations sclérométriques 117

1.2.1.2. Largeur de rayure 118

1.2.1.3. Analyse des profondeurs de rayure 120

1.2.2. Analyse des modes de déformations et des transitions de régimes associées . 122

1.2.2.1. Morphologie en fond de sillon 122

1.2.2.2. Caractérisation des bourrelets frontaux et latéraux 124

1.2.2.3. Etude des taux de déformation 126

1.2.3. Caractérisation dynamique et tribologique de la résistance mécanique à l'usure 132

1.2.3.1. Etude des fluctuations de la force tangentielle 132

1.2.3.2. Détermination des duretés sclérométriques et tangentielles 133

1.2.3.3. Etude du taux de rayage 135

1.2.3.4. Etude de l'influence de la vitesse de déformation. 136

1.3. Conclusion partielle 137

2. **Caractérisation du comportement des lubrifiants lors de l'usure de la fonte à graphite sphéroïdal en régime de lubrification limite** 138

2.1. Etude morphologique, rhéologique et tribologique de la fonte en contact lubrifié 138

2.1.1. Etude de la morphologie de la fonte en contact lubrifié 138

2.1.1.1. Analyse de la répétabilité des essais lubrifiés 138

2.1.1.2. Analyse des largeurs de sillon 139

2.1.1.3. Analyse des profondeurs de sillon 139

2.1.1.4. Analyse des morphologies de sillon. 140

2.1.2. Etude de la rhéologie de la fonte en contact lubrifié 142

2.1.3. Etude tribologique du contact lubrifié fonte/indenteur 144

2.2. Etude du comportement des lubrifiants lors d'essais sclérométriques. 147

2.2.1. Etude discriminatoire des essais sclérométriques 147

2.2.2. Etude comparative des performances des huiles diélectriques 148

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

2.2.3. Etude des paramètres influençant les performances des huiles de coupe 152
2.2.3.1. Influence de la nature de la chaine hydrocarbonée 152
2.2.3.2. Influence de la teneur en eau 154
2.2.3.3. Influence de la teneur en PCB 155
2.2.3.4. Influence des molécules polaires 156
2.3. Conclusion Partielle 156

3. **De la lubrification limite à l'usure catastrophique - Evaluation de la performance des huiles régénérées** 157
3.1. Analyse statistique de la répétabilité des essais de grippage 157
3.2. Analyse comparative des performances des huiles régénérées 158
3.2.1. Analyse critique de l'initiation du grippage 158
3.2.2. Détermination du travail de grippage 161
3.2.3. Influence de la composition chimiques des huiles 162
3.3. Analyse du comportement atypique d'une huile régénérée 163
3.4. Conclusion partielle 166

4. **Conclusion** 166

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

LiSTE DES FIGURES ET DES TABLES

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

Introduction générale :

Pourquoi la revalorisation des huiles de transformateur usagées est-elle au cœur d'une problématique économique, écologique et règlementaire ?

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/06/2019

Les ressources naturelles (pétrole, eau) sont sur le point de connaitre un seuil critique. Selon de récentes estimations les ressources pétrolières pourraient même être taries d'ici 40 ans. Le recyclage devient un défi majeur pour la société, en particulier pour les produits dérivés du pétrole comme les huiles de transformateur. A la suite d'un court descriptif du rôle et du fonctionnement d'un transformateur, nous tacherons d'analyser le plus complètement possible la complexité du contexte qui encadre la durée de vie et le devenir des huiles de transformateur usagées. Nous pourrons ainsi déterminer et comprendre les contraintes et les enjeux qui entourent cette problématique, qu'ils soient économiques, scientifiques, règlementaires ou écologiques.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

1. Les transformateurs.

1.1. Le rôle du transformateur

Le transformateur électrique est un outil indispensable dans la vie de tous les jours: il permet, comme son nom l'indique, de transformer la puissance du courant électrique pour pouvoir le transporter sur le réseau, en minimisant les pertes entre le producteur (les centrales nucléaires ou hydrauliques) et les utilisateurs (les particuliers et industries). L'énergie électrique est ainsi transportée sur de grandes distances de manière économique. Pour cela le transformateur convertit, aux pertes près, les valeurs de tension (U en Volts) et d'intensité (I en Ampères) d'un courant alternatif en une tension et une intensité de courant de valeurs différentes. Une partie de l'énergie électrique transportée est dissipée, sous forme de chaleur par effet Joules, dans la résistance des câbles de la ligne haute tension (Rt en Ohm). Ces pertes en lignes (p en Watts) sont inversement proportionnelles au carré de la tension, ce qui justifie l'intérêt de la très haute tension.

1.2. La composition du transformateur

Il existe différentes technologies de transformateurs (cuirassé, colonne avec bobinage en couches ou en galettes) qui sont mises en œuvre en fonction des caractéristiques requises pour une application donnée. Cependant, dans chaque configuration on retrouve les 3 mêmes éléments de base [1-2], à savoir le noyau ferromagnétique, les enroulements et la charge d'huile, qui sont présentés ci-dessous.

- **Le noyau ferromagnétique** est constitué de tôles en fer ou en acier au silicium assemblées en feuillés (cf. Figure 1). Le circuit est ainsi constitué de dizaines de tôles de

faible épaisseur 0,28 à 0,35mm. L'ensemble est maintenu mécaniquement à l'aide de nombreuses sangles et de calage en bois, placés sous la culasse inférieure, permettant de rigidifier l'ensemble. Pour les transformateurs les plus répandus, les feuillets constituant le cœur magnétique sont assemblés sous forme de E, permettant ainsi de positionner facilement une bobine sur les jambages du circuit magnétique ainsi constitué. Ces feuillets sont placés parallèlement à la direction du flux électromagnétique et isolés les uns des autres pour optimiser le passage de l'induction électromagnétique et réduire l'échauffement par effet de Foucault.

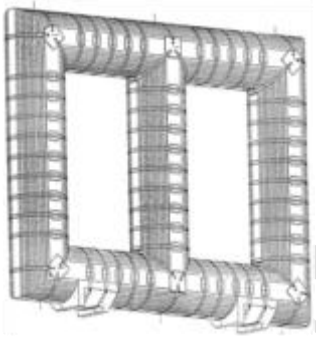


Figure 1 : Forme d'un circuit magnétique d'un transformateur immergé triphasé (D'après une représentation de la société TSV)

- **Les enroulements** sont constitués de spires bobinées sur le noyau magnétique. Le matériau classiquement utilisé est le cuivre (parfois l'aluminium), car il possède d'excellentes propriétés mécaniques ainsi que la plus haute conductivité parmi les matériaux commerciaux existants. Les enroulements sont isolés du reste du transformateur par un isolant, habituellement constitué de papier ou de carton cellulosique, fixés via un vernis époxy. Les formes de bobinage, les sections et le nombre de spires sont conditionnés par les contraintes à maitriser en terme électrique, thermique et mécanique. Chaque bobine est munie de canaux de refroidissement pour assurer la circulation d'huile et permettre ainsi les échanges thermiques.

Figure 2 : Enroulements bobinés avant installation sur le circuit magnétique d'un transformateur (D'après une photographie de la société TSV).

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

La bobine est constituée d'un enroulement primaire, souvent appelé Haute Tension (HT). L'énergie électrique qu'il reçoit est transformée en énergie magnétique par induction. De ce fait, l'enroulement secondaire, traversé par le champ magnétique généré par l'enroulement primaire. Cet enroulement secondaire fournit un courant de tension plus grande (élévateur de tension) ou plus basse (abaisseur de tension).

- **La charge d'huile** classiquement sélectionnée est une huile naphténique non additivée, qui doit assurer simultanément une double fonction de fluide diélectrique et de fluide caloporteur. Les éléments cités précédemment sont tous à des potentiels électriques différents. Une complète isolation électrique du système est alors requise pour limiter la dégradation, voire la destruction du transformateur, lors de la formation d'arcs électriques par exemple. L'huile sélectionnée pour assurer cette fonction stratégique doit vérifier un cahier des charges précis en termes de propriétés électriques, à savoir une très haute résistivité électrique. De plus, la viscosité de l'huile doit lui permettre de pénétrer efficacement dans l'ensemble des espaces libres à l'intérieur du transformateur et plus particulièrement dans les isolants solides, en remplissant les espaces entre les couches de papier. Le transport de l'énergie électrique génère également des pertes thermiques à l'intérieur du transformateur au niveau du circuit magnétique et des enroulements. Afin de limiter les processus de dégradation des matériaux et pour évacuer efficacement les calories produites, l'huile de transformateur doit posséder une haute conductivité thermique.

1.3. Le fonctionnement du transformateur

Le principe de fonctionnement d'un transformateur est basé sur la conversion de l'énergie électrique en énergie magnétique. L'énergie électrique entre dans le transformateur par le circuit primaire. Le courant traversant induit un champ magnétique dans le circuit magnétique, qui induit à son tour un courant dans le circuit secondaire. Le rapport de transformation entre les tensions primaires et secondaires est conditionné par le rapport entre les nombres de spires dans les enroulements correspondants. Le circuit magnétique est soumis à un champ magnétique de fréquence de 50 ou 60 Hz.

Un transformateur immergé est donc un système global complexe, combinant un grand nombre de phénomènes liés à l'électromagnétisme, la mécanique des fluides, la thermomécanique mais également la physico-chimie, la rhéologie et la tribologie.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

1.4. Approche tribologique d'un transformateur

Les huiles de transformateurs sont connues pour leurs propriétés de fluide caloporteur et de diélectrique, cependant peu de littérature existe sur les contraintes mécaniques et tribologiques auxquelles elles sont soumises dans le transformateur. La principale cause de pannes de transformateurs de puissance (12 à 15% des défauts) est due à des défauts mécaniques des enroulements provoqués par des vibrations excessives, générées par le cœur, les enroulements et les connexions. Les déformations des enroulements sont principalement causées par des efforts électrodynamiques apparaissant lors de court-circuit. Ces variations de géométries conduisent à une augmentation des vibrations et par conséquence à une augmentation de la fatigue mécanique de l'isolation solide [3-4]. Dans ces conditions, les isolants solides s'affaiblissent et provoquent des courts-circuits entre spires. De nouvelles techniques de diagnostiques de transformateurs sont basées sur l'étude de ces signaux qui se propagent à travers l'huile jusqu'à atteindre les parois de la cuve, où ils sont recueillis à l'aide de capteurs de vibrations. L'état de santé du noyau et des enroulements peut ainsi être évalué à l'aide de la signature vibratoire de la cuve du transformateur [5].

Les différentes vibrations dans un transformateur peuvent donc être classées en fonction de leurs origines, à savoir les vibrations des enroulements et les vibrations du cœur. Les vibrations dans les enroulements sont dues aux forces électrodynamiques causées par l'interaction du courant circulant dans les enroulements et du flux de fuite. Ces forces sont proportionnelles au carré du courant et ont des composantes dans les directions radiales et axiales. Les forces axiales tendent à comprimer verticalement l'enroulement. Dans le cas simple d'un transformateur à 2 enroulements, les forces radiales ont tendance à comprimer l'enroulement interne et à élargir l'enroulement externe, les courants dans les enroulements ayant des sens opposés. Le cœur du transformateur subit également des changements dans ses dimensions de l'ordre de quelques ppm lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Ce phénomène est appelé 'magnétostriction'. En prenant en compte la relation entre l'induction et la tension magnétique appliquée, et en admettant l'allongement proportionnel à la force, on trouve que la force de magnétostriction est proportionnelle au carré de la tension. En pratique, le noyau est constitué de tôles magnétiques, les joints entre les jambes et les culasses se chevauchant. Dans ces conditions, une distribution irrégulière de la densité de flux apparait en raison de petites variations de la distance entre les jambes et les culasses et du flux interlaminaire entre les joints. Ce phénomène est la cause de la présence de forces de magnétostriction dans un plan perpendiculaire au cœur magnétique. De plus les feuillets présentant de petites irrégularités, les vibrations entre les différents feuillets du cœur

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/05/2019

provoquent de nouvelles vibrations de l'ensemble dans une direction perpendiculaire au plan des feuillets. Une nouvelle force apparait, qui tend à minimiser la longueur d'entrefer entre les jambes et les culasses, et par conséquent l'énergie dans le circuit magnétique.

Les vibrations dans un transformateur sont influencées par différents facteurs:

- La magnétostriction est dépendante de la température, qui elle-même influe sur la viscosité de la charge d'huile et par conséquent sur l'amortissement visqueux de l'atténuation des vibrations. De plus, les variations de température peuvent causer des dilatations de certains éléments structuraux du transformateur, ce qui peut modifier d'une part la fréquence naturelle du système et d'autre part l'amplitude des oscillations forcées.
- Le facteur de puissance, car à chaque point les vibrations sont le résultat de la superposition de vibrations causées par différentes sources de vibrations. Les vibrations générées par les enroulements dépendent du courant, celles générées par le cœur de la tension. Ainsi le déphasage entre ces vibrations dépend du facteur de puissance du transformateur.
- La circulation de la charge d'huile, dans le cas d'une circulation forcée, qui transmet les vibrations générées par l'utilisation de la pompe.

Seuls la puissance et la charge d'huile peuvent être contrôlées pour maitriser les vibrations et par conséquent l'usure des matériaux par frottements dans le transformateur.

1.5. Le rôle supplémentaire de la charge d'huile

De nombreux matériaux sont employés dans la conception d'un transformateur :

- Du papier cellulosique recouvert de résine époxy pour le bobinage
- Du cuivre pour les enroulements et les connectiques
- Du carton et/ou du bois pour les cales et les écrans
- Du fer ou de l'acier au silicium pour le cœur magnétique

L'ensemble de ces matériaux en contact sont soumis, en fonctionnement, à des contraintes mécaniques qui ont différentes origines : les forces électromagnétiques, les forces dues aux mouvements (circulation forcée de l'huile) ou encore des efforts exceptionnels (court-circuit, surcharge...). Dans tous les matériels électriques, les isolants solides doivent notamment transmettre les efforts qui s'exercent entre les conducteurs et le support.

La charge d'huile présente dans le transformateur assure 2 fonctions principales : celle de fluide diélectrique et celle de fluide caloporteur. Cependant au sein d'un transformateur de nombreuses zones de frottements existent : entre les spires d'un même enroulement, entre les bobinages, entre bobinages et les calles, entre les bobinages et les écrans, entre les bobinages et le cœur magnétique, entre les milliers de tôles du cœur magnétiques, au

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

niveau des joints jambes/culasses du cœur magnétique... Les principales causes de frottements, détaillées précédemment, sont les vibrations dues aux contraintes électromagnétiques et les variations de température qui induisent des expansions des matériaux via des déplacements élastiques mineurs. Il est donc nécessaire que l'huile assure une fonction supplémentaire non étudiée encore: celle de lubrifiant. En effet l'huile doit assurer une lubrification suffisante pour limiter les contacts directs entre 2 surfaces solides ; tout contact direct pouvant avoir des effets néfastes sur les matériaux de nature tribologique (usure des isolants solide) et/ou électriques (contacts électriques directs).

Dans la prochaine partie, nous nous attacherons à présenter plus en détails la nature des hydrocarbures utilisés dans les transformateurs ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

2. Les huiles de transformateur.

2.1. Définition et caractérisation des hydrocarbures

Le mot « hydrocarbure » désigne le pétrole sous toutes ses formes (pétrole brut, résidus d'hydrocarbures et produits raffinés, huiles minérales, gasoils et essence...). Comme leur nom l'indique, les hydrocarbures sont des composés organiques contenant des atomes de carbone (C) (83 à 87%) et d'hydrogène (H) (11 à 14%), ainsi que quelques impuretés (soufrées, azotées et oxygénées). Leur formule brute est de type C_nH_m. Ils sont essentiellement employés comme combustibles et comme bases pour la fabrication des huiles lubrifiantes.

On distingue 3 types principaux d'hydrocarbures [6]: les hydrocarbures paraffiniques, les naphténiques et les aromatiques. La composition d'une huile minérale est ainsi généralement définie par sa teneur en carbone paraffinique (C_p), en carbone naphténique (C_n) et en carbone aromatique (C_a). La grande variété des hydrocarbures, qui se traduit par une grande diversité de propriétés physiques et chimiques, résulte de l'existence de plusieurs types de liaisons carbone-carbone et de l'aptitude du carbone à former des chaînes ouvertes (ne comportant aucune liaison multiple) ou fermées, linéaires ou ramifiées. A partir de 5 atomes de carbones, les hydrocarbures sont des liquides, à partir de 12, ils sont gazeux. Le raffinage offre la possibilité de sélectionner la taille des molécules en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Les hydrocarbures paraffiniques

Les hydrocarbures aliphatiques sont des composés à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée). Leur nom vient du grec aleiphar, qui signifie huile ou graisse. Ils comportent les paraffines (alcanes), les oléfines (alcènes) et les acétyléniques (alcynes). Les paraffines sont des hydrocarbures saturés à chaîne ouverte, uniquement constituée de liaisons simples C-C, qui résultent de la mise en commun de 2 électrons. Le plus simple d'entre eux est le méthane CH_4. Les composés de cette famille ont une formule générale de la forme C_nH_{2n+2}.

Les hydrocarbures naphténiques

Les composés alicycliques sont des composés cycliques dérivant des composés aliphatiques acycliques correspondants par fermeture de chaîne. Ils ne diffèrent donc des premiers que par la présence d'un ou plusieurs cycles de carbones fermés. Les naphténiques sont des molécules plus polaires que les paraffiniques, ce sont des molécules saturées souvent en C_6H_{12}.

Les hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques sont des molécules insaturées, polaires, ayant un très bon pouvoir solvant. Ils possèdent au moins un noyau benzénique en C_6H_6. Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le benzène. Certains, comme le benzo(a)pyrène, sont des molécules cancérigènes.

Les huiles de bases issues du pétrole brut sont donc constituées d'un grand nombre de molécules contenant des motifs aromatiques, paraffiniques et naphténiques. En fonction de la proportion prédominante de ces différents motifs, qui dépend du brut d'origine, l'huile est dite naphténique ou paraffinique [7].

Type d'hydrocarbure	Type de brut pétrolier		
	Paraffinique (%)	Mixte (%)	Naphténique (%)
Paraffinique	60-70	40	28-36
Naphténique	25-30	40	50-60
Aromatique	5-9	20	7-14

Table 1 : Compositions types des bruts pétroliers (%).

Dans une huile naphténique les molécules cycliques seront majoritaires, dans une huile paraffinique ce seront les molécules linéaires [8]. La composition des huiles minérales est généralement déterminée par spectroscopie infrarouge, par la méthode de Brandes ou IEC 590 pour les carbones aromatiques. Les carbones paraffiniques et naphténiques sont responsables des propriétés physiques comme la densité, la viscosité et le comportement à

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

basse température (point d'écoulement, point de trouble). Les composés aromatiques ont-eux une influence sur la résistance à l'oxydation et la tension de claquage.

Les huiles minérales sont des mélanges d'un très grand nombre d'hydrocarbures de structures et de masses molaires différentes et d'une petite quantité d'impuretés résiduelles constituées de composés oxygénés, azotés et soufrés dont la plupart sont polaires et peuvent conférer à l'huile de base de faibles propriétés anti-oxydantes et anti-usure naturelles. La teneur en impureté dépendra de l'origine du pétrole brut, elle est plus importante pour un brut lourd naphténo-aromatique ou même un brut paraffinique provenant du Moyen-Orient que pour un brut paraffinique léger de type Algérie, Libye ou mer du Nord. Elle augmente en générale avec la viscosité de la base, et dépend de la qualité du raffinage. De nombreux hétéroatomes présents naturellement dans les huiles minérales sont utilisés en tant qu'additifs. L'azote (N) est présent à des teneurs de l'ordre de la 10^{aine} de ppm dans l'huile de base pure et de la 100^{aine} de ppm dans les additifs dispersants et anti-usure. Le soufre (S) est présent dans les huiles de base, notamment celles produites à partir d'un brut du Moyen-Orient (≈1%), ainsi que dans les additifs antioxydants, anti-usures et les détergents. Le chlore (Cl) était classiquement employé dans les additifs anti-usures et extrême pression, tout comme le phosphore, le bore ou le silicium.

Le choix entre une huile naphténique et une huile paraffinique se fait en fonction des applications et des propriétés recherchées :

- Les huiles paraffiniques sont totalement apolaires et ont donc un plus mauvais pouvoir solvant que les naphténiques. Ainsi, à -20°C, la viscosité d'une huile naphténique sera bonne alors qu'une huile paraffinique cristallisera, du fait de la présence de paraffiniques linéaires libres, on parle alors de point d'écoulement bas.
- L'huile paraffinique est plus légère (densité de 0,84) que l'huile naphténique (densité de 0,88).
- Les 2 types d'huiles ont des propriétés électriques comparables.

Les carbones paraffiniques et naphténiques ont donc une influence prépondérante sur la densité, la viscosité et le comportement à basse température (point d'écoulement, point de trouble) de l'huile. La présence d'aromatiques contribue à améliorer la résistance à l'oxydation et ainsi réduire la formation de boues acides.

CONFIDENTIEL jusqu'au 1/06/2019

2.2. Compositions chimiques des huiles de transformateurs

Les huiles utilisées dans les transformateurs immergés peuvent être de différentes natures : la plupart sont minérales, car elles possèdent de bonnes propriétés de fluide diélectrique et de fluide caloporteur, un faible coût et de bonnes compatibilités avec les différents éléments constitutifs du transformateur en particulier les isolants cellulosiques [9]. Les huiles de synthèse sont uniquement choisies en cas de besoin de propriétés spécifiques comme une excellent résistance au feu. Les huiles végétales sont en cours d'étude [10].

Les huiles minérales peuvent avoir des compositions variables d'un producteur à un autre. Cependant toutes contiennent les mêmes éléments de base permettant d'assurer leurs fonctions [11] de diélectrique et de fluide caloporteur. Selon notre analyse, la majorité des huiles en France sont à base naphténique, ce qui est confirmé par les études de Perrier, Gayar et de la société Nynas [9-12-13].

Les huiles minérales naphténiques présentent de nombreux avantages par rapport aux autres huiles minérales, comme un point d'écoulement plus bas, ainsi qu'une faible viscosité permettant une meilleure imprégnation des isolants solides et une meilleure évacuation de la chaleur. Le marché mondial des huiles naphténiques représente moins de 10% de la demande mondiale en lubrifiants, qui représente elle-même 1,1% du marché pétrolier mondial. Les huiles naphténiques peuvent être classées selon leurs usages en 3 catégories:

- Les huiles de transformateur, dont le rôle est d'assurer l'isolation électrique et l'évacuation des calories dans un transformateur afin d'augmenter sa longévité.
- Les huiles de base à partir desquelles sont fabriqués les lubrifiants industriels ainsi que les huiles d'usinage et de mise en forme des métaux.
- Autres (les huiles de procédé...)

Les industriels ont pendant longtemps favorisé les bruts naphténiques pour la production d'huiles minérales de base. Cependant, face aux risques de raréfaction de ces derniers, l'utilisation de bruts paraffiniques s'est développée. Pour obtenir des huiles minérales de qualité diélectrique, les bruts pétroliers doivent être raffinés suivant un procédé qui inclut habituellement une distillation, suivie d'une opération de déparaffinage, d'une extraction par solvant et d'une hydrogénation catalytique. Une huile pour transformateur est donc un mélange d'huile de base obtenu par distillation, le distillat d'intérêt étant le plus fluide (viscosité de l'ordre de 10cSt). Les huiles de transformateurs ont un nombre varié et important de composés, dont des hétéroatomes comme le soufre (S), qui est issu de la fossilisation, ou l'oxygène (O). Il est possible d'éliminer ces hétéroatomes issus du pétrole brut mais certains sont des antioxydants naturels (ceux à base de soufre ou de phénol), qui apportent une stabilité à l'oxydation.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

Les huiles de transformateurs sont sélectionnées avec soin en fonction de leurs propriétés physico-chimiques afin d'assurer simultanément différents rôles, en tant que fluide thermique (évacuation des calories générées autour du cœur et des enroulements), électrique (isolation électrique de l'ensemble des matériaux), analytique (contribution à l'analyse des défaillances du transformateur) et rhéologique (maintien des performances à des températures inférieures à 0°C). La norme internationale CEI 60296 spécifie pour cela les propriétés requises pour les huiles de transformateurs, à savoir une viscosité comprise entre 7 et 10 cSt, un point d'écoulement inférieur à 0°C, un point éclair supérieur à 130°C et une tension de claquage supérieure à 80kV.

2.3. Propriétés physico-chimiques des huiles de transformateur

2.3.1. Propriétés électriques des huiles

En tant que diélectrique, la charge d'huile doit assurer l'isolation électrique du transformateur afin de limiter les claquages et la formation d'arcs électriques à l'origine de graves dégradations des isolants cellulosiques et du cœur magnétique du transformateur [7].

Le courant électrique est un mouvement d'ensemble des porteurs de charges électriques. On distingue les courants de conduction (déplacement de charges dans un support matériel sans déplacement du support) et les courants de convection (déplacement de charge par déplacement du support matériel). Pour les isolants liquides, plusieurs théories peuvent rendre compte des courants observés selon que les liquides sont contaminés ou non par des impuretés : le principal modèle est celui de l'électro-dissociation d'impuretés ou d'additifs dissous. En effet dans tous les liquides, à l'exception des liquides soigneusement purifiés du point de vue chimique et ionique, il existe des impuretés dont certaines produiront, par dissociation, des ions [14]. Ainsi, dans la plupart des cas des porteurs de charge ioniques préexistent dans le volume du liquide. Sous l'action du champ, ces charges se déplacent de façon irréversible provoquant un courant de conduction. Une augmentation de la température accroit la mobilité des charges dans le liquide en raison de la diminution de la viscosité.

Une huile neuve est majoritairement composée d'hydrocarbures naphténiques, paraffiniques et aromatiques. La stabilité chimique de ces molécules limite la formation d'ion et justifient leur pouvoir isolant, qui se dégradent relativement au vieillissement de l'huile. Ce sont donc les produits de dégradation de l'huile qui favorisent le transport du courant dans la charge ainsi que les contaminants comme l'eau libre par exemple.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

Un matériau est diélectrique, lorsque les molécules ou les atomes qui le constituent sont polarisables par un champ électrique [15]. Aux champs faibles ou modérés, les phénomènes de polarisation sont réversibles, ils donnent lieu au courant de déplacement proportionnel à la permittivité. La permittivité électrique (ε, F/m) est une propriété intrinsèque d'un milieu, qui dépend de la structure chimique et qui caractérise la polarité des molécules. Elle résulte de la polarisation diélectrique et de la conductance du matériau. Pour des huiles minérales, elle est de l'ordre de 2 à 2,5 F/m à 25°C, mais elle dépend fortement de la nature des constituants [16]. Ainsi, la permittivité qui est environ de 2 F/m pour les hydrocarbures aliphatiques sera de l'ordre de 2,3 F/m pour les hydrocarbures aromatiques ; le benzène étant plus polarisable que les hydrocarbures aliphatiques dans un champ électrique. La permittivité des huiles est d'autant plus élevée qu'elles contiennent des corps polaires, types impuretés. La présence d'hétéroatomes (oxygène, chlore…) en créant des dipôles de forte intensité, confère aux molécules une permittivité élevée ; les esters ont des permittivités qui varient de 3,5 à 5-7 pour les produits chlorés. La permittivité décroit lentement avec la température et la fréquence du courant. Cependant pour les produits polaires et visqueux, on observe, au-dessous d'une certaine température, une brusque chute de la permittivité due à l'immobilisation des dipôles.

Les liquides sont des milieux déformables et des travaux récents ont montré l'extrême importance des phénomènes électro-hydrodynamiques. Sous l'action de la force de Coulomb, un liquide porteur de charges ne peut généralement par rester immobile ; il en résulte une instabilité hydrodynamique, le liquide se met en mouvement le plus souvent turbulent, et le transport de charges se fait par convection.

2.3.2. Propriétés thermiques des huiles

En tant que fluide caloporteur, la charge d'huile doit également assurer l'évacuation de l'énergie thermique générée dans le transformateur. La quantité de chaleur générée est directement proportionnelle à la taille du transformateur. En absence de refroidissement, l'augmentation de température peut atteindre une vitesse de 0,7°C par minute, générant ainsi un important échauffement. Le transfert thermique est un processus complexe qui est réalisé par la superposition de trois modes fondamentaux :

- La conduction thermique est le mode de transfert de chaleur qui apparait toujours dans un fluide en présence d'un gradient de température. C'est un transfert thermique de proche en proche par chocs microscopiques entre particules d'énergies différentes.

Lorsque le fluide est soumis à un gradient de température trop important, la conduction devient rapidement négligeable devant le 2ème mode, la convection naturelle.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

- La convection thermique est le mode de transfert de chaleur par transport. Ce phénomène de transfert thermique a lieu dans les fluides en mouvements, qu'il soit naturel ou forcé.
- Le rayonnement thermique est le mode de transfert de chaleur à distance.

Dans le cas où l'un de ces trois modes est dominant, il est possible de négliger les effets des deux autres. Dans un régime turbulent, les échanges thermiques sont plus importants. La viscosité d'une huile paraffinique diminue beaucoup moins avec la température qu'une huile naphténique.

L'analyse critique des propriétés électriques et thermiques des huiles de transformateur révèle un antagonisme apparent opposant les 2 principales fonctions de la charge d'huile. En effet en tant que diélectrique, l'huile assure l'isolation électrique en limitant le mouvement des charges électriques portées par les ions. Contrairement à son rôle de fluide caloporteur qui suppose un mouvement constant de la charge d'huile pour assurer l'évacuation des calories. L'agitation thermique des électrons dans un conducteur en équilibre thermodynamique donne lieu notamment à des fluctuations du courant électrique qui le traverse.

2.4. Dégradation des huiles de transformateur

De nombreux recueils d'instruction (normes, rapports d'étude...) ont été rédigés par les autorités responsables de sources électriques, par les fabricants de transformateurs et par les producteurs d'énergie permettant d'assurer une surveillance et un entretien de qualité des transformateurs en fonctionnement, prolongeant ainsi la durée de vie de la charge d'huile. Cependant, la surveillance de la charge d'huile, ne permet pas de s'affranchir de la dégradation de celle-ci en raison de son vieillissement et d'éventuelles contaminations internes et/ou externes. En cours de fonctionnement, et malgré son vieillissement, sa composition reste constante à l'échelle des chaines hydrocarbonées, conservant ainsi constante la balance des différents carbones (C_a, C_n et C_p) [11]. Cependant, le claquage d'un liquide conduit à la décomposition de ses molécules par ruptures des liaisons chimiques entre atomes et conduit à la formation d'éléments légers (hydrogène, hydrocarbures gazeux). De par leur structure chimique, les hydrocarbures aromatiques sont les plus stables. Ils supportent donc des champs électriques plus élevés sans claquage. Leur résistance aux contraintes physico-chimiques induites par les conditions de fonctionnement dépend de la saturation et/ou de la stabilité des substances présentes. Une grande stabilité

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

conduit à une faible formation de boues dans le temps. Cette pureté de composition assure la fonction de refroidissement, de même que la capacité de conduction de chaleur de l'huile.
La norme internationale EN 60422 [17] spécifie les conditions de maintenance pour les huiles minérales usagées de transformateurs. La norme reprend l'ensemble des normes à suivre pour réaliser les analyses de surveillance de la charge d'huile. L'expertise de la société Daffos et Baudasse montre qu'au cours du temps, les propriétés de l'huile se détériorent par la conjonction de plusieurs phénomènes: la dégradation des isolants cellulosiques liée à la température de l'huile, l'oxydation de l'huile due à la présence d'eau et d'oxygène, les phénomènes thermiques et électriques au niveau des parties actives (décharges partielles, point chaud). Ces dégradations altèrent les composants internes de l'appareil pouvant conduire à terme au claquage du transformateur. Les principaux contaminants à l'origine de la dégradation de l'huile sont les PCB, les particules solides qui proviennent principalement des isolants cellulosiques ou des enroulements, et l'eau, dont la présence affaiblit la tenue mécanique de la cellulose et entraîne une baisse significative de l'isolement du transformateur, ce qui peut provoquer des amorçages. Elle provient des isolants cellulosiques, d'une contamination extérieure ou de la charge d'huile.
Les principaux produits de dégradation de l'huile résultent de son oxydation selon un mécanisme radicalaire en chaine d'écrite par Kaanagbara et Briant. Les principaux produits d'oxydation sont des acides, des cétones, des esters ainsi que des hydrocarbures lourds. Tous ces produits d'oxydation peuvent générer la formation de boues et augmenter l'indice d'acidité de l'huile, ce qui accélère la dégradation des isolants cellulosiques. L'ensemble de ces dégradations et contaminations altèrent les propriétés physico-chimiques : la présence d'eau et de particules réduit la tension de claquage, la formation de boues augmente la viscosité [18].

2.5. Les PCB

2.5.1. Que sont les PCB ?

Par abréviation, on appelle PCB [19-20], les polychlorobiphényles (PCB), ainsi que les produits assimilés comme notamment les polychloroterphényles (cf. annexe 1). Ce sont une classe de produits organiques chlorés de synthèse qui figurent parmi les polluants environnementaux les plus répandus dans l'air, l'eau, le sol et la nourriture. Les PCB sont des substances chimiques synthétisées par l'homme et qui n'étaient pas présentes dans la nature avant les années 1930 [21]. Ils ont été découverts en 1865 en tant que sous-produit du goudron de houille, synthétisés pour la 1ère fois en 1881 et produit industriellement en 1927 par la société américaine Anniston Ordnance Company. L'émergence à travers le

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

monde se fera à partir de 1935, cependant dès 1979, la France interdit l'utilisation de PCB dans des applications ouvertes (additifs huile de coupe, certaines huiles). En 1987, la France interdit la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché d'appareils contenant des PCB [22]. En 2003 est établit le Plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et des PCT, suivi en 2013 du décret français 2013-301 stipulant que tous les appareils contenant entre 50 et 500 ppm de PCB doivent être décontaminés et éliminés selon leur date de fabrication [23]. D'ici 2028, tous les équipements ayant contenu des PCB devront être détruits.

2.5.2. Caractéristiques des PCB

La structure de base des PCB consiste en un noyau biphényle sur lequel peut être greffé de 1 à 10 atomes de chlore (Cl) qui se substituent aux atomes d'hydrogènes. La formule brute des PCB est $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ [24]. Les PCB peuvent ainsi être caractérisé par le degré de chloration et la localisation des atomes de chlore. La structure moléculaire générale des PCB est schématisée dans la figure 3, n allant de 1 à 10 (du monochlorobiphenyle au décachlorobiphényle). En fonction de l'encombrement stérique de la molécule et de la répulsion électrostatique, résultant du nombre et de l'emplacement des atomes de chlore très électronégatifs, les noyaux peuvent se placer dans des plans parallèles ou perpendiculaires.

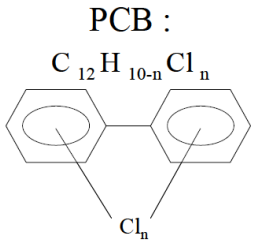


Figure 3 : Structures moléculaires des PCB

Il existe 10 familles d'isomères pour les PCB, soit un nombre total de 209 molécules différentes, appelées congénères, obtenus en fonction des combinaisons "nombre de chlore - emplacements des atomes de chlore". Seulement 130 de ceux-ci environ ont des chances d'apparaître dans les produits commerciaux par chloration du biphényle [25]. En fonction de l'emplacement et du nombre d'atomes de chlore substitués sur la structure, la molécule peut avoir des propriétés chimiques différentes.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

2.5.3. Propriétés physico-chimiques

Les 209 PCB, de par leurs structures chimiques semblables, présentent des propriétés physico-chimiques communes, cependant elles varient en fonction de leur teneur en chlore.

Elles peuvent être résumées ainsi :

- Une très grande stabilité thermique jusqu'à 1300°C. Leur thermo-dégradation ne commence qu'à partir de 300°C pour les moins chlorés, en présence de flammes, de surfaces chaudes ou d'arcs électriques, et plus de 1000°C pour les plus chlorés.
- Une faible inflammabilité : La résistance au feu est l'une des principales propriétés des PCB. En effet, le 1er produit de dégradation de PCB dans un feu est de l'acide chlorhydrique (HCl), produit ininflammable et ignifuge [26].
- Une très grande stabilité chimique : ils ne réagissent pas avec les acides, les bases et les oxydants. La liaison C-Cl est très stable est résiste à l'hydrolyse, de plus un chlore fixé sur un noyau aromatique est plus difficilement hydrolysable qu'un chlore sur une chaine aliphatique [27].
- Une constante diélectrique élevée.
- Un caractère hydrophobe, avec une solubilité dans l'eau qui passe de 0,007 à 5,9mg/L en fonction du nombre d'atome de chlore.
- Une bonne solubilité dans tous les solvants organiques et les huiles, leur coefficient de partition octanol-eau varie de 4 à 9 en fonction du nombre d'atomes de chlore
- Une semi-volatilité : La tension de vapeur diminue avec le nombre d'atomes de chlore sur la molécule. Cette propriété explique en partie la rétention de ces composés lorsqu'ils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Toutes ces propriétés physiques et chimiques rendent les PCB lipophiles, persistants avec une durée de demi-vie de 94 jours à 2700 ans suivant les molécules [28] et les conduisent à se bioaccumuler. La teneur en chlore impacte directement leurs propriétés : lorsque le nombre de chlore augmente, la densité, le point d'ébullition et la viscosité augmentent, alors que la solubilité dans l'eau et la pression de vapeur diminuent. La masse volumique des PCB varie également et peut aller de 1200 kg/m^3 (dichlorés) à 1600 kg/m^3 (hexachlorés) [9]. Paradoxalement, les propriétés qui ont rendu par le passé les PCB intéressants pour de nombreuses applications industrielles, sont celles qui, aujourd'hui, rendent les congénères les plus chlorés persistants dans l'environnement. En effet la résistance à la dégradation thermique et à la dégradation chimique, leur confèrent parallèlement une résistance à la biodégradation.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

2.5.4. Toxicité et écotoxicité des PCB.

Les PCB sont considérés comme l'un des 10 polluants organiques les plus persistants (POP) par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement. En raison de leur stabilité chimique, due à une grande stabilité de la liaison carbone–chlore et de sa résistance à l'hydrolyse, les PCB sont des substances très peu biodégradables et lipophiles qui, après rejet dans l'environnement, s'accumulent dans la chaine alimentaire [24]. Les êtres humains sont ainsi principalement exposés aux PCB par le biais de la nourriture contaminée qui représente près de 90% de l'exposition totale, de l'air et de l'eau potable. L'exposition professionnelle se fait principalement par inhalation et par voie cutanée. Les phrases de risques des PCB sont R33 (danger d'effets accumulatifs) et R50/53 (très toxiques pour les organismes aquatiques, peut entrainer des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique). Dès 1987 le Centre International de recherche sur le cancer (CIRC) considère que les PCB sont des cancérigènes possibles (groupe 2B) pour l'humain. En 1997 l'agence de protection de l'environnement (EPA) confirme le caractère de cancérogène probable (groupe 2A).

2.5.5. Emplois

La très grande stabilité chimique et thermique des PCB a justifié leurs diverses et intensives utilisations dans le milieu industriel. Ils étaient ainsi classiquement employés en applications fermées pour leur stabilité chimique et leur ininflammabilité, en tant que fluides diélectriques dans les transformateurs, condensateurs, fluides caloporteurs, fluides hydrauliques. Ils étaient également utilisés en applications ouvertes, en tant que lubrifiants dans les turbines et les pompes, additifs lubrifiants haute pression dans les huiles de lubrification et de coupe, ou en tant que plastifiants dans les peintures, vernis, laques, encres, caoutchouc et matières plastiques. Des produits de remplacement moins toxiques sont en cours de développement.

2.5.6. La réglementation

Aux Etats-Unis, les PCB sont règlementés selon le Toxic Substance Control Act (1976) qui interdit la fabrication, la transformation, l'utilisation et la distribution dans le commerce de PCB. En Europe, la directive 96/59/CE remplace celle de 1976 interdisant l'usage des PCBs en tant que matière première ou en tant qu'intermédiaire chimique. Cette directive établit des règles visant à rapprocher les législations des États membres sur l'élimination contrôlée des PCB, la décontamination ou l'élimination des appareils contenant des PCB et/ou l'élimination des PCB usagés en vue de les éliminer complètement [19]. Au niveau national, la vente et

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

l'acquisition de PCB ou d'appareils contenant des PCB ainsi que la mise sur le marché de tels appareils neufs sont interdites depuis le décret du 2 février 1987 [28]. Le décret du 18 Janvier 2001 retranscrit en droit français la directive européenne et prévoit la réalisation d'un plan d'élimination des PCB, à partir d'inventaires constitués sur la base des déclarations des détenteurs d'appareils contenant des PCB. Lors de la convention de Stockholm en 2001, les PCB sont classés comme polluants organiques persistants, en raison de leurs propriétés toxiques et de leur grande stabilité chimique [29]. Un plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB, approuvé par arrêté le 26 février 2003, imposait que tout appareil contenant plus de 500 ppm en masse de PCB soit éliminé avant fin 2010. Les transformateurs ayant entre 50 et 500 ppm de PCB ne devaient être éliminés qu'au terme de leur utilisation [30]. Un récent décret (n° 2013-301 du 10 avril 2013) abaisse la limite supérieure à 50 ppm et la date limite d'élimination des PCB à 2022.

3. Les huiles de transformateurs usagées dans le monde.

3.1. Le contexte économique.

Le pétrole, première source d'énergie mondiale, a connu une progression ininterrompue de son extraction pendant plus d'un siècle. Avec le développement du transport et de l'industrie, la production mondiale n'a cessé d'augmenter pour atteindre 11 millions de tonnes par jour en 2011 [31]. Les produits pétroliers représentent 97% de l'approvisionnement en énergie du transport (routier, aérien, maritime). Cependant, depuis le début des années 80, la production annuelle mondiale en barils est devenue inférieure à la consommation mondiale, générant ainsi un déséquilibre et une montée des prix [32]. Selon les estimations déterminées par l'Institut Français du Pétrole [33], les ressources en pétrole pourraient être taries dans environs 40 ans si les habitudes de consommation ne changent pas et si aucune nouvelle ressource n'est découverte.

De nombreux produits du quotidien sont issus du pétrole et peuvent être directement impactés par une baisse de l'approvisionnement. Ils sont soit directement issus du raffinage du pétrole comme le gaz de ville, les huiles minérales ou encore l'essence, soit issus de procédés industriels comme les plastiques, les antigels, ou les détergents... On estime le nombre d'articles d'usage courant, fabriqués à partir des produits pétrochimiques, à plus de 3000 [34-35]. Une modification en approvisionnement en pétrole impacterai donc directement le quotidien à travers ces nombreux produits qui deviendraient plus compliqués à mettre en œuvre, générant par conséquent une augmentation des coûts.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Pour faire face à l'inévitable dépassement, à plus ou moins long terme, du pic de production et à une demande toujours croissante, 2 voies de recherche sont envisagées [35]:

- L'optimisation des conditions de production de produits pétrochimiques, à travers l'amélioration des techniques d'exploration et d'extraction du pétrole ainsi que du rendement en production...
- Le développement du recyclage des produits existants

Dans la conjoncture économico-écologique actuelle, la 2ème solution est particulièrement encouragée par les Etats. Cette solution se combine à leur volonté de réduire les impacts environnementaux dus à la surconsommation grandissante. De nombreux textes règlementent cette voie, notamment la nouvelle directive cadre européenne 2008/98/CE [36] qui hiérarchise le devenir des déchets, en encourageant dans l'ordre décroissant le recyclage, la valorisation et en dernier recours l'élimination.

En France, de nombreuses actions sont mises en place pour favoriser la filière du recyclage d'un grand nombre de produits et particulièrement des huiles usagées. Par exemple, l'ADEME (Agence De l'Environnement Et de Maitrise de l'Energie) indemnise les collecteurs d'huiles usagées noires, leur prix de vente étant inférieur au coût de la collecte [30], ce qui n'est pas le cas pour les huiles usagées claires qui possèdent une valeur résiduelle plus élevée. A partir d'une étude réalisée par la société Daffos et Baudasse, nous avons analysé l'évolution du prix du pétrole brut, des huiles neuves et des huiles régénérées de 2005 à 2012 (cf. figure 4). Sur les 8 dernières années, le prix du pétrole a augmenté de plus de 180%, entrainant dans sa suite une augmentation des produits dérivés dont les huiles minérales neuves de 79% [32]. On peut observer que les variations du prix du baril impactent en temps réel le prix des huiles minérales qui suit les mêmes fluctuations. Les huiles recyclées sont moins impactées par les fluctuations ponctuelles du prix du baril. Sur 8 ans leur prix a augmenté de 75% sans grande fluctuation. Ainsi, lorsque le prix du pétrole augmente, on constate que le prix des produits dérivés neufs augmente plus rapidement que ceux des produits recyclés. De plus le prix de l'huile régénérée est inférieur à celui de l'huile neuve de 70% en moyenne.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

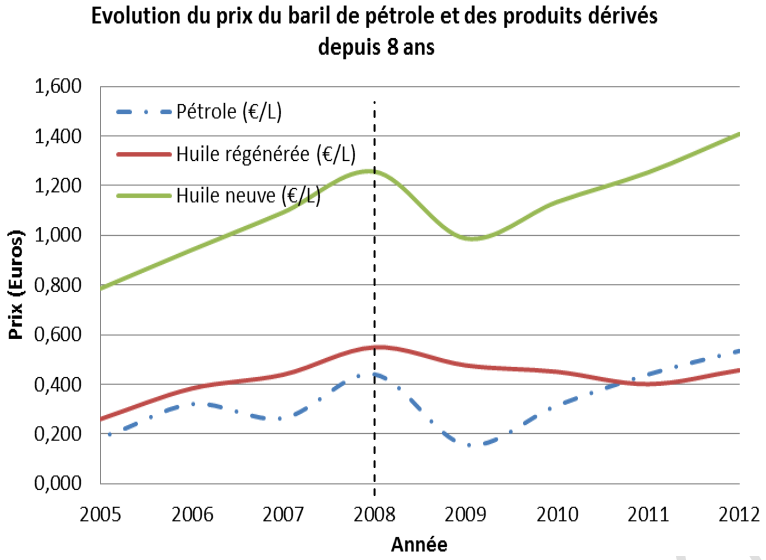


Figure 4 : Evolution du prix du pétrole et de produits dérivés sur 8 ans [32].

Porter son choix sur des produits issus du recyclage constitue donc un avantage stratégique certain pour les entreprises permettant de réduire les couts et de faire face aux fortes fluctuations du prix du baril de pétrole. C'est à partir de ce constat, que Mr Serge Bouvier, le gérant de la St Daffos et Baudasse, a initié en 2008 avec l'aide du Pr. Thomas G.Mathia, une réflexion sur le devenir des huiles de transformateur régénérées. L'analyse critique de l'évolution des prix, des règlementations ainsi que du segment de marché, leurs ont permis d'établir les lignes directrices d'un projet de recherche industriel entre la société Daffos et Baudasse et le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes à travers la mise en place de ce travail de thèse.

Le choix du devenir des déchets, et particulièrement ceux issus du pétrole, a des enjeux économiques comme démontré précédemment, mais également écologiques.

3.2. Le contexte écologique.

Les huiles usagées sont classées en 2 catégories [30] :

- Les huiles usagées noires, dont les huiles moteurs et certains lubrifiants industriels (huile de trempe et autre huiles entières d'usinage des métaux), qui subissent pendant leur utilisation des contraintes thermiques fortes affectant leurs qualités. Ces huiles sont fortement dégradées et contaminées, nécessitant des installations spécifiques et complexes pour leur valorisation.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

- Les huiles claires, dont les huiles de transformateur, des circuits hydrauliques ou des turbines, qui sont généralement peu contaminées, et ne contiennent majoritairement que de l'eau et des particules.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la production nationale d'huiles claires usagées. Près de 100 000 T sont produites chaque année en France, mais moins de 10 000 T sont revalorisées, suivant 2 procédés [20]:

- La valorisation énergétique en tant que combustible (80%) : Des études ont montrées [37-38] que la valorisation énergétique n'est pas sans dangers, dans la mesure où la combustion d'huile conduit à la formation de produits dangereux comme des oxydes d'azotes ou des oxydes de soufres. De plus la combustion incomplète d'hydrocarbures conduit à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont le caractère carcinogène est reconnu notamment pour le benzo(a)pyrène.
- La régénération (20%) : cette solution est difficile à mettre en œuvre pour de nombreuses raisons (pollution des huiles par des contaminants parfois dangereux (PCB), dégradation de l'huile due à son vieillissement, grande variabilité des compositions des huiles collectées).

Parmi les huiles claires récoltées en France, la majorité sont des liquides diélectriques provenant de transformateurs. Ces huiles doivent posséder des caractéristiques spécifiques à leur utilisation dont une grande résistivité électrique, une faible viscosité et une grande stabilité chimique. Les PCBs, produits possédant toutes ces caractéristiques, ont été très largement employés en tant que liquide diélectrique dans les transformateurs à partir de 1930 [21], avant leur interdiction en raison de leur forte bioaccumulation dans l'environnement et de la mise en évidence des conséquences sur les hommes [27-39]. Les huiles de transformateurs seront à terme exemptes de PCB, et ne présenterons plus de risques éco-toxicologiques. En attendant, lors du processus de revalorisation des huiles diélectriques en vue d'une remise sur le marché, il est indispensable et obligatoire d'éliminer les PCBs présents.

Au-delà de cette contrainte règlementaire, la voie de revalorisation des huiles de transformateur via une régénération présente de nombreux avantages d'un point de vue écologique :

- La quantité de POP circulant sur le territoire est réduite lors du procédé de neutralisation des PCBs.
- La génération de produits dangereux dans l'atmosphère est limitée.
- Le cycle de vie des produits issus du pétrole est prolongé.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

A des considérations économiques favorables s'ajoute donc une nécessité écologique forte, ce qui confirme le choix stratégique de la Sté Daffos et Baudasse de développer la revalorisation des huiles de transformateurs usagées. La dernière phase de cette étude préliminaire consiste à répertorier les marchés actuels qui sont sous-développés et à identifier de nouveaux marchés potentiels.

4. Les marchés des huiles de transformateur revalorisées.

4.1. Les marchés actuels

Les huiles usagées claires, peu polluées, peuvent faire l'objet d'un recyclage basé sur des procédés plus ou moins complexes [30]. Il est possible de procéder à un re-raffinage complet permettant de produire une huile de base. Cependant ce procédé nécessite des installations lourdes et couteuses ainsi que des opérations longues et complexes. La difficulté de mise en œuvre de ce procédé, justifie la faible proportion d'huiles usagées re-raffinée en France. Il existe cependant des procédés plus simples, permettant de régénérer les huiles en éliminant les contaminants principaux, comme l'eau, les PCB ou encore les produits acides.

Actuellement peu de marchés sont identifiés pour les huiles régénérées:

- La majorité des huiles subissent une valorisation directe en cimenterie pour le marché des huiles de démoulage et de décoffrage béton [40].
- Une minorité est employée, suite à une valorisation directe, en tant qu'huile de graissage perdu, notamment en tant qu'huile de tronçonneuse.

Parallèlement à la valorisation matière, les huiles peuvent également suivre une voie de valorisation énergétique indirecte en vue de produire un combustible. En effet, l'huile usagée constitue un bon combustible grâce à un pouvoir calorifique équivalent à 90 % de celui du fioul. Cependant cette voie peut générer des produits de combustion nocifs et n'est pas encouragée par les Etats [29].

4.2. Les marchés potentiels

La recherche de nouveaux marchés pour les huiles de transformateur revalorisées est basée sur l'étude approfondie de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leurs propriétés après traitement. Cette analyse se réfère aux observations suivantes :

- Les huiles diélectriques possèdent des propriétés lubrifiantes encore inexploitées. En effet, elles assurent, indirectement dans les transformateurs, un rôle de lubrifiant entre les

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

différents matériaux en contact, au vue des nombreux frottements répertoriés précédemment.

- Les huiles diélectriques sont majoritairement des huiles à base naphténique. Or les applications connues pour ces huiles sont variées et couvrent de nombreux domaines comme l'industrie automobile en tant qu'huile de dilution pour les pneus ou encore l'industrie métallurgique en tant qu'huile ou graisse lubrifiante ainsi que dans l'usinage des métaux en tant que fluide de coupe [41].
- Les PCB étaient, avant interdiction, classiquement utilisés dans des applications ouvertes comme des opérations d'usinage de métaux (coupe) [26]

L'ensemble de ces caractéristiques permettent de mettre en évidence un champ d'étude pour la revalorisation des huiles de transformateur usagées: l'utilisation en tant que fluide de coupe dans le cadre de l'usinage des métaux. La coupe est une opération d'usinage basée sur l'enlèvement de matière et la formation de copeaux, dont le principe sera détaillé ultérieurement. Les fluides de coupes sont divisés en 2 catégories principales : les huiles entières employées sans eau lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification, les fluides aqueux qui sont préférés lorsque la propriété majeure recherché est le refroidissement. Un fluide de coupe doit posséder des propriétés de fluide caloporteur afin d'évacuer efficacement la chaleur générée lors de la formation des copeaux, ainsi que des propriétés de lubrifiant afin d'assurer l'évacuation des copeaux pour limiter l'encombrement de la zone de travail et séparer efficacement les surfaces antagonistes afin de limiter les effets de grippages. Les propriétés des huiles de transformateur leur permettent à priori d'assurer ces 2 fonctions principales recherchées. L'adéquation des propriétés des huiles régénérées aux fonctions requises pour un fluide de coupe poussent à approfondir les investigations dans cette voie : est-il envisageable d'utiliser les huiles de transformateur revalorisées en huile de coupe ?

5. Conclusion partielle

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la volonté forte, à l'échelle internationale, d'opérer une transition énergétique, afin de préserver les générations futures. Cela se traduit par des aides financières visant à encourager la valorisation produit en lieu et place de la valorisation énergétique voire de l'élimination. La dimension géopolitique n'a pas été intégrée à l'équation de cette problématique, qui est déjà fort complexe. Cependant, ces considérations sont très importantes de par l'origine même des huiles, car la géopolitique du pétrole joue un rôle majeur dans les rapports politiques et commerciaux entre les pays producteurs et consommateurs. Ainsi, prolonger le cycle de vie des huiles minérales, à travers la mise en

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

évidence de nouvelles applications, revient à réduire la dépendance envers le pétrole et par là-même, la dépendance envers toute la chaine de production.

Dans le cas des huiles de transformateur usagées, le principal frein à leur valorisation reste la présence récurrente de PCB, dont la toxicité et l'écotoxicité ne sont plus à démontrer. Initialement sélectionnés pour leurs excellentes stabilités chimiques et thermiques, les PCB sont aujourd'hui sous le coup d'une règlementation drastique qui vise à les éliminer totalement d'ici moins de 10 ans. Les conditions sévères de traitements des huiles polluées par les PCB demandent des installations de traitements toujours plus performantes en termes de rendement mais aussi de sécurité. Cependant, loin de constituer un frein à la recherche de nouvelles voies de valorisation, ils présentent un fort potentiel en tant qu'additifs de coupe, conformément à l'une de leurs applications.

La nature même des huiles de transformateur revalorisées, qui sont des hydrocarbures majoritairement à base naphténiques, permet d'élargir les perspectives de marchés cibles. Les dégradations ainsi que les contaminations subies par la charge d'huile dans le transformateur, conditionnent la nature des procédés à appliquer pour obtenir une huile régénérée de qualité. L'analyse critique du contexte concurrentiel, des segments de marché potentiels, ainsi que des propriétés des huiles permet de déterminer de nouvelles voies de valorisation, et plus particulièrement celle de l'usinage des métaux (coupe, perçage, taraudage...).

Dans le cadre de ce travail de thèse, les travaux de recherche sont réalisés simultanément en milieu industriel et académique, à travers une collaboration entre la société Daffos et Baudasse et le Laboratoire de tribologie et Dynamique des Systèmes. Nous nous attacherons à déterminer l'adéquation des performances et caractéristiques des huiles de transformateur régénérées aux exigences propres au marché de l'usinage et de la mise en forme des métaux.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

OBJECTIFS

Quelle contribution la tribologie peut-elle apporter à la revalorisation des huiles de transformateur usagées ?

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/06/2019

Les huiles diélectriques usagées sont traitées pour enlever les produits toxiques (PCB, HAP) les produits néfastes (acides, eau) en vue d'une réutilisation et pour éliminer les particules issues de dégradations des matériaux des transformateurs, dues aux frottements entre les différentes pièces. Une fois régénérée, elles ne peuvent retourner dans le circuit des transformateurs, du fait d'une perte trop importante de leurs propriétés diélectriques. Leur fonction première ne pouvant plus être assurée, il est nécessaire de trouver des alternatives. Elles sont actuellement réutilisées pour des applications de lubrification dans le démoulage béton. Cette voie reste cependant marginale devant la quantité d'huiles usagées disponible. Cette étude s'attachera donc à valider ou réfuter l'hypothèse, selon laquelle ces huiles de transformateur régénérées peuvent être utilisées en tant que fluide d'usinage.

La recherche de nouvelles voies de valorisation des huiles diélectriques usagées est un challenge scientifique et industriel. L'objectif industriel de ce travail de recherche consiste à valider une ou plusieurs nouvelles voies de revalorisation des huiles usagées, à travers des tests de performances de ces huiles en conditions extrêmes d'usinage. L'influence de la qualité du produit final, et par conséquent des procédés actuellement appliqués, seront étudiés en comparant des huiles à des degrés de finition différents. Aucune additivation des huiles ne sera réalisée dans le cadre de ce travail, afin de caractériser les performances brutes des huiles. L'objectif scientifique de cette thèse porte sur une meilleure compréhension du comportement des huiles naphténiques revalorisées sous sollicitations mécaniques. Cet objectif est double dans la mesure où ce travail doit contribuer à caractériser leur comportement dans un éventuel usage dans l'usinage des métaux, mais également à mieux comprendre les aspects tribologiques des huiles naphténiques dans un transformateur.

Ce travail est présenté en 3 parties.

L'objectif de la 1ère partie est de présenter les principes de la coupe et du phénomène de grippage. Pour cela, nous étudierons dans un 1er temps les mécanismes en jeu lors des travaux de coupes, et plus particulièrement les régimes de déformation de la matière. En complément, une description détaillée des régimes de lubrification sera réalisée. Les principaux paramètres des essais de grippage seront ensuite explicités et analysés. Enfin une analyse critique des études existantes du comportement du matériau sélectionné, à savoir la fonte à graphite sphéroïdal dans ces 2 configurations sera réalisée.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

La 2ème partie est consacrée à la caractérisation des matériaux et à la description de l'ensemble des techniques tribométriques et d'analyse de surfaces utilisées. Une analyse complète des différents lubrifiants sélectionnés est réalisée afin de faciliter ultérieurement l'identification de facteurs d'influence. Le choix de la fonte à graphite sphéroïdal est également expliqué et justifié. Enfin l'ensemble des paramètres et conditions opératoires sont décrits.

La 3ème partie portera sur la caractérisation du comportement des lubrifiants lors d'investigations tribologiques, dans différents états de contraintes. Dans un 1er temps une étude scléro-topométriques en régime limite est réalisée afin de déterminer les performances des huiles dans des conditions de sollicitations mécaniques extrêmes, dans un état de contrainte de charge. Les essais de rayage sont réalisés selon une configuration fonte/dimant afin de s'affranchir des interactions métal/métal, et avec ou sans lubrifiant pour appréhender la performance globale de ces derniers. Une analyse critique des comportements des hydrocarbures ayant des origines variées (huile neuve de base, neuve additivée, usagée, régénérée) sera réalisée. Dans un 2nd temps, les investigations seront poussées au-delà de l'usure abrasive, dans le cas où la sollicitation mécanique conduit à la rupture du film de lubrifiant et l'initiation du phénomène de grippage. Seul des échantillons d'huiles régénérées sont sélectionnés afin de déterminer spécifiquement les performances de ces huiles sous des contraintes de cisaillement fortes.

Pour conclure, nous établirons le bilan de cette étude, et nous analyserons ses perspectives

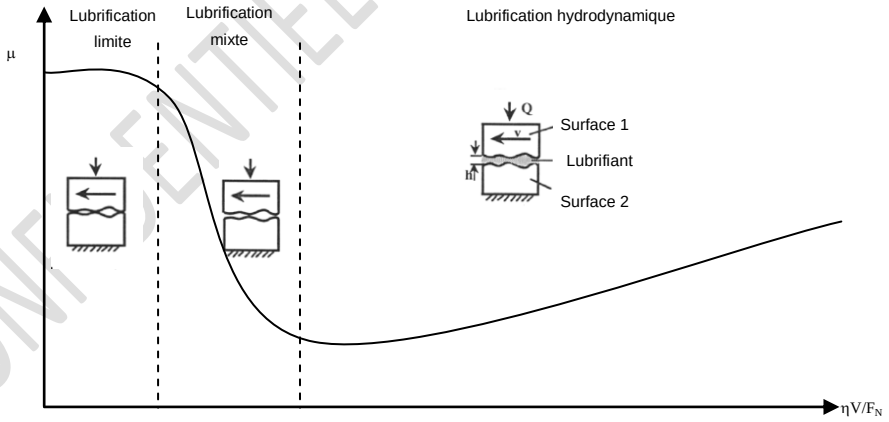
CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

PARTIE I :

Mécanismes d'usure des matériaux en régime de lubrification limite et en régime d'usure catastrophique

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019



La problématique de la revalorisation des huiles de transformateur usagées, pour le marché de la mise en forme des métaux, n'est jamais abordée dans la littérature. Il est donc nécessaire de caractériser le comportement d'un lubrifiant dans le cadre de l'usinage des métaux et d'étudier l'adéquation des huiles revalorisées à cette application. Ce travail ne vise pas à reproduire précisément les conditions de sollicitations de l'usinage à travers des essais de rayage ou de grippage. La démarche tribologique est réalisée dans l'optique d'obtenir des informations et une compréhension du comportement de l'usinage lubrifié avec des huiles régénérées.

Dans un 1er temps, nous étudierons l'usinage des métaux à travers la description des différents modes d'endommagements, et plus particulièrement ceux concernant la coupe. Dans un 2ème temps, nous approfondirons la compréhension du comportement du système tribologique, formé par 2 surfaces antagonistes en contact, en présence de lubrifiant. Enfin, les 2 dernières parties seront consacrées à la présentation des techniques de caractérisation du comportement des matériaux et des lubrifiants sous sollicitations mécaniques. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la sclérométrie, qui permet de placer l'étude dans le cadre de la lubrification limite, ainsi qu'aux essais de grippage qui permettent de simuler l'usure catastrophique. Deux états de contraintes ont ainsi été privilégiés dans ce travail, à savoir la compression et le cisaillement.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

1. L'usinage

L'usinage est un procédé complexe, qui combine différents phénomènes aux interfaces outil/pièce et outil/copeau, à savoir des sollicitations mécaniques et thermiques ainsi que des phénomènes physico-chimiques. Ces sollicitations génèrent des endommagements par différents modes d'usures [42]:

- L'abrasion et la déformation caractérisées par la formation de rayures sur la surface usée.
- L'adhésion, caractérisée par un transfert de matière sur l'outil.
- La diffusion, identifiée par la présence d'éléments chimiques de la matière usinée dans l'outil et inversement.
- La rupture, représentant une perte partielle ou totale de la partie active de l'outil.
- La fatigue, par la présence de fissures sur l'arrête de la coupe.

Dans la partie qui suit seront détaillés les modes d'endommagements listés ci-dessus, les paramètres fondamentaux du procédé de coupe, les modèles existant ainsi que le rôle du lubrifiant.

1.1. Les différentes techniques d'usinage

Les procédés d'usinage par enlèvement de matière sont des techniques de mise en forme largement utilisées dans l'industrie. De tous les procédés d'usinage qui existent, la coupe est celui le plus fréquemment utilisé pour le façonnage des métaux. Il existe différent mode de coupe dont le tournage (le mouvement de coupe anime principalement la pièce à usiner) et le fraisage (le mouvement de coupe anime l'outil). Le tournage représente presque un tiers des opérations d'usinage dans l'industrie. Parmi les opérations de tournage classiques, on retrouve le perçage, le tronçonnage ou encore l'alésage. Le choix de la technique à utiliser se fera en fonction du cahier des charges de la pièce à usiner (matière, forme souhaitée...).

L'usinage par enlèvement de matière est un processus très complexe en raison des interactions entre de nombreux phénomènes comme la rhéologie du matériau à usiner, la chaleur générée, l'usure des outils de coupes, les interactions à l'interface pièce/outils. Les principaux comportements à prendre en compte sont donc d'ordre thermiques, mécaniques, tribologiques et métallurgiques.

1.2. Le principe de la coupe

La coupe met en jeu 2 processus élémentaires : la création et l'évacuation de copeaux. Le principe de la coupe est donc basé sur l'enlèvement de matière, selon les étapes suivantes [42-43-44]:

- Une lame d'outil pénètre dans la matière et enlève un copeau
- L'outil suit une trajectoire par rapport à la pièce à usiner, où les mouvements sont assurés par les éléments constitutifs de la machine-outil.

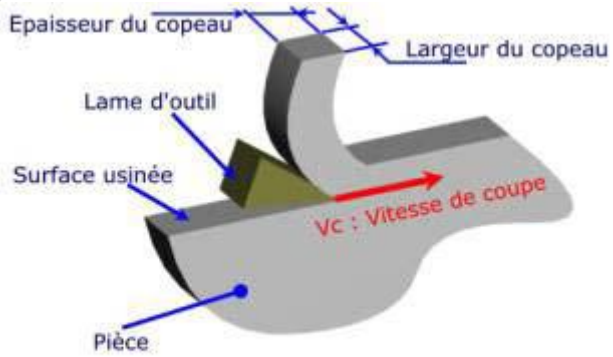


Figure 5 : Configuration de la coupe

La formation de copeaux se fait par cisaillement de la matière dans une zone proche de l'arête de coupe, dite zone de cisaillement primaire, sous l'effet du changement de la

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/05/2019

direction d'écoulement de la matière. La zone de cisaillement secondaire, correspondant à la petite zone de contact outil/copeau localisée au niveau de l'arrête de coupe, est le siège de frottements intenses conduisant à une forte élévation de température et à une modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques de l'outil.

Les principaux facteurs influençant la formation de copeaux sont :

- La vitesse de coupe qui dépend de la nature du matériau à usiner.
- La profondeur de passe conditionnée par la charge normale appliquée
- La géométrie de l'outil : l'angle de coupe a une grande influence sur le comportement du matériau usiné et sur la surface de contact outil/copeau [45-46].
- Les matériaux constitutifs de l'outil et de la pièce à usinée
- La lubrification

1.3. Modélisation de la coupe

Il est difficile de connaitre certaines grandeurs comme la température ou encore la pression à l'interface outil/pièce et outil/copeau. Par conséquent, des approches de modélisation du procédé d'usinage sont souvent développées. Les modélisations les plus simples de la formation de copeau sont purement mécaniques, c'est-à-dire qu'elles négligent les effets thermiques. Le comportement mécanique considéré est en général sans élasticité (déformation élastique négligée), avec une plasticité sans écrouissage. Le matériau est alors appelé rigide parfaitement plastique. Il existe actuellement différents modèles permettant de décrire la formation de copeaux. Le modèle de Merchant (1945) considère que la formation de copeaux s'effectue par simples cisaillements le long d'une ligne droite partant de la pointe de l'outil et inclinée d'un angle dit de cisaillement primaire, la contrainte tangentielle étant égale à la scission maximale du matériau usiné [47-48]. Le modèle de Lee et Shaffer est lui basé sur la méthode des lignes de glissement [49], qui constituent un réseau de lignes orthogonales le long desquelles la contrainte de cisaillement est maximale. Ce modèle est particulièrement adapté en cas de déformation plane et de plasticité sans écrouissage. Les modèles mécaniques, basés sur d'importantes hypothèses simplificatrices, ne tiennent cependant pas compte du comportement réel du matériau. Ce sont des modèles analytiques, qui donnent des solutions approchées du comportement réel des matériaux. Les modèles thermomécaniques sont plus complexes et plus récents [44], ils tiennent compte de phénomènes physiques supplémentaires comme les échauffements, l'écrouissage et les grandes vitesses de déformation. Ces modèles nécessitent des méthodes de résolutions numériques, rendues possibles et performantes, grâce aux puissances de calcul des ordinateurs actuels. Ces modèles sont plus difficiles à mettre en œuvre mais sont plus proches du comportement réel lors de la coupe.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

1.4. Aspect thermique de la coupe

L'usinage à sec est préjudiciable à la tenue à l'usure des outils puisque la température est extrêmement élevée. En effet, le processus d'usinage génère une forte chaleur. L'élévation de température est due à la combinaison de la dissipation de l'énergie plastique dans les différentes zones de déformation et d'un phénomène de frottement entre faces antagonistes. La chaleur ainsi produite est transférée à tous les matériaux présents (outil, copeau et matériau usiné) principalement par le couplage de la conduction et de la convection.

1.5. Les différents modes d'endommagement

Les interfaces de frottement outil/pièce et outil/copeau sont le siège de phénomènes tribologiques très complexes et difficiles à étudier car ces interfaces sont inaccessibles en cours d'usinage. Cette complexité est due aux propriétés et aux comportements des interfaces en jeu, à savoir la nature du contact, les sollicitations mécaniques et thermiques et les conditions environnementales. Il existe 3 modes d'usure identifiés aux interfaces de frottements :

- l'abrasion : c'est le mode le plus courant dans l'usinage. Les aspérités des corps en contact sont la cause de déformations plastiques et de micro-coupes. L'abrasion est caractérisée par la présence de rayures, d'arrachements de particules, de polissages généralement observés sur le matériau le plus tendre.
- l'adhésion : lors d'une usure par abrasion, de nouvelles surfaces de contact très réactives sont générées. Ainsi il peut y avoir adsorption (soudure froide) ou solubilité (soudure chaude) en cas d'affinité chimique entre les corps en contact. Le phénomène d'adhésion génère des transferts de matière du corps qui présente l'énergie de cohésion la plus faible sur le corps antagoniste. L'usure par adhésion peut conduire à une usure catastrophique des pièces en contact suite à l'initiation du phénomène de grippage [50].
- la diffusion : c'est un mécanisme de solubilité et de migration des atomes d'un corps solide à un autre. Ce phénomène est possible uniquement s'il y a une affinité entre les éléments des corps en contact, si la vitesse de coupe est grande et pour de fortes pressions de contact [51].

L'usure abrasive est le mode le plus rencontré dans l'industrie. Selon la configuration, on peut distinguer une abrasion à 2 corps, à 3 corps ouverte ou à 3 corps fermée. Dans le cas de la coupe, le mode d'abrasion en jeu est celui à 2 corps. Ce mode est basé sur un processus par déplacement et/ou enlèvement de matière de la surface frottante d'une pièce

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/05/2019

mécanique sous l'action d'aspérités dures fixes. Ce sont les aspérités de la surface la plus dure qui rayent la surface la plus tendre. Ce principe est repris dans les techniques d'enlèvement de matière volontaire comme le rayage qui sera détaillé par la suite, ou encore le polissage.

1.6. Rôle du lubrifiant et impact

La lubrification ou le graissage est un ensemble de techniques permettant de réduire le frottement entre des pièces en contact et/ou en mouvement l'une par rapport à l'autre et de dissiper une partie de l'énergie thermique engendrée par ce frottement. En effet, les frottements entre les différentes pièces en contact (copeaux, pièce usinée, outils) provoquent une augmentation importante de la température pouvant entrainer une fusion locale des copeaux formés lors de la coupe. Ce phénomène peut conduire à l'adhérence du copeau sur la surface de coupe. Afin de palier à ce phénomène, l'utilisation d'un lubrifiant est nécessaire pour assurer 3 fonctions principales.

La 1ère fonction d'une huile de coupe est d'assurer une bonne lubrification et de réduire la friction entre la pièce usinée, le copeau en mouvement et l'outil de coupe. Le fluide de coupe va diminuer les coefficients de frottement et l'adhérence aux interfaces ainsi que les efforts de coupe durant l'usinage des métaux [52]. Des additifs spéciaux sont souvent ajoutés aux huiles, dans le but d'optimiser les conditions de frottements dans des conditions de lubrification limite rigoureuses. A des pressions et des températures élevées, les huiles grasses mélangées à des huiles minérales constituent de bons produits pour la lubrification limite. A des pressions et des températures extrêmes, des additifs tels que le chlore et/ou le soufre peuvent réagir chimiquement pour former des tribofilms lubrifiants. Une lubrification appropriée réduit donc la friction et par conséquent contribue à diminuer l'usure des outils. Dans certains cas l'état de surface des pièces usinées se trouve amélioré. La réduction de la consommation énergétique des opérations de coupe peut être observée, ainsi qu'une augmentation des taux de production. Les mécanismes contrôlant cette fonction de lubrifiant seront détaillés plus longuement dans le paragraphe suivant.

La 2ème fonction de l'huile est d'assurer l'évacuation des copeaux, qui correspondent à la partie de matière de la pièce usinée qui se détache lors de la coupe. Les copeaux peuvent avoir différentes formes en fonction du comportement rhéologique du matériau [53]. Afin d'éviter que le copeau formé n'interfère avec le procédé de coupe, par adhésion sur l'outil ou sur le matériau, il est nécessaire de les évacuer et de faciliter leur récupération. Il est d'autant plus important de les évacuer rapidement qu'ils contiennent près de 80% de la

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

chaleur dégagée dans la zone de coupe [54]. Pour assurer une bonne évacuation, le choix du lubrifiant est primordial et particulièrement sa viscosité.

La 3ème fonction est celle de fluide caloporteur, dont la fonction est de refroidir la zone de coupe en dissipant la chaleur via les 3 modes cités précédemment (cf. 2-3-2) au niveau de l'outil de coupe, du copeau et de la pièce usinée et limiter ainsi les risques d'usure adhésive. Une augmentation trop importante de température sur un outil peut dégrader plus rapidement son revêtement par fatigue thermique ou diminuer sa dureté [55]. La lubrification limite également légèrement le phénomène de plastification produit par la combinaison de température et de charge [56]. Pour assurer une évacuation efficace des calories, une attention particulière dont être apportée à la sélection du lubrifiant approprié. Le taux de refroidissement est également lié au débit du lubrifiant, il est donc possible d'améliorer l'action du fluide caloporteur. On recherche donc à améliorer les conditions de la lubrification limite en réduisant la scission interfaciale et de ce fait le dégagement supplémentaire de chaleur. On demande donc au lubrifiant d'excellentes propriétés thermiques et tribologiques.

Le fluide de coupe doit également avoir des propriétés réduisant l'adhésion entre la pièce usinée, l'outil de coupe et les copeaux Les températures et les pressions extrêmes à l'interface de coupe peuvent occasionner l'adhésion de particules métalliques à la surface de l'outil. Il est possible d'améliorer ces caractéristiques incorporant des additifs appropriés. Les agents les plus souvent utilisés sont le soufre et le chlore, ainsi que des additifs anti-usures et extrême-pression. Ces substances peuvent réagir chimiquement avec les métaux. On cherche donc à identifier les températures et les pressions à l'interface copeau/outil, pour favoriser la création d'un film physi- et/ou chimi-sorbé à faible résistance au cisaillement, en réduisant ainsi l'usure et la génération de chaleur à l'interface.

2. Principe de la lubrification

2.1. La lubrification dans l'usinage

Pour éviter d'atteindre des taux de cisaillement extrêmes entre deux solides en contact et en mouvement relatif, un film de lubrifiant peut être interposé entre leurs surfaces. Le lubrifiant va en effet réduire les efforts d'usinage en réduisant les coefficients de frottements [57]. Les procédés d'usinage préconisent donc l'utilisation de lubrifiants afin d'améliorer l'état de surface final des pièces usinées. L'étude de la lubrification rassemble ainsi l'ensemble des connaissances relatives au diagnostic et à l'amélioration de l'efficacité de ces films protecteurs, afin d'accroître le contrôle du frottement et de l'usure des interfaces

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

mécaniques, et de prévenir leur endommagement. En principe, l'intensité des sollicitations tribologiques au sein de l'interface conditionne l'état physique du film de lubrifiant à utiliser : gaz, liquide, ou solide. Les lubrifiants solides sont généralement requis pour maintenir une séparation efficace des surfaces portantes dans le cas de sollicitations extrêmes. A l'inverse, la lubrification sous phase gazeuse est plus adaptée aux interfaces peu contraintes, et permet d'atteindre des vitesses très élevées sans aucun contact matériel. A l'heure actuelle, les lubrifiants liquides sont préférés pour la grande majorité des contacts mécaniques dans le cadre de l'usinage des métaux. Ils forment des films très minces et difficiles à observer, dont les épaisseurs sont communément comprises entre 0,1 µm et 10 µm.

La principale fonction de la lubrification liquide consiste à minimiser les interactions destructives entre surfaces antagonistes, en séparant ces dernières de façon la plus complète possible. Cela est notamment permis grâce à l'accommodation de la vitesse relative des surfaces par cisaillement au sein de l'épaisseur du film fluide, et grâce au phénomène de portance hydrodynamique générée par le lubrifiant. Il contribue aussi de façon importante à évacuer la chaleur et les débris d'usure émis par le frottement des surfaces en contact. Les performances d'un lubrifiant liquide sont évaluées à travers deux aspects fondamentaux : sa capacité à porter l'interface dans les zones de frottement et son aptitude à assurer cette portance en dépit de sa propre dégradation permanente. Son efficacité est directement dépendante de ses propriétés physiques (viscosité, dépendance de la viscosité à la température et à la pression, point d'écoulement, volatilité, etc...) et chimiques (combustibilité, stabilité à l'oxydation, stabilité thermique, dispersivité, etc...), qui sont fonction de sa composition (base lubrifiante et ensemble d'additifs).

La science de la lubrification est complexe et imposent de considérer le système dans le cadre d'une approche globale alliant physique, chimie, mécanique et rhéologie. Afin d'appréhender les phénomènes agissant à l'interface, sans rentrer dans les problématiques de couplages multi physiques, il est possible en première approximation d'utiliser les travaux concernant l'influence des paramètres externes (vitesse de glissement, pression) et interne (viscosité, profil de rugosité) sur la friction interfaciale. Ainsi dans la courbe de Striebeck, le coefficient de frottement est tracé en fonction du produit de la vitesse et de la viscosité divisé par la force normale. Il existe un minimum du coefficient de frottement avec la variation de la vitesse, qui traduit la présence d'une transition de régime de lubrification au sein de l'interface.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

2.2. Les modes de lubrification

Selon les conditions de fonctionnement, différents types de lubrification existent dans les systèmes lubrifiés. Compte tenu des valeurs de la pression dans le contact, il est classique de distinguer le régime de lubrification limite, du régime mixte et du régime hydrodynamique (HD). Pour les différents modes de lubrification, le contact entre deux solides séparés par un lubrifiant peut être décrit complètement par la courbe de Stribeck [58], dont la 1ère représentation a été donnée en 1902 pour le cas d'un palier lisse.

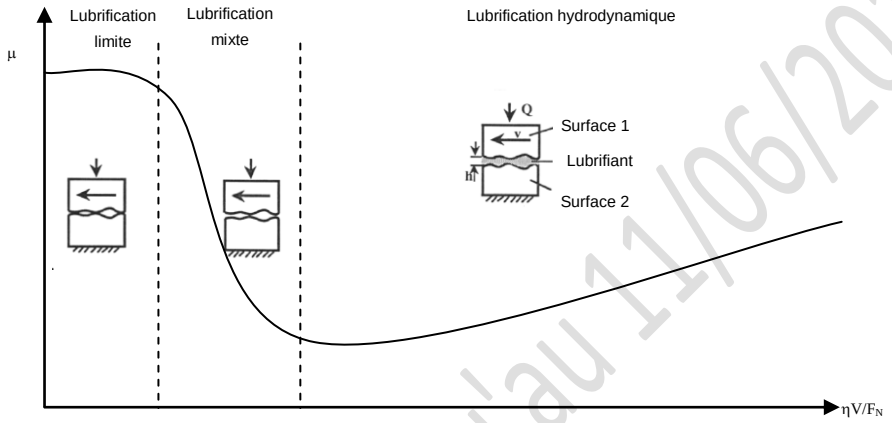


Figure 6 : Courbe de Striebeck illustrant les régimes de lubrification et l'évolution du coefficient de frottement en fonction des conditions cinématiques de frottement

La nature du fluide lubrifiant n'est pas précisée, car cette courbe peut être obtenue pour toutes sortes de fluides liquides ou gazeux et pas uniquement pour les huiles lubrifiantes. La courbe met en évidence différents régimes de fonctionnement d'un système lubrifié, qui sont définis en fonction de la nature des interactions entre les 2 surfaces en frottement. La courbe de Striebeck représente donc la variation du coefficient de frottement μ (Pa.s), en fonction du nombre de Sommerfeld (S), qui est fonction de la viscosité du lubrifiant η, de la vitesse V de déplacement de l'objet ($m.s^{-1}$) et de la charge F_N (N) appliquée sur ce dernier :

$$S = \frac{\eta V}{F_N}$$

On distingue différents régimes de lubrification [59] sur le diagramme de la Figure 6, le régime limite, le régime mixte et le régime hydrodynamique. Bien que développée initialement dans le cas de contacts lubrifiés rotatifs continus, la courbe de Striebeck permet une bonne description des transitions phénoménologiques interfaciales. Ces 3 modes de lubrification sont détaillés ci-dessous.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

- La lubrification hydrodynamique:

Pour minimiser l'usure de pièces frottantes, le meilleur moyen consiste à éviter tout contact solide en utilisant le phénomène de portance hydrodynamique qui permet à un liquide en mouvement de séparer les surfaces via la création d'un film visqueux. Ce régime de lubrification dit "hydrodynamique" ne peut s'établir que si les solides possèdent une vitesse relative supérieure à une valeur seuil qui dépend essentiellement de la viscosité du fluide, de la charge normale appliquée sur le contact et de la géométrie de ce dernier [60]. Le lubrifiant visqueux est entrainé dans le contact qui forme un espace convergent dans lequel se développe une pression hydrodynamique. Cette pression permet la séparation totale des surfaces du contact et équilibre la charge : en effet les deux surfaces sont séparées par un film continu de lubrifiant, qui couvre totalement les aspérités empêchant le contact des pièces en mouvements et évitant l'usure. Le film lubrifiant porte donc entièrement les surfaces. Au niveau du contact il n'y a pas de déformation élastique importante des surfaces. Le comportement tribologique du système est alors gouverné par la rhéologie du lubrifiant. La 1ère zone de la courbe de Striebeck est ainsi représentative de la lubrification hydrodynamique, qui représente tous les contacts lubrifiés pour lesquels les pressions dans le film restent relativement faibles, c'est-à-dire inférieures ou de l'ordre de quelques dizaines de Méga Pascal. La lubrification élastohydrodynamique représente tous les contacts lubrifiés pour lesquels les charges appliquées au contact ne sont pas nécessairement très grandes mais la surface du contact est très petite ce qui conduit à des pressions très élevées qui peuvent être supérieures à 3GPa.

- La lubrification mixte:

La lubrification mixte peut être considérée comme une transition entre les 2 autres régimes. La rugosité des surfaces est à l'origine de zones convergentes dans le film de fluide qui génèrent des pressions hydrodynamiques. Ce régime intervient lorsque le 1er contact entre aspérité a lieu. La charge est alors supportée à la fois par le film de lubrifiant et par les aspérités en contact, c'est-à-dire les zones où le contact est en lubrification limite. La force normale appliquée est alors supportée par les aspérités et le film lubrifiant. Les charges appliquées peuvent ainsi entrainer une déformation élastique des surfaces. Dans les zones fluides, le frottement, du au cisaillement du fluide, est directement proportionnel à la viscosité du lubrifiant, mais il est généralement plus faible que celui existant en lubrification limite. Ainsi lorsque la vitesse augmente, les zones de lubrification hydrodynamique se développent et celles en lubrification limite se réduisent ce qui entraîne une diminution du coefficient de frottement. Ce type de lubrification existe jusqu'à ce que la vitesse des surfaces soit suffisante pour que, par effet hydrodynamique, le film lubrifiant sépare totalement les surfaces. Lorsque la vitesse de glissement augmente un peu, il y a toujours de nombreux

CONFIDENTIEL Jusqu'au 1/06/2019

contacts directs entre les rugosités des deux surfaces, mais il s'y ajoute une portance hydrodynamique due au lubrifiant. La modélisation de la lubrification mixte est en cours de développement et fait l'objet de recherches actuelles car il s'agit d'associer des phénomènes physicochimiques à des phénomènes mécaniques afin de développer des modèles qui prennent en compte ces différents comportements.

- La lubrification limite **:**

Pour des vitesses relatives des solides inférieures au seuil défini précédemment, l'épaisseur du film fluide diminue générant des contacts directs transitoires ou permanents entre les aspérités. La transition du régime de lubrification mixte au régime de lubrification limite est caractérisée par l'annulation de la composante visqueuse du coefficient de frottement. Si la frontière entre les deux régimes de lubrification limite et mixte est nette d'un point de vue théorique, son positionnement expérimentale est plus incertain et est majoritairement déterminé à partir d'un balayage de paramètres expérimentaux influant sur le contact tels que la vitesse, l'effort normal et la viscosité du lubrifiant. Ce régime de lubrification est caractérisé par une charge normale élevée et de faibles vitesses de glissement. Le coefficient de frottement évolue alors rapidement avec le nombre de Sommerfeld. Des transitions éventuelles sont observées mais rarement explicitées, ce qui justifie que ces 2 régimes soient difficilement différenciables.

Il existe de nombreuses définitions de la lubrification limite dans la littérature. Nous retiendrons qu'il s'agit du régime correspondant au cas où les solides frottant sont séparés par un film de lubrifiant dont l'épaisseur moyenne, induite par les conditions opératoires, est plus petite que la hauteur des aspérités des solides. Ce régime, également appelé régime de frottement sec, est caractérisé par un contact direct entre les aspérités des surfaces en contact. Dans ce cas, malgré la formation de jonctions solides, une partie importante de la charge est supportée par des couches de molécules de lubrifiant adsorbées sur les surfaces. Les interactions au sein du système tribologique ne sont alors plus fonction de la viscosité du lubrifiant mais de ses propriétés chimiques ainsi que de la physico-chimie des surfaces en contact. Ainsi, à faible vitesse et pour des pressions de contact modérées, la séparation des surfaces est essentiellement due aux molécules d'huile adsorbées. Les propriétés d'adsorption et d'adhérence des liquides sur les solides entrainent une fixation des molécules des lubrifiants, et plus particulièrement des additifs, perpendiculairement aux surfaces solides. Les molécules ainsi adsorbées au métal inter-réagissent avec leurs voisines et conduisent à la formation d'une couche d'une rigidité assimilable à celle d'un solide. Ces molécules adhérent plus ou moins fortement à la surface du métal suivant l'onctuosité de l'huile et ont des propriétés se rapprochant plus de celles d'un corps solide

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

que celle d'un liquide. Les molécules suivantes s'absorbent en strates successives pour former une couche au-delà de laquelle elles prennent progressivement la mobilité caractéristique des liquides. On parle alors de tribofilm, constitué de ces couches très résistantes qui permettent d'éviter le contact solide.

Ce régime apparaît également en présence d'excès de lubrifiant lorsque la charge appliquée entre les solides est importante et la vitesse relative des solides est faible. C'est le cas notamment lorsque des particules solides, provenant de l'usure des surfaces ou d'une pollution extérieure, s'intercalent dans une interface de contact, dont l'épaisseur est proche des dimensions de ces particules. Lorsque le film de lubrifiant devient extrêmement mince, la charge étant ainsi entièrement supportée par les aspérités des surfaces, la rupture de ce film peut survenir et conduire au phénomène d'usure catastrophique, qui sera présenté ultérieurement.

3. Influence de la texturation de surface en régimes de lubrification variés

3.1. Texturation de surface dans la nature

Le sens courant et normalisé de la texturation de surface est définit comme la rugosité, l'ondulation de surface et l'orientation de stries. La nature présente de nombreux exemples de texturation de surface, que l'homme tente de reproduire à l'aide de différents procédés technologiques à étapes multiples qui permettent de modifier l'état de surface. Bien avant l'homme, de nombreux êtres vivants ont utilisaient la texturation de surface pour s'adapter à leurs milieux et leur environnement. Le requin, par exemple, possède une peau constituée d'innombrables denticules cutanées qui canalisent l'eau et produisent un écoulement laminaire réduisant ainsi les phénomènes de résistance hydrodynamique. Dans le monde végétal, la surface des feuilles de lotus est constituée d'un réseau complexe de micro structurations et de cristaux de cire hydrophobe qui lui confèrent ses propriétés particulières.

3.2. Texturation de surface biomimétique

La fonctionnalisation des surfaces est particulièrement étudiée afin de s'affranchir du besoin de palier aux pertes par frottements. La caractérisation de la topographie de surface est donc primordiale dans toutes les applications qui impliquent le frottement, la lubrification et l'usure, le frottement étant dépendant de la rugosité moyenne de surface. Le recours à l'ingénierie des surfaces, qui correspond à l'art de sélectionner, appliquer et utiliser

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

différentes techniques permettant de fonctionnaliser une surface pour améliorer son comportement tribologique, offre une large variété de solutions technologiques adaptées à la plupart des interfaces mécaniques. Les techniques existantes de modifications de surfaces sont basées sur des combinaisons de revêtement et de traitements physiques et/ou chimiques des surfaces. Par exemple, la modification de l'état de surface par LASER femtoseconde (light amplification by stimulated emission of radiation) fait l'objet actuellement de nombreuses études [61].

3.3. Contribution de la texturation de surface à la lubrification.

En présence de lubrifiant, la texturation de surface joue un rôle prépondérant en termes de piégeage de particules et/ou d'alimentation en lubrifiant de l'interface tribologique. En l'absence de lubrifiant, une texturation de surface adaptée peut permettre d'évacuer des débris abrasifs formés lors d'un contact mécanique, qui participent normalement à leur tour à l'endommagement de l'interface. Le principal effet de la texturation réside alors dans l'emprisonnement des particules d'usure au sein des microgéométries. Le piégeage de ces particules abrasives constitue un mécanisme efficace de réduction du frottement et de l'usure, par la limitation de leur action abrasive et de la déformation des surfaces par un 3ème corps. La 2ème contribution de la texturation d'une surface réside dans l'augmentation de la portance hydrodynamique locale conduisant à une réduction du frottement des contacts lubrifiés. En effet, la texturation de surface conduit à une amélioration substantielle des performances du contact, en supposant qu'elle apporte une source d'alimentation secondaire en lubrifiant.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

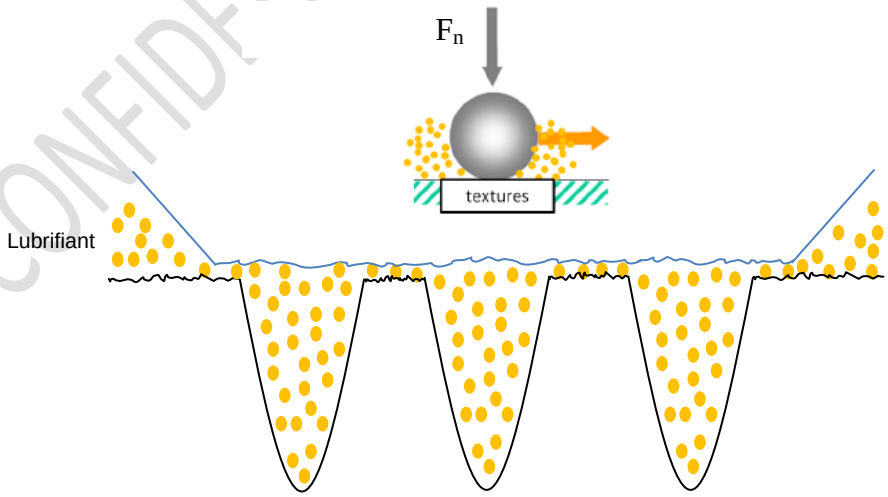


Figure 7 : Schématisation de l'interface de contact en lubrification limite (Sphère – fluide – plan texturé).

Le lubrifiant est présent mais ne sépare pas totalement les surfaces car les conditions de vitesse et de pression sont insuffisantes pour générer une portance d'origine hydrodynamique ou élastohydrodynamique. Par conséquent, il existe des contacts métalliques directs entre les aspérités des surfaces antagonistes, mais aussi de multiples interfaces locales aspérités-liquide-aspérités, rendant le contact macroscopique très hétérogène (cf. figure 7). Dans son étude portant sur la caractérisation des mécanismes de lubrification de surfaces texturées à l'aide d'un laser femtoseconde, Mourier [62] caractérise l'influence de la morphologie et de l'organisation des motifs, ainsi que de leur procédé d'obtention. Son analyse expérimentale montre l'effet d'un réseau de texture sur l'épaisseur de lubrifiant. Ainsi la présence d'une cavité dans la zone de contact conduit à l'amélioration transitoire de la lubrification avec une augmentation de l'épaisseur du lubrifiant de 50%. La profondeur des cavités/motifs ainsi que leur densité conditionnent ainsi la hauteur du film local de lubrifiant dans l'interface. La nature des motifs de texturation de la surface influencent donc fortement la nature du frottement.

Dans les conditions de lubrification limite, les phénomènes simultanés d'usure abrasive et de chimisorption / désorption d'espèces organiques se produisent en différents endroits de la zone de frottement. Dans la suite du document, le film adsorbé ou vernis protecteur présent sur la surface quel que soit le moyen – chimisorption ou physisorption – et quelle que soit la fonction – réducteur de frottement ou effet anti-usure – sera appelé tribofilm. La présence de tribofilm en régime de lubrification limite est le résultat d'un équilibre dynamique impliquant à la fois leur formation et leur dégradation. Ces deux processus n'ont pas lieu nécessairement de manière simultanée mais l'un des deux prévaut sur l'autre selon les conditions opératoires [63]. Le contact agit comme un réacteur chimique qui permet de traiter les surfaces frottante in situ. Ces conditions sévères contrôlent à la fois le taux de formation et le taux d'usure du tribofilm [64]. Les additifs ne sont efficaces que dans certaines conditions thermodynamiques: les gammes de températures sont comprises entre 80°C et 100°C. Les lubrifiants doivent assurer leurs fonctions et maintenir leurs performances dans des conditions non stationnaires, notamment en raison de gradients mécaniques et thermiques élevés produits sur différentes échelles de temps. Les phénomènes décrits ci-dessus concernant les réactions tribochimiques des lubrifiants et la formulation en additifs sont pris en compte dans l'identification des régimes de frottement et ne seront pas étudiés. Le lubrifiant subit un état de contraintes et de vitesse de déformation variables selon sa localisation sur les plateaux ou dans les cavités. Ceux-ci modifient le comportement rhéologique du fluide et ses interactions physico-chimiques avec les surfaces en frottement en corrélation avec leur topographie locale.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

La transition classique du régime de lubrification limite vers le régime mixte/EHD, à priori due en partie à l'augmentation de la vitesse, est observée pour des surfaces lisses et n'apparait plus ou n'est plus détectée avec des surfaces texturées. Dans son étude portant sur un contact pion (acier) / plan (titane rainuré transversalement) en régime limite Saka révèle que la texturation de surface induit une réduction du coefficient de frottement de l'ordre de 30% [65]. Des études ont montré que la présence d'une microcavité sur une des surfaces en frottement pouvait générer, lors de son passage dans le contact, une augmentation locale de portance [61-66]. Celle-ci dépend au premier ordre de la géométrie des textures (profondeur et diamètre) et des conditions tribologiques (vitesse, pression et surtout le glissement interfacial). Afin de quantifier le glissement de l'interface, plusieurs grandeurs peuvent être définies comme la vitesse de glissement, qui correspond à la différence des vitesses linéaires des 2 solides et qui oriente la direction de cisaillement du fluide selon le solide le plus rapide, et la vitesse d'entrainement définie comme la demi-somme des vitesses des solides. Le phénomène consécutif au passage d'une cavité dans un contact étant très bref (quelques millisecondes), la charge appliquée est considérée comme constante au cours du passage de la microcavité. La dépression subie par le lubrifiant dans la cavité doit donc s'équilibrer via une augmentation locale de pression au voisinage de la cavité. Cette dernière augmentation qui se produit lorsque le lubrifiant franchit, sous l'effet du cisaillement, le bord avant de la microcavité élève localement la viscosité et par conséquent la portance. Cet accroissement de la pression induit aussi une déformation élastique additionnelle des surfaces dans la zone correspondante.

3.4. La fonte à graphite sphéroïdal – un matériau naturellement texturé

L'analyse précédente révèle que le comportement d'un système tribologique peut être fortement influencé par la fonctionnalisation des surfaces en frottement. Cette fonctionnalisation résulte principalement de procédés de texturation par diverses techniques d'ingénierie de surface. Cependant, une autre approche consiste à considérer le matériau et non plus la surface pour influencer le comportement tribologique. Un des matériaux qui présente une texturation interne pertinente est la fonte à graphite sphéroïdal. Son élaboration repose sur le diagramme de phase des éléments Fe et C, des phases appelées d'inoculation et sphéroïdisation, termes consacrés en métallurgie aux périodes de création et formation du graphite sous forme de nodules sphéroïdaux, de tailles micrométriques. Le graphite est connu pour ses qualités lubrifiantes (disposition en feuillets ou lamelles de la structure du graphite). L'abrasion par polissage à deux corps puis trois corps d'une telle surface permet d'expulser le graphite présent et de créer des cavités naturelles. L'intérêt de

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

ce processus est de cumuler le rôle lubrifiant du graphite en situation tribologique ainsi que la forme nodulaire favorable à la création de portance et/ou piégeage de débris.

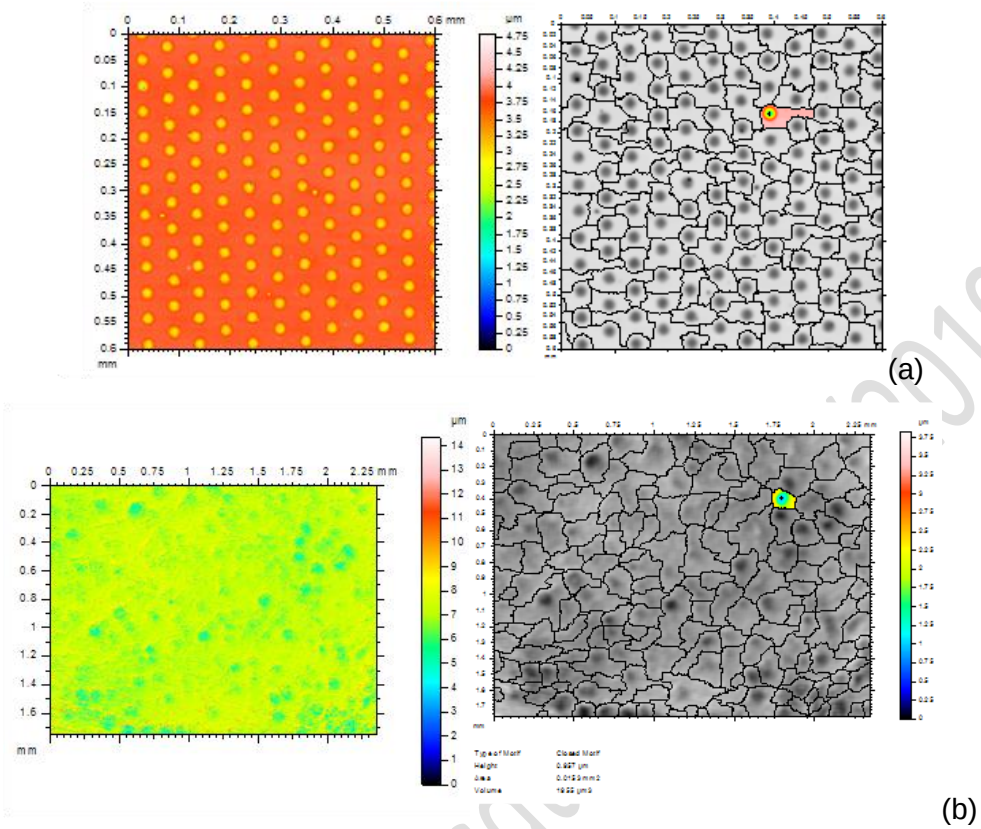


Figure 8 : Comparaison des topographies corrélées aux analyses des motifs d'une surface texturée par LASER femtoseconde (a) et d'une surface de fonte à graphite sphéroïdal polie (b) (D'après Ninove 2009 [61]).

La figure 8 présente les topographies d'une surface texturée à l'aide d'un laser femtoseconde et celle d'une surface de fonte à graphite sphéroïdal polie. L'analyse comparative des densités de motifs révèlent une similarité des réseaux de texture. Une procédure de préparation de surface adaptée et optimisée permet donc de révéler la texturation naturelle de surface de la fonte à graphite sphéroïdal, ce qui permet de s'affranchir du recours à un procédé d'ingénierie de surface.

4. Simulation expérimentale de la lubrification limite

4.1. Principe et fondamentaux

Le rayage est un phénomène de plus en plus étudié dans le domaine de la tribologie grâce à de nombreuses études sur l'usure abrasive, qui représente plus de 50% des cas d'usure industrielles par endommagement des pièces mécaniques. De ce fait de nombreux travaux

CONFIDENTIEL Usage 2019

portant sur la compréhension à différentes échelles (macroscopique et microscopique) des mécanismes d'usure ont été réalisés. Le rayage peut ainsi être modélisé comme un mode d'usure abrasive à 2 corps. C'est un processus d'usure par déplacement d'un corps fixe dur (pointe ou indenteur) au contact d'un corps plus mou ou plus fragile. La rugosité des 2 solides en contact est à la base des phénomènes de frottements décrit par Bowden et Tabor.

Briscoe [67] a proposé une classification des endommagements générés par une pointe conique rayant la surface plane d'un polymère. Lors d'un essai de rayage avec un cône, différents modes de déformations peuvent intervenir séparément ou simultanément. Ces modes d'endommagement, observés suivant l'angle au sommet, sont les suivants :

- Déformation élastique du solide : cette déformation n'engendre pas d'endommagements permanents de la surface du matériau.
- Repassage ou écrasement des aspérités liées à la rugosité de la surface.
- Déformation plastique par labourage : cette déformation survient lorsque la pression subite par le matériau est supérieure à sa pression d'écoulement, engendrant une modification permanent de la morphologie de la surface.
- Déformation plastique par coupe et usinage fragile: on observe l'apparition de fractures dans la matière, qui cède sous la charge qu'elle subit par propagation de fissures générant ainsi la formation de copeaux.

Ces différents modes d'endommagements sont représentés ci-dessous en fonction de l'angle d'attaque :

Représentation	Régime d'endommagement	Angle au sommet
	Elastique	180°
	Repassage	150°
	Labourage plastique	120°
	Rayage plastique	90°
	Rayage fragile	30°

Tableau 1 : Comportement au rayage d'un matériau selon différents angles d'attaque.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Nous détaillerons ci-dessous la technique sclérométrique ainsi que les facteurs influençant le rayage, mais également l'ensemble des paramètres qui permettront de caractériser le comportement du matériau. En effet, pour comprendre l'usure d'un matériau, il est nécessaire d'analyser différents paramètres, qui permettent d'appréhender les mécanises en jeu à l'interface des surfaces en contact. Les paramètres à étudier sont notamment la caractérisation de la déformation, le coefficient de frottement, la dureté de rayage, le taux d'usure, la vitesse de déformation...

4.2. La sclérométrie.

Il ne faut pas considérer qu'une approche tribologique soit assimilable à un processus d'usinage. Son apport majeur est d'aider à la compréhension des mécanismes et phénomènes qui se produisent aux interfaces de frottement en usinage tant du point de vue macroscopique (coefficient de frottement, paramètres d'usure) que microscopique (transformations microstructurales, mécanismes d'usure, modifications des propriétés des interfaces…).

Pour s'approcher des conditions de frottement observées en usinage (surface de frottement très faible et très localisée), il est possible d'adopter une configuration pion/disque comme dans l'étude de Grzesik et al. [68], applicable notamment par des essais sclérométriques permettant de réaliser des rayures. La sclérométrie est une technique métrologique de rayage utilisée pour caractériser les propriétés rhéologiques et dynamiques des surfaces solides de matériaux purs [69] en termes d'aptitude à la déformation élastique et/ou plastique [70-71]. Dans l'étude de Ouadou [72], un dispositif métrologique entièrement informatisé est développé, combinant la sclérométrie à la topométrie. Le scléromètre permet de réaliser des essais de rayage en contrôlant la vitesse de déplacement, la géométrie de la pointe, la force appliquée, la longueur de la rayure selon la configuration suivante :

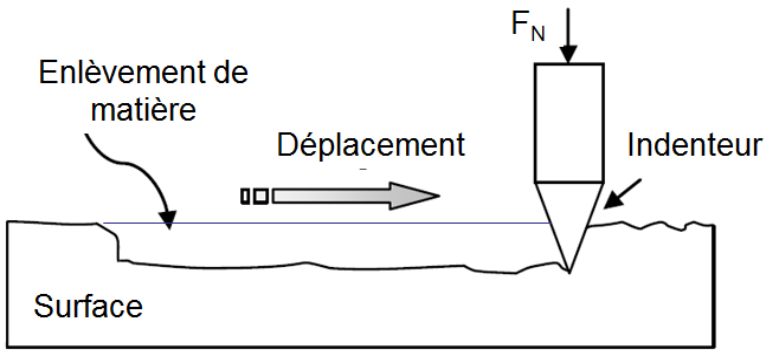


Figure 9 : Configuration des essais de scratch

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

La géométrie de l'outil de coupe, et donc de l'indenteur, joue un rôle primordial dans le phénomène de coupe. Une étude de Gunay et al. [46] portant sur l'usinage de l'acier AISI 1040 montre l'influence de l'angle de coupe sur les efforts de coupe. L'angle de coupe correspond à l'angle entre la face de coupe et le plan horizontal contenant l'arrête de coupe. Les auteurs montrent que l'effort de coupe diminue quand l'angle de coupe augmente. De plus, plus l'angle de coupe est aiguë, plus la longueur de contact outil/copeau sera faible, ce qui induit une diminution des efforts de coupe et du coefficient de frottement et facilite ainsi l'évacuation des copeaux. Brookes a remarqué qu'à partir d'un angle au sommet de 52.5°, la déformation due au rayage est comparable à celle de la coupe [73]. En effet au-delà de ce seuil d'angle d'attaque, un enlèvement de matière a lieu dans le sillon ce qui constitue un régime d'usinage ou de coupe. Il est donc possible de reproduire les conditions de coupe en sélectionnant avec soin les paramètres de rayage et particulièrement la géométrie de l'indenteur.

4.3. Déformation d'un matériau en rayage

Un matériau soumit a une sollicitation mécanique subira une contrainte (σ, Pa), qui est égale au rapport de la force appliquée sur la surface de contact, et présentera une déformation (ε), égale au rapport de la longueur déformée sur la longueur initiale, qui permettront de caractériser son évolution. Dans la partie qui suit seront présentés les 2 principaux modèles de comportement des matériaux : le modèle élastique et le modèle plastique.

4.3.1. Déformation élastique

Le modèle de comportement le plus simple associé à une sollicitation est le modèle élastique, caractérisé par une relation linéaire entre les contraintes et les déformations tant que le seuil d'élasticité n'est pas dépassé. La déformation élastique est une déformation complètement réversible. L'essai simple de traction uniaxiale permet d'illustrer ce principe et de définir le module d'Young E, donné selon la loi de Hooke par le rapport de la contrainte sur la déformation longitudinale, et le coefficient de poisson υ, égal à l'inverse du rapport de la déformation transversale sur la déformation longitudinale. La loi de pénétration de la force normale est le paramètre fondamental qui contrôle le procédé de coupe [74]. La force de coupe dépend de la profondeur de pénétration, cependant le champ de contrainte généré par l'indentation participe également au procédé d'endommagement et d'enlèvement de matière. Dans le cas d'une déformation élastique, les distributions de pressions pour des indenteurs sphériques, coniques et plats sont représentées dans la figure 10.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

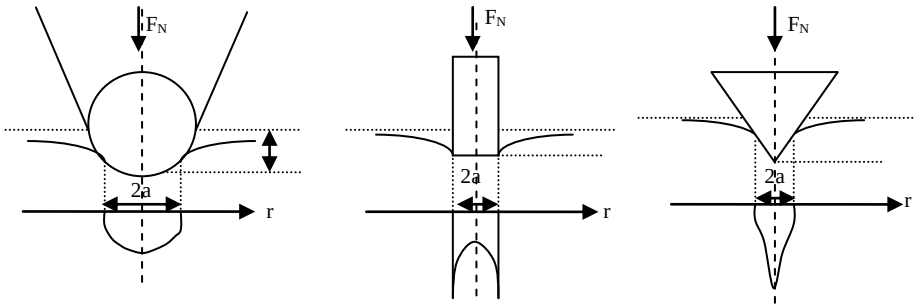


Figure 10 : Schéma d'indentation élastique avec les distributions de pressions correspondantes pour un indenteur sphérique, conique et plat.

Les phénomènes majoritaires en jeu lors d'une indentation ou d'une rayure sont la plasticité, l'endommagement et la fracture. Cependant la déformation élastique reste significative car elle agit comme phénomène de cohésion envers les 3 autres modes d'endommagements.

4.3.2. Déformation plastique

Le comportement plastique d'un matériau se réfère à son comportement lors de tests mécaniques caractérisé par une déformation irréversible. La limite élastique correspond donc à la limite entre une déformation réversible et une déformation irréversible. Pelletier [75] illustre dans ses travaux la transition mécanique de la déformation élastique à la déformation plastique lors d'essais de rayage sur des polymères amorphes.

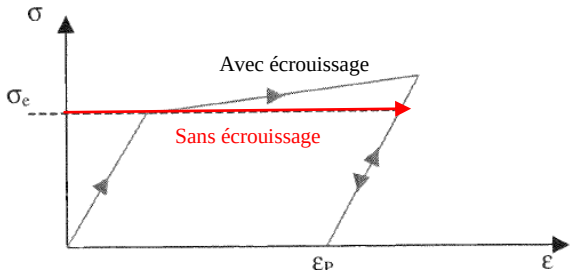


Figure 11 : Courbe [contrainte-déformation] type d'un matériau élastique plastique avec et sans écrouissage.

On parlera de plasticité parfaite, si une fois ce seuil d'élasticité atteint, le matériau se comporte comme ayant toujours la même réponse en contrainte quelle que soit la déformation. Si l'on observe une augmentation de la contrainte avec l'augmentation de la déformation une fois le seuil de plasticité atteint, on parlera de plasticité avec écrouissage. Dans ce cas le matériau durcit lorsque la déformation croit.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/08/2019

4.3.3. Déformations lors des essais de rayage

Sur un matériau plastique, la déformation lors de la phase d'indentation est proportionnelle à la tangente de l'angle d'attaque [76-77]. Briscoe et al. [78] ont étendu la définition de la déformation représentative de l'indentation à l'essai de rayure. Ainsi, pour des indenteurs coniques, la déformation relative (ε_R) est fonction de l'angle d'attaque (β) : plus cet angle est grand (c'est-à-dire plus le cône est pointu) plus la déformation sera grande.

$$\varepsilon_R = K \tan\beta$$

Ils ont montré que le coefficient K est fonction de la nature du matériau, mais reste indépendant de la nature de l'essai (indentation ou rayage). Dans le cas d'un indenteur sphérique de rayon R, la déformation relative est proportionnelle à 0,2 fois le rapport a/R, avec a le rayon de l'aire contact entre l'indenteur et le matériau. Cependant la déformation sous l'indenteur n'est pas homogène, et le calcul de la déformation représentative ne donne qu'une valeur moyenne. De nombreuses études ont montrées que K est fonction de l'écrouissage du matériau [79-80]. Pour un indenteur sphérique, l'angle d'attaque augmente avec la profondeur de pénétration. Il est donné par la relation suivante :

$$\beta = \sin^{-1}(a/R)$$

Dans ces travaux de recherche, Bucaille définit un facteur rhéologique (X) dont dépend la déformation représentative relative à un essai de rayure selon la formule suivante, avec E le module de Young et σ_0 le seuil de plasticité:

$$X = \frac{E}{\sigma_0} \tan\beta$$

Lors de l'essai de rayage, le matériau se déforme élastiquement lors de la phase d'indentation, puis de façon élasto-plastique lors du déplacement de l'indenteur sur la surface usinée. La déformation élasto-plastique de la matière se manifeste par la formation de bourrelets frontaux et latéraux et d'un sillon de labourage à l'arrière de l'indenteur. Les bourrelets formés lors du rayage se transforment en copeaux au cours de l'essai, en raison d'une augmentation des niveaux de déformation liée à une forte sollicitation des bourrelets. A l'arrière de l'indenteur, un retour élastique de la matière peut être observé. Une représentation des bourrelets frontaux et latéraux est donnée dans la figure 12.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

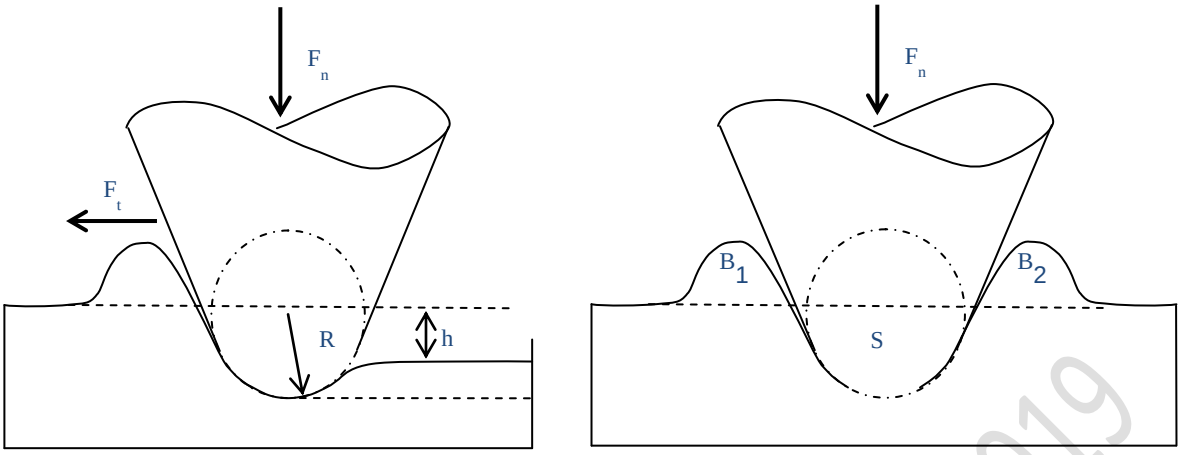


Figure 12 : Vue schématique des sillons parallèlement à la direction de rayage montrant le bourrelet frontal et vue orthogonal en coupe de l'indenteur avec les bourrelets latéraux.

Selon les travaux de Tsukizoe [81], il existe une dissymétrie des bourrelets formés. Il est supposé que la hauteur du bourrelet frontal diminue progressivement sur ces bords et rejoint la hauteur moyenne au niveau de l'intersection du sillon avec le plan médian à la pointe sphérique de l'indenteur et perpendiculairement à la direction de rayage.

4.3.4. Vitesse de déformation

La vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$), exprimée en (s^{-1}), est un paramètre qui peut être contrôlé pendant le rayage. Dans le cas d'un indenteur sphérique de rayon R, elle est proportionnelle au rapport de la vitesse de rayage (v) sur la largeur de la rayure (2a).

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{2a}$$

La vitesse de déformation peut être définit par le nombre de Deborah, dont le nom provient de la prophétesse Deborah, qui proclamai dans le Livre des Juges : ‘‘Les montagnes s'écoulent devant le Seigneur’’. Ce nombre adimensionnel, a été introduit pour la 1ère fois en 1964 par Reiner [82]. Il le définissait comme le rapport du temps de sollicitation mécanique sur le temps d'observation de la déformation. Ainsi pour des temps d'observation longs ou des temps de déformation du matériau courts, le comportement du matériau se rapproche de celui d'un liquide. A l'inverse, pour des temps de déformation du matériau grands, ou des temps d'observation courts, le nombre de Deborah est élevé et le matériau se comporte comme un solide. Dans le cadre d'un état de contraintes résultant de l'application d'une charge normale, comme dans des essais de rayage, la vitesse de déformation est définie selon la relation suivante [83]:

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/08/2019

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta L / L}{t}$$

Avec $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation (s^{-1}), ΔL la longueur de déformation, L la longueur initiale et t le temps de sollicitation (s).

4.3.5. Dureté à la rayure et pressions de contact

La dureté est un bon indicateur de la résistance d'un matériau à l'usure par abrasion. En indentation, la dureté statique (H) mesurée est définie par la relation F_{max}/S_N, où F_{max} est la force maximale d'indentation et S_n la projection horizontale de la surface de l'empreinte laissée par indentation à la surface du matériau. De nombreuses études ont porté sur la définition d'une dureté de rayage, la 1ère définition étant celle de Bierbaum en 1930. Certains modèles tiennent compte de la hauteur des bourrelets latéraux, d'autres du bourrelet frontal. Les écarts observés entre les définitions résultent des différences dans la définition de la surface de contact, qui est fonction du comportement du matériau devant l'indenteur, de la formation de bourrelets ou de la déformation élastique.

La dureté de rayage (H_S, Pa), également appelée dureté scléromérique ou dynamique, peut être définie par le rapport de la force normale (F_N) sur la surface de contact projetée totale (S_N) [73, 78]:

$$H_S = \frac{F_N}{S_N} = q\frac{4F_N}{\pi a^2}$$

Avec a la largeur de la trace, et q une constante qui dépend du comportement du matériau, dans le cas d'un matériau parfaitement plastique q est égale à 2. On définit également la dureté tangentielle ou dureté de labourage par la formule suivante :

$$H_T = \frac{F_T}{S_T}$$

Avec St la surface de contact tangentielle projetée. La pression de contact ainsi que la contrainte de cisaillement sont souvent considérées égales à la dureté correspondante.

4.3.6. Le coefficient de frottement apparent ou coefficient de rayage

Le coefficient de frottement apparent (μ_0) ou coefficient de rayage est la résultante des frottements locaux aux interfaces et de l'écoulement élasto-plastique du matériau autour de

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

la zone de contact. Il est égal au rapport entre la force tangentielle (F_T) et la force normale (F_N) appliquée.

$$\mu_0 = \frac{F_T}{F_N}$$

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à ce rapport dans le cadre d'une déformation plastique, ainsi nous ne parlerons pas de coefficient de frottement mais de coefficient de rayage. Cette formule sera utilisée dans le cadre de cette étude. Les travaux de Bowden et Tabor sur l'étude des glissements d'une aspérité contre une surface plane considèrent que la force tangentielle est la résultante d'un terme d'adhésion (F_A), qui correspond à l'énergie d'adhésion entre l'indenteur et le matériau principalement dû à la nature du lubrifiant présent, et du terme de déformation plastique (F_D) dû au matériau, nécessaire pour déformer le matériau plastiquement, soit $F_T = F_A + F_D$. Cependant ils ne prennent pas en compte la composante adhésive, définie dans le modèle de Moore par le coefficient d'adhésion (μ_{ad}) et le coefficient de déformation de surface (μ_{def}) selon la formule $\mu_{app} = \mu_{ad} + \mu_{def}$. Ce coefficient de frottement est basé sur le modèle des lignes d'écoulements et des lignes de glissements, qui prédit correctement les mécanismes de rayage. Ce modèle permet de déterminer des coefficients de rayage dans le cas du labourage et de la coupe.

$$\mu_{0labourage} = \frac{2}{\pi}\frac{1+\frac{\tau}{P}\tan\theta}{\tan\theta - \frac{\tau}{P}} \quad \text{et} \quad \mu_{0coupe} = \frac{2}{\pi}\frac{1-\frac{\tau}{P}\tan\theta}{\tan\theta + \frac{\tau}{P}}$$

Avec τ et P, respectivement la cession et la pression de contact.

Pour un coefficient de frottement apparent croissant, le coefficient de frottement interfacial (égal au rapport de la cession sur la pression de contact) augmente dans le cas du labourage et diminue dans le cas de la coupe. Selon les recherches de Ben Tkaya [84], confirmé par les travaux de Felder et de Bucaille [85] sur des polymères, la hauteur du bourrelet frontale n'influe pas sur la variation du coefficient de frottement total. Cette faible dépendance est due au fait que les taux d'augmentation des forces normales et tangentielles sont équivalents lors de la croissance du bourrelet frontal. La recouvrance élastique fait croitre la surface de contact à l'arrière de l'indenteur et fait ainsi diminuer la force tangentielle.

4.3.7. Ecrouissage d'un matériau

Le durcissement des matériaux résultant d'une déformation sous sollicitation mécanique est appelé écrouissage. L'écrouissage est caractérisé par un coefficient (n) et une pente

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

d'écrouissage (k en MPa). Le coefficient d'écrouissage se détermine à partir des courbes rationnelles de traction. Selon la loi de Hollomon, l'écrouissage d'un matériau se traduit par une loi puissance qui relie la contrainte à la déformation selon la relation suivante :

$$\sigma = K\varepsilon^n$$

La plupart des matériaux présente une forte anisotropie d'écrouissage. Les paramètres d'écrouissage jouent un rôle très important sur le profil des rayures. La morphologie des traces résultantes sont notamment plus sensibles à la variation de la pente d'écrouissage qu'à la variation du coefficient d'écrouissage. Lors d'étapes de polissage ou encore de grippage, on observe la génération de contraintes résiduelles de compression, notamment lors de passages multiples.

4.3.8. Cartographie des modes de déformation

L'étude des morphologies des rayures obtenues par sclérométrie est habituellement basée sur 3 paramètres : la nature du matériau testé, les dimensions de l'indenteur, et la profondeur de pénétration. Il est également possible de définir le taux de déformation à partir des volumes de matière pénétrée ou volume du sillon (V_S) et déplacée (V_{B1+B2}) ou volume des bourrelets. Ces volumes sont mesurés sur la trace résultante après le passage de l'indenteur:

$$\xi = \frac{V_S - V_{B1+B2}}{V_S}$$

De nombreuses études définissent 3 modes de déformation de la fonte [86-87] :

- Le mode de labourage, (ξ = 0); la matière est entièrement repoussée dans les bourrelets latéraux et frontaux.
- Le mode d'usure abrasive, (ξ = 0,20 à 0,80).
- Le mode de coupe, (ξ = 0,80 à 0,95) ; le taux de déformation est proche de 1 traduisant un enlèvement de matière sous la forme de copeaux, sans formation de bourrelets latéraux.

Les différents modes de déformation sont illustrés dans la figure 13, à savoir le mode de labourage (a) lorsque le volume de matière du sillon est égal aux volumes de matière dans les bourrelets traduisant le fait que la matière est entièrement repoussé dans les bourrelets et le mode de coupe (b) lorsque le volume de matière du sillon est largement supérieur à ceux des bourrelets traduisant un enlèvement de matière.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/06/2019

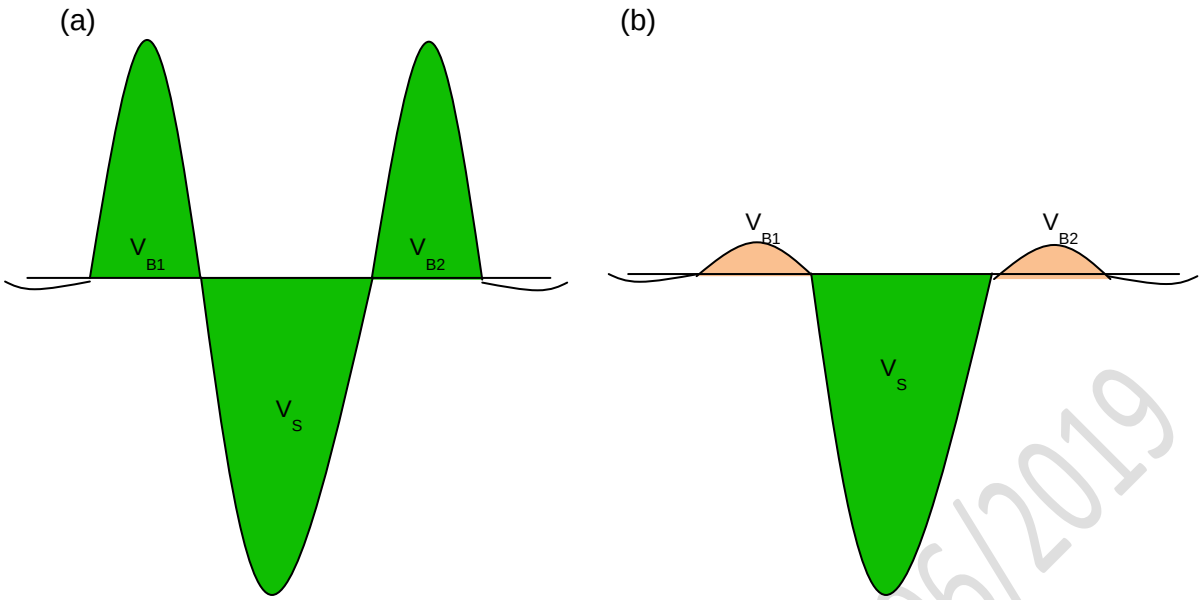


Figure 13 : Schématisation des modes déformations de labourage(a) et de coupe (b).

Malgré le modèle établi par Kato donnant une carte des modes de procédés de déformation clairement défini les uns par rapport aux autres, des études récentes montrent que les différents procédés peuvent intervenir simultanément [88]. Les techniques utilisées pour analyser les traces de rayures et quantifier les volumes de matière déplacée seront détaillées dans la suite de cette analyse.

4.3.9. Surface de contact

La détermination de la surface de contact réelle lors des essais de rayage est un facteur clé pour la caractérisation du comportement du matériau lors du rayage. En effet la surface de contact intervient dans le calcul de nombreux paramètres comme la dureté de rayage. La définition de la surface de contact et de ses projections normales et tangentielle est généralement basée sur la profondeur estimée de pénétration de l'indenteur sous la surface initiale de l'échantillon. Cette définition est applicable pour des matériaux parfaitement plastiques, cependant pour de nombreux matériaux la déformation élastique, à travers le retour élastique, vient perturber l'estimation de la surface de contact.

Les surfaces de contact ne peuvent que très rarement être observées directement pendant l'essai par transparence du matériau usiné. Il est alors nécessaire de les estimer à partir des mesures dans les profils de traces laissées par l'indenteur. Ainsi les grandeurs mesurables comme la largeur du sillon, la hauteur des bourrelets ou encore la profondeur du sillon ainsi que la morphologie de la pointe contribuent à l'estimation de la surface de contact. Cependant la part élastique est toujours difficile à évaluer. Dans ses travaux, Bucaille définie

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

un facteur de forme comme étant le rapport de la hauteur du contact sous charge, sur le déplacement vertical de la pointe dans le matériau [89].

4.4. Les essais de rayage lubrifiés

Dans ses travaux de recherche sur des essais de rayage sur des céramiques, Desa [90] montre que les lubrifiants contribuent à augmenter le taux d'enlèvement de matière et à réduire les endommagements des sous-couches comparativement à des essais à secs. En effet dans des essais à sec, l'adhésion de particules sur l'indenteur contribue à augmenter l'angle d'inclinaison de celui-ci, ce qui réduit l'angle d'attaque, et par conséquent réduit l'action de coupe.

Brisco [91] montre dans ses travaux sur des polymères (PMMA) que la principale contribution de la lubrification est de limiter les défauts induits par une traction comme une rupture fragile. Dans ses travaux portant également sur des polymères, Bucaille [92] utilise le coefficient de proportionnalité entre les duretés d'indentation et de scratch pour caractériser les essais lubrifiés des essais à sec. Ce rapport étant de 3 pour des contacts lubrifiés et de 1 à sec. Nous verrons ultérieurement spécifiquement les résultats des recherches existantes portant sur la lubrification lors d'essais de rayage sur de la fonte.

Lors des essais de rayage lubrifiés en régime de lubrification limite, peu de lubrifiant est réellement présent à l'interface outil/pièce. Cependant, son rôle est d'apporter les additifs jusqu'à la zone de contact, pour que, par leurs mécanismes d'action propre, ils forment un film protecteur sur les surfaces en contact [93].

4.5. Technique d'analyse des traces résultantes

4.5.1. Topométrie de surfaces

Une analyse des techniques d'analyses les plus adaptées a été réalisée par T.Mathia [94], qui met en évidence la pertinence des méthodes optiques de topographie comme l'interférométrie 3D, la microscopie à force atomique ou encore le microscope confocal. Cependant la caractérisation des topométries de surfaces reste complexe et nécessite la définition de paramètres 2D et 3D spécifiques. De nombreuses normes existent et seront détaillées dans le paragraphe suivant. Les techniques de profilométrie (2D ou 3D) sont souvent associées à des techniques d'imagerie telle que la microscopie électronique à balayage ou la microscopie numérique.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Quelle que soit la technique de topométrie sélectionnée il est indispensable de définir avec soin la zone d'intérêt comme l'indique Kobrick [95] dans ses travaux. En effet, pour une caractérisation complète du comportement du matériau, la zone d'intérêt ne doit pas être limitée à la seule trace résultante, mais doit comprendre une zone intégrant le sillon, les potentiels bourrelets formés et la zone de fractures autour de la rayure. Le traitement des données de topométrie est également essentiel, comme le montre Blateyron dans son étude des nouvelles techniques de filtrage de données (filtrage morphologique, linéaire, gaussien) [96].

4.5.2. Rugosité de surface

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire les contacts entre surfaces rugueuses, qui se touchent en de nombreux points en raison de la présence d'aspérités de géométries variables à leurs surfaces. Les modèles les plus pertinents sont ceux de Greenwood et Williamson qui assimilent les aspérités à des sphères, de Whitehouse et Archard qui incluent la variabilité des rayons de courbures des sommets des aspérités ou encore de Nayak ou de Robbe-Valloire. Tous ces modèles se basent sur une indépendance de la morphologie des aspérités les unes par rapport aux autres.

De nombreuses normes définissant les paramètres 2D et 3D ainsi que les méthodes de filtrage existantes. Seules les principales normes sont listées ci-dessous. La norme ISO 4287 est relative à la définition des paramètres du profil de rugosité, elle est associée à la norme ISO 11562 qui définit les conditions de filtrage. L'analyse des rugosités est encadrée par la norme ISO 12085 dite norme 'motif' et la norme ISO 4288 dite 'norme ligne moyenne'. Les paramètres géométriques de rugosité ainsi définis sont notamment les facteurs géométriques (Rt - différence d'altitude entre le point le plus élevé et le point le plus bas du profil et Rp - altitude du point le plus élevé du profil par rapport à la droite des moindre carrés) et statistiques (Ra - moyenne arithmétique de la valeur absolue des altitudes du profil para rapport à la ligne moyenne et Rq - moyenne quadratique des altitudes du profil par rapport à la ligne moyenne). Des paramètres d'amplitudes 3D sont extrapolés à partir des paramètres 2D normalisés et répertoriés dans la norme ISO 25178. Ces paramètres sont l'écart moyen arithmétique (Sa), la moyenne quadratique des écarts à la moyenne (Sq), la hauteur de la plus haute saillie de la surface (Sp) ou la profondeur de la plus profonde vallée de la surface (Sv).

CONFIDENTIEL jusqu'au 17/06/2019

4.6. Comportement de la fonte au rayage

La fonte à graphite sphéroïdal est un matériau hétérogène constitué de matrices ferritiques et/ou perlitiques ainsi que de nodules de graphite. En fonction du grade de la fonte, sa microstructure peut varier de purement ferritique à purement perlitique en passant par un état intermédiaire ferrito-perlitique. Ses propriétés tribologiques et mécaniques sont largement exploitées dans l'industrie depuis son invention au milieu du 20ème siècle. En effet de par ses excellentes propriétés de mise en forme – dont un point de fusion peu élevé, une très bonne fluidité et coulabilité, une excellente usinabilité, des résistances à la déformation et à l'usure élevées – la fonte à graphite sphéroïdal est un matériau d'ingénierie classiquement utilisé, particulièrement dans l'industrie du transport. Elle possède également une grande rigidité ainsi qu'un faible coefficient de frottement, ce qui lui confère un avantage certain par rapport aux aciers.

Dans le cas d'une fonte ductile, la géométrie des précipitations graphitique se rapproche d'une sphère, entourée par des auréoles de ferrite, qui est un constituant doux. Le reste de la matrice est constituée de perlite lamellaire, dont la dureté dépend de la finesse des lamelles de perlite et donc de la qualité de préparation de la fonte. Les principaux paramètres contrôlant le comportement à la fatigue de la fonte ductile, qui sont la nature des microstructures métallographiques ainsi que la distribution et la taille des nodules de graphites, seront détaillés ci-dessous.

4.6.1. Modèles existant du comportement mécanique de la fonte

La détermination des propriétés mécaniques d'un matériau multi-phases est complexe et peut nécessiter une modélisation sophistiquée. Des modèles micromécaniques, basés sur la méthode des éléments finis [97], sont utilisés pour comprendre les mécanismes locaux qui gouvernent la déformation macroscopique élastique et plastique des solides hétérogènes. Ces modèles donnent ainsi une réponse globale à partir des propriétés connues des constituants pris individuellement et de leurs interactions. Les maillages des modèles sont créés à partir d'une micrographie qui donne la structure de l'échantillon à l'échelle microscopique, ce qui permet de tenir compte des propriétés et de la morphologie réelle des différentes phases du matériau. Dans le cadre de cette étude, le comportement mécanique de la fonte sera uniquement décrit à partir de mesure de comportements locaux.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

4.6.2. Propriétés mécaniques générale de la fonte

Les propriétés mécaniques de la fonte à graphite sphéroïdal sont contrôlées par différents paramètres intrinsèques comme la nature des microstructures des matrices (perlitique, ferritique, austénitique...), la distribution et la forme des nodules de graphite, la composition chimique de la fonte mais également par la qualité du moulage de la fonte pouvant être à l'origine de la présence de micro-défauts (fissures ou encoches). Lors de fissurations, une déformation plastique peut être observée qui raffermit la matrice et augmente la résistance à la fatigue [98].

La nature de la microstructure métallographique est un facteur déterminant dans les propriétés mécaniques de la fonte (limite d'élasticité, ténacité, résistance aux chocs...). Ainsi une matrice perlitique favorisera la rigidité de la fonte, mais augmentera sa fragilité et sa dureté. Cette fragilité réduit considérablement la ténacité, ainsi la fonte perlitique présente peu ou pas de résistance contre les chocs. Elle augmentera également la résistance à la traction en favorisant l'élongation par une augmentation de la limite d'élasticité [99]. Inversement, lorsque le pourcentage de ferrite augmente la dureté de la fonte diminue.

4.6.3. Ecrouissage de la fonte

L'écrouissage de la fonte constitue le principal facteur de consommation de l'énergie spécifique absorbée pendant les essais de rayage, énergie qui est égale à la somme des énergies consommées lors de l'écrouissage du matériau, lors de la création de nouvelle surface de contact et lors du frottement. Dans le cas de la fonte à graphite sphéroïdal, l'écrouissage est plus sensible à la microstructure qu'aux autres paramètres d'usure (frottement...). La géométrie de l'outil de coupe est un paramètre clé du comportement de la fonte. En effet, une particule abrasive de grande taille favorise de grandes profondeurs de rayage, et comme seule la couche supérieure est écrouie, l'effet d'écrouissage ainsi que des microstructures diminue relativement au volume de matière sollicité.

4.6.4. Comportement mécanique des nodules de graphite

Il existe de nombreux travaux portant sur l'étude de l'influence des nodules de graphite (tailles, formes, répartition) sur le comportement à l'usure abrasive de la fonte [100-101]. La diversité des formes de graphite ainsi que la forte anisotropie de la phase graphite sont les principales causes des différences de comportements mécaniques observés pour les différentes fontes existantes. Le module d'élasticité de la fonte, ainsi que se résistance à l'usure varient en sens inverse de la proportion de graphite en volume. De plus l'étude du

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/05/2019

comportement à la fatigue de la fonte ductile révèle que l'amorçage des fissures a lieu à la périphérie des sphéroïdes de graphite.

Abedi montre cependant que la présence de graphite contribue à améliorer la résistance à l'usure [100]. Cette amélioration de la performance à l'usure peut être attribuée à la caractéristique inhérente des nodules de graphite de se comporter comme lubrifiant solide. Ainsi, la zone spécifique des nodules qui atteint la surface usée augmente avec le nombre de nodules et contribue à améliorer la lubrification ainsi que la dissipation de chaleur de la surface usinée. En tant que lubrifiant solide, le graphite contribue à réduire le coefficient de frottement, et par conséquent à diminuer les surfaces de contact. Ce comportement de lubrifiant peut-être observé pour des températures inférieures à 100°C au-delà le graphite perd de son efficacité. Cependant pour de fortes charges normales ainsi que pour de grandes longueurs de rayages relativement à la taille des nodules de graphite, l'action du graphite en tant que lubrifiant n'est pas significative.

4.6.5. Comportement à l'usure abrasive

L'étude de Mezlini et al. [102] montre que les mécanismes d'usure de la fonte à graphite sphéroïdal pour des essais à sec dépendent de l'angle d'attaque et de la force normale. Ainsi pour des forces normales inférieures à 15N, 3 mécanismes sont observés : le labourage pour des angles inférieurs à 30°, la coupe pour des angles supérieurs à 45° et un régime transitoire du labourage vers la coupe pour les angles intermédiaires. Pour des charges plus importantes, le mécanisme observé est toujours la coupe, quel que soit l'angle d'attaque sélectionnée.

Masen et Kato [86] détermine le degré d'usure sur des fontes à graphite sphéroïdal et observe une augmentation du degré d'usure avec l'augmentation de la profondeur de pénétration de l'indenteur. Ils définissent un taux de déformation maximale à partir le module de Young et la dureté selon la relation suivante :

$$\xi_{\max} = 8.8\frac{H}{E} + 0.65$$

Ce taux de déformation maximal doit être intégré sur l'ensemble de la rayure car il traduit un taux de déformation local en fonction de la nature de la matrice en un point. Il est donc variable en raison de l'hétérogénéité de la fonte. A partir d'une certaine profondeur de pénétration, ils observent des fluctuations sur l'évolution du taux de déformation, caractéristiques d'adhésion de particules sur l'indenteur.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Dans le cas d'un mécanisme de coupe, la matière est enlevée sous forme de copeaux ou de débris, dans le cas du labourage la matière se déforme plastiquement et est entièrement repoussée dans les bourrelets latéraux et frontaux par écoulement plastique. La trace d'usure est plus lisse pour de faible angle d'attaque. En effet, un indenteur aigu enlève plus de matière sous forme de copeaux et endommage le fond de sillon par arrachement de matière.

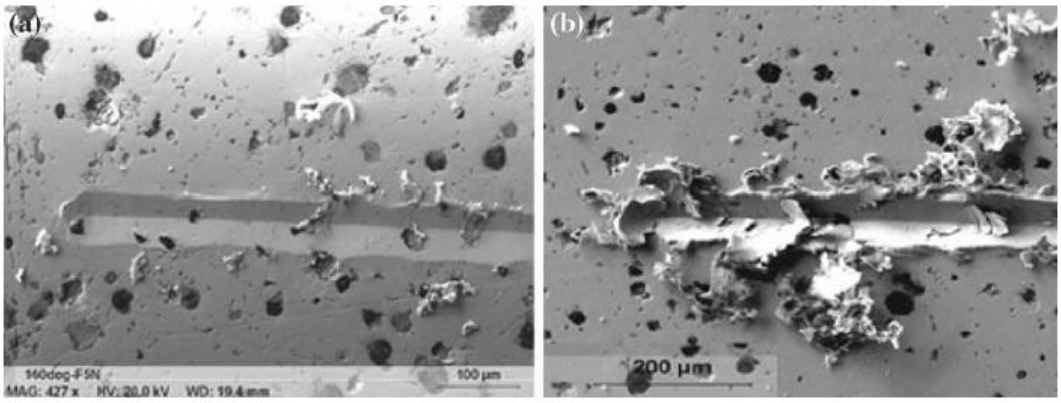


Figure 14 : Caractérisation par MEB de l'influence de l'angle attaque sur les modes d'usures d'une fonte à graphite sphéroïdal (D'après [102])

La déformation d'un nodule de graphite était initialement considérée comme faible et donc négligeable devant celle de la microstructure. Ils étaient par conséquent assimilés mécaniquement à des trous, non soumis aux contraintes [101]. En réalité, lors des essais de rayage à forte charge normale les nodules de graphite, en raison de leur faible résistance, sont tout d'abord déformés puis extrudés générant la formation de cavité, à la base d'une texturation naturelle de la surface de la fonte (cf. figure 15).

Lors de la déformation des nodules de graphite, la phase ferritique constituant la cavité se déforme également par étirement. Ce mécanisme est particulièrement observé pour de grandes profondeurs d'enfoncement. Les nodules de graphites qui se trouvent dans la zone de déformation plastique se déforment également jusqu'à obtenir une forme quasi-lamellaire, favorisant la formation de ruptures. Les nodules de graphites ne peuvent donc pas être assimilés à des trous.

L'analyse des fonds de sillon réalisée par Abedi permet de déterminer les mécanismes d'usure prépondérants lors des essais de rayage. Les fonds de sillon présentent des lignes de flux de matière caractéristiques des déformations plastiques de la matrice ainsi qu'un étalement du graphite dans la direction du rayage.

CONFIDENTIEL jusqu'au

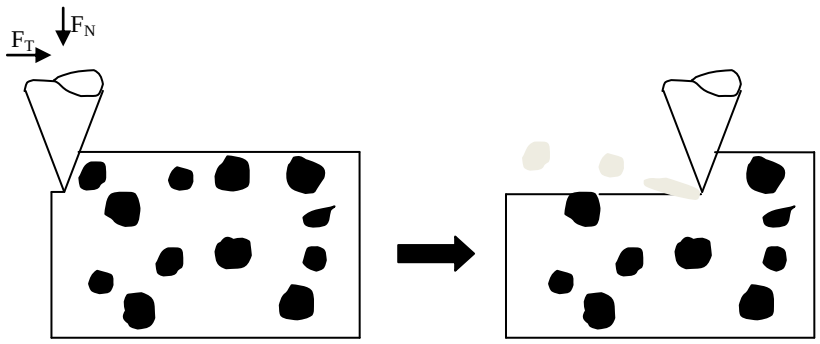


Figure 15 : Schéma des mécanismes de rayage avec extrusion des nodules de graphite en fonction de la charge normale appliquée.

Ceci traduit un endommagement sévère associé à une propagation de fissures sur et dans la surface usinée. Les processus d'endommagement sont liés à la déformation plastique ainsi qu'à l'instabilité des nodules de graphite et de la matrice environnante après l'essai d'usure. Les fissures sont initiées soit dans la matrice soit aux interfaces matrice-graphite, avec une majorité initiées à partir des nodules et se propageant dans la matrice.

Peu d'études s'attachent à caractériser le rayage de la fonte en contact lubrifié [103] et aucune à ce jour ne porte sur les effets de la composition chimique des lubrifiants utilisés. Les seules observations réalisées sont une diminution des coefficients de frottements en contact lubrifié, ce qui correspond à leur fonction 1ère. La présence du lubrifiant rend ainsi négligeable l'action des graphites en tant que lubrifiant solide. Il permet également d'apporter les additifs nécessaires dans la zone de contact [93]. Dans son étude sur l'usure des fontes, Beltowsky [104] montre que dans le cas d'essais lubrifiés avec une huile paraffinique parfaitement formulée, le taux d'usure est 4 fois plus faible que pour des essais à sec. Dans ses travaux portant sur l'étude de l'usure de la fonte lamellaire par glissement lubrifié, Prasad réalise des ajouts de graphite directement dans le lubrifiant afin d'améliorer ses performances [105]. Il obtient ainsi les meilleures résistances à l'usure avec un ajout de 5% de graphite. Les mécanismes d'enlèvement de matière à sec sont dominés par le craquage à l'origine de la formation de copeaux. Dans le cas de contact lubrifié, avec et sans ajout de graphite, le principal mécanisme d'usure observé est l'adhérence, l'abrasion ayant également contribuée à l'enlèvement de matière, mais de façon limitée.

5. De la lubrification limite à l'usure catastrophique

La littérature est riche en études portant sur l'établissement des régimes de lubrification et particulièrement sur les mécanismes de formation des films limites. Cependant peu d'études portent sur l'échec de la formation de ce film et l'initiation de l'usure catastrophique qui en

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

résulte. Les hypothèses répertoriées dans la littérature expliquant l'initiation de ce phénomène, montrent que cette problématique est complexe et multidisciplinaire. L'étude de la dynamique des propriétés interfaciales lors du grippage doit être basée sur une analyse multi-échelles, dans la mesure où, l'initiation du grippage dépend de l'état physico-chimique, morphologique et rhéologique des surfaces en contact, de la nature du lubrifiant ainsi que des conditions de sollicitations mécaniques [50].

5.1. Définition du grippage

Aucun consensus n'existe actuellement concernant les causes et les conséquences du phénomène de grippage, qui est aujourd'hui le cas particulier d'usure dont le mécanisme est le moins connu [106]. Selon la terminologie de la norme ASTM G40-13 [107], le grippage est une forme d'usure se produisant dans un système tribologique insuffisamment lubrifié qui se caractérise par des changements macroscopiquement observables dans la texture, avec des fonctionnalités liées à la direction du mouvement. La définition la plus connue reste celle proposée par l'OCDE (Organisation de Coopération et Développement Economique) qui définit le grippage comme la génération locale de dommages suite à la génération de microsoudures des phases solides de matériaux en contact [108]. Ludema défini le grippage comme la modification de la rugosité de surface par écoulement plastique avec ou non transfert de matière. Salomon et Bolliani le définissent comme une déviation de la loi d'Achard et Amonton, dans la plage de vitesse de glissement de 0,1 à 2,5 m/s, ce qui correspond à la transition entre une usure faible et une usure sévère pour un contact acier/acier [109-110].

De nombreuses observations expérimentales réalisées lors d'essais de grippage mettent en évidence différents phénomènes, comme une brusque augmentation du coefficient de frottement, la génération de vibrations ainsi qu'une augmentation locale de la température, qui rendent le système tribologique non fonctionnel. Lors de la transition du régime de lubrification limite à l'usure catastrophique, le coefficient de frottement augmente de 0,1 à 0,35-0,40 en raison de la rupture du film de lubrifiant (cf. figure 16). Des études complémentaires montrent que le grippage résulterait de la destruction du film de lubrifiant dans des conditions sévères de vitesse de glissement et de charge normal [111-112].

Plusieurs hypothèses ont été développées pour expliquer le phénomène de grippage. Dès 1937, Blok supposai que le grippage ne pouvait intervenir que lorsqu'une température critique était atteinte dans l'interface de frottement [113].

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/05/2019

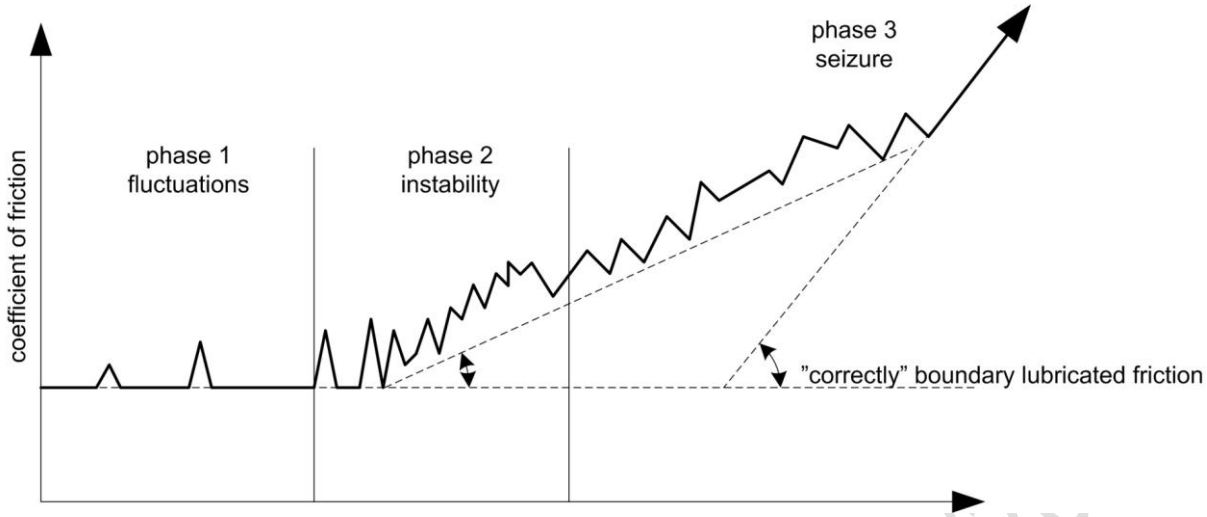


Figure 16 : Evolution du coefficient de frottement lors des phénomènes de grippage.

Selon son étude, le flux de chaleur généré par le frottement est concentré sur une unique aspérité isolé, l'énergie de frottement étant ainsi localisée en un seul point. Les calculs et les modèles portant sur les chaleurs de frottement sont très complexes, principalement en raison de la difficulté d'isoler l'influence des différents paramètres qui affectent la distribution du flux thermique à l'interface tribométrique, comme la conductivité thermique, la diffusivité, la conductivité et les pressions réelles de contact [114]. A la multitude de paramètres influençant le flux thermiques s'ajoute la grande variabilité de ces paramètres en fonction de la température dans la zone de frottement.

Une autre hypothèse introduite par Reddy et al. en 1994 est basée sur la présence de contraintes résiduelles dans la surface de frottement [115]. Ils ont étudié les mécanismes de rupture observés dans des alliages aluminium-silicium lors d'essais de grippage. A partir de résultats expérimentaux de frottements non lubrifiés, ils ont déterminé que les ruptures ductiles sont à l'origine du grippage lorsque la contrainte de cisaillement, à une profondeur critique sous la zone de contact, est supérieure à la résistance au cisaillement du matériau (cf. figure 16). Cette dernière est elle-même fonction de la température du matériau. Cette hypothèse est étayée par l'important écoulement plastique observé lors des phénomènes de grippage [116]. Cependant cette hypothèse ne prend pas en compte l'évolution de la charge normale.

Plus récemment en 2005, Ajayi propose que le grippage soit causé par une accumulation d'évènements résultant en une déformation plastique de la région subsurfacique, sous la zone de frottement [117]. Cette déformation plastique est causée par l'instabilité du cisaillement plastique adiabatique, qui lorsque les contraintes dans le système tribologiques sont supérieures à la limite d'élasticité du matériau, conduit à une déformation plastique.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2

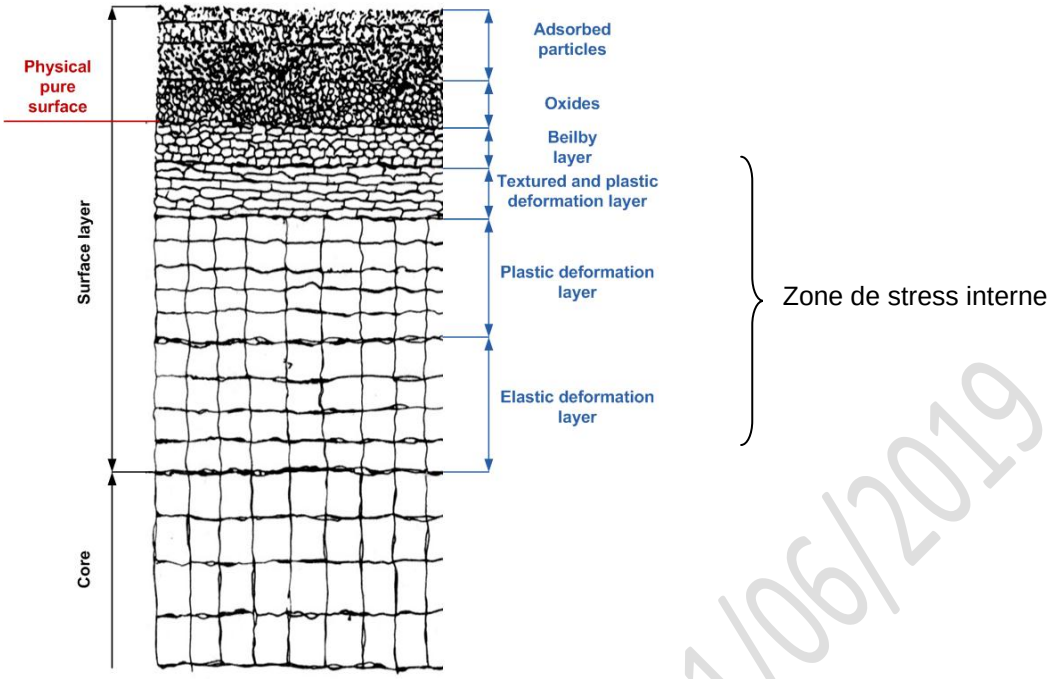


Figure 17 : Schémas multicouches des déformations surfaciques des métaux - Échelles non respectées (D'après Wojciechowski 2013 [50])

Lorsque les conditions de glissement sont maintenues, la déformation plastique s'intensifie et la densité de dislocations augmente, ce qui induit l'écrouissage du matériau. Le travail produit lors de la déformation plastique est converti en chaleur qui contribue à affaiblir le matériau déformé, lorsque la chaleur générée n'est pas évacuée hors de la zone de contact. La déformation plastique est considérée comme instable lorsque le taux d'affaiblissement devient supérieur au taux d'écrouissage.

L'oxydation joue un rôle important dans le mécanisme de grippage, dans la mesure où la présence d'un film d'oxyde protège la surface contre l'usure. Selon Cutiongco et Chung le grippage peut être prédis en se basant sur la cinétique de formations et de dégradation des oxydes métalliques [118]. Pour les fontes ductiles, la couche d'oxyde est principalement formée de Fe_2O_3. Lorsque le taux d'enlèvement d'oxyde est supérieur à leur taux de formation, le frottement va arracher la couche protectrice d'oxyde et provoquer l'oxydation du métal. Les taux de formation d'oxydes sont obtenus à partir d'essais statiques, alors que le taux d'enlèvement des oxydes sont acquis à partir d'essais d'usure sous vide, ce qui constitue le principal défaut de cette hypothèse.

5.2. Comportement du film de lubrifiant

Lors de l'introduction d'un lubrifiant dans une interface tribologique, celui-ci génère des interactions chimiques avec les surfaces des matériaux antagonistes. Ainsi, la couche

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

supérieure des surfaces en frottement est recouverte par un film tribologique composé de couches adsorbées de lubrifiant. Les interactions entre le lubrifiant et les matériaux jouant un rôle prépondérant dans l'apparition du phénomène de grippage, les réactions tribologiques contribue à l'amélioration ou à la réduction de la résistance à l'usure des matériaux au niveau de l'interface de frottement. La formation de ce film tribologique dépend de différents facteurs comme l'affinité chimique entre le lubrifiant et les matériaux, la charge appliquée ou encore la vitesse de frottement. La composition chimique ainsi que la morphologie des couches de tribofilms sont fonction du niveau d'oxydation de la surface, de la déformation plastique, des interactions chimique, des compatibilités entre les matériaux antagonistes et de la manière dont les débris d'usure (copeaux, écailles…) sont comprimés lors du frottement [119].

Les propriétés mécaniques de ce film de lubrifiant, et plus particulièrement sa dureté qui est supérieure à la somme des duretés des éléments qui le constituent, peuvent retarder l'avènement de la transition de l'usure simple à l'usure catastrophique [120-121]. L'épaisseur du film peut varier du nanomètre au micromètre en fonction de la pression de contact et du régime de lubrification établi. Par exemple, une augmentation de l'épaisseur de film de 10 à 70µm a été mesurée lors d'une augmentation de la charge normale de 10 à 380N dans un contact entre l'alliage A356 et l'acier 52100, pour une vitesse de frottement de 0,8 m/s [121]. L'épaisseur des tribofilms est donc fonction de la nature des matériaux en contact, du régime de lubrification établi et du produit de la pression nominal de contact (P) et de la vitesse de frottement (V) [122].

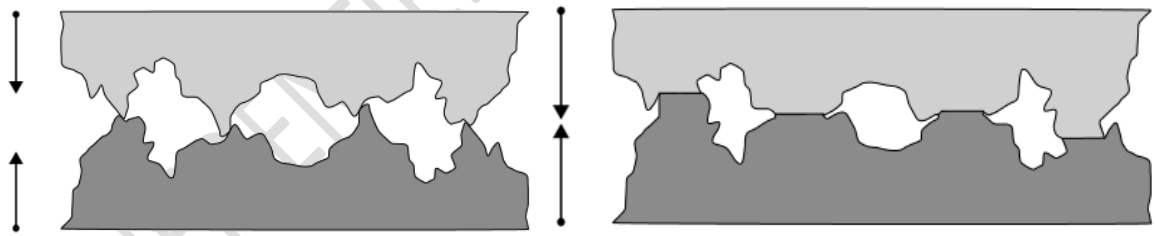


Figure 18 : Mécanismes de contacts des aspérités des surfaces en frottement

La présence de défaut dans l'intégrité du film de lubrifiant génère localement des contacts directs entre les aspérités des surfaces antagonistes (cf. figure 18). La caractérisation du phénomène de grippage résulte donc d'une analyse multi-échelles permettant d'identifier les mécanismes d'usures à l'échelle macroscopique et les phénomènes de soudure à l'échelle microscopique. Il est ainsi possible d'influencer ou de contrôler la résistance à l'usure catastrophique à travers le traitement de la surface d'un matériau permettant de contrôler la rugosité, les contraintes résiduelles ou encore l'énergie de surface.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

Afin d'étudier les performances des lubrifiants, il est nécessaire de maintenir pendant les essais les couples matériaux/surface constants. De nombreuses normes de qualification des performances des huiles en essais de grippage existent [123]:

- La norme ASTM D5182, « Standard test method for evaluating the scuffing load capacity ols (FZG visual method) », basée sur des essais de grippage sur des engrenages moteur selon une procédure de 12 paliers de 15 minutes, suivis d'une analyse visuelle après chaque étape.
- La norme ASTM D6078 « Standard test metho for evaluating lubricity of diesel fuels by the scuffing load ball-on-cylinder lubricity evaluator (SLBOCLE) »
- La norme ASTM D6425 (haut débit d'oscillation linéaire) « Standard test method for measuring friction and wear properties of extreme-pressure lubricating oils using SRV test machine »

5.3. Principes d'investigations de l'usure catastrophique

Afin de simuler les phénomènes de grippages, de nombreuses configurations de contact peuvent être employées. La figure 19 reprend quelques-unes des conditions de tests classiquement développées pour la prédiction des phénomènes de grippage et d'usure et la caractérisation des performances des huiles pour engrenages.

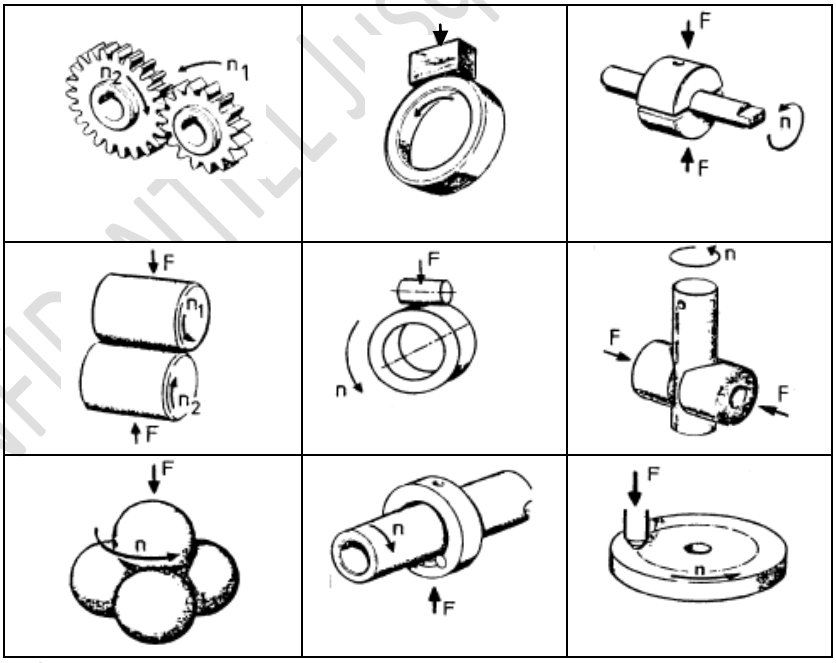


Figure 19 : Schémas des configurations de contact permettant de simuler le grippage [123]

La multitude de configurations de contact existantes permet de couvrir la majorité des contacts rencontrés dans le cadre de la mise en forme des métaux. On retrouve ainsi des contacts de types engrenages, bloc/disque, roulements, bille/plan… Les plateformes

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

tribologiques permettent de simuler les systèmes industriels en caractérisant le comportement des matériaux dans des conditions de frottements purs. Par exemple, dans le cas de roulements, le frottement est produit à l'interface des extrémités des rouleaux, et apparait lorsque ceux-ci sont soumis à une forte accélération sous charge. Dans le cas des butées, un grippage peut se produire si la charge est trop légère par rapport à la vitesse de rotation. Le grippage peut-être également dû à une quantité insuffisante de lubrifiant à l'interface de frottement. Il est possible d'éviter ce grippage, dans une large mesure, en choisissant un lubrifiant approprié. Ces configurations permettent de reproduire des mouvements de glissement unidirectionnels, mais également alternatifs, comme pour de nombreux composants clés des moteurs (pistons, injecteurs de carburant, actionneurs, guides de soupape).

5.4. Les approches expérimentales

Il existe deux approches expérimentales possibles qui permettent d'étudier l'activation du phénomène de grippage. Ces 2 approches diffèrent sur leurs modes d'application de la charge normale ainsi que sur la quantité de lubrifiant mise en jeu.

La 1ère approche est basée sur un test au cours duquel la charge normale est progressivement augmentée, jusqu'à la rupture du film de lubrifiant et l'initiation du grippage. Ce test est le plus souvent rencontré dans la littérature. La charge normale est appliquée par paliers croissants comme l'illustre la figure 20, jusqu'à la modification rapide et radicale du coefficient de frottement. Le système tribologique est placé dans un bain de lubrifiant, qui est ainsi apporté au niveau de la zone de contact, sur la partie supérieure du disque en rotation, par la combinaison de la capillarité et de l'effet de la force centrifuge. Le lubrifiant ne constitue pas un facteur limitant, ce qui permet de caractériser le phénomène de grippage pour de fortes charges normales. Cette méthode est la plus utilisée en raison du temps réduit nécessaire pour initier le phénomène de grippage. Cependant, cette configuration, basée sur l'application de paliers de charge permettant de déterminer la charge critique, n'est pas représentatif des conditions réelles. Le temps de latence pour chaque charge appliquée permet l'accumulation des dommages sous la surface, ce qui ne reproduit pas les mêmes dommages que si la charge avait été maintenue constante pendant la même durée de temps au niveau de charge engendrant le grippage. Ainsi les essais par palier de charge n'abordent pas la question de l'initiation et de la propagation localisées des dommages liés aux grippages. L'inconvénient principal de cette approche est de favoriser une transition rapide entre le régime de lubrification limite et l'activation du grippage, ce qui limite fortement l'analyse critiques des performances des lubrifiants, à travers la détermination du point de

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

rupture du tribofilm. Cependant, il est possible de déterminer le coefficient de frottement et de déterminer ainsi les bases des scénarios possibles d'activation du grippage.

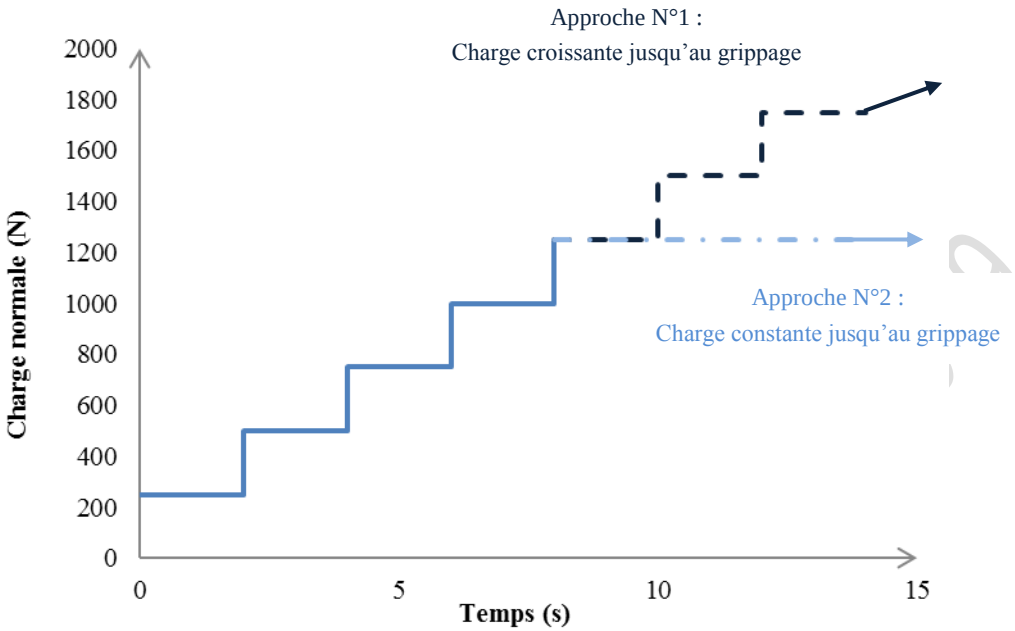


Figure 20 : Evolution de la charge normale appliquée lors des essais de grippage

La 2ème approche est basée sur la mesure de la résistance limite du film de lubrifiant, par la détermination du temps nécessaire à l'activation du grippage, pour un couple de charge normale et de vitesse de frottement donné. La charge normale est progressivement augmentée, jusqu'à une valeur seuil où elle est maintenue jusqu'à l'initiation du grippage. Lors de ces essais, seule 1 à 2 gouttes de lubrifiant sont déposées directement sur la surface du disque en rotation, le lubrifiant constitue ainsi le facteur limitant. Comparée à la 1ère méthode, cette dernière ne permet pas d'appliquer de fortes charges normales, ni de réaliser des essais de longue durée, ce qui tend à réduire le taux d'usure final de l'échantillon. Cependant, le principal avantage de cette configuration de test est de ralentir la transition entre la phase de régime d'usure en lubrification limite et l'activation du grippage. Ce ralentissement favorise la caractérisation critique des performances des lubrifiants ainsi que l'analyse de l'évolution de la température en cours de test.

5.5. Comportement de la fonte à l'usure catastrophique

Dans son étude, Han met en évidence une différence entre les mécanismes de grippage pour l'acier 1080 et pour la fonte grise [124]. Le 1er présente un important taux de déformation plastique lors du grippage, alors que le 2nd est caractérisé par un taux d'enlèvement de matière conséquent. Ainsi dans le cas de la fonte grise, c'est la propagation

CONFIDENTIEL JUSQU'AU

des fissures qui est responsable de l'initiation du grippage. De plus la résistance au grippage de l'acier 1080 est supérieure à celle de la fonte dans le cas de frottement alternatif. Le film d'oxyde formé en amont du grippage, lors d'essais de frottement par rotation, conduit ainsi à une meilleure résistance à l'abrasion de la fonte grise. La présence de graphite influence également l'initiation du grippage. Suh et all. détermine l'évolution de la composition chimique de la fonte grise suite à un essai de grippage [122]. La teneur en manganèse est ainsi réduite de près de 50%, ce qui suggère une perte de l'élément majeur du revêtement protecteur de surface. Inversement, la teneur en oxygène augmente de manière significative localement, en raison de la très forte oxydation surfacique au niveau de la zone de frottement.

5.6. Détermination des paramètres clé du grippage

L'usure d'un matériau par grippage peut être caractérisée à partir de paramètres mécaniques, comme le facteur limite pv, ou tribologiques, dont le coefficient et le travail de frottement. L'ensemble des paramètres critiques sont listés ci-dessous.

- Le temps d'activation du grippage et de la rupture

Les expériences de grippage permettent d'évaluer la résistance maximale d'un film lubrifiant avant rupture sous sollicitations mécaniques. Expérimentalement, cette résistance maximale est déterminée à partir du temps d'activation du phénomène de grippage. La détermination du temps d'activation permet, en fonction de l'approche expérimentale choisie, soit de remonter à la charge normale critique, soit de comparer les performances du lubrifiant. Ainsi les temps d'activation du grippage puis de la rupture sont enregistrés. Wojciechowski détermine dans son étude [50] les temps d'activation du grippage pour un système tribologique constitué d'un disque d'acier AISI 4130, d'un bloc de fonte à graphite lamellaire et d'une huile d'engrenage contenant des additifs anti-usures et extrême-pression. Les temps d'activation ainsi déterminés varient de 530 à 950s, en fonction de l'influence de la rugosité de surface.

- Mesure de la température

La température de l'interface tribologique peut être mesurée en continu durant tout l'essai de grippage. L'évolution de la température renseigne sur la nature des phénomènes présents dans la zone de contacts (phénomène d'oxydation, d'adhésion…).

CONFIDENTIEL jusqu'au 17/06/2019

- Le travail de grippage (*W*)

Le travail d'usure représente l'énergie nécessaire à apporter à un système tribologique pour initier le grippage. Il est égal au produit de la force de frottement par la longueur de frottement, et est exprimé en Joules. Dans le cadre d'essais de grippage, la force de frottement est déterminée à partir du couple de frottement. Ce dernier est habituellement mesuré en continu pendant l'essai. Il est possible de déterminer la force de frottement (F_F en N) à partir du couple de frottement (M_F) et du diamètre du cylindre (d) selon l'équation suivante :

$$M_F = F_F \cdot \frac{d}{2}$$

Le déplacement de frottement (l) est conditionné par la géométrie du cylindre sélectionné, et est déterminé selon la formule :

$$l = \frac{\Pi dv}{60}$$

Avec *v* la vitesse tangentielle du cylindre ($m.s^{-1}$)

Il est alors possible de déterminer le travail de frottement par la relation suivante:

$$W = \frac{2M_F}{d} \cdot \frac{\Pi dv}{60} = \frac{\Pi v}{30} M_F$$

Toutefois, cette valeur correspond au travail pour un instant donné. Afin de connaitre le travail total nécessaire pour activer le phénomène de grippage, il est nécessaire d'intégrer le travail sur toute la durée du test. Le travail est donc défini comme la somme du travail associé à chaque couple force de frottement / durée du palier (t), pour un nombre (n) de palier.

$$W = \frac{\Pi v}{30} \sum_{i=1}^{n} M_{Fi} \cdot t_i$$

Le couple de frottement est considéré constant à chaque palier, ce n'est que lors de l'initiation du phénomène de grippage que le couple augmente rapidement. La détermination du travail de grippage est stratégique dans l'étude de l'initiation du grippage, dans la mesure où il intègre des grandeurs tribologiques comme la force de frottement et fournit ainsi des informations plus complexes sur les conditions de frottement, d'usure et de grippage. Il est donc pertinent d'appliquer le travail comme un facteur déterminant de l'activation du grippage. Le travail renseigne également spécifiquement sur la valeur de l'énergie nécessaire à l'activation de l'usure catastrophique. Ainsi, un travail d'usure important traduira une importante consommation d'énergie par le système tribologique pour casser les

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

jonctions formées entre les deux surfaces en mouvement et donc une grande performance du lubrifiant.

- Limite pression-vitesse (pv)

Outre le coefficient de frottement, le facteur limite pv est également un paramètre clé, souvent utilisé pour caractériser le comportement des matériaux dans des applications tribologiques. La limite pv, exprimé en MPa.m.s^{-1}, est égale au produit de la pression par la vitesse de glissement, au-delà de laquelle le matériau n'est plus utilisable dans des applications tribologiques. En effet, au-delà de cette limite, qui résulte de l'augmentation de la température suite à un auto-échauffement, le matériau est soumis à une déformation, à un ramollissement, à une fusion ou à une usure importante. Ce facteur caractérise donc la limite d'utilisation du matériau pour un système dynamique donné. Des exemples de valeurs de limite pv pour différents matériaux, utilisés dans le cadre de roulements, sont classées dans la figure 21.

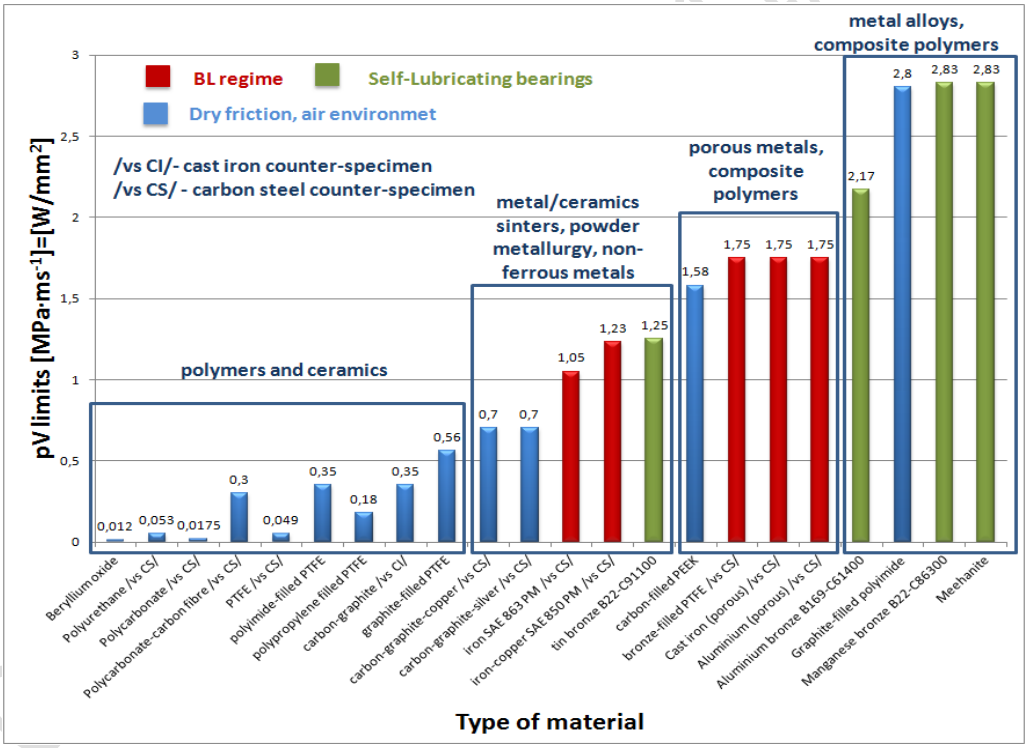


Figure 21 : Classement des limites pv pour différents matériaux de roulements (Données industrielles) [125]

Les limites pv sont inférieures à 0,6 MPa.m.s^{-1} pour les polymères et céramiques, elles sont comprises entre 0,7 et 1,3 MPa.m.s^{-1} pour les métaux non ferreux, entre 1,58 à 1,8 MPa.m.s^{-1} pour les métaux poreux et les polymères composites, enfin les alliages et des polymères composites ont une limite supérieure à 2.1 MPa.m.s^{-1}. Selon Bushan, le facteur limite pour la fonte, déterminé lors de frottement avec un acier, est de 1,75 MPa.m.s^{-1}. Aucune étude

n'existe déterminant le facteur limite pv pour la fonte à graphite sphéroïdale. En 1981, Sugishita avait initié l'étude de l'influence de la vitesse de glissement et de la charge appliquée sur le coefficient de frottement pour une fonte à graphite lamellaire [126]. Dans le cadre de l'étude de l'initiation du phénomène de grippage, le coefficient limite pV peut guider la réflexion, cependant il ne tient pas compte de certaines propriétés des matériaux comme ses caractéristiques physico-chimiques, ainsi que la morphologie et la rhéologie de la surface en frottement. En se basant sur des résultats expérimentaux, Sheiretov détermine que dans le cadre du grippage, la limite pv est constante [119].

6. Conclusion partielle

Cette synthèse bibliographique permet de mettre en évidence le contexte tribologique de l'étude prospective de nouvelles voies d'applications des huiles de transformateur régénérées.

Dans la 1ère partie, une description des principes de l'usinage des métaux est présentée. L'usinage est un procédé complexe combinant différents phénomènes aux interfaces outil/pièce et outil/copeau, à savoir des sollicitations mécaniques et thermiques ainsi que des phénomènes physico-chimiques. Ces sollicitations génèrent des endommagements des interfaces de frottements par différents modes d'usures, dont le principal mode identifié dans le cadre de la coupe est l'abrasion. L'introduction de lubrifiant dans le système tribologique a un triple objectif, d'assurer une bonne lubrification des surfaces en frottement, d'évacuer l'énergie thermique générée et d'évacuer les débris d'usure hors de la zone de frottement.

Le rôle du lubrifiant, ainsi que ses mécanismes d'action sont présentés plus en détail dans les parties 2 et 3. Pour les différents modes de lubrification, le contact entre deux solides séparés par un lubrifiant est décrit complètement par la courbe de Striebeck, qui identifie 3 modes : le régime de lubrification limite, le régime mixte et le régime élasto-hydrodynamique. La caractérisation d'un système tribologique est complexe, il faut cependant retenir l'importance de l'écoulement du lubrifiant situé dans l'environnement proche du contact, de l'adsorption de molécules de lubrifiant sur la surface, et des réactions physico chimiques dans la zone de contact. L'approche de la lubrification doit être multidisciplinaire et intégrer des paramètres mécaniques, morphologiques et physico-chimiques. La texturation de surface constitue un procédé unique permettant d'améliorer l'efficacité du lubrifiant dans un système tribologique. Les matériaux peuvent être naturellement texturés comme la fonte à

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

graphite sphéroïdal ou usinés afin de recréer un réseau de motifs, qui constitueront des réservoirs à lubrifiant.

La 4ème partie s'attache à présenter l'approche expérimentale de la coupe, par la définition des phénomènes élémentaires gouvernant la réaction d'un matériau à un grain abrasif à l'échelle microscopique à travers des essais sclérométriques. Il apparait, au vue de cette synthèse bibliographique que les processus d'endommagement de la fonte sont liés à la déformation plastique ainsi qu'à l'instabilité des nodules de graphite et de la matrice environnante. Il est donc nécessaire de caractériser complètement la fonte testée avant tout essai de sollicitations mécaniques. La sclérométrie est la technique la plus adaptée pour caractériser le comportement de la fonte en usure abrasive à travers la définition de la cartographie de ses modes de déformation. La qualification des performances des lubrifiants peut ainsi être déterminée par la détermination des taux de déformation.

La dernière partie est consacrée à l'analyse des mécanismes de frottements survenant lors de la rupture du film de lubrifiant. Ce phénomène, classiquement rencontré dans les moteurs, est associé à une lubrification insuffisante ou inexistante. Ainsi, lorsque deux surfaces incorrectement lubrifiées glissent l'une contre l'autre sous charge, un transfert de matière peut se produire d'une surface à une autre, ce phénomène est appelé grippage ou usure catastrophique. Les surfaces résultantes présentent un aspect « déchiré », cependant les dommages issus d'un grippage sont difficilement quantifiables. Lorsqu'un grippage apparait, le matériau est généralement chauffé à des températures telles qu'il se produit un écrouissage, qui entraîne localement des concentrations de contraintes qui peuvent causer un craquelage ou un écaillage. Le grippage se produit de manière non uniforme et peut conduire à la rupture des matériaux peu résistants. Les paramètres clés de l'étude du grippage sont l'évolution du coefficient de frottement ainsi que le travail de grippage.

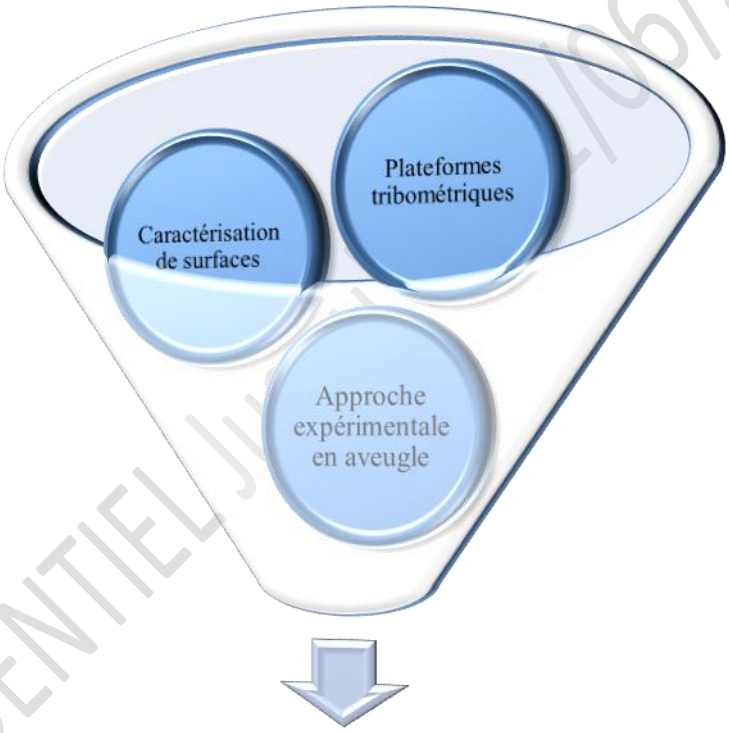
Suite à ce bilan portant sur les mécanismes de l'usure abrasive et de l'usure catastrophique, spécifiquement dans le cas de la fonte à graphite sphéroïdal, le prochain chapitre s'attachera à présenter les conditions opératoires mises en place dans le cadre de cette étude. Dans un 1er temps les matériaux sélectionnés dans le cadre de cette étude, à savoir la fonte à graphite sphéroïdal et des huiles d'origines différentes, seront présentées. Dans un 2nd temps, les plateformes tribologiques ainsi que les techniques de caractérisations de surfaces sélectionnées seront présentées.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/06/2019

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

PARTIE II :

Matériels et Méthodes



Approche expérimentale

CONFIDENTIEL JUIN 2019

Dans cette partie nous détaillerons les matériaux, les protocoles d'essais ainsi que l'ensemble des techniques - des plateformes tribologiques aux équipements de caractérisation de surface - de cette étude. Dans un 1er temps, les matériaux sélectionnés, à savoir les hydrocarbures et la fonte à graphites sphéroïdal, sont présentés, avec un descriptif complet de leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques et rhéologiques. Dans un 2ème temps sont présentées les plateformes tribologiques utilisées pour caractériser le comportement des lubrifiants à l'usure abrasive et à l'usure catastrophique. Le choix stratégique des différents paramètres opératoires est notamment discuté. Enfin, dans un dernier temps, une présentation des techniques d'analyse de surface est réalisée en s'attachant à définir les limites et avantages de chaque technique sélectionnée.

1. Caractérisation des matériaux de l'interface tribologique

1.1. Les hydrocarbures

Dans le cadre de cette étude, 3 types d'hydrocarbures de différentes origines ont été sélectionnés :

- Des lubrifiants commerciaux neufs,
- Des huiles de transformateur usagées,
- Des huiles de transformateur régénérées.

Pour des raisons tribologiques, les 3 principaux types d'hydrocarbures de cette étude ont des viscosités cinématiques proches permettant de comparer leurs réactivités physico-chimiques sans interférences de leurs caractéristiques rhéologiques.

1.1.1. Les huiles de transformateur usagées

1.1.1.1. Définition & filière de collecte

Une huile usagée est définie comme étant '*une huile minérale ou synthétique, lubrifiante ou industrielle, qui est devenue impropre à l'usage auquel elle était destinée*' [127]. Les huiles usagées sont considérées comme des déchets, et doivent à ce titre respecter la Directive cadre déchets du 19 novembre 2008, transposée en droit français par ordonnance du 17 décembre 2010. Les huiles usagées sont collectées sur l'ensemble du territoire national par des organismes agréés. Les huiles usagées dotées de caractéristiques physico-chimiques différentes sont collectées séparément afin de faciliter leur revalorisation future, dans le cas où un mélange empêche leur traitement. Ainsi les huiles de transformateur sont collectées selon un processus unique, isolé des autres filières de collecte. En France,

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

environ 50 entreprises possèdent un agrément pour collecter les huiles usagées pour 40 sites possédant une autorisation de traitement, dont 6 seulement pour les huiles usagées claires, dont font partie les huiles de transformateurs.

L'expertise de la société Daffos et Baudasse a permis de mettre en évidence l'existence de 4 origines différentes de pollution des huiles de transformateur par les PCB, à partir de la date d'interdiction de production et d'utilisation de ces derniers:

- Une pollution accidentelle lors d'une opération de complément d'huile.
- Une pollution historique du transformateur.
- Une contamination croisée sur les unités de production, utilisées par le passé indifféremment pour la production de PCB et d'huiles diverses.
- Une pollution de la charge d'huile lors des différentes phases de vie du produit au cours d'un contact avec un équipement pollué (cuve de transport, unité mobile de traitement du transformateur...).

Ainsi une grande quantité d'huiles de transformateurs sont encore actuellement polluées par les PCB. La société Daffos et Baudasse, spécialisée depuis sa création en 1950 dans le retraitement des huiles industrielles, a fourni les échantillons d'huiles usagées.

1.1.1.2. Identification & caractérisation

L'étude porte sur 5 échantillons d'huiles usagées référencés de HU1 à HU5. Du fait de la complexité de la composition chimiques des produits pétroliers, l'analyse détaillée est difficile voire impossible. La spectroscopie moyen infrarouge (MIR), dont la région du spectre électromagnétique s'étend de 4000 à 400 cm^{-1}, permet d'observer les bandes d'absorption qui sont dues aux vibrations fondamentales des molécules. Les bandes observées sont le plus souvent bien résolues et relativement spécifiques. Ainsi il est possible d'attribuer la plupart des bandes à des groupements chimiques spécifiques. Afin de limiter les effets de saturation de signal dus aux importants coefficients d'absorption dans le MIR, les analyses sont réalisées en réflexion totale atténuée (HATR - Horizontal Attenuated Total Reflexion). La grande différence d'indice de réflexion entre le cristal et l'échantillon génère une réflexion totale du faisceau à l'intérieur du cristal, à ceci s'ajoute la propagation d'une onde progressive transversale, appelée onde évanescente, dans l'échantillon. Celui-ci absorbe une partie de l'énergie lumineuse, la réflexion totale est ainsi atténuée. De par sa simplicité de mise en œuvre, l'HATR est le principal mode d'échantillonnage pour l'analyse des produits lourds par spectroscopie MIR dans la littérature.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

L'analyse infrarouge est réalisée selon la norme ASTM 2412 [128], l'identification des différents groupes fonctionnels se fait en s'appuyant sur l'étude de Smith [129]. Pour faciliter l'analyse des groupements fonctionnels, seul un spectre moyen est présenté dans la figure 22.

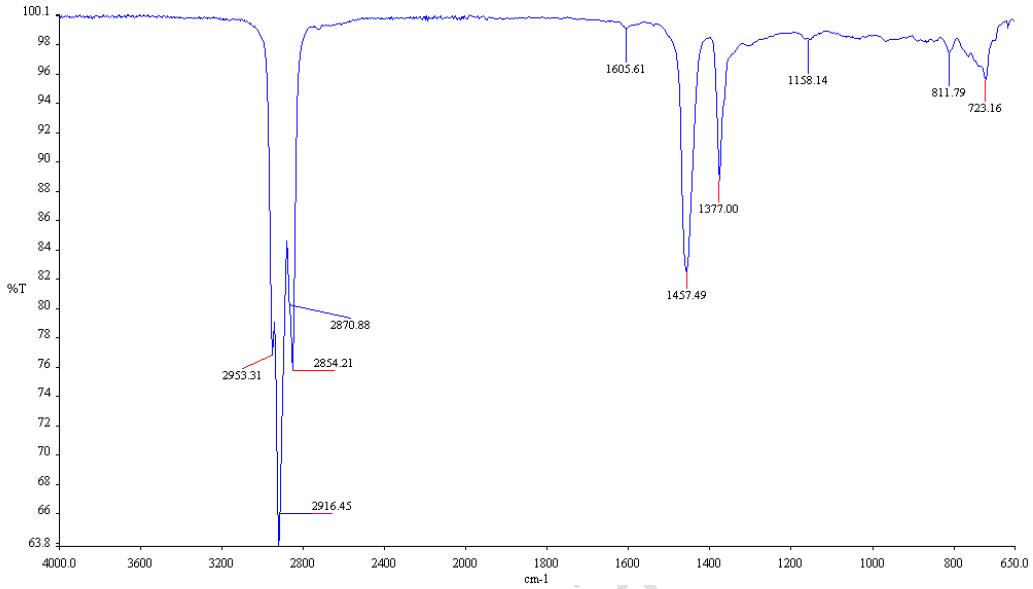


Figure 22 : Caractérisation par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier d'une huile de transformateur usagée.

L'ensemble des spectres obtenus pour les huiles de transformateurs usagées sont caractéristiques d'une huile minérale [130], et présentent des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Le rapport des pics d'étirements asymétriques des groupes CH_2 (2916 cm^{-1}) et CH_3 (2953 cm^{-1}) permet de caractériser la longueur de la chaine carbonée. Dans le cas des huiles de transformateur usagées, ce ratio est proche de 6,5. Il traduit une importante différence d'intensité des pics correspondants, et par conséquent d'un nombre de groupe CH_2 très supérieur au nombre de groupe CH_3, ce qui est caractéristique des chaines carbonées longues. L'analyse de l'huile ne montre aucun double pic, caractéristique de ramifications, autour de 1380 cm^{-1}. Le pic à 730 cm^{-1}, correspondant aux paraffines, est faible.

L'analyse du spectre infrarouge des huiles de transformateurs usagées permet de préciser la nature de ces huiles, à savoir des huiles minérales constituées d'un mélange de chaines longues sans ramification, de chaines naphténiques et de chaines paraffiniques. L'analyse des propriétés rhéologiques à travers la détermination de la viscosité permettra de confirmer la nature naphténique de ces huiles.

CONFIDENTIEL Jusqu'à

1.1.1.3. Propriétés physico-chimiques

Afin de caractériser complètement l'état physico-chimique de l'huile usagée à réception, une séquence analytique complète est réalisée sur chaque échantillon. Elle comprend un dosage de la teneur en eau par titrage coulométrique de Karl Fisher selon la norme NF EN 60814 [131], une détermination de la teneur en PCB par chromatographie en phase gazeuse selon la norme NF EN 61619 [132], une détermination de la viscosité cinématique selon la norme NF EN ISO 3104 [133], une détermination de l'acidité par titrage colorimétrique selon la norme NF EN 62021-2 [134] et une détermination de la couleur selon la norme NF ISO 2049 [135]. L'ensemble de ces techniques d'analyse sont détaillées dans l'annexe 2. Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Référence	Teneur en PCB (ppm)	Teneur en Eau (ppm)	Acidité (mg KOH/g huile)	Couleur	Viscosité (cSt à 40°C)
HU1	162	54	0,03	-	≈10
HU2	148	**166**	0,04	7	
HU3	147	50	0,2	5	
HU4	**963**	23	0,3	6	
HU5	75	43	**0,61**	13	

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'huiles de transformateur usagées.

La viscosité mesurée est la viscosité cinématique ($mm^2.s^{-1}$ ou cSt) qui correspond à la résistance à l'écoulement d'un liquide soumis à la pesanteur et non la viscosité dynamique ($mP.s^{-1}$) qui est égale au produit de la viscosité cinématique par la masse volumique, et qui correspond au rapport de la contrainte de cisaillement appliquée au gradient de vitesse d'un liquide. Pour les liquides newtoniens, la viscosité est constante pour toutes les vitesses de cisaillement et ne dépend que de la pression et de la température. Les huiles usagées sont également contaminées par la présence de particules, dépôts et sédiments, dont la caractérisation est détaillée dans l'annexe 3.

Les échantillons ont été soigneusement sélectionnés pour leurs caractéristiques physico-chimiques spécifiques : l'échantillon HU4 pour caractériser l'influence de la teneur en PCB, l'échantillon HU5 pour caractériser l'effet de l'acidité et l'échantillon HU2 l'effet de la teneur en eau.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

1.1.2. Les huiles régénérées

1.1.2.1. Origine des échantillons

Les huiles de transformateur revalorisées résultent d'un mélange d'huiles de transformateur usagées collectées sur l'ensemble du territoire national et traitées au sein de la société Daffos et Baudasse afin d'éliminer les produits de dégradation et les polluants. Chaque année, la société revalorise jusqu'à 2000 tonnes d'huiles diélectriques sur son site de Villeurbanne.

1.1.2.2. Procédés de revalorisation

Il existe de nombreux procédés de revalorisation des huiles de transformateurs usagées. Le choix du procédé à appliquer est fonction de la nature de la pollution et de la contamination de l'huile. Différentes phases de traitement, de la filtration, à la centrifugation en passant par la déshydratation permettent d'éliminer les polluants tels que l'eau, les particules ou encore les produits acides. L'élimination des PCB dans les huiles diélectriques est une étape clé du procédé de revalorisation. De nombreuses recherches portent sur le développement de procédés de déchloration des huiles diélectriques.
Les principales voies de traitement sont identifiées ci-dessous:

- Un traitement biologique basé sur une transformation microbienne et une dégradation des PCB en milieu anaérobique [136-137]
- Des traitements utilisant diverses sources d'énergie : accélérateur de particules [138-139], ultra-violet par photolyse directe [140], micro-ondes [141].
- Des traitements chimiques basés sur l'utilisation de particules métalliques: sodium [142], calcium [143]...

Le traitement appliqué au sein de la société Daffos et Baudasse est une valorisation-matière par déchloration des molécules de PCB dont le principe général est présenté dans la figure 23. La 1ère étape est une phase de déshydratation par chauffage convectif de la charge d'huile afin de réduire la teneur en eau initiale, qui peut être de l'ordre de 1%, à une teneur inférieure à 50 ppm. La 2ème étape du procédé est basée sur une neutralisation au sodium des atomes de chlores. Ce procédé permet d'éliminer de l'huile les composants organiques chlorés au moyen de sodium métallique sous forme finement répartie, et par conséquent de réduire la teneur en PCB en dessous de la limite légale en vigueur. Les dernières étapes de décantations et de centrifugation permettent d'éliminer tous les constituants solides (boues acides) de la charge d'huile.

CONFIDENTIEL jusqu'au 17/06/2019

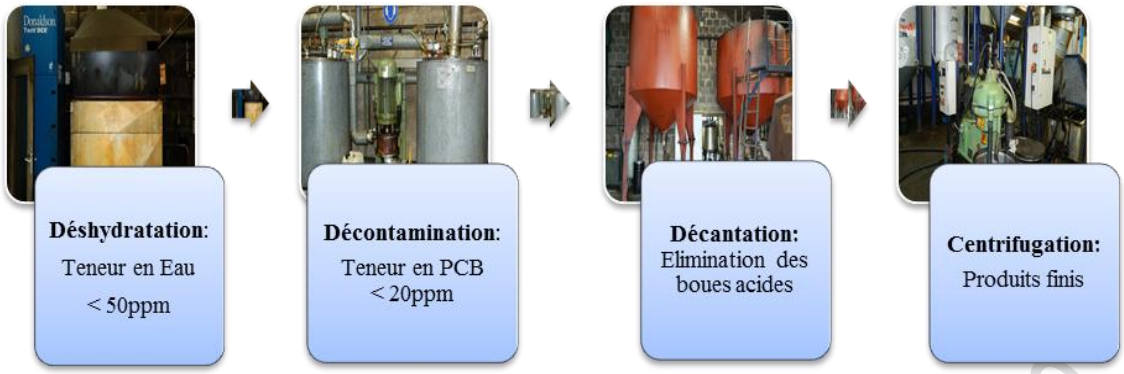


Figure 23 : Principe du procédé de revalorisation des huiles de transformateur usagées.

Les schémas de procédés sont détaillés en annexe 4. Les caractéristiques physico-chimiques du produit final sont répertoriées dans le prochain paragraphe.

1.1.2.3. Compositions et propriétés physico-chimiques

Dans le cadre de cette étude 15 échantillons d'huiles régénérées référencés de S-HR1 à S-HR10, et de G-HR1 à G-HR5 ont été sélectionnés. Les échantillons ont été analysés suivant la séquence analytique décrite précédemment. L'ensemble de leurs caractéristiques physico-chimiques sont listées dans les tableaux 3 et 4. Les huiles étant revalorisées conformément au cahier des charges clients, certaines peuvent avoir des teneurs en PCB supérieures à 2ppm mais règlementairement inférieures à 50ppm, toujours en conformité avec la législation en vigueur.

Réf.	Teneur en PCB (ppm)	Teneur en eau (ppm)	Viscosité (cSt à 40°C)	Acidité (mg KOH/g huile)	Couleur	Tension de claquage (kV)
S-HR1	<2	20	≈10	0,01	8	73,5
S-HR2	<2	31	≈10	0,01	11	25,4
S-HR3	<2	50	≈10	0,02	10	80,8
S-HR4	<2	65	≈10	0,01	10	25,4
S-HR5	<2	86	≈10	0,01	10	-
S-HR6	6	60	≈10	0,02	11	20,3
S-HR7	12	38	≈10	0,01	11	26,3
S-HR8	12	52	9,3	0,01	10	14,3
S-HR9	15	51	10,7	0,01	12	16,5
S-HR10	18	45	10,6	0,04	12	32,9

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'huiles de transformateurs régénérées testées en compression.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

Référence	Teneur en PCB (ppm)	Teneur en eau (ppm)	Viscosité (cSt à 40°C)	Acidité (mg KOH/g huile)	Couleur
G-HR1	<2	35	≈10	0,01	12
G-HR2	7	40		0,01	
G-HR3	8	29		0,02	9
G-HR4	7	43		0,01	10
G-HR5	<2	58		0,01	10

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'huiles de transformateur régénérées testées en cisaillement.

Les échantillons sélectionnés sont représentatifs des lots d'huiles revalorisées mis sur le marché par la société Daffos et Baudasse. L'analyse des tensions de claquage est réalisée suivant la norme NF EN 60 156 [144]. Les tensions de claquages obtenues sont majoritairement inférieures aux valeurs requises pour une application en tant que diélectrique, ce qui justifie le non-réemploi de ces huiles dans des transformateurs. En effet selon la norme NF EN 60422 [145], la limite critique nécessitant une intervention sur la charge d'huile est de 30kV, une valeur correcte étant de 30-40kV pour des transformateurs de puissance de tension de réseau maximale supérieure à 72,5kV, et 50-60 kV pour des transformateurs de puissance de tension de réseau maximale supérieure de 75 à 400kV.

Les spectres infrarouges des huiles régénérées sont identiques à ceux des huiles usagées, leurs coefficients de corrélation étant supérieures à 0,99. Les différences de compositions entre ces huiles, suite à l'élimination des contaminants et des polluants, ne peuvent être quantifiées en raison de teneurs en contaminants inférieures aux limites de détection de la technique.

1.1.3. Les lubrifiants commerciaux

1.1.3.1. Origines & compositions

Les huiles commerciales sélectionnées sont toutes préconisées dans le cadre de la mise en forme des métaux. La société Condat a fournis une huile de base naphténique neuve, Hygold 60, référencée HNT9. Cette huile est utilisée couramment en mélange avec d'autres fractions d'huiles et après additivation en tant que lubrifiant, liquide excipient ou encore graisse... La société Ferry Capitain a fournis différents échantillons de lubrifiants utilisés au cours des étapes d'usinages de la fonte au sein même de la société, spécialisée dans la fabrication d'engrenages de grandes tailles. L'huile Quaker Cut est un fluide d'usinage et de

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

rectification, utilisé particulièrement dans la coupe en raison de sa grande efficacité dans le dégagement de copeaux et de son pouvoir lubrifiant. Ce lubrifiant extrême-pression est un mélange d'une base minérale raffinée aux solvants et d'additifs, exempt de chlore. L'huile Malleus est un lubrifiant extrême pression utilisé en graisse automobile et industrielle, constitué d'un mélange d'huile de base paraffinique, d'huile de synthèse et d'un package d'additifs dont le disulfure de molybdène pour une teneur de 3 à 5%. L'huile Kluber Fluid est un lubrifiant pour grand pignon, constitué d'un mélange d'une huile minérale et d'une huile synthétique additivée. Enfin, la graisse Ceplattyne est utilisée dans les opérations de rodage et est exempte de graphite. Les huiles commerciales sélectionnées possèdent des bases d'hydrocarbures variées afin de caractériser l'effet de la nature des chaines hydrocarbonées, dont les propriétés physico-chimiques sont présentées ci-dessous.

1.1.3.2. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des huiles commerciales sont répertoriées dans le tableau suivant :

Lubrifiant	Viscosité (cSt à 40°C)	Tension de claquage (kV)	Teneur en eau (ppm)	Référence
Huile commerciale additivée	22,8	32,1	250	Quaker Cut
Huile de base neuve	9,6	45	35	Hygold 60
Huile minérale	>100	*non applicable*	*non applicable*	Ceplattyn
Huile paraffinique et synthétique additivée	1625	*non applicable*	*non applicable*	Malleus
Huile minérale et synthétique additivée	16500	*non applicable*	*non applicable*	Kluber fluid

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles neuves commerciales

Les viscosités cinématiques élevées de la majorité des huiles commerciales n'autorisent pas la détermination des tensions de claquage et de la teneur en eau. Seules les huiles à faible viscosité, à savoir l'huile Quaker Cut et l'huile de base T9 ont pu être caractérisées complètement. En effet, selon les normes correspondantes, les méthodes utilisées ne s'appliquent que pour des liquides dont la viscosité cinématique est inférieure ou égale à 100 cSt à 40°C. L'ensemble des hydrocarbures commerciaux sélectionnés ne contiennent pas de PCB.

L'analyse par spectrométrie infra-rouge des hydrocarbures commerciaux permet d'établir une classification en 2 catégories, en se basant sur l'identification des principaux

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

groupements fonctionnels, les échantillons d'hydrocarbures Malleus, Quaker Cut et Hygold 60 (T9) ; les échantillons d'hydrocarbures Ceplattyne et Kluber fluid.

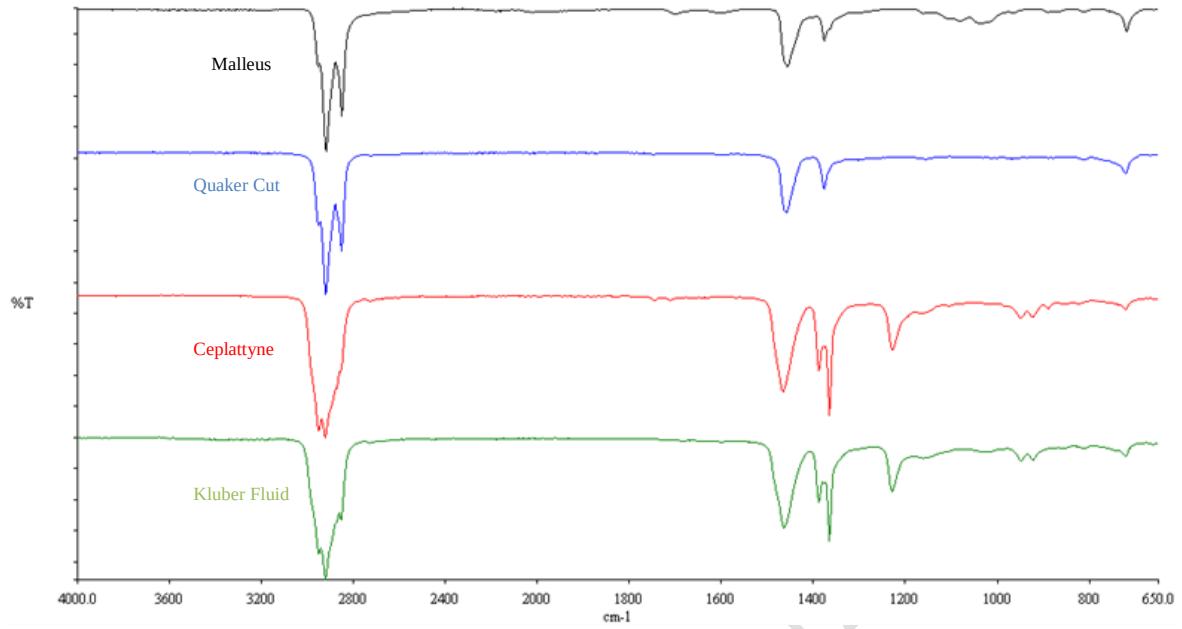


Figure 24 : Caractérisation par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des hydrocarbures commerciaux.

Les spectres infrarouges des hydrocarbures Hydold 60, Quaker Cut et Malleus présentent une excellente corrélation avec ceux des huiles de transformateurs, avec des coefficients de correspondance supérieures à 0,99. Cette correspondance traduit une similarité dans la longueur des chaines d'hydrocarbures. Cependant ils possèdent des coefficients de corrélation avec les autres produits commerciaux (Ceplattyne et Kluber Fluid) inférieurs à 0,50. Les différences observées entre ces 2 groupes d'hydrocarbures sont localisées dans 3 zones caractéristiques. La 1ère correspond aux longueurs d'onde de 2900-2800 cm^{-1} pour les pics d'étirements des groupes CH_3 et CH_2, le ratio des pics est proche de 1, ce qui corrélé à un pic à 720 cm^{-1} de très faible intensité, confirme la présence de chaines courtes. Le double pic à 1385 et 1365 cm^{-1}, avec un rapport d'intensités de 1:2, est caractéristique d'un mode de split 'umbrella' des groupements t-butyl [$-C(CH_3)_3$] ou isobutyl [$CH(CH_3)_2CH_2$]. Les 2 lubrifiants commerciaux, Ceplattyne et Kluber fluid, sont donc formés d'hydrocarbures à chaines carbonées courtes ramifiées. Les huiles Quaker Cut et Hygold60 présentent les caractéristiques les plus proches de celles des huiles de transformateurs. Elles seront préférentiellement sélectionnées au cours de cette étude.

Dans le cadre de cette étude, le 2ème élément constitutif du système tribologique est la fonte à graphite sphéroïdal, qui sera présentée dans le prochain paragraphe.

CONFIDENTIEL jusqu'au

1.2. La fonte à graphite sphéroïdal

1.2.1. Présentation de la fonte

1.2.1.1. Définition & classification

Le premier objet en fonte connue est un lion découvert en Chine en 502 av. J.-C, cependant son introduction en Europe n'a été effective qu'en 1200-1450 ap. J.-C [146]. En sidérurgie, la fonte est un alliage de fer riche de 2,1 à 6,67 % de carbone qui se solidifie suivant une eutectique. En dessous de 2,1% de carbone, on retrouve les aciers et les fers industriels [147]. Les composants majoritaires des fontes sont le fer (Fe), le carbone (C) et le silicium (Si). Elles étaient historiquement classées en 2 catégories, à savoir les fontes blanches et les fontes grises, en fonction de leur comportement à la fracture, qui dépend des procédés de fabrication. Les avancées technologiques ont permis de déterminer de nouvelles classifications basées sur les microstructures des fontes, à partir des formes de graphite (lamellaire, sphéroïdal...) et de la nuance de la matrice (ferrite, perlite, austénite...).

Dans cette étude, la fonte d'intérêt est la fonte à graphite sphéroïdal (FGS), qui n'a été développée qu'à partir de 1948. En raison de sa fiabilité, de son intérêt économique mais surtout de son excellent comportement mécanique, la production actuelle de FGS progresse dans tous les secteurs industriels ainsi que dans tous les pays [148].

1.2.1.2. Procédés de fabrication & marchés actuels

Les procédés d'élaboration de la fonte déterminent sa microstructure - de la nature de la matrice à la forme du graphite. Les microstructures sont déterminées lors de la phase de refroidissement, c'est-à-dire lors du passage de l'état liquide à l'état solide, en raison des différentes transformations qui interviennent et confèrent au matériau ses caractéristiques microstructurales bien particulières [149]. La formation du graphite sphéroïdal, résulte d'une phase d'inoculation basée sur l'addition de magnésium dans la fonte liquide, ce qui provoque la formation de nodules de graphite lors de la solidification [150].

La fonte à graphite sphéroïdal est largement utilisée dans de nombreux domaines (engrenage, vilebrequins de voitures et de camions, engins lourds, pistons, cylindre de laminoirs, vannes, tubes et charnières de portes) [151-152]. La pluralité d'applications possibles de la fonte à graphite sphéroïdal a motivé le choix de ce matériau dans la cadre de cette étude.

CONFIDENTIEL jusqu'au 17/06/2019

1.2.2. Structure métallographique

1.2.2.1. Origine de l'échantillon

L'échantillon de fonte est fourni par la société Ferry Capitain, fonderie spécialisée dans le sur-mesure pour l'industrie lourde et notamment l'usinage d'engrenage en fonte de grand diamètre. L'échantillon est une fonte à graphite sphéroïdal classée par la société Ferry Capitain FGS 500-7 selon la norme en vigueur [153]. Ce classement traduit une résistance à la rupture (Rm) de 500MPa et un allongement à la rupture (A) de 7%. Selon la norme NF EN 945 [154], la forme des précipitations de graphite est sphéroïdale, de classe VI. L'échantillon brut possède une face latérale oxydée, les autres faces correspondent à des faces de coupe.

1.2.2.2. Composition de la fonte

La fonte est un alliage métallique, composée majoritairement de fer (Fe) et de carbone (C) dont la teneur est supérieure à 2,1% [155]. L'excès de carbone provoque une formation de phase, conformément au diagramme de phase fer-carbone, qui confère à la fonte une structure composite. De nombreux agents d'alliage sont présents dans la fonte et assurent des fonctions diverses (durcissant, carburigène, graphitisant...), dont certains sont détaillés ci-après. La composition de l'échantillon de fonte testé est donnée dans le tableau suivant :

C	Ni	Si	Cu	Mo	Mn	Cr	Mg	P	Al/Co/Nb	S
2,65	4,89	1,94	1.69	0,43	0,37	0,1	0,041	0,019	0,01	0,004

Tableau 6 : Composition chimique de la fonte à graphite sphéroïdale avec les % des constituants prépondérants autre que le fer (Fe) (Informations Ferry Capitain).

En tant qu'agent fragilisant, le phosphore (P) ne peut avoir une teneur dépassant les 0,08% [156]. Le cuivre (Cu), l'étain (Sn) ou l'antimoine (Sb) sont utilisés en produits d'addition pour éviter la ferrite libre. Des teneurs importantes en silicium (Si) et en nickel (Ni) ont tendance à diminuer la dureté de la fonte et à accroitre sa ductilité par formation préférentielle de ferrite [147].

1.2.2.3. Structure métallographique

Il existe une grande diversité de nuances de fontes, définies à partir des combinaisons des éléments cités précédemment, dues d'une part à la forme du graphite et d'autre part à la nature de la matrice. Celle-ci se décline en différentes nuances en fonction de la structure métallographique prépondérante. Les matrices les plus courantes dans les fontes à

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

graphites sphéroïdales sont les matrices perlitiques, ferritiques et ferrito-perlitiques. La ferrite est composée d'atomes de fer assemblés, selon une structure cristallographique cubique centrée dans laquelle sont dissous les éléments d'alliage (Si, Mo...). La perlite est un agrégat formé par la juxtaposition de lamelles de ferrite et de cémentite, qui sont d'autant plus fines que la vitesse de refroidissement est élevée. Le carbone présent en excès dans la matrice peut être présent soit sous forme de cémentite, qui est un carbure de fer Fe_3C, de dureté élevée, qui se forme à partir de l'austénite lors d'un refroidissement rapide, soit sous forme de graphite lamellaire ou sphéroïdal [156].

La nature de la matrice contrôle les propriétés mécaniques de la fonte, et les noms de matrices sont généralement utilisés pour désigner les différents types de fontes à graphite sphéroïdal. Les FGS ferritiques sont caractérisées par une bonne ductibilité, avec des valeurs de résistance à la traction équivalentes à celles d'aciers à bas taux de carbone [157]. Les FGS perlitiques présentent une grande résistance à la fatigue, une bonne résistance à l'usure et une ductibilité modérée. Les FGS de type ferritique-perlitique sont des intermédiaires entre les deux types précédents. Il existe d'autres natures de matrices (martensitique, bainitique, austenitique et austempered) qui présentent des propriétés mécaniques différentes, mais qui n'ont pas été sélectionnées pour cette étude.

Une micro-oxydation de la surface permet de révéler la microstructure de la matrice, via une dissolution sélective de certaines zones sensibles, comme les joints de grains et de phases. Les produits utilisés sont généralement des solutions d'acide dans de l'eau ou des alcools [158-159], les principaux sont le Nital (2 à 5 ml d'acide nitrique (HNO_3) dans 95 à 98 ml d'éthanol) et le Picral (4 g d'acide picrique dans 100 ml d'éthanol). Le Nital à 4% est sélectionné pour caractériser la structure de l'échantillon. C'est en effet la solution la plus polyvalente pour déterminer la microstructure de la fonte et la plus adaptée pour mettre en évidence les jonctions de matrice, comme les enveloppes de ferrite autour des graphites dans une matrice à majorité perlitique. La solution peut soit être utilisée dans un bain soit simplement recouvrir la surface à traiter. L'analyse des détails structuraux de la matrice se fait en s'appuyant sur la norme EN ISO 945. L'analyse de la fonte oxydée révèle une matrice à tendance ausferrito-perlitique avec une majorité de nuance perlitique, illustrée dans la figure 25.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

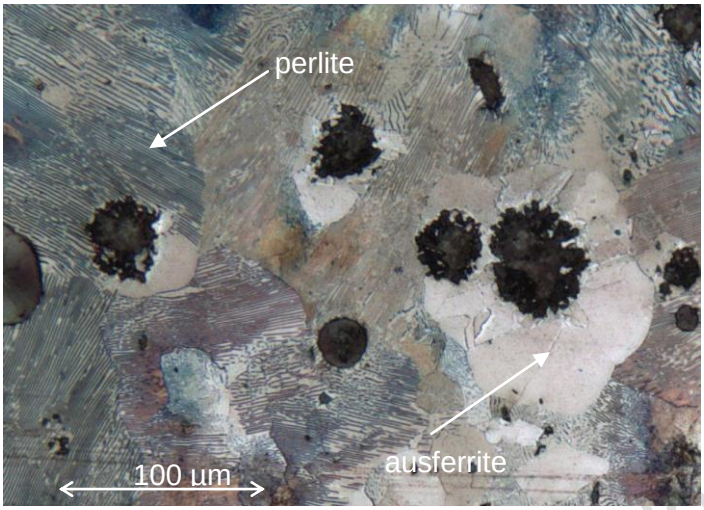


Figure 25 : Analyse de la microstructure de la fonte après micro-oxydation

De nombreuses études, [146-160-161], portent sur la formation des nodules de graphites. Dans son étude, Ostberg conclue, après l'analyse des mécanismes de nucléation et de croissance radiale du graphite, que la forme sphéroïdale est la forme naturelle du graphite dans la fonte. Les précipitations de graphite observées sur l'échantillon sont présentées dans la figure 26. La structure interne du nodule de graphite est visible mettant en évidence l'orientation radiale des cristallites. Ces orientations sont visibles sur des sphéroïdes correctement polis et observés en lumière normale.

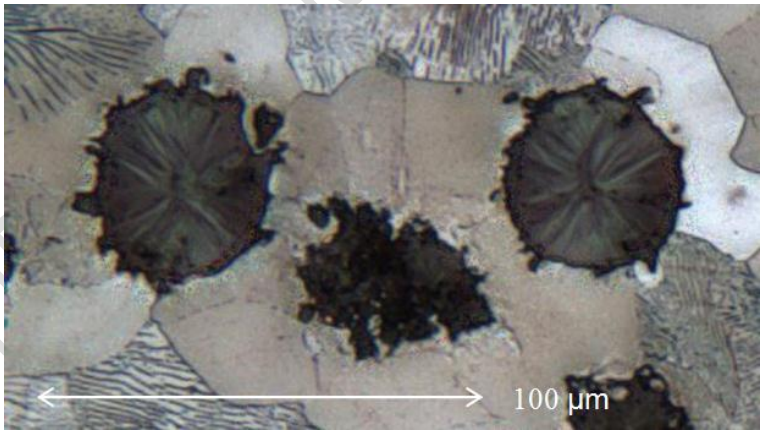


Figure 26 : Analyse de la forme des nodules de graphite.

La majorité des précipitations de graphite se présentent sous forme de sphéroïdes réguliers. Une minorité de précipitations se rapprochent des graphites nodulaires avec des bords irréguliers.

CONFI... jusqu'au 11/06/2019

1.2.2.4. Répartition des nodules de graphite

L'obtention de nodules de graphite est due à l'ajout de magnésium, produit sphéroïdisant, lors de l'étape de coulage de la fonte, soit dans la poche de traitement soit directement dans le moule. La solidification des fontes à graphite sphéroïdal se fait par croissance de sphères eutectiques, c'est-à-dire de sphéroïdes de graphite entourées d'une coquille d'austénite dans laquelle le graphite n'est plus en contact avec le liquide. Afin de déterminer la répartition spatiale des nodules de graphites, des images MEB sont réalisées sur un échantillon de fonte polie.

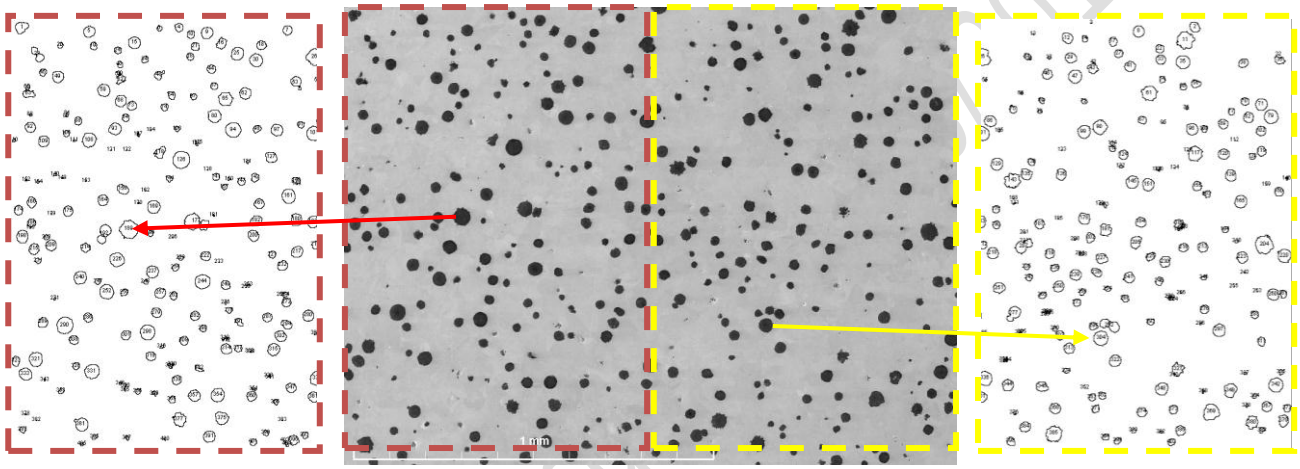


Figure 27 : Corrélation d'une image MEB d'une surface polie de FGS et du traitement de l'image associé à l'aide du logiciel ImageJ pour la quantification du nombre de nodules de graphite.

Les fontes à graphite sphéroïdale produites par des technologies modernes présentent des nodules de graphites clairement séparés. L'homogénéité de la surface est étudiée par l'analyse de 5 zones, réparties sur toute la surface de l'échantillon, à l'aide du logiciel libre ImageJ 1.45s (Wayne Rasband, National Institues of Health, USA). Ce logiciel permet de réaliser un comptage de particules à partir d'une image, après une binarisation préalable. L'image ainsi obtenue est donnée dans la figure 27.

L'ensemble des nodules de graphites sont identifiés et répertoriés par leur diamètre et leur périmètre, comme l'illustre la figure 28. Les diamètres relevés, inférieurs à 10 µm, ne sont pas comptabilisés, car ils correspondent soit à des défauts de surface, soit à des nodules tronqués et ne sont par conséquent pas représentatifs de leurs diamètres réels.

CONFIDENTIEL jusqu'en 2019

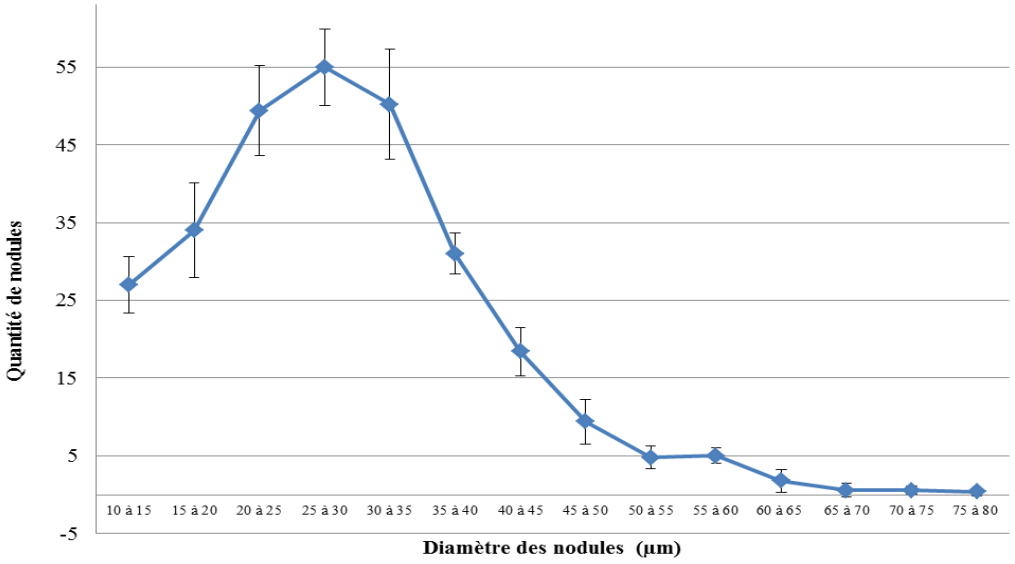


Figure 28 : Analyse de la distribution moyenne des diamètres des nodules de graphite.

L'analyse des diamètres moyens des précipitations de graphite montre une distribution gaussienne centrée autour de 25-30 µm. La fonte à graphite sphéroïdal est un matériau isotrope, les nodules de graphites étant des sphères qui n'orientent pas la fonte, contrairement au graphite lamellaire.

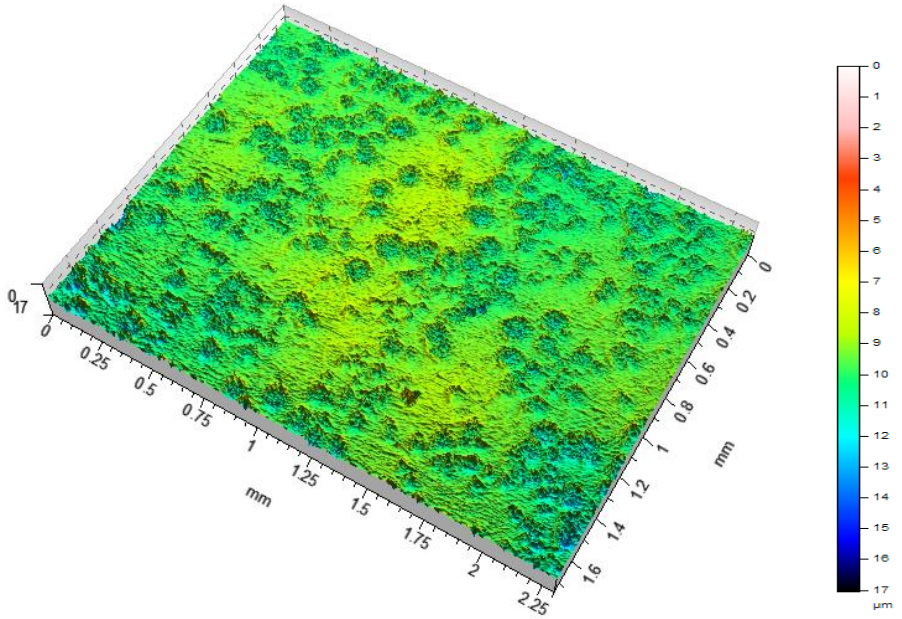


Figure 29 : Analyse topographique de la distribution des nodules de graphite.

L'analyse de la topographie de surface, sur la figure 29, montre une répartition homogène des précipitations de graphite sur l'ensemble de la surface de la fonte. L'influence de la présence et de la répartition des nodules de graphite sur les propriétés mécanique de la fonte seront étudiées ultérieurement.

1.2.3. Propriétés mécaniques

1.2.3.1. Duretés Vickers

La dureté ainsi que les propriétés mécanique d'une FGS dépendent des éléments dissous dans la matrice comme le silicium, le manganèse ou encore le nickel. La perlite pure a une dureté proche de 300HV (soit 2,9GPa) et augmente la dureté de la fonte [148-162], contrairement à la ferrite pure dont la dureté est inférieure à 200HV (soit 1,9GPa). Des essais de micro-dureté sont réalisés avec un indenteur pyramidale en diamant à base carrée, l'angle entre 2 faces opposées étant de 136°. Les essais de dureté Vickers sont réalisés sur la matrice ainsi que sur des nodules de graphite. Les valeurs moyennes obtenues sont respectivement de l'ordre de 300HV et 180HV. Lors des essais d'indentation sur un nodule de graphite, on observe une extrusion de celui-ci sous forme de paillette autour de la zone d'indentation comme illustrée dans la figure 30.

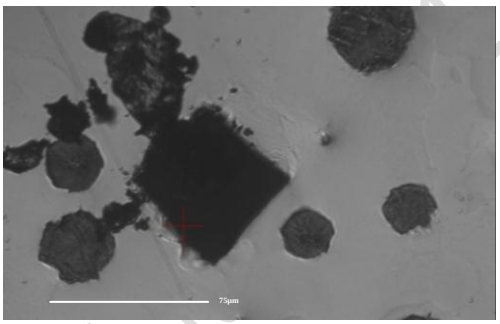


Figure 30 : Image par microscope optique de l'extrusion du graphite lors d'un essai d'indentation.

Une étude complète de la dureté de la fonte à graphite sphéroïdal sera réalisée lors d'essais de nano-indentation afin de caractériser le comportement sous charge des différents constituants.

1.2.3.2. Caractéristiques mécaniques conventionnelles

Le module d'élasticité longitudinale, également appelé module de Young ou module de traction, est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Quelle que soit la nature de la matrice, ce module est de l'ordre de 210GPa pour la fonte. Le module d'élasticité du graphite pure est de 17GPa [84]. Pour la fonte à graphite sphéroïdal, le module est inversement proportionnel au volume de graphite, il varie de 160 à 180 MPa [162]. Les modules d'élasticité des différentes phases matricielles seront déterminés précisément lors des essais de nano-indentation.

CONFIDENTIEL 11/06/2019

Le coefficient de Poisson permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Pour les FGS 500-7, il est proche de 0,275 pour les matrices perlitique et ferritique et de 0,4 pour le graphite. Le module de cisaillement est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Il est proche de 66MPa pour la fonte à graphite sphéroïdal.

1.2.4. Préparation des échantillons

1.2.4.1. Découpe des échantillons

L'échantillon de fonte se présente sous forme d'un pavé irrégulier. Lors de l'usinage de grandes pièces industrielles, on observe un gradient de la structure métallique de la fonte entre la zone en contact avec le moule et le cœur de la pièce. Afin de s'affranchir de ce gradient, une coupe longitudinale de l'échantillon est réalisée. Les 2 surfaces internes de la coupe correspondent aux faces testées par la suite. Les 2 blocs sont à leur tour découpés transversalement afin d'obtenir 22 échantillons homogènes, présentant des structures métallographiques proches.

1.2.4.2. Polissage de la fonte

La rugosité naturelle de l'échantillon brut interfère et limite l'analyse de l'usure surfacique du matériau, résultant d'essais tribologiques. La seconde étape de préparation des échantillons est donc une étape de finition de surface, à travers une procédure de polissage. La réalisation d'un polissage automatisé, combiné à l'utilisation d'une résine, est recommandée [158] pour optimiser le polissage notamment au niveau des angles de l'échantillon. Murakami [163] montre dans son étude, qu'un électro-polissage léger permet de conserver la taille et la forme des cavités mais entraine l'extrusion des nodules de graphites. La profondeur de la cavité peut augmenter en cours de polissage, sans en modifier sa géométrie. Parallèlement, la structure ferritique apparait au fond de la cavité conduisant ainsi à une profondeur de cavité proche de celle de départ.

Ces modes de polissage ne sont pas retenus et sont remplacés par un polissage effet miroir manuel, afin de conserver les précipitations de graphite pour l'étude tribologique. Les essais sont réalisés au centre des échantillons afin de s'affranchir d'éventuels défauts de polissage au niveau des angles de l'échantillon.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Le polissage a pour but d'éliminer toutes les déformations et rayures de la surface pour obtenir une surface polie à effet miroir. Pour cela, il est nécessaire de suivre une procédure de polissage spécifique [158-159-164] basée sur l'utilisation de papier abrasifs (SiC) avec des tailles de grains décroissantes pour le pré-polissage afin de rendre tous les points de la surface coplanaires (240, 600, 1200) puis d'une solution de polissage diamant à 3µm pour le polissage de finition et enfin une solution à 0,5 µm pour l'ultra polissage. Chaque opération de polissage élimine les déformations générées par l'étape précédente en diminuant les dommages abrasifs et est contrôlée par une observation au microscope optique (figure 31).

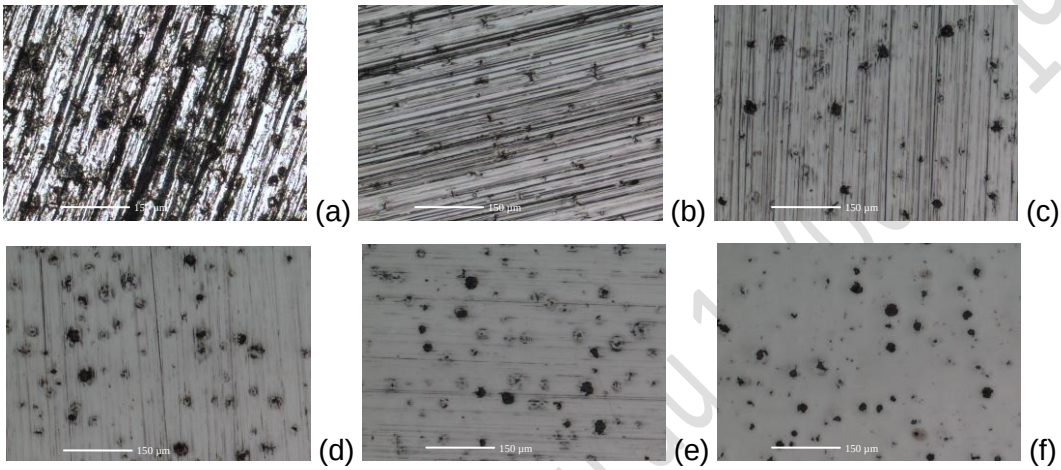


Figure 31 : Suivi par microscopie optique de l'évolution de la rugosité de surface en cours de polissage : échantillon brut (a), après polissage avec un papier mesh 240 (b), un papier mesh 600 (c), un papier mesh 1200 (d), une solution diamant à 3µm (e) et une solution diamant à 0,5 µm (f).

Il est important de minimiser les étapes de polissage afin de limiter le risque d'extrusion du graphite. Lors du polissage, le papier abrasif est lubrifié avec de l'eau pour limiter toute montée de température et une trop forte abrasion. L'analyse de la topographie de surface, selon la norme ISO 25178, permet de déterminer la hauteur moyenne arithmétique (Sa) finale de la surface à 0,199. Cette qualité de finition de surface permettra de s'affranchir de l'effet de la rugosité lors des essais de frottements.

Les matériaux de cette étude ont été sélectionnés avec soin afin de quantifier les performances des huiles régénérées. Dans la prochaine partie, nous détaillerons les plateformes tribométriques utilisées.

CONFIDENTIEL JUSQU'AU 19

2. Les techniques d'étude du frottement

2.1. La sclérométrie

Le scléromètre est un outil d'étude du comportement dynamique des matériaux, par l'étude de son comportement à la déformation (plastique, élastique...) via ses propriétés rhéologiques.

2.1.1. Présentation du dispositif expérimental

Les essais de rayage ont été réalisés à l'aide d'un équipement CSM entièrement automatisé et piloté par ordinateur (cf. figure 32). Les échantillons plans de fonte sont placés perpendiculairement à l'indenteur. Lors des essais sclérométriques, l'échantillon est déplacé horizontalement à une vitesse contrôlée, qui reste constante pendant toute la durée d'une rayure. Simultanément, la pointe de l'indenteur reste stationnaire et applique verticalement une charge normale constante. Durant les expérimentations la force normale (F_n) et la force tangentielle (F_t) sont mesurées et enregistrées.

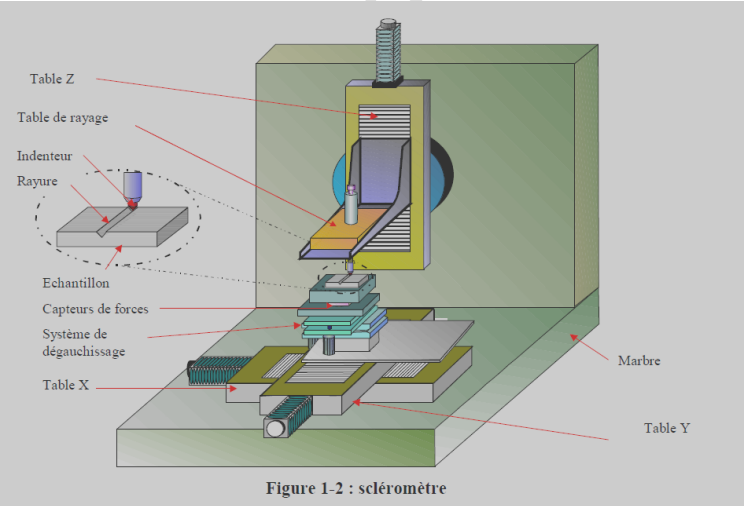


Figure 32 : Schéma de principe du scléromètre.

2.1.2. Caractérisation de l'indenteur

Les essais de rayure sont réalisés avec un indenteur conique à pointe sphérique en diamant, de rayon de courbure théorique de 200±8 µm (R) et d'angle au sommet théorique (2θ) de 120°. Une observation au microscope électronique à balayage à pression contrôlée (MEB

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

environnemental) permet de visualiser l'état d'usure de la pointe diamant (cf figure 33). Le choix de cette technique d'imagerie est justifié par le caractère isolant du diamant qui charge dans un MEB classique, générant ainsi des interférences qui perturbent l'analyse lors de l'accumulation d'électrons à sa surface.

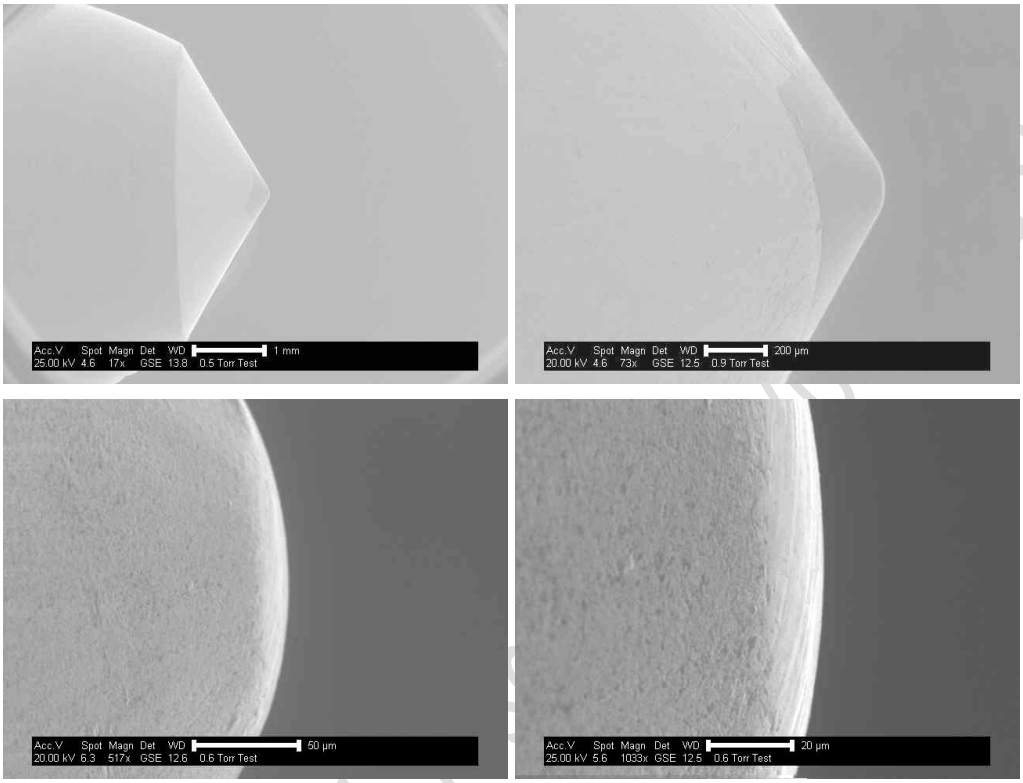


Figure 33 : Observation par MEB environnemental de la pointe diamant de l'indenteur sphérique à différents grossissements

On observe une usure sur l'extrémité de la pointe diamant de l'indenteur, caractérisée par un lissage de la surface en diamant. Le diamant est un matériau présentant une importante inertie chimique. Cette inertie est due à la grande cohésion de son réseau cristallin, constitué d'atomes de carbones hybridés sp^3 (état de saturation complète de la couche électronique externe), avec une énergie de liaison entre atomes de carbone très élevée (345kJ/mol). Le choix d'une pointe d'indenteur en diamant est pertinent pour limiter les phénomènes d'usure catastrophique, à la suite d'un grippage avec la fonte [50].

Il existe différentes géométries de pointes d'indenteurs classiquement utilisées dans les essais de rayage : des indenteurs de type Vickers à pointe pyramidale à base carrée, des indenteurs Berkovitch à pointe pyramidale à base triangulaire... [165]. Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur un indenteur conique à pointe sphérique. Ce choix permet de s'affranchir de l'angle d'attaque ainsi que du profil d'attaque de l'indenteur, qui influent

notamment sur le comportement du matériau testé [166-167-168]. Dans le cas d'un indenteur conique à pointe sphérique, ils sont identiques quelle que soit la face de l'indenteur présentée. De plus la distribution des pressions de contact dans le cas d'un indenteur sphérique est maîtrisée, la nature diamant de l'indenteur permet notamment de s'affranchir de tout risque de troncature de la pointe et par conséquent de toute modification de la distribution des pressions de contact.

La géométrie réelle de la pointe de l'indenteur influence la nature du contact. Des essais d'indentation et de scratch répétés peuvent causer une usure de la pointe de l'indenteur générant ainsi un défaut de pointe. Afin de déterminer ultérieurement les surfaces de contact entre l'indenteur et le matériau testé, il est indispensable de déterminer avec précision le rayon de courbure réel. Le rayon de courbure théorique ($R_{théo}$) est de 200±8 µm, selon les données constructeur.

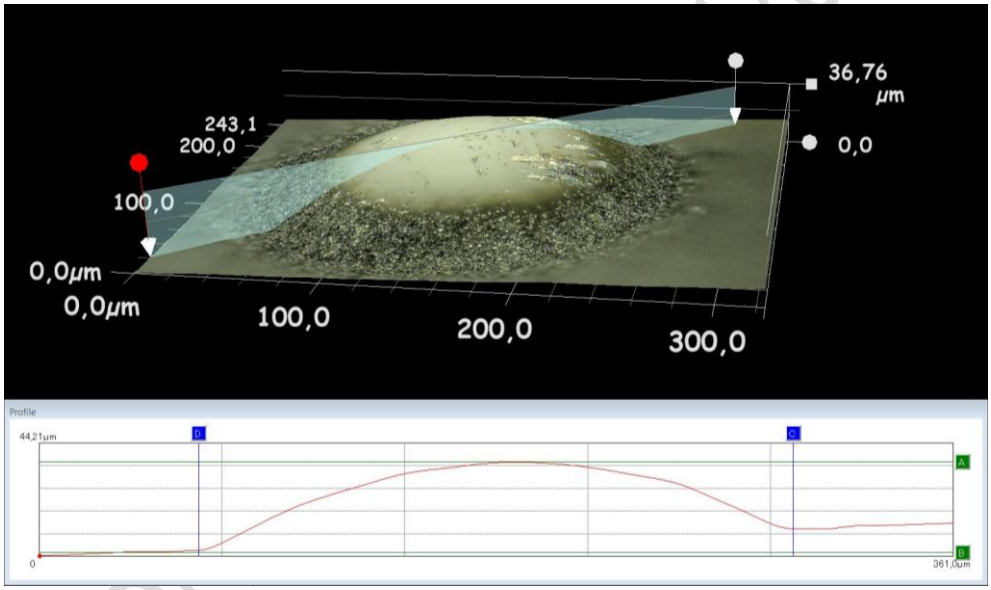


Figure 34 : Détermination du rayon de courbure de la pointe de l'indenteur à partir de l'étude d'une image obtenue par microscope numérique.

Ce rayon réel est déterminé à partir d'une étude d'une image obtenue par microscopie numérique. Le rayon de courbure résultant est de 215 µm +/- 5µm. L'écart observé entre le rayon théorique et le rayon réel caractérise une très légère usure de la pointe.

Il est nécessaire de déterminer pour la suite de l'étude si l'indenteur se comporte comme une sphère parfaite ou comme un cône. Pour cela, la hauteur de l'extrémité sphérique de l'indenteur (h) est calculée à partir de son rayon de courbure (R) et son angle au sommet (2θ) :

$$h \approx R(1-\sin\theta)$$

La hauteur ainsi estimée est de 28µm, ce qui correspond à une profondeur de sillon beaucoup plus grande que celles observées lors des essais sclérométriques. La plus grande profondeur observée est de 15µm d'après les distributions de profondeurs déterminées à l'aide du logiciel Moutains Map.

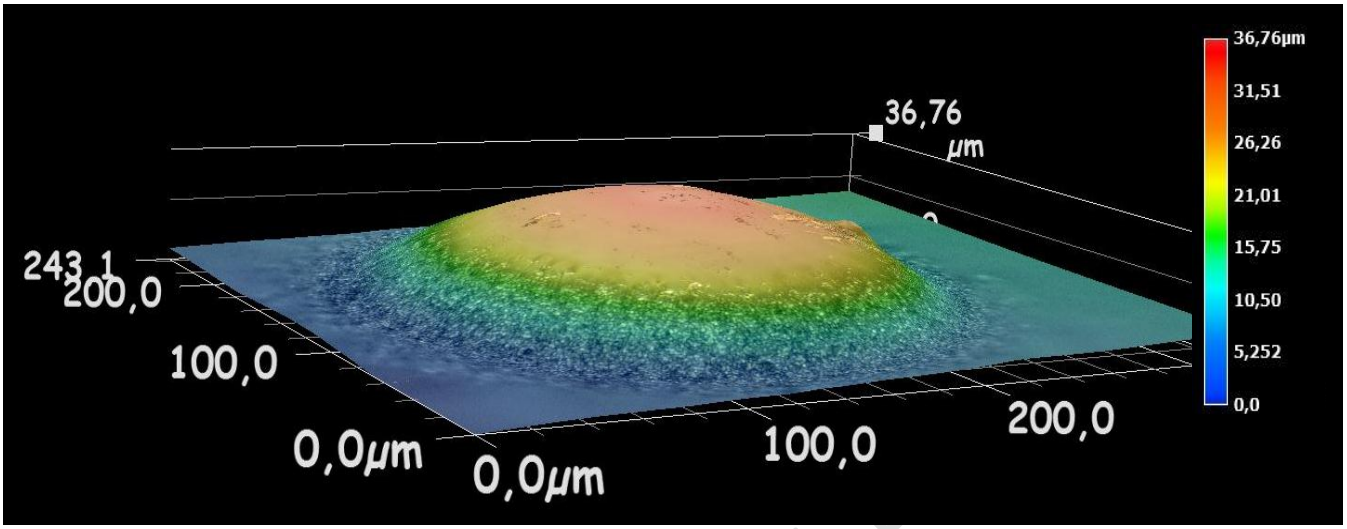


Figure 35 : Topographie de la pointe de l'indenteur par microscopie numérique

La détermination de la hauteur de l'extrémité sphérique de l'indenteur est validée par la mesure d'une hauteur de 28µm à l'aide du microscope Keyence.

2.1.3. Principe de l'analyse

Un essai de rayage se déroule en 2 phases. La 1ère phase correspond à une phase d'indentation, durant laquelle la charge est appliquée et maintenue constante le reste de l'essai. Lors de la 2nd phase de rayage l'indenteur est déplacé horizontalement, parallèlement à la surface de l'échantillon. L'observation de la rayure obtenue est réalisée immédiatement à l'aide d'un microscope optique. Il est alors possible de suivre les fluctuations des paramètres enregistrés en corrélation avec les observations de la zone correspondante. Ce système permet notamment de repérer des défauts de mesure ou de test, comme un déplacement incontrôlé de l'échantillon pendant la rayure.

Les paramètres clés lors d'un essai de rayage sont la géométrie de l'indenteur, la force normale appliquée, la vitesse de rayage et la présence ou non d'un lubrifiant. L'ensemble de ces paramètres critiques sont contrôlés et constituent la base du champ d'investigations de l'étude.

CONFIDENTIEL Jusqu'au

2.1.4. Paramètres expérimentaux

Les conditions de tests sont sélectionnées afin d'étudier le comportement des lubrifiants sous sollicitations mécaniques de compression, en identifiant les régimes de déformation de la fonte et en approfondissant l'étude de la lubrification limite dans des conditions de tests extrêmes. Les différents paramètres fixés lors des essais de rayage sont répertoriés ci-dessous :

- La charge normale (Fn) : Les essais de rayage sont réalisés avec 5 forces différentes: 1N, 5N, 10N, 15N et 23N afin de couvrir l'ensemble des forces délivrées par le scléromètre. L'équipement ne permet pas d'appliquer de charges croissantes, la charge normale appliquée reste donc constante pendant tout l'essai de rayage.

- La vitesse de déplacement, qui reste constante lors de l'essai. Elle peut être fixée sur un large intervalle de valeurs, de 0,01 à 6 $mm.s^{-1}$. Différentes vitesses sont ainsi sélectionnées afin d'étudier l'impact de la vitesse de déformation sur la morphologie de la rayure résultante : 0.5, 10, 60 et 350 $mm.min^{-1}$.

- La longueur des rayures est fixée à 5mm. Cette longueur permet de s'affranchir de l'hétérogénéité de la surface testée, et par conséquent de couvrir l'intégralité des matrices et composants de l'échantillon. De plus un défaut de l'équipement rend inexploitable le début et la fin de toute trace en raison d'une absence de contrôle de la charge appliquée. Ainsi il est nécessaire d'exclure de toute étude le 1er et le dernier millimètre de rayure. Ces zones sont par définition automatiquement excluent de cette étude et des analyses quantitatives résultantes, car elles correspondent à des régimes transitoires [74].

- Lors des essais avec lubrifiants, un film est déposé sur la surface pour la recouvrir uniformément et limiter l'influence de la quantité d'hydrocarbure disponible en cas de non planéité parfaite de l'échantillon.

Au cours de l'essai de rayage, différents paramètres sont mesurés dont la force normale, la force tangentielle, le déplacement ainsi que la profondeur de pénétration. En raison de la non planéité des échantillons, l'analyse des profondeurs de pénétrations doit être complétée par des techniques de caractérisation de surfaces complémentaires qui seront détaillées plus tard.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

2.2. Le grippage

Les essais de grippage par palier de charge permettent l'étude du comportement dynamique des lubrifiants, à travers la caractérisation de leur capacité de charge critique dans le cadre d'essais d'usure par glissement.

2.2.1. Présentation du dispositif expérimental

Les essais sont réalisés à l'aide d'un tribomètre AMSLER standardisé A135 (cf. figure 36). La configuration de contact sélectionnée est la configuration plan/cylindre, qui permet de simuler le contact local entre 2 points. Durant les expérimentations la température ainsi que le moment de frottement sont mesurés et enregistrés.

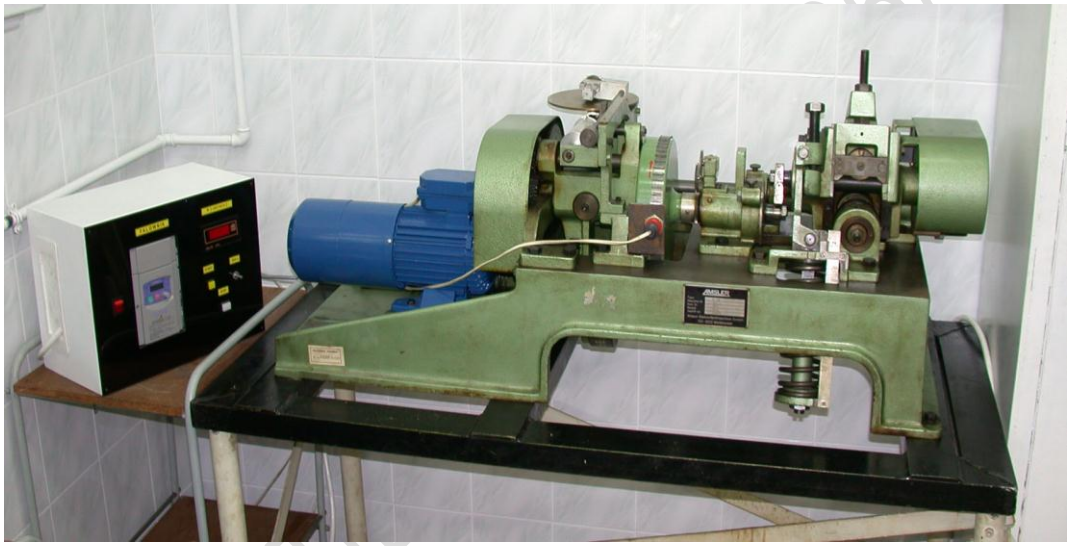


Figure 36 : Plateforme tribométrique de type Amsler.

Le disque cylindrique inférieur est un acier de type AISI 4130, normalisé à 870°C, dont la composition est donnée dans le tableau 7. Les échantillons d'acier sont usinés sous forme de cylindre de diamètre extérieur de 45mm et de largeur de tranche de 12mm. Leurs surfaces sont soumises à un polissage résultant en une rugosité de surface Ra finale de l'ordre de 0,5µm.

Composant	Fe	Cr	Mn	C	Si	Mo	S	P
% massique	97,3-98,2	0,8-1,1	0,4-0,6	0,2-0,3	0,15-0,35	0 ,15-0,25	< 0,04	< 0,04

Tableau 7 : Composition chimiques en % massique de l'acier AISI 4130

Les propriétés mécaniques de l'acier sélectionné sont une dureté Vickers de 207, un module d'élasticité de 205GPa, un module de cisaillement 80GPa et une résistance à la traction de 435MPa.

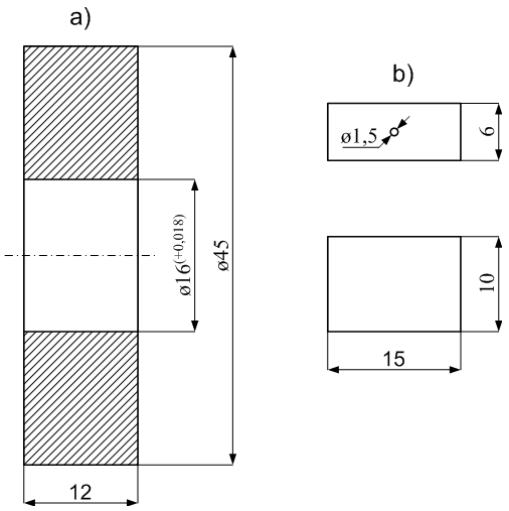


Figure 37 : Spécifications techniques des échantillons des essais de grippage pour le disque d'acier (a) et le plan de fonte (b).

Les échantillons de fonte sont préparés sous forme de bloc, dont les spécifications techniques sont précisées dans la figure 37. Ils sont polis conformément à la procédure décrite précédemment.

2.2.2. Principe de l'analyse et paramètres expérimentaux

Les essais de grippage se déroulent en 2 phases. La 1ère phase consiste en une lubrification du disque d'acier à travers le dépôt d'une seule goutte de lubrifiant (environ 2µl) sur le disque en rotation. Le disque est ensuite mis en rotation (1 à 2 tours complets) afin de répartir le lubrifiant sur l'ensemble de sa surface. La vitesse de rotation du disque d'acier est maintenue constante lors d'un essai. Elle est fixée à 225 tours/min, ce qui correspond à une vitesse linéaire entre la surface du cylindre d'acier et la surface du bloc de fonte de l'ordre de 0,5m/s. Cette étape est critique pour la suite de la procédure car elle conditionne l'homogénéité du film de lubrifiant ainsi généré. Il est donc nécessaire de répartir le lubrifiant de manière homogène sur l'ensemble de la surface du disque et sur toute la surface de contact avec la fonte. La 2nd phase de l'essai consiste à appliquer une charge normale croissante par palier sur le bloc de fonte. Le choix s'est porté sur la méthode de la charge plafonnée afin de favoriser l'identification de la transition du régime de lubrification limite au grippage. Ainsi, la charge normale est incrémentée de 250N toutes les 2 minutes jusqu'à une valeur finale de 1000N. L'augmentation de charge est réalisée manuellement. Elle est ensuite maintenue à ce niveau jusqu'à l'activation du phénomène de grippage. La valeur limite de la charge appliquée est déterminée à partir de l'expertise du Pr.Wojciechowski sur les essais de grippage avec diverses huiles neuves et sur différents matériaux. Pour des huiles neuves additivées (additifs extrême-pression et anti-usure) la charge finale usuelle est

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

habituellement comprise entre 1250 et 1500N. Les performances des huiles régénérées non additivées sont supposées être inférieures à celles des huiles neuves ce qui a motivé le choix de réduire la charge normale finale appliquée à 1000N. Les paramètres contrôlés lors d'un essai de grippage sont donc le gradient de force normale appliqué, la vitesse de rotation du disque d'acier et la quantité de lubrifiant. En cours d'essais, il est possible de mesurer la température du système à l'aide d'une sonde placée à l'intérieur de l'échantillon de fonte. Les essais sont répétés 4 fois pour chaque lubrifiant testé. A chaque fois, un nouveau couple cylindre/bloc est utilisé.

3. Les techniques de caractérisation de surface

Il existe de nombreuses techniques d'analyse de surface. Dans le cadre de cette étude, différentes techniques qualitatives et quantitatives de métrologie de surface ont été utilisées, et seront présentées dans cette partie, ainsi que la pertinence des résultats résultants.

3.1. Techniques de microscopie

3.1.1. Microscopie optique

Les observations qualitatives au microscope optique ont été réalisées à différents grossissements afin de valider la préparation des échantillons avant les tests sclérométriques. La quantification des largeurs des rayures obtenues ont également été mesurée par microscopie optique.

3.1.2. Microscopie numérique

Ces trente dernières années ont été marquées par une avancée considérable dans le domaine de la microscopie tridimensionnelle, en particulier pour l'analyse de la topographie des surfaces. Des observations au microscope numérique Keyence permettent d'étudier la surface de l'indenteur, qui ne peut être observé à l'aide d'autres techniques d'imagerie (trop faible profondeur de champ du microscope optique, interférence au microscope électronique à balayage dues à la pointe diamant de l'indenteur). Il est alors possible d'observer des phénomènes d'adhésion de matière, ou encore de déterminer les paramètres caractéristiques de la pointe de l'indenteur. Le microscope numérique permet également de reconstituer des images 3D des rayures obtenues.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

3.1.3. Microscopie à balayage électronique

Un microscope à balayage électronique Vega-Tescan SEM a été utilisé pour toutes les observations qualitatives des morphologies de surfaces ainsi que des traces résiduelles des rayures. Le balayage point par point de la surface par un faisceau électronique donne des informations, par la mesure du nombre des électrons rétro diffusés, des électrons secondaires captés, ou des longueurs d'onde des rayons X produits. La collecte varie selon l'angle que forment les trajectoires de ces particules ou les rayons X avec la direction du faisceau, d'où l'impression de relief. Une analyse dispersive en énergie (EDX) permet notamment de reconnaître la présence de certains atomes, par l'étude des rayons X émis par les atomes, qui portent une information chimique.

3.1.4. Microscopie à balayage électronique sous pression contrôlée

Une observation au microscope électronique à balayage à pression contrôlée (également appelé MEB environnemental) permet de visualiser des matériaux isolants comme la pointe diamant d'un indenteur. Le choix de cette technique d'imagerie est justifié par le fait que le diamant soit un élément isolant qui charge dans un MEB classique. Cette analyse permet de caractériser l'état de la pointe de l'indenteur après les essais de scléromérie, et particulièrement des phénomènes d'adhésion de matière sur l'indenteur.

3.2. Techniques de topométrie

3.2.1. Rugosimètre 2D

Un profilomètre tactile Surfascan Somicronic, a été dédié à l'analyse rapide des morphologies des rayures, pour la mesure des profils de rayures (2D). Le rugosimètre tactile est principalement constitué d'un capteur tactile et d'un ensemble de trois moteurs pas à pas pour les différentes directions d'acquisition (X, Y, Z). L'élément principal de mesure est composé d'une pointe en diamant, de rayon de courbure pouvant varier entre 2µm et 10µm, reliée à un système inductif, qui permet de mesurer des variations de la topographie de l'échantillon. Celui- ci est constitué d'un bras mobile lié mécaniquement à un capteur inductif qui transforme les variations du relief en un signal analogique, qui est ensuite converti en un signal numérique. Cette technique ne sera utilisée que pour la caractérisation rapide de l'état de surface des échantillons après rayage. Pour une analyse plus précise, nous utiliserons un interféromètre 3D.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

3.2.2. Interféromètre 3D

Un profilomètre optique, Veeco Wyko 9300 NT, basé sur une analyse interférométrique 3D, permet l'étude quantitative de la morphologie des rayures. Il est basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical. Le principe de fonctionnement résulte dans la génération de franges d'interférences lorsque la lumière est réfléchie de l'échantillon. Le focus sera optimisé avec des franges nettement résolues. Durant la mesure, l'objectif interférométrique est déplacé verticalement, scannant ainsi la surface à différentes hauteurs. Plus la rugosité est grande et plus le débattement vertical sera important. Les données obtenues ont été traités à l'aide du logiciel Moutains Map (Digital Surf, Version Premium 6.2, 16 rue Lavoisier 2500 Besançon France). La procédure de traitement des images topographiques résultantes se déroule en 2 étapes. La 1ère phase de traitement permet d'homogénéiser la qualité des données de surface avant analyse, suivant la procédure décrite ci-dessous :

- Rebouchage des points non mesurés selon la méthode du voisinage direct
- Suppression des points aberrants
- Redressement de la surface par la méthode du plan des moindres carrés
- Application d'un filtre médian débruiteur
- Suppression de forme (polynôme de degré 2) pour les échantillons non parfaitement plans

La 2nd phase de traitement permet de caractériser la topographie de surface à travers l'analyse quantitative de la morphologie de surface et de déterminer les paramètres de rugosité.

4. Conclusions

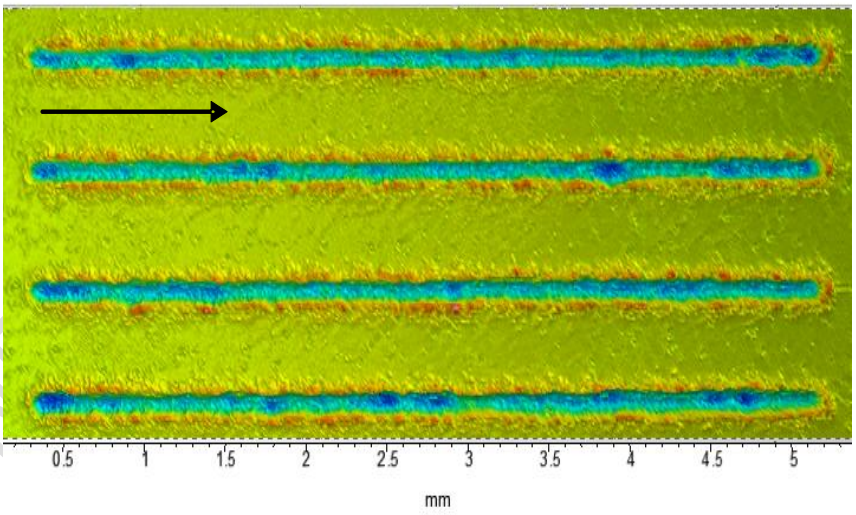
La diversité des huiles sélectionnées pour cette étude constitue la base de l'étude critique des performances des huiles régénérées. Les huiles commerciales neuves, qu'elles soient additivée ou non, sont les références pour l'évaluation du comportement des huiles de transformateurs usagées et régénérées. La fonte à graphite sphéroïdal, de par sa très grande utilisation au niveau mondial, a été sélectionnée comme matériau support de cette étude. La plateforme sclérométrique permettra de caractériser le comportement des huiles sous sollicitations mécaniques, dans le cas du régime de lubrification limite. Les essais sur le tribomètre Amsler permettront d'approfondir l'étude en analysant la transition au régime d'usure catastrophique. La profilométrie 3D sera privilégiée pour la caractérisation de l'état de surface des échantillons après usure.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

PARTIE III

Qualification tribologique des performances des huiles revalorisées sous différents états de contraintes



CONF... qu'au 11/06/2019

Dans le cadre de ce projet de recherche, les investigations expérimentales ont été menées sur le principe de l'expérimentation en aveugle. Le développement de ce mode d'expérimentation a été initié au début des années 1930, lorsque cette procédure de test est devenue populaire, notamment dans le cadre des recherches médicales, que ce soient des recherches cliniques ou en psychologie. Jusqu'à récemment, cette technique d'investigation n'était que très peu plébiscitée dans le domaine des sciences dures. Cependant on retrouve des traces de cette préoccupation de l'impact du biais de l'expérimentateur en physique des particules notamment. Ainsi selon Rutherford [169], les chercheurs font leur possible pour ne pas être influencés par la théorie, cependant la manière d'anticipée les résultats est inexorablement influencée par celle-ci. Il déclare ainsi préférable que la théorie arrive après la phase expérimentale.

Un biais est défini comme un préjudice en faveur ou non des résultats, résultant d'un traitement informatique, des performances d'un équipement ou encore d'une intervention humaine. Le but des expérimentations en aveugle est donc de prémunir l'expérimentateur de décisions, conscientes ou non, qui peuvent affecter le résultat en se basant sur:

- Les prédictions d'un modèle ou d'une théorie.
- Les précédents résultats expérimentaux du chercheur
- L'intuition ou autre prédispositions du chercheur

L'ensemble de ces exemples constituent des biais liés à l'intervention humaine.

Une recherche en aveugle est donc une procédure expérimentale dans laquelle aucunes informations sur les paramètres critiques ne sont transmises afin de n'intégrer aucun biais dans la réalisation des essais. Cette méthode expérimentale permet d'assurer l'impartialité des résultats et d'éviter des erreurs résultants de biais ou de l'interprétation dirigée. En effet, il est très facile pour un chercheur, d'influencer même inconsciemment des observations expérimentales, particulièrement en science, ainsi cette méthode procure un contrôle supplémentaire [170].

Dans le cadre de cette étude, les informations sur les origines des huiles testées ainsi que sur leurs compositions chimiques, peuvent fortement influencer la réflexion ainsi que la procédure d'investigation. Pour pallier à ce biais, et pour s'affranchir de toutes influences de projections de résultats, nous avons mis en place une procédure expérimentale de test en aveugle, basée sur un référencement initial des échantillons d'huiles. Ainsi, chaque hydrocarbure testé est identifié à l'aide d'une référence neutre, ne donnant aucune information sur son origine ou sur sa composition. L'identification des produits est maintenue secrète jusqu'à la fin de l'analyse critique des résultats. Cependant, pour faciliter la lecture

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

des résultats dans ce mémoire, ces derniers seront directement présentés avec l'identification des échantillons.

Cependant, certaines propriétés physico-chimiques des échantillons, comme la viscosité ou la couleur, peuvent renseigner sur la nature de l'huile testée. Ainsi, dans le cadre des essais de caractérisation des performances des huiles en usure catastrophique, nous n'avons pas intégrés d'essais tribométriques sur les huiles commerciales neuves, qui présentent des viscosités trop spécifiques, ou sur les huiles usagées qui présentent des couleurs caractéristiques d'une oxydation. Seuls des échantillons d'huiles régénérées ont été sélectionnés pour cette 2ème phase d'investigation, et ont été testées sans informations critiques sur leurs natures (teneur en eau, teneur en PCB...). Cette approche expérimentale avait ainsi un double objectif :

- Approfondir uniquement l'étude des performances des huiles régénérées dans la cadre de l'usure catastrophique.
- Réduire le biais lié à l'expérimentateur, qui dans ce cas ne connait pas la nature des échantillons testés et n'influence ni les résultats ni l'interprétation initiale.

Evidemment, cette procédure ne garantit pas de la qualité des résultats qui résulte de la responsabilité des opérateurs, cependant elle permet de minimiser l'influence de ces-derniers dans l'obtention des résultats et leur analyse critique initiale.

Dans la suite de cette partie seront présentés les résultats expérimentaux de nos investigations. Dans un 1er chapitre, nous nous attacherons à présenter le comportement de la fonte à graphite sphéroïdal sous sollicitations mécaniques et plus particulièrement dans le cas de l'usure abrasive sans lubrifiant. Dans un 2ème chapitre, nous présenterons les résultats des investigations portant sur l'analyse des performances de différents lubrifiants en régime de lubrification limite. Enfin dans un dernier chapitre nous pousserons les investigations plus loin, afin de placer le système tribologique dans des conditions d'usure catastrophique. Dans le cadre de ces essais de grippage, seules les huiles d'intérêt, à savoir les huiles régénérées, seront analysées.

CONFIDENTIEL jusqu'à

1. Etude du comportement de la fonte à graphite sphéroïdal sous sollicitations mécaniques en contact non lubrifié

Dans ce 1er chapitre, nous tacherons d'analyser le comportement de la fonte à graphite sphéroïdal sous sollicitations mécanique de compression en contact non lubrifié. Cette 1erè approche permettra de définir les caractéristiques mécaniques, rhéologiques et tribologiques de la fonte lors d'essais scléro-topométriques, réalisés dans les mêmes conditions opératoires que les essais avec lubrifiant. Il sera ainsi possible, dans la suite de l'étude, d'isoler l'influence du lubrifiant dans les mécanismes d'usures.

1.1. Caractérisation des propriétés mécaniques de la fonte à graphite sphéroïdal

Afin d'identifier le comportement de la fonte, des essais de nano-indentation sont réalisés sur chaque phase métallographique (graphite, perlite et ausferrite). Les conditions expérimentales sont présentées en détails dans l'annexe 5. Le principal intérêt du mode dynamique utilisé réside dans le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'enfoncement dans le matériau. De plus il est possible de réaliser des essais sur chaque constituant de la fonte, les traces résultantes étant suffisamment petites pour ne pas solliciter, à priori, l'environnement surfacique immédiat de la zone testée.

Pour une fonte à graphite sphéroïdal, la dureté est fonction de la structure matricielle selon le tableau suivant :

Structure de la matrice	Dureté (GPa)
100% ferrite	1,77
97% ferrite – 3% perlite	1,88
60% ferrite – 40% perlite	2,04
40% ferrite – 60% perlite	2,22
20% ferrite – 80% perlite	2,74

Tableau 8 : Effet de la matrice sur la dureté de la fonte à graphite sphéroïdal [155].

- Nano-dureté des matrices ausferritique et perlitique

Les essais de nano-indentation sont réalisés avec une charge de 450mN, sur 10 zones clairement identifiées pour chaque phase métallique. Les profondeurs maximales pour les essais sur la matrice ausferrite et la perlite sont respectivement de 2,6±0,3nm et 2,4±0,3nm

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

soit des profondeurs d'indentation équivalentes, quelle que soit la matrice. Les duretés moyennes ainsi obtenues pour la phase ausferritique et perlitique sont respectivement de 2,53±0,4GPa et 2,66±0,7GPa. Les duretés des 2 phases ainsi calculées sont équivalentes, cependant la dureté de la perlite présente une plus grande dispersion, due d'une part à la variabilité de la structure perlitique et d'autre part à l'hétérogénéité de l'extrême surface et donc de la rugosité résultante. La perlite est en effet un agrégat de ferrite et de cémentite, qui apparaissent sous forme de lamelles alternées, formant des 'colonies'. L'espace inter-lamellaire est déterminé par les conditions de préparation et de refroidissement de la fonte. De plus l'épaisseur apparente des lamelles peut varier de façon sensible selon la colonie considérée et son orientation par rapport au plan de coupe métallographique. La nano-dureté diminue avec la profondeur d'enfoncement plastique, en raison notamment de la présence de nodules de graphite en profondeur. A partir de la courbe d'indentation il est également possible de déterminer le module d'élasticité du matériau, à savoir un module de Young de 182±9GPa pour la ferrite et de 188±33GPa pour la perlite. Les 2 modules d'élasticité calculés sont proches mais la perlite présente une plus grande dispersion, de par sa nature variable. Les propriétés mécaniques des 2 matrices constitutives de la fonte sont donc équivalentes, avec une plus grande dispersion de résultats pour la perlite.

- Nano-dureté des nodules de graphite

Les essais sur le graphite ont été réalisés avec une charge plus faible, de 100 mN, pour limiter les interactions avec l'environnement matriciel surfacique proche. L'enfoncement moyen est égal à 2,9±1,13nm et présente une importante dispersion. Les nodules de graphite présentent une faible tenue mécanique avec un module de Young de l'ordre de 14±3GPa et une dureté moyenne de 0,22±0,2GPa. On observe une importante dispersion des résultats obtenus sur différents nodules qui résulte des facteurs suivant:

- L'hétérogénéité de rugosité en extrême surface
- Pour des profondeurs importantes, la zone déformée sous et autour de l'indenteur intègre une déformation de la matrice ferreuse, on parle alors d'effets de bords.
- L'initiation de l'extrusion du graphite observée lors des essais de micro-indentation.
- Les différences de force atomique dans le graphite résultant de sa structure spécifique en feuillet: les forces en jeu dans le plan d'un feuillet sont des liaisons covalentes fortes ; les liaisons entre feuillets sont des liaisons faibles de type Van der Waals.

Ces faibles valeurs de module d'élasticité sont cohérentes avec celles trouvées par Dierickx et al. [171] et peuvent s'expliquer en tenant compte du fait que l'indentation est effectuée sur

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

des nodules coupés, qui en raison de leur structure en forme d'oignon, offre une résistance faible au cisaillement généré par le passage de l'indenteur.

La fonte à graphite sphéroïdal est donc un matériau hétérogène, constitué de matrice perlitique et ausferritique ayant des propriétés mécaniques équivalentes. Leurs modules d'élasticité sont proches de 200GPa et leurs duretés de 2,3GPa. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats de la littérature. Les nodules de graphite présentent, eux, de faibles propriétés mécaniques dont les ordres de grandeurs sont 10 fois inférieurs. L'hétérogénéité des propriétés mécaniques d'une fonte à graphite sphéroïdal, est d'autant plus quantifiable que la quantité de nodules est importante.

L'analyse des contraintes résiduelles par Diffraction des Rayons X (DRX) d'un échantillon de fonte polie, présente une bonne répétabilité des résultats et montre une homogénéité des contraintes sur toute la surface de l'échantillon. La contrainte normale est -654±21MPa en moyenne et la contrainte de cisaillement de -85±6MPa. Nous pouvons ainsi déterminer que les échantillons de fonte analysés sont soumis à une contrainte de compression relativement importante.

1.2. Caractérisation de la déformation de la fonte à graphite sphéroïdal sous sollicitations mécaniques.

Le comportement de la fonte à graphite sphéroïdal, sous contrainte mécanique, peut se résumer en 4 étapes :

- Déformation purement élastique de la matrice,
- Déformation plastique de la matrice aux points de contrainte élevée,
- Déformation récupérable due à l'ouverture des cavités des nodules de graphite,
- Contraintes permanentes liées à l'ouverture des cavités.

Les déformations spécifiques de la fonte, ainsi que les transitions de régimes sont identifiées lors d'essais de rayage à sec. Nous limiterons cette étude au rayage mono-passe qui résulte d'un seul passage, par opposition aux modes d'usure classique ou le nombre de passage est important. L'ensemble des paramètres spécifiques sont répertoriés afin de déterminer les paramètres les plus pertinents pour la suite de l'étude.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

1.2.1. Comportement rhéologique de la fonte sous sollicitations mécaniques

1.2.1.1. Etude de la répétabilité des investigations sclérométriques

Afin de vérifier la justesse, la fidélité et la précision des caractérisations sclérométriques, les expériences sont reproduites 4 fois pour une vitesse de déplacement constante de 10mm/min (cf. figure 38). Les charges normales appliquées sont de 1N, 5N, 10N, 15N et 23N et restent constantes durant tout l'essai de rayage. La longueur des rayures est fixée à 5 mm, afin de valider la répétabilité du comportement de la fonte au rayage. La répétition des essais est nécessaire pour valider la reproductibilité des investigations. Elle permet ainsi de s'affranchir du comportement rhéologique variable de la fonte à graphite sphéroïdal, qui est fonction de son hétérogénéité structurelle, comme détaillé dans le paragraphe précédent. L'étude porte uniquement sur la section centrale des traces d'une longueur de 3mm. Les extrémités des traces sont donc exclues afin de limiter l'étude aux zones où le régime de déformation est établi, en excluant les zones de régime transitoire, qui correspondent aux zones d'indentations et de retrait de l'indenteur.

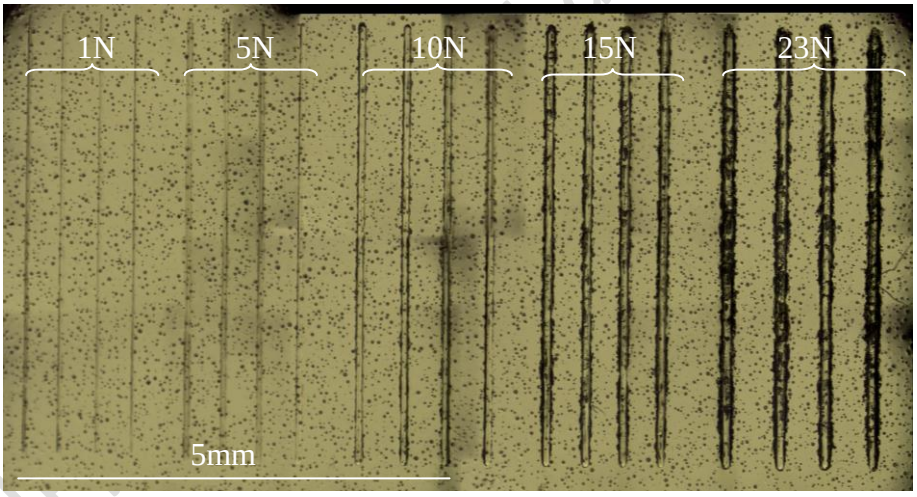


Figure 38 : Reconstitution par microscopie numérique des essais de rayage à sec, pour des forces croissantes de 1N, 5N, 10N, 15N et 23N, pour une vitesse de déplacement constante de 10mm/min.

La reproductibilité des essais est vérifiée à partir de nombreux paramètres mesurables comme la largeur de la rayure, le force tangentielle mesurée ou encore la distribution statistique des profondeurs de sillon. Le 1er paramètre d'étude est l'analyse critique des distributions statistiques des morphologies de sillons, déterminées à partir des courbes d'Abbot suite à une analyse par profilométrie optique. Une parfaite répétabilité des distributions de profondeur de sillon dans les différentes conditions cinématiques et

tribologiques est observée, avec des écarts-type inférieures à 1 μm, validant la reproductibilité des essais sclérométriques. Le 2ème paramètre d'évaluation de la répétabilité est la largeur des rayures. A l'échelle macroscopique, une parfaite reproductibilité des largeurs de sillon est observées, comme le montre la topographie de surface de la figure 39, et ce malgré la nature hétérogène du matériau. Les fluctuations observées à l'échelle microscopique sur les largeurs de rayures seront détaillées ultérieurement. Elles n'impactent pas significativement la reproductibilité des essais à l'échelle macroscopique.

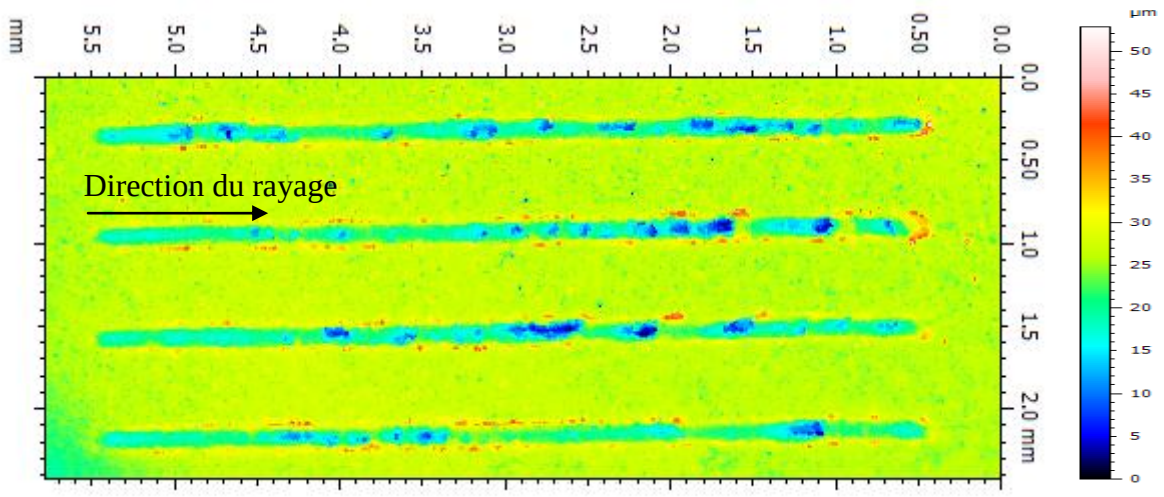


Figure 39: Essais de répétabilité à sec avec une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10 mm/min.

Le dernier paramètre de vérification de la répétabilité est l'amplitude des fluctuations des forces tangentielles, F_t, qui est inférieure à 10%. L'analyse multi-échelle du comportement de la fonte, sous différentes sollicitations mécaniques, montre donc une très bonne fidélité, et ce quel que soit le paramètre de contrôle sélectionné.

1.2.1.2. Largeur de rayure

La largeur de rayage est un paramètre classiquement pris en compte pour caractériser un essai sclérométrique. Ce paramètre clé permet de définir le niveau de déformation sous la pointe, qui est représentatif d'une déformation uni-axiale en compression. Cette déformation moyenne représentative imposée par un indenteur sphérique, pour un matériau parfaitement plastique, est estimée à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_r = K\tan\beta = K\tan\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right) = 0.2\left(\frac{d}{2R}\right)$$

Avec β l'ange d'attaque de l'indenteur et 2θ l'angle au sommet de l'indenteur.

CONFIDENTIEL JUS

Un calcul approché de la déformation moyenne pour une charge normale de 1N, présentant une largeur moyenne de 40µm, donne une valeur de 2%, ce qui correspond à une valeur très supérieure à celle que la fonte à graphite sphéroïdal tolère en régime élastique. En 1ère approximation, il est donc possible d'évaluer la largeur du contact à partir des mesures dans le sillon résiduel, sans tenir compte du retour élastique.

Les sillons, observés par microscopie optique, présentent des largeurs régulières macroscopiquement, et ce malgré l'hétérogénéité de la fonte. La simple analyse par microscopie - optique ou MEB - ne permet pas de quantifier les largeurs de sillon. L'effet de bord des bourrelets latéraux réduit la résolution optique de la limite séparative entre la zone indentée de la zone refoulée, restreignant l'étude à une simple analyse qualitative. Les largeurs doivent donc être déterminées à partir des topométries de surface obtenues par interférométrie 3D. Elles sont alors évaluées quantitativement à partir des intersections du profil moyen du sillon avec le plan moyen de la surface analysée. Les éventuels bourrelets latéraux formés lors du rayage sont ainsi exclus de la zone d'intérêt de définition de la largeur du sillon, pour ne pas fausser la mesure.

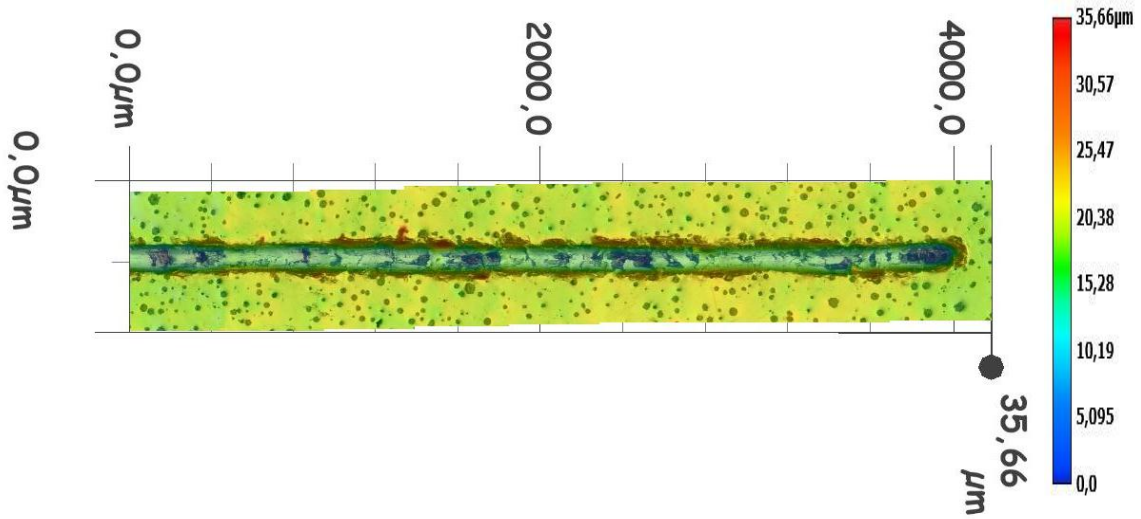


Figure 40 : Image par microscopie numérique des variations à l'échelle microscopique de la largeur d'une rayure d'un essai à sec sous une charge de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min.

La largeur de la rayure ainsi mesurée est une fonction croissante de la charge normale appliquée, comme illustrée dans la figure 38. Pour des forces normales de 5N, 10N, 15N et 23N les largeurs de sillons ainsi déterminées sont respectivement de 47µm, 65µm, 84µm et 123µm. Pour de faibles charges normales, les largeurs de rayures sont constantes sur toute la longueur de la trace à l'échelle macroscopique mais également à l'échelle microscopique. Cependant pour de plus fortes charges, on observe localement une variation de la largeur de

la trace. Ces fluctuations sont localisées dans les zones graphitiques, comme illustrée dans la figure 40. Lors du passage de l'indenteur, la matière se déforme localement plastiquement. Lorsque l'indenteur passe dans l'environnement immédiat d'un nodule de graphite, celui-ci est extrudé et libère une cavité, qui par son ouverture va propager la déformation à la zone immédiatement adjacente, générant ainsi localement des fluctuations de largeur de sillon.

1.2.1.3. Analyse des profondeurs de rayure

Tout comme la largeur du sillon, la profondeur moyenne est une fonction croissante de la force normale, conformément aux résultats de Kobrick et al. [94]. Pour des forces normales de 5N, 10N, 15N et 23N les profondeurs de sillons ainsi déterminées sont respectivement de 1,3µm, 2,7µm, 4,2µm et 7,4µm. La plus grande profondeur ainsi mesurée est largement inférieure à la hauteur de la partie sphérique de l'indenteur, qui est de 28µm. Le contact entre l'indenteur et la surface rayée est donc uniquement effectif sur la partie sphérique de l'indenteur.

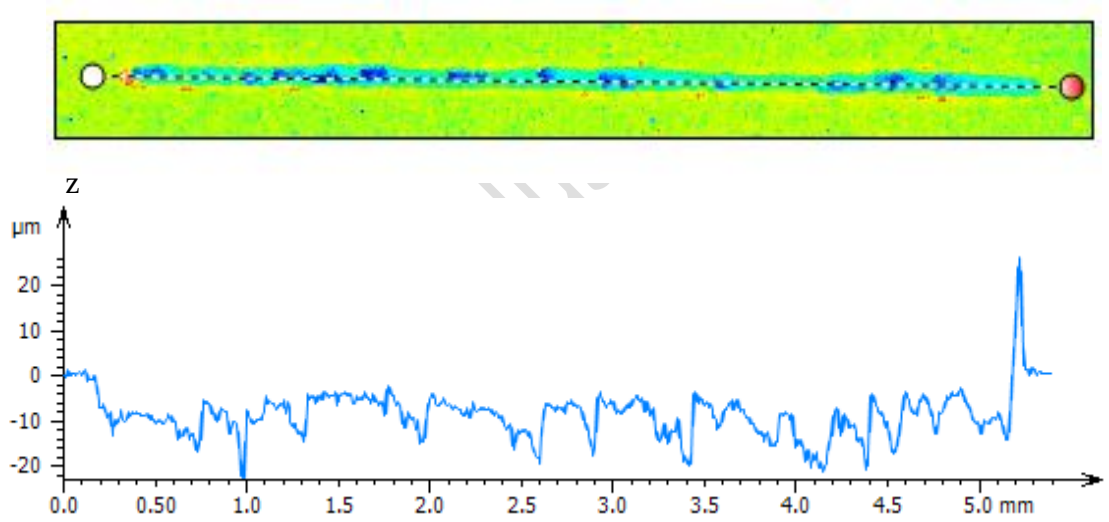


Figure 41 : Fluctuations des profondeurs en fond de sillon représenté par un profil longitudinal d'un essai de rayage (Fn=23N et V=10mm/min).

La figure 41 présente un profil longitudinal en fond de sillon, qui présente localement d'importantes variations des profondeurs mesurées. L'origine de ces fortes fluctuations sera discutée ultérieurement. En complément de l'analyse des profondeurs moyennes, il est donc nécessaire de caractériser les taux de longueur portante sur l'ensemble de la rayure, à partir de la courbe d'Abbott, qui est définie dans la norme ISO 13565-2, et correspond à une représentation linéaire de la courbe de taux de longueurs portantes. Elle décrit l'augmentation du taux de longueur portante de la surface en fonction de l'augmentation de

la profondeur du profil de rugosité, à l'aide d'une fonction de distribution de la somme cumulative des ordonnées Z à l'intérieur de la longueur d'évaluation. Elle est particulièrement utilisée pour caractériser le comportement fonctionnel d'une surface soumise à de fortes contraintes mécaniques.

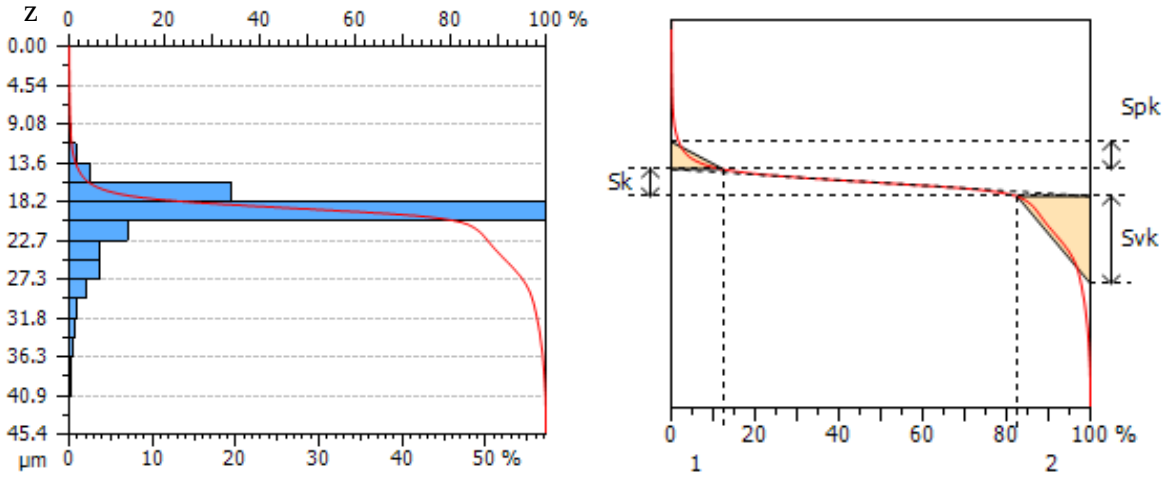


Figure 42 : Représentations de la distribution des hauteurs de surface par les courbes D'Abbott-Firestone d'un essai à sec (Fn=23N, V=10 mm/min).

L'analyse de la courbe d'Abbott (cf. figure 42) met en évidence le plan moyen de la surface ainsi que les distributions des hauteurs des bourrelets et du sillon. La distribution statistique de la morphologie d'un sillon fait ressortir une distribution bimodale de la topographie de surface. Le mode dominant permet de distinguer le plateau. Le 2ème mode correspond aux au fond du sillon généré par l'indenteur. Cette approche permet de quantifier les différentes contributions liées à la déformation due au passage de l'indenteur.

La courbe d'Abbott peut ainsi être divisée en 3 zones, qui permettent de calculer les paramètres de hauteur S_k, S_{vk} et S_{pk}, qui correspondent à la transcription en paramètres 3D des paramètres standards définis dans la norme ISO 13565-2. La hauteur maximale des sillons (S_{vk}) mesurée correspond à la profondeur de la plus grande vallée de la surface, déterminée à partir du plan moyen. Pour des essais scléromètriques sous une sollicitation de 23N, la profondeur maximale est de 10,55µm, soit un écart moyen de 30% par rapport à la profondeur moyenne, qui résulte de l'extrusion locale de graphite et la formation de cavité, augmentant ainsi la profondeur de sillon.

La simple analyse des paramètres classiques ne permet cependant pas de caractériser complètement le comportement à la déformation de la fonte. Il est nécessaire de compléter l'étude par l'analyse des volumes de matières déplacées et indentées.

CONFIDENTIEL jusqu'au [illegible]

1.2.2. Analyse des modes de déformations et des transitions de régimes associées

1.2.2.1. Morphologie en fond de sillon

Les morphologies en fond de sillon des traces résultantes des essais sclérométriques sont observées afin de caractériser le comportement de la fonte sous sollicitations mécaniques. Les observations sont réalisées par microscopie électronique à balayage, couplée à une analyse des électrons rétrodiffusés pour caractériser les composants surfaciques, et par microscopie numérique pour caractériser la topographie du fond de la trace.

A faible charge (1N, 5N), l'indenteur glisse sur la surface sans causer de dommages permanents visibles. A charge moyenne (10N), on observe un léger déplacement de la matière qui entoure les nodules de graphites. La matrice ferritique se déforme plastiquement sous forme de languette et recouvre partiellement les nodules de graphites, comme illustré dans la figure 43.

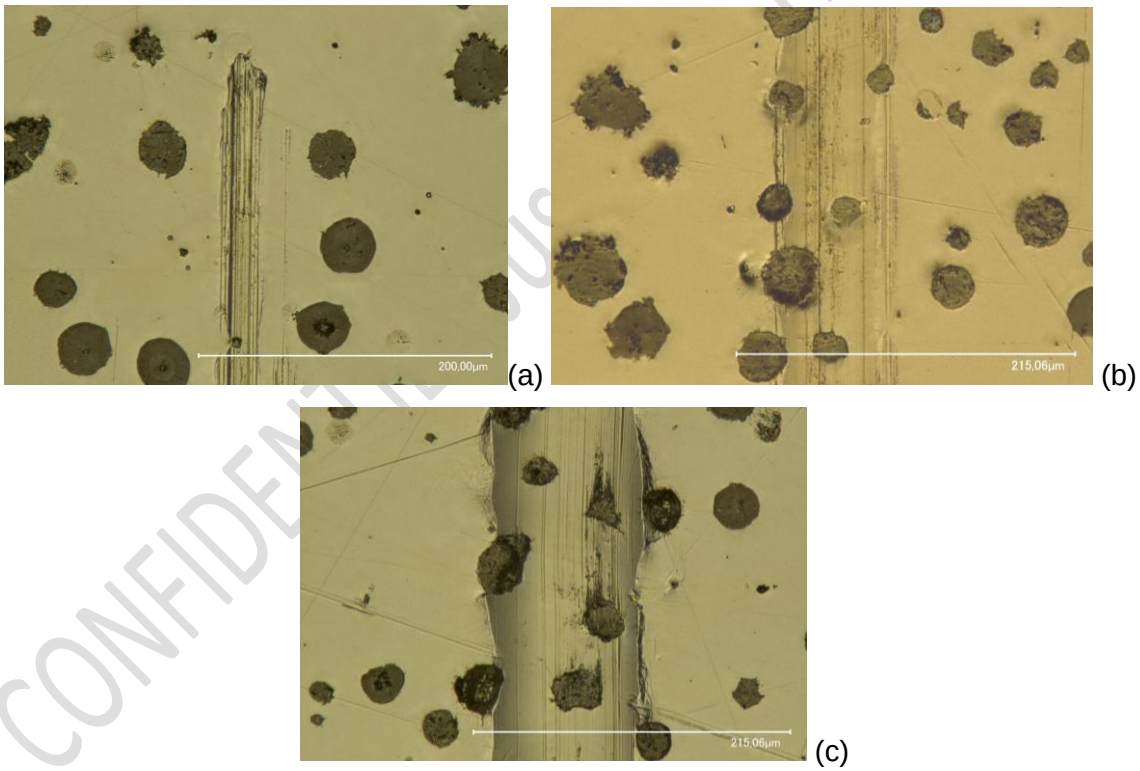


Figure 43 : Observation au microscope numérique de la morphologie en fond de sillon pour un essai à sec sous des charges normales de 1N (a), 5N (b) et 10N (c) et une vitesse de déplacement de 10mm/min.

Le rayage génère des écoulements plastiques et des enlèvements de matière par micro-coupe et micro-labourage. Ces mécanismes peuvent être observés dans la trace de rayage dans le cas notamment de plus fortes sollicitations. En effet, pour des charges normales

fortes (15N, 23N) la matière se déforme plastiquement sous forme de bourrelets latéraux et frontaux et forme de micro-écailles. La matrice ferritique déformée recouvre les nodules par un effet d'étalement ou remplit les cavités libérées par les nodules de graphite extrudés. On observe notamment un détachement des particules de graphite de la surface, en raison de la faible résistance à la décohésion du graphite et de la propagation des contraintes au sein des cavités. Les nodules de graphites sont ainsi extrudés et subissent un étalement au fond du sillon. La couche de matrice est également facilement enlevée par le passage de l'indenteur, ce qui entraine l'apparition de fragments de graphite supplémentaires à la surface, comme le montre la figure 44.

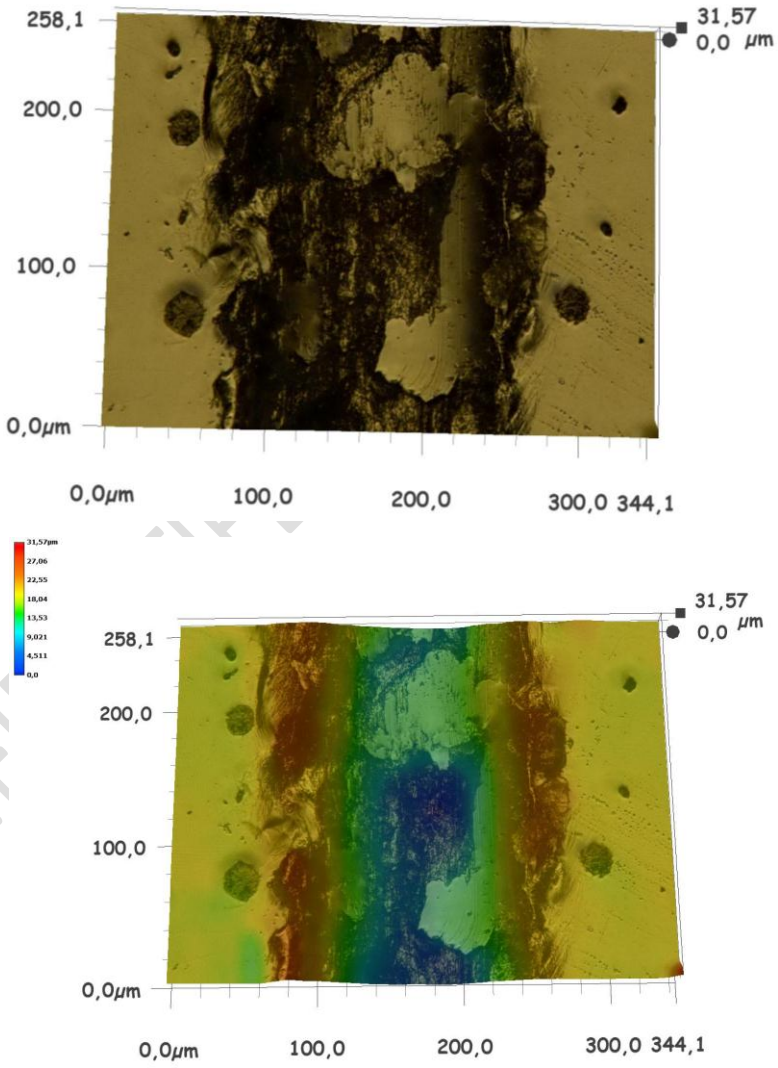
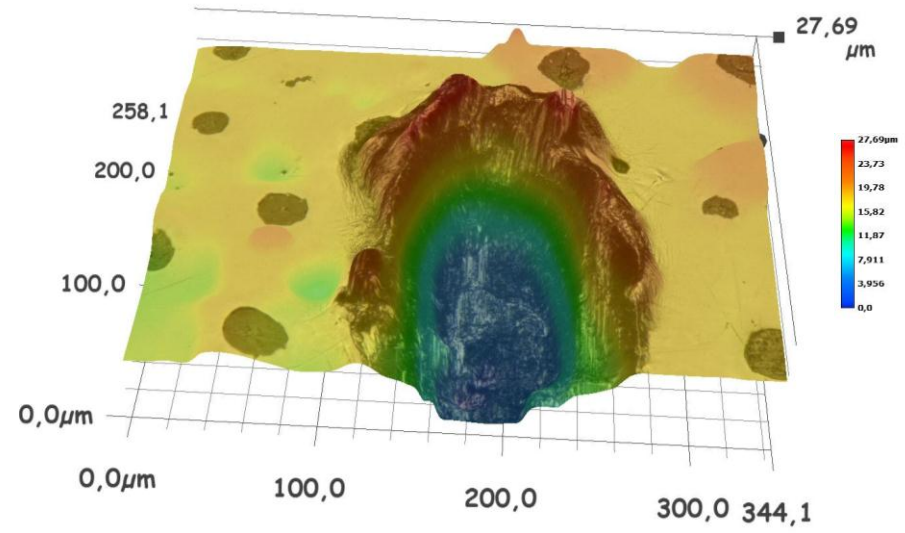


Figure 44 : Observation au microscope numérique de la morphologie et de la topographie en fond de sillon pour un essai à sec sous une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min.

L'apparition de ces nodules de graphites est donc due soit à l'enlèvement de la couche de ferrite par l'indenteur, soit à la rupture localisée de la couche superficielle de ferrite. En fond de trace la matière qui entoure les sphéroïdes de graphite est donc fortement déformée. On observe notamment des micro-copeaux et un écaillage de la matière dans ces régions, comme illustré dans la figure 43. Les mécanismes de micro-labourage et de micro-coupe observés seront confirmés par la détermination des taux d'usures.

1.2.2.2. Caractérisation des bourrelets frontaux et latéraux

Lors d'un essai sclérométrique, la totalité de la matière est déplacée soit en avant de l'indenteur sous la forme d'un bourrelet frontal (cf. figure 45), soit sur les côtés de la trace via des bourrelets latéraux (cf. figure 46). En observant un agrandissement de la fin de la rayure on observe une déformation plastique sous forme d'un bourrelet frontal multicouche à l'avant de l'indenteur. Ce mécanisme est considéré par Kato [85] comme étant une étape transitoire pour le passage du labourage à la coupe. Les bourrelets ainsi formés sont adhérents à la surface. Une analyse par profilométrie optique permet d'observer l'ensemble de la rayure ainsi que les profils de déplacement de matière en fonction de l'avancement de l'indenteur. Cette étude montre que la trace n'est pas uniforme sur l'ensemble de la longueur à partir de charges normales supérieures à 10N.



Usqual 11/06/2019

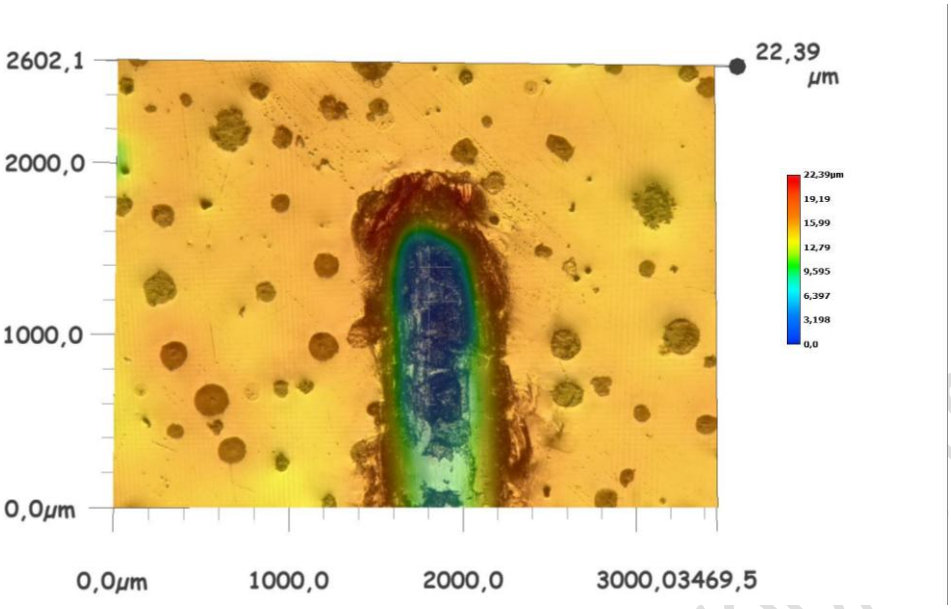


Figure 45 : Observation au microscope numérique de la morphologie et de la topographie du bourrelet frontal pour un essai à sec sous une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min.

Les irrégularités observées au niveau des bourrelets latéraux sont fonction de la présence ou non de graphite dans la rayure. En effet, le graphite qui est plus mou que la matrice ferritique se déforme facilement lors du passage de l'indenteur. Le graphite extrudé est soit étalé en fond de sillon soit déplacé sur les côté, favorisant localement le déplacement de matière lors du passage de l'indenteur. Il existe donc une forte contribution du graphite dans la mesure du volume de matière déplacée.

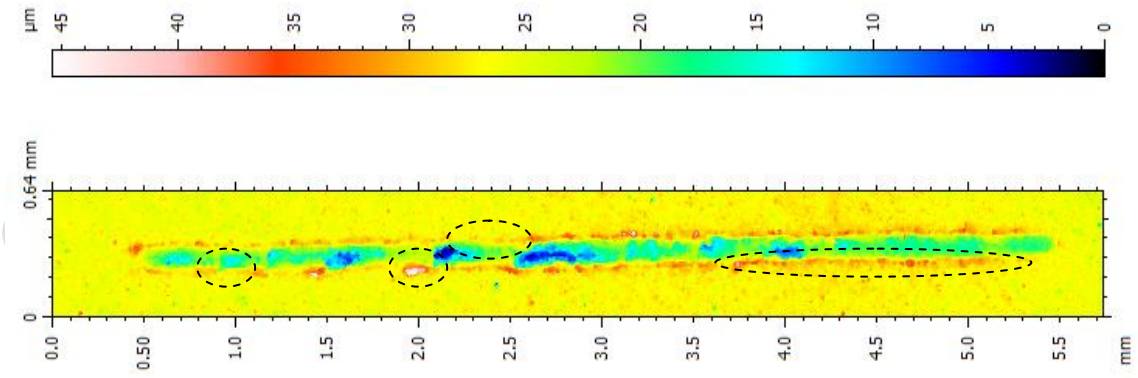


Figure 46 : Observation par profilométrie optique de la topographie des bourrelets latéraux pour un essai à sec (F_n=23N, V=10mm/min).

Les fluctuations le long de la rayure de la forme des bourrelets traduisent une fluctuation de la surface apparente de contact, qui est ainsi difficile à déterminer. La répartition non homogène des bourrelets latéraux le long de la trace résultante génère également des difficultés pour la caractérisation des modes de déformation et plus particulièrement pour la détermination du volume de matière repoussée et par conséquent la détermination du taux de déformation.

1.2.2.3. Etude des taux de déformation

Afin de déterminer le taux de déformation de la fonte à graphite sphéroïdal lors des essais sclérométriques à sec, il est nécessaire de quantifier les volumes de matières indentées et déplacées. Pour cela une analyse par profilométrie optique est réalisée sur l'ensemble de la surface des échantillons testés afin de caractériser la morphologie de la surface déformée plastiquement. L'analyse 3D est requise pour s'affranchir des fluctuations locales des profils transversaux obtenus par profilométrie 2D. Dans le cas d'essais à sec, des écarts dans l'estimation du taux de déformation peuvent potentiellement être observés en raison de l'adhérence, sur la matrice ferritique, d'écailles de fontes non expulsées hors de la zone de rayage. A partir des analyses des topographies des traces résultantes à l'aide du logiciel Mountains Map, il est possible d'extraire un profil moyen de la rayure, comme l'illustre la figure 47.

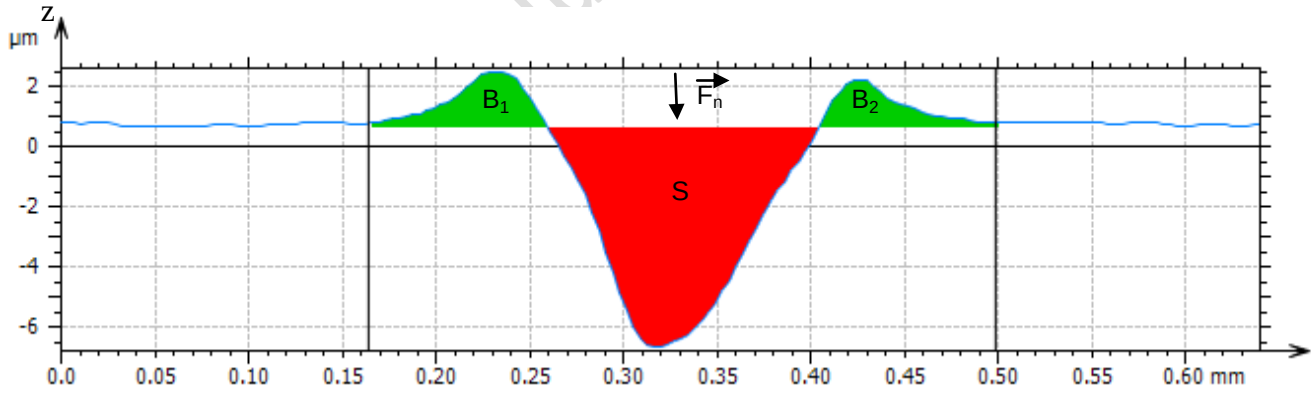


Figure 47 : Profil orthogonal moyen réel des sections avec les aires de déformations correspondantes (B_1, B_2 et S) pour un essai à sec (F_n=23N, V=10mm/min).

Le profil orthogonal moyen réel ainsi obtenu permet d'observer les volumes caractéristiques d'un essai de rayage sous fortes sollicitations mécaniques, à savoir le volume de matière repoussée en vert formant les bourrelets latéraux et le volume de matière indentée en rouge représentatif du sillon formé. L'ensemble des profils mesurés sur une trace, sont représentés

dans la figure 48, et montrent d'importantes fluctuations de la topographie de surface avec une dispersion des profils sur une plage de ±4µm autour du plan moyen de la surface.

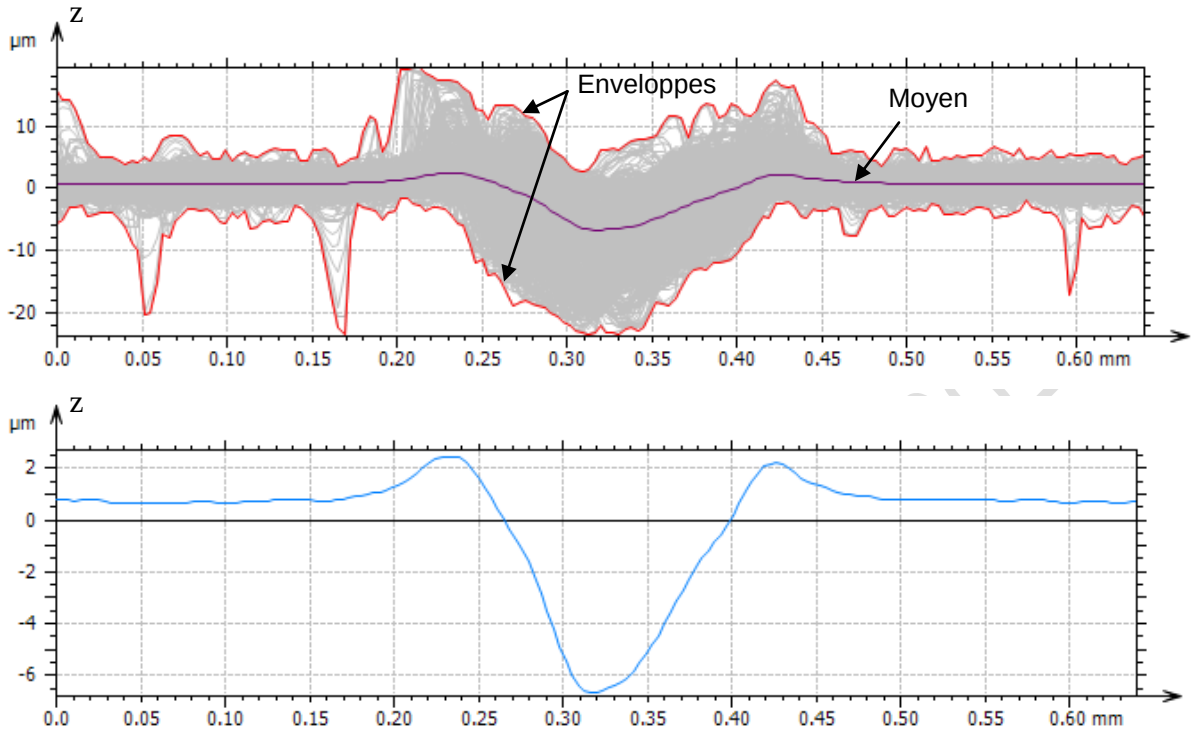


Figure 48 : Enveloppes des profils des sections obtenues lors d'un essai à sec (F_n=23N, V=10mm/min).

Afin de déterminer et de quantifier les différents volumes de l'étude (sillon et bourrelets), il est nécessaire de définir un plan qui séparera les zones d'indentation des zones de bourrelets. Pour cela, il est nécessaire de définir manuellement à l'aide du logiciel Mountains le périmètre extérieur de la trace, sillon et bourrelets inclus, à travers le positionnement de points repère comme indiqué dans la figure 49. La définition de ces points de repère conditionne les résultats ultérieurs. Un périmètre trop large présentera un écart de plus de 10% par rapport à un périmètre serré.

Il existe 2 modèles potentiellement adaptés à l'étude permettant de définir ce plan. Dans le modèle du plan des moindres carrés, le volume calculé est compris entre le fond du sillon (respectivement le sommet des bourrelets) et le plan P, qui est le plan des moindres carrés calculé sur tous les points à l'extérieur du périmètre dessiné (figure 49-a). Cette méthode est appliquée lorsque la surface extérieure est suffisamment plate pour être considérée comme la partie supérieure du sillon par extrapolation (respectivement la base des bourrelets). L'inconvénient de cette méthode est donc sa grande sensibilité aux variations de rugosités, particulièrement importantes en cas de défaut de polissage de la surface et la présence de stries. Les incertitudes de mesures des volumes par cette méthode sont donc directement

CONFIDENTIEL Jusqu'à

liées aux incertitudes liées à la détermination du plan moyen, qui est lui-même fonction de la morphologie de la surface à l'extérieur du périmètre du sillon. Une étude comparative sous une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min, de ces 2 modèles met en évidence un écart de l'ordre de 10% pour des échantillons présentant une surface parfaitement polie, et des écarts supérieurs à 20-30% dans le cas d'échantillons présentant des stries de polissages, voire des résultats aberrants pour la méthode des moindres carrés.

Selon le 2nd modèle des lignes horizontales, le volume est calculé ligne par ligne: chaque ligne de la surface est définie à partir des deux points situés sous le périmètre préalablement défini (cf. figure 49-b). La surface de vide pour chaque ligne est celle comprise entre le segment et le fond du sillon. La surface de matière des bourrelets est définie comme la surface comprise entre le segment et le sommet du pic. Le volume total du sillon (respectivement des bourrelets) est la somme des surfaces de sillon (de bourrelets) pour chaque ligne sur l'ensemble de la trace. Cette méthode est préférentiellement choisie pour les surfaces ayant un contour de trace non plat. L'inconvénient de cette méthode est cependant la sensibilité aux variations de rugosités en bord de trace.

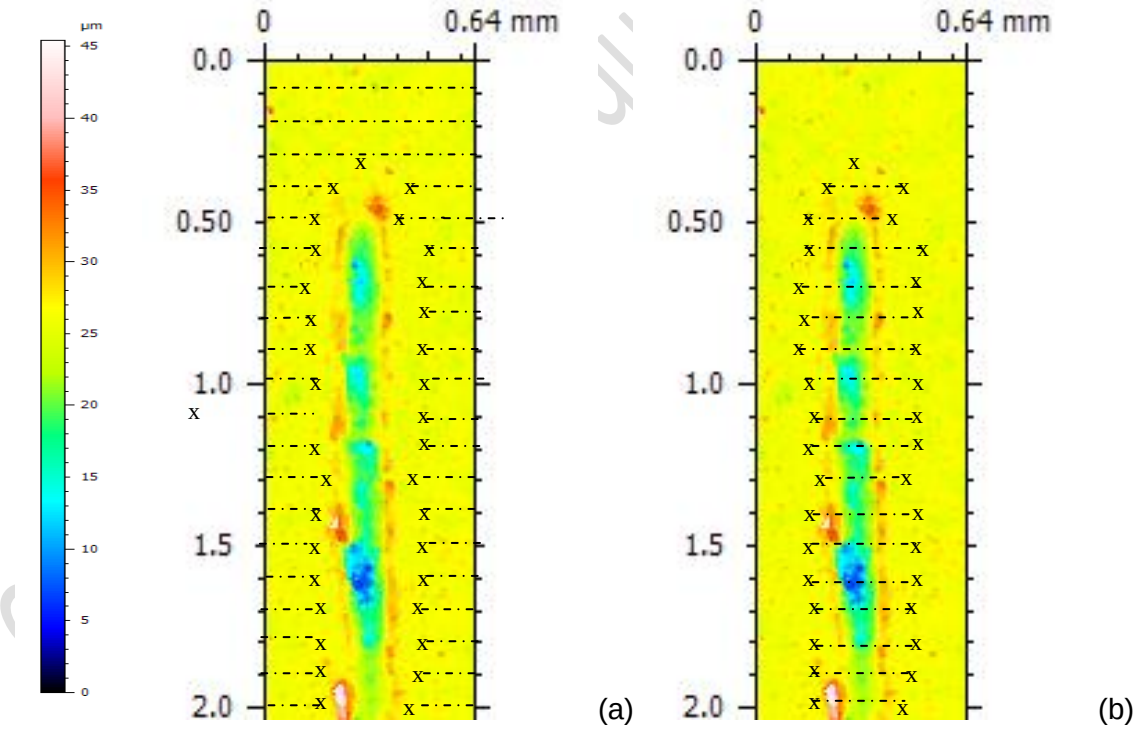


Figure 49 : Définition des modèles de calculs des volumes de matières déplacés : modèle des plans des moindres carrés (a) et des lignes horizontales (b).

Ainsi les conséquences du polissage à l'échelle microscopique sont significatives et justifient la nécessité d'un polissage de qualité. En raison donc de son impact à l'échelle microscopique, de son effet sur la rugosité de surface et par conséquent sur l'analyse

quantitative de la topographie de l'échantillon, le polissage est une étape clé de la préparation des échantillons et conditionne l'analyse critique de l'étude. Malgré l'attention portée à cette étape, et pour minimiser l'impact de défauts potentiels de polissage, le modèle utilisé pour la suite de l'étude sera celui des lignes horizontales. Ce choix sera confirmé dans l'étude portant sur les taux de déformation de la matière qui suit.

L'étude des morphologies des rayures obtenues par scléromètrie permet de réaliser la cartographie des déformations de la fonte à graphite sphéroïdal. Le taux de déformation de la matière est défini à partir des volumes du sillon (V_S) et des bourrelets (V_{B1+B2}). Le degré d'usure, aussi appelé taux d'enlèvement de matière par abrasion ou taux de déformation, est déterminé à partir des profils en coupe transverse des sillons de rayage. La figure 50 donne l'évolution du taux d'usure en fonction de la charge normale appliquée pour des volumes déterminés par le modèle des lignes horizontales (LH) et par celui du plan des moindres carrés (PMC). Ces 2 procédés de traitements sont représentés par des modèles linéaires, dont les coefficients de régression sont proches de 1, et dont les pentes sont équivalentes. La différence entre les 2 modèles résulte dans un écart de l'ordonnée à l'origine. Les taux de déformation ainsi obtenus avec le modèle du plan des moindres carrés sont sous-estimés. La sensibilité de cette méthode à la planéité de la surface en dehors du périmètre de la trace justifie de l'écart entre les 2 modèles. Pour toute la suite de l'étude, la méthode des lignes horizontales sera donc privilégiée.

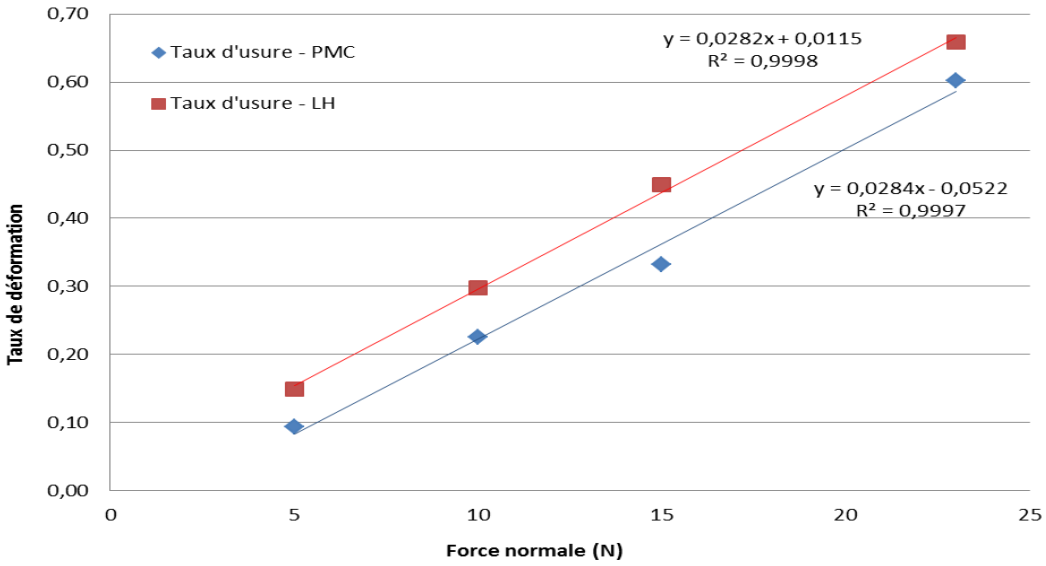


Figure 50 : Taux de déformation ($\xi = [V_S - (V_{B1} + V_{B2})]/V_S$) de la fonte à graphite sphéroïdal pour des charges normales croissantes à une vitesse de déplacement constante de 10 mm/min.

L'analyse des taux de déformation de la fonte à graphite sphéroïdal à partir de la figure 50 permet de réaliser une cartographie des modes de déformations en cours de rayage de la fonte. Pour des forces normales inférieures ou égales à 5N, le taux de déformation est inférieur à 0,20 caractéristique du mode de labourage. Pour des forces normales comprises entre 5 et 20N, le mode prépondérant est celui de l'usure abrasive avec des taux de déformation compris entre 0,20 et 0,60. Le taux de déformation de 0,80 qui est propre au mode de coupe n'a pas été atteint lors des essais. Cependant la présence de copeaux de fonte autour de la zone de rayage permet de déterminer que différents procédés de déformation (usure abrasive et coupe) interviennent simultanément. Selon les études de K Hokkirigawa et coll. [172] le régime de coupe peut s'observer pour des valeurs plus faibles (0,6-0,7). Selon les résultats de Dommarco [173] lors d'essais de rayage à sec sur différentes microstructures de fontes ductiles avec un indenteur de type Vickers et une charge normale de 5N, les taux de déformation obtenus sur de la ferrite et de la perlite, sont respectivement de 0,66 et 0,89. Le taux de déformation permet ainsi de prédire le taux d'usure abrasif des microstructures matricielles. De plus la transition du mode d'usure abrasive au mode de coupe est une fonction croissante de la dureté. Ainsi la présence de nodules de graphites dans la fonte, qui diminuent la dureté du matériau, peut justifier d'une diminution du taux de déformation atteint en régime de coupe. Cependant un taux croissant de nodules a une influence négative sur la résistance à l'abrasion de la fonte. Il y a une augmentation du taux d'usure avec le nombre de nodules, d'où une dépendance à l'hétérogénéité de la fonte. Le taux de déformation combine donc la ductilité, l'hétérogénéité et la dureté de la matière abrasée. Il est possible de déterminer le taux de déformation maximal à partir de la dureté et du module d'élasticité selon l'équation suivante :

$$\xi_{\max} = 8{,}8\frac{H}{E} + 0{,}65$$

A partir des duretés et des modules d'élasticité déterminés par nano-indentation, les taux de déformation maximal obtenus pour la perlite, la ferrite et le graphite sont en moyenne de 0,78 pour cet échantillon de fonte. Les résultats expérimentaux sont cohérents et proches du taux maximal. Selon l'étude de Masen [88], le taux de déformation est fonction du taux de pénétration (Dp) qui est égal à la profondeur de pénétration divisée par le rayon de contact ou la demi-largeur de rayure. Kato et Hokkirigawa [174] proposent un modèle qui relie le taux de déformation au degré de pénétration pour des aciers dont les duretés varient de 2,5 à 5,5GPa. Pour de faibles valeurs du taux de pénétration, le taux de déformation est proche de zéro. Pour des taux de pénétration croissant, le taux de déformation augmente suivant une courbe croissante en forme de S jusqu'à un palier correspondant au taux de déformation

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

maximum. Pour un acier de dureté de 2,5 le taux de déformation maximum déterminé est ainsi de 0,75 pour un degré de pénétration de l'ordre de 0,45. Dans le cadre de cette étude sur la fonte à graphite sphéroïdal, le taux maximal obtenu est de 0,66 pour un degré de pénétration de 0,12 comme le montre la figure 51. Pour des duretés équivalentes, la courbe du taux de déformation en fonction du degré de pénétration pour la fonte ductile possède une pente plus marquée que dans les essais sur l'acier. Le comportement rhéologique de la fonte favorise les transitions de régimes rapides entre l'usure abrasive et la coupe, contrairement à l'acier pour lequel ce sont des transitions de régime lentes et préférentiellement entre le labourage et l'usure abrasive qui sont favorisées.

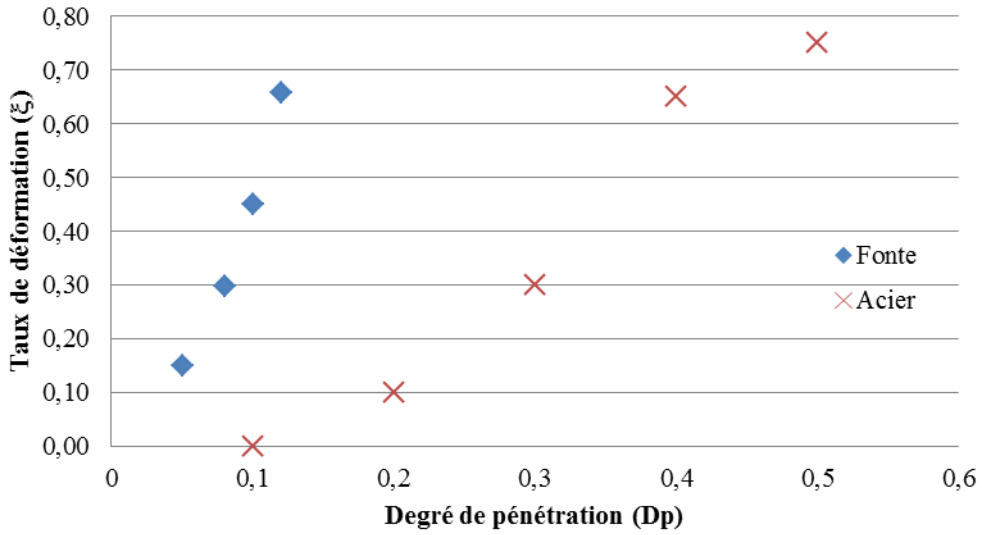


Figure 51 : Comparaison des courbes de taux de déformation en fonction du degré de pénétration selon le modèle de Hokkirigawa pour un acier (HV =2,5GPa) et d'après des essais à sec sur la fonte à graphite sphéroïdal.

Pour conclure, le taux de déformation de la fonte est représentatif de son comportement rhéologique dans le cadre de son d'usinage. Les régimes prépondérants de déformations de la matière sont l'usure abrasive et la coupe, qui interviennent simultanément pour des charges supérieures à 15N. Afin de compléter la cartographie des modes de déformation, il est nécessaire de réaliser l'analyse de la résistance à l'usure de la fonte nodulaire, à travers la détermination des paramètres mécaniques comme les coefficients de rayage ou encore les contraintes de cisaillement.

CONFIDENTIEL

1.2.3. Caractérisation dynamique et tribologique de la résistance mécanique à l'usure

Une analyse des forces de rayages et des contraintes résultantes est réalisée afin de caractériser la résistance mécanique à l'usure de la fonte à travers la détermination de différents paramètres comme l'analyse des fluctuations de la force tangentielle, la détermination des contraintes de cisaillement ou encore l'étude de l'influence de la vitesse de rayage. En complément, une étude des coefficients de frottements est réalisée pour caractériser le comportement tribologique de la fonte lors du rayage à sec.

1.2.3.1. Etude des fluctuations de la force tangentielle

Une analyse critique des fluctuations de la force tangentielle est réalisée afin d'identifier les mécanismes à l'origine de ces variations. La figure 52 regroupe une vue reconstituée par microscopie numérique d'une rayure obtenue lors d'un essai à sec sous une charge de 23N, la topographie de surface correspondante, le profil longitudinal médian en fond de sillon ainsi que l'évolution de la force tangentielle.

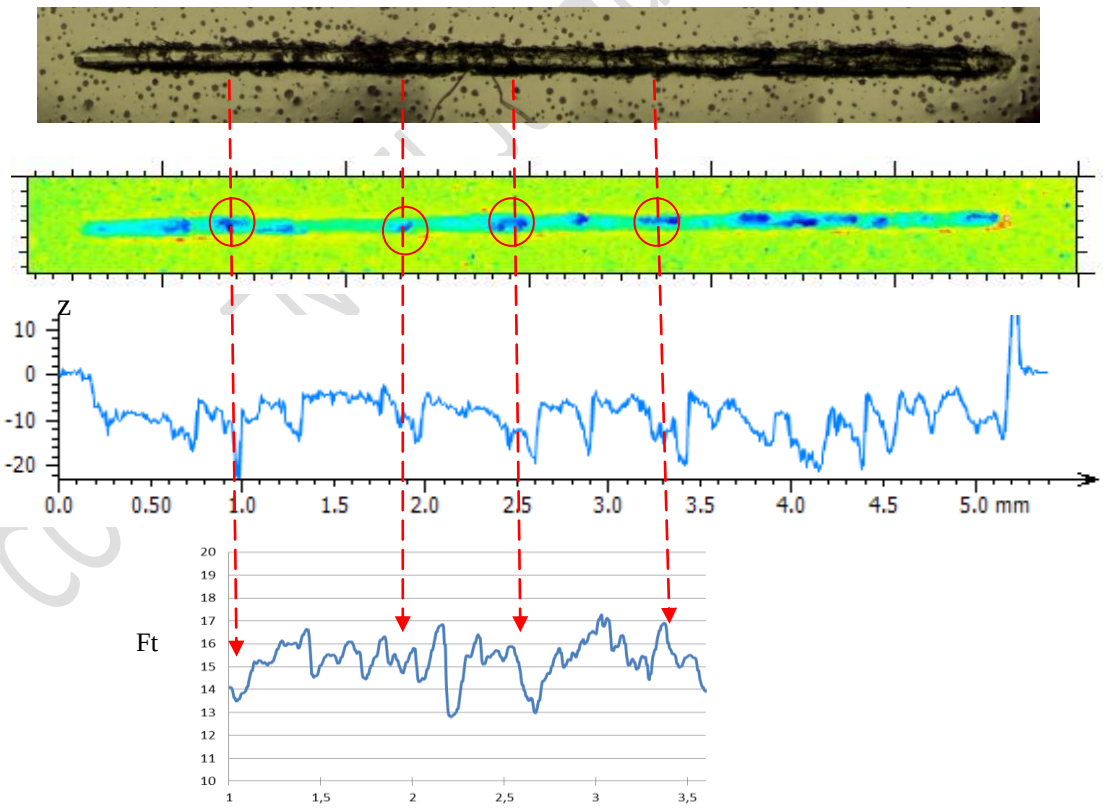


Figure 52 : Analyse des fluctuations de Ft associée à la vue par microscopie numérique de la trace résultante correspondante, de la topographie de surface et du profil longitudinal médian en fond de sillon.

Les zones du sillon correspondant à des nodules de graphite sont facilement identifiables par la diminution de la profondeur du sillon, à la fois sur le profil médian et sur la topographie de la rayure. Une corrélation directe entre la présence d'un nodule et la chute de la force tangentielle reste délicate, dans la mesure où ces variations en cours de rayage peuvent avoir différentes origines :

- Les mécanismes de fracturation matricielle qui sont directement reliées à la contrainte de fracturation, à l'énergie libérée dans la fracture ainsi qu'à la taille et à la profondeur des écailles qui en résultent.
- La présence de nodule de graphite, plus mou que la matrice environnante, qui génère un enfoncement localisée de l'indenteur. Dans ce cas, la diminution de F_t est visible avec un léger décalage spatial.
- L'extrusion de nodule de graphite et son étalement en fond de sillon, à l'origine d'un phénomène de beurrage, qui réduit la pente des fluctuations.

La comparaison des fluctuations des forces à celles de la morphologie de la rayure ne permet pas d'appréhender et de quantifier les mécanismes locaux de déformation des différents constituants des matériaux hétérogènes. Cependant l'amplitude des fluctuations de la force tangentielle révèle l'hétérogénéité de la fonte sélectionnée. L'analyse critique des forces de rayage présente donc des indices sur le comportement à la déformation du matériau qui peut s'avérer complémentaire de l'analyse de la morphologie de la rayure.

1.2.3.2. Détermination des duretés sclérométriques et tangentielles

La question fondamentale de la surface réelle de contact entre les corps doit être analysée pour quantifier les duretés de rayages normale et tangentielle. Dans un 1er temps, l'analyse de la profondeur des sillons, comparativement à la hauteur de la pointe sphérique en diamant, permet de déterminer que seule la partie sphérique de l'indenteur entre en contact avec la fonte. Il est ainsi possible de considérer le contact indenteur/fonte comme un contact sphère/ plan. Dans un 2ème temps, la part de la déformation élastique doit être déterminée. En régime élasto-plastique, le retour élastique à l'arrière de l'indenteur peut modifier l'évaluation de la surface de contact déterminée à partir des mesures effectuées dans le sillon résiduel et faire ainsi diminuer la force tangentielle. Pour cela, les rayons de contact résultants des sillons obtenus, sont comparés au rayon mesuré par microscopie numérique de l'indenteur de 200 μm +/–8 µm. Les rayons expérimentaux ainsi déterminés varient de 180 à 220 μm, avec des incertitudes de +/–12 µm. La corrélation des rayons de courbures expérimentaux et mesurés permet de considérer comme négligeable la part de la déformation élastique devant la déformation plastique. Les fluctuations le long de la rayure de la forme des bourrelets ainsi que celles des profondeurs de pénétration de l'indenteur

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

traduisent une fluctuation de la surface apparente de contact, qui est ainsi difficile à déterminer.

La détermination expérimentale des surfaces de contact normale et tangentielle, reste délicate sans une observation en temps réel par transparence du contact, ce qu'un matériau comme la fonte ne permet pas de réaliser. Les surfaces doivent donc être estimées à partir des mesures dans le profil du sillon laissé par l'indenteur. Des grandeurs mesurables pertinentes sont sélectionnées, comme la profondeur ou encore la largeur du sillon, permettant de définir les expressions de calcule de S_N, à partir de la largeur de la rayure et S_T qui correspond à une demi-calotte-sphérique à partir de la profondeur de pénétration, tout en prenant en compte la hauteur des bourrelets latéraux. La dureté scléro métrique ainsi déterminée est de l'ordre de 4GPa pour une charge normale de 23N. La dureté tangentielle suit une loi linéaire en fonction de la charge normale appliquée, soit 1,5Gpa pour 5N, 2,1GPa pour 10N et 4,3GPa pour 23N. Le rapport H_T/H_N est donc proche de 1, conformément aux études de Benayoun [175] sur des aciers. Les contraintes de cisaillement sont très fortes lors du rayage à sec et génèrent un phénomène d'usure catastrophique de la fonte. En effet, l'observation de la surface de l'indenteur au microscope numérique (cf figure 53) a mis en évidence une adhésion de matière lors des essais en lubrification limite, sur la pointe diamant, qui est pourtant connu pour être inerte chimiquement.

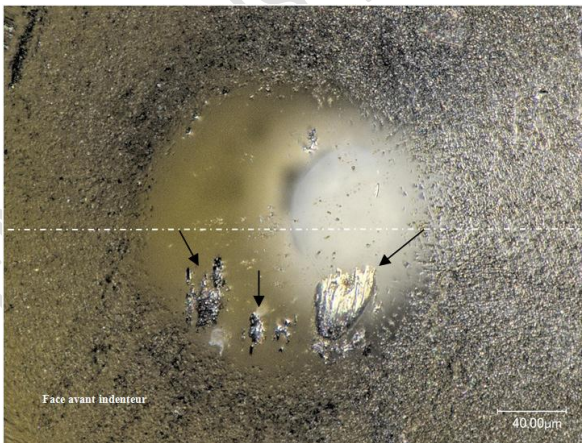


Figure 53 : Transfert de matière lors d'un phénomène de grippage sur la pointe diamant de l'indenteur.

L'analyse des duretés de rayage et du phénomène de grippage lors d'un essai à sec, justifie de l'intérêt d'un lubrifiant pour limiter l'usure de l'outil de coupe et réduire les phénomènes de transfert de matière. Le phénomène de grippage de la fonte sera plus particulièrement étudié dans le chapitre correspondant.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

1.2.3.3. Etude du taux de rayage

L'étude des mécanismes d'usure abrasive est complétée par la détermination des coefficients de frottement apparent, également appelé taux de rayage, définit comme le rapport de la force normale sur la force tangentielle. Les taux de rayage ainsi obtenus varient de 0,17±0,07 pour une charge normale de 5N à 0,63±0,19 pour une charge normale de 23N. Dans leur étude, portant sur l'évaluation de l'influence de l'angle d'attaque de l'indenteur sur les coefficients de frottement pour une fonte nodulaire, Ben TKaya et coll. [97] ont déterminé des coefficients de frottement de l'ordre de 0,50 pour un angle d'attaque de 10°, de 0,65 pour un angle d'attaque de 30° et de 1 pour un angle de 45°. Waudby et coll [176] ont récemment déterminé les coefficients de frottement obtenus lors d'essais de rayage à sec avec un indenteur Rockwell sur des disques de fonte à graphite sphéroïdal. Ils obtiennent, pour une force normale de 25N, un coefficient de frottement de 0,4 sur une structure majoritairement perlitique contenant une teneur faible en ferrite. Les coefficients de frottements obtenus dans cette étude sont cohérents avec les résultats connus. De plus, conformément à la littérature, le taux de rayage augmente proportionnellement à une charge normale croissante lors des essais de rayage à sec. L'analyse des taux de rayage en fonction des conditions cinématiques permet d'établir la courbe de la figure 55, sur les essais de rayage.

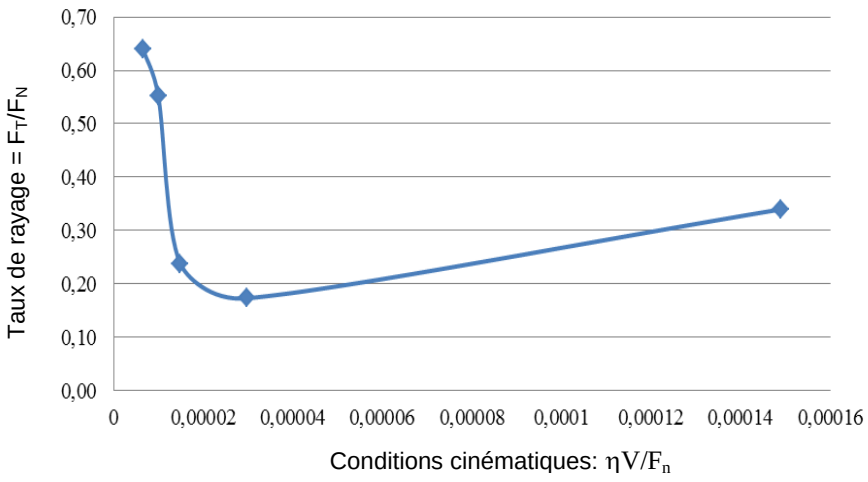


Figure 54 : Evolution du taux de rayage en fonction des conditions cinématiques pour un essai à sec sous une charge normale de 23N.

La courbe ainsi obtenue permet d'identifier les différents régimes de lubrifications, à savoir un régime limite pour des charges normales supérieures ou égales à 23N, un régime mixte pour des charges comprises entre 5N et 20N et un régime hydrodynamique pour des charges plus faibles. L'analyse des taux de rayage confirme les conclusions issues de l'étude des taux de déformations. Le paramètre le plus adapté pour l'étude de l'usinage de la

fonte à graphite sphéroïdale, permettant d'étudier le régime de coupe dans le cas d'une lubrification limite, est un essai de rayage sous une charge normale de 23N.

1.2.3.4. Etude de l'influence de la vitesse de déformation.

La vitesse de déformation (Hz), déterminée comme le produit de la vitesse de déplacement de l'indenteur par la largeur de la trace résultante, est une fonction croissante de la charge normale appliquée. Des essais sont réalisés à charge normale constante de 23N, avec une vitesse de déplacement de l'indenteur variable de 0,5 à 346 mm/min. Les vitesses de déformation ainsi obtenues varient de 0,003Hz à 3,147Hz.

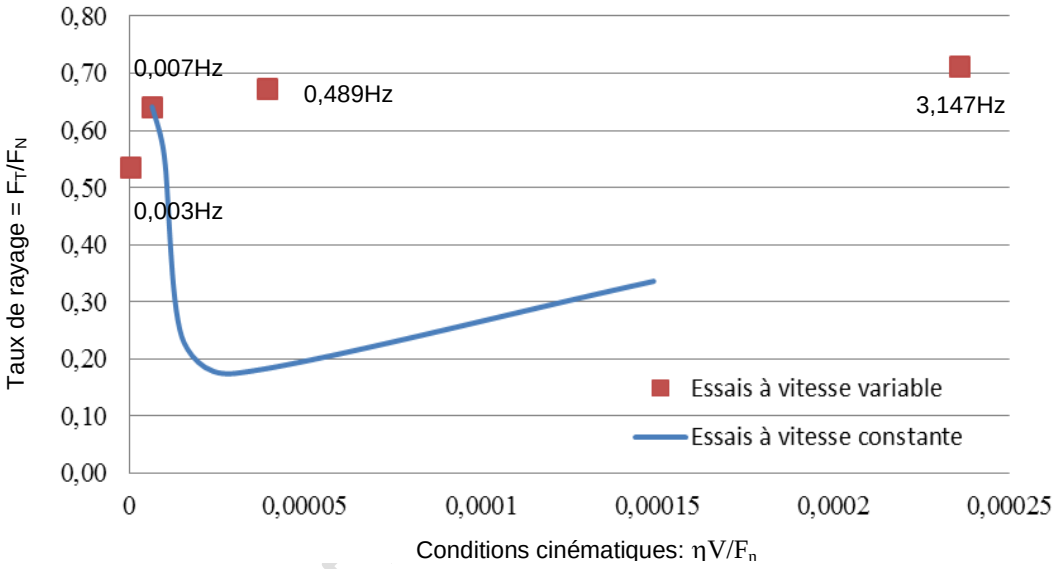


Figure 55 : Influence de la vitesse de déformation sur l'évolution des taux de rayage en fonction des conditions cinématiques (Fn=23N) comparés à la courbe obtenue pour les essais à charge variable (V=10mm/min).

Les taux de rayage sont déterminés pour les différentes vitesses de déformation. Par comparaison avec la courbe obtenue lors des essais avec une charge normale variable, on observe un décalage du point de départ des courbes avec la vitesse de déformation, ainsi que d'une augmentation du taux de rayage. Cette augmentation résulte d'une augmentation de la dureté tangentielle, qui est de 4,3 à 10mm/min, 5,7à 60mm/min et 6,8 à 350mm/min. Ainsi plus la vitesse de déplacement de l'indenteur est grande, plus le matériau antagoniste apparait comme avoir une importante dureté, et moins le taux d'usure sera grand. Ce paramètre est donc critique pour la qualité et l'efficacité de la coupe dans le cadre de l'usinage de la fonte.

CONFIDENTIEL

L'analyse du comportement de la fonte sous sollicitations mécaniques se fait selon 3 approches. Dans un 1er temps, l'analyse du comportement rhéologique de la fonte permet de mettre en évidence une déformation élastique de la matière pour des charges normales faibles, inférieure à 15N, l'indenteur glisse sur la surface sans créer de variation notable de la topographie de surface. Pour des charges normales croissantes, on observe une déformation purement plastique de la matière et la formation de bourrelets latéraux et frontaux. Dans un 2ème temps, l'analyse des morphologies de rayage permet de réaliser la cartographie des modes d'usures, à partir de la détermination des taux d'usure. Ainsi, il apparait que 2 modes sont présents simultanément, à savoir le mode d'usure abrasive et le mode de coupe. Enfin la caractérisation dynamique et tribologique du comportement de la fonte permet d'identifier les conditions expérimentales pour se placer dans le cadre d'un régime de lubrification limite. Les coefficients de frottement apparents ainsi obtenus sont au maximum de 0,63, pour des duretés sclérométriques et tangentielles de 4GPa.

1.3. Conclusion partielle

Ce travail constitue une étude préliminaire permettant de comprendre le comportement de la fonte à graphite sphéroïdal sous une sollicitation mécanique et de déterminer les paramètres clés pour la suite de l'étude. La fonte à graphite sphéroïdal présente une hétérogénéité de ses propriétés mécaniques, qui résulte de son hétérogénéité structurelle. Ce matériau est constitué de matrice perlitique et ferritique ayant des propriétés mécaniques équivalentes, avec des modules d'élasticité proches de 200GPa et des duretés de l'ordre de 2,3GPa, et des nodules de graphite possédant de faibles propriétés mécaniques dont les ordres de grandeurs sont 10 fois inférieurs. Afin de s'approcher des conditions de frottement observées en usinage, des essais sclérométriques à sec sont réalisés sur la fonte. Les paramètres classiques de rayage, comme la charge normale et la vitesse de déplacement sont mesurés. L'analyse critique de ces paramètres permet de déterminer les conditions expérimentales optimales pour la suite de l'étude, à savoir une vitesse de déplacement de l'indenteur de 10mm/min et une charge normale supérieure à 15N. Ces paramètres sont ainsi choisis pour favoriser les conditions nécessaires pour s'approcher d'un régime de lubrification limite. Dans ces conditions, l'analyse des morphologies des rayures révèle, avec des taux de déformation supérieur à 0,60, que les modes de déformation d'usure abrasive et de coupe interviennent simultanément. Pour conclure, cette 1ère partie a permis de déterminer les conditions expérimentales optimales pour la suite de l'étude, qui s'attachera à caractériser l'effet des lubrifiants sur le comportement de la fonte lors du rayage. L'étude se concentrera sur l'influence de la nature et de l'origine des lubrifiants utilisés sur la qualité de l'usinage obtenue, à travers notamment l'analyse critique des taux de déformation.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/05/2019

2. Caractérisation du comportement des lubrifiants lors de l'usure de la fonte à graphite sphéroïdal en régime de lubrification limite

Dans ce 2ème chapitre, nous développerons l'analyse des performances des huiles dans le cas de la lubrification limite. Différentes huiles, régénérées, usagées et commerciales, sont testées selon le même protocole d'étude scléro-topométrique. Ces investigations doivent permettre de discriminer le comportement des huiles dans le cas de l'usure abrasive.

2.1. Etude morphologique, rhéologique et tribologique de la fonte en contact lubrifié

2.1.1. Etude de la morphologie de la fonte en contact lubrifié

2.1.1.1. Analyse de la répétabilité des essais lubrifiés

La répétabilité des essais sclérométriques peut être directement impactée par la présence de lubrifiant, qui constitue une variable supplémentaire dans l'interface tribologique complexe fonte/indenteur. L'interface tri-phasique ainsi réalisée est notamment fonction des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures utilisés. En effet, de par leur base hydrocarbonée, de par la présence d'impuretés ou d'additifs, ils peuvent modifier les interactions interfaciales en jeu. Il est donc nécessaire de contrôler la justesse, la fidélité et la précisions de ce nouveau système sclérométrique. La reproductibilité des essais est vérifiée à partir des mêmes paramètres que pour les essais à sec.

Tout d'abord, l'analyse critique des distributions statistiques des morphologies de traces montre une excellente reproductibilité des distributions de profondeur de sillon, dans les différentes conditions cinématiques, tribologiques et de lubrification. Dans un 2ème temps, l'évaluation de la répétabilité des largeurs de rayures montre une parfaite reproductibilité à l'échelle macroscopique, comme le montre la topographie de surface de la figure 56. Une analyse multi-échelle des largeurs de sillon sera réalisée dans le paragraphe suivant.

CONFIDENTIEL JUSQU'au 11/06/2019

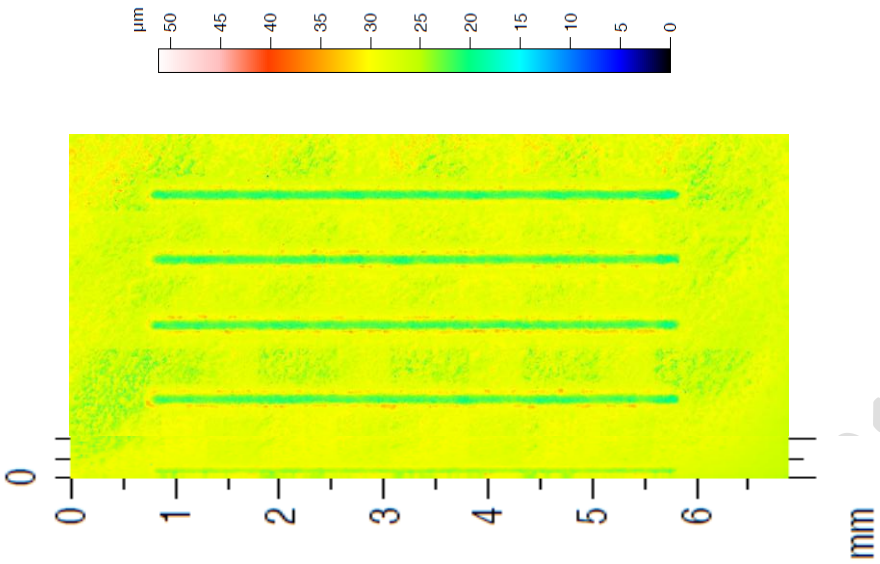


Figure 56 : Répétabilité des essais sclérométriques sur la fonte nodulaire avec une huile régénérée.

Enfin, l'analyse de l'amplitude des fluctuations des forces tangentielles, F_t, montre une très bonne répétabilité avec un écart type inférieur à 7%. On observe donc une continuité de la répétabilité des essais sclérométriques, et ce malgré l'introduction d'une variable supplémentaire dans ce système complexe de contact fonte/indenteur.

2.1.1.2. Analyse des largeurs de sillon

L'analyse multi-échelles des largeurs de sillon présente une très grande régularité et répétabilité des mesures, contrairement aux essais à sec. Les largeurs ainsi déterminées quantitativement sont en moyenne de 105µm pour une force normale de 23N, cependant ces largeurs varient de 95 à 140µm selon la nature du lubrifiant testé. Dans le cas des essais avec lubrifiants, la largeur moyenne est donc inférieure à celle obtenue lors d'essais à sec (123µm). Les sillons présentent des largeurs beaucoup plus régulières à l'échelle macroscopique mais également à l'échelle microscopique, et ce malgré l'hétérogénéité de la fonte. L'influence de la nature du lubrifiant sur la largeur de rayure sera discutée ultérieurement.

2.1.1.3. Analyse des profondeurs de sillon

Les profondeurs moyennes des sillons sont déterminées à partir des profils transversaux moyens. La profondeur moyenne ainsi obtenue est de 5,4µm, et varie de 4 à 6,3µm en fonction de la nature du lubrifiant. Pour toutes les forces normales testées, les profondeurs

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/05/19

mesurées sont donc inférieures à celles obtenues lors des essais à sec, et par conséquent largement inférieure à la hauteur de la partie sphérique de l'indenteur, qui est de 28µm. Le contact entre l'indenteur et la surface rayée reste donc, dans le cadre des essais lubrifiés, uniquement effectif sur la partie sphérique de l'indenteur. Les fluctuations des profils longitudinaux en fond de sillon présentent de plus faibles variations des profondeurs mesurées, variant de ±2,5µm autour de la profondeur moyenne. Pour les essais à sec ces variations étaient de l'ordre de ±5µm.

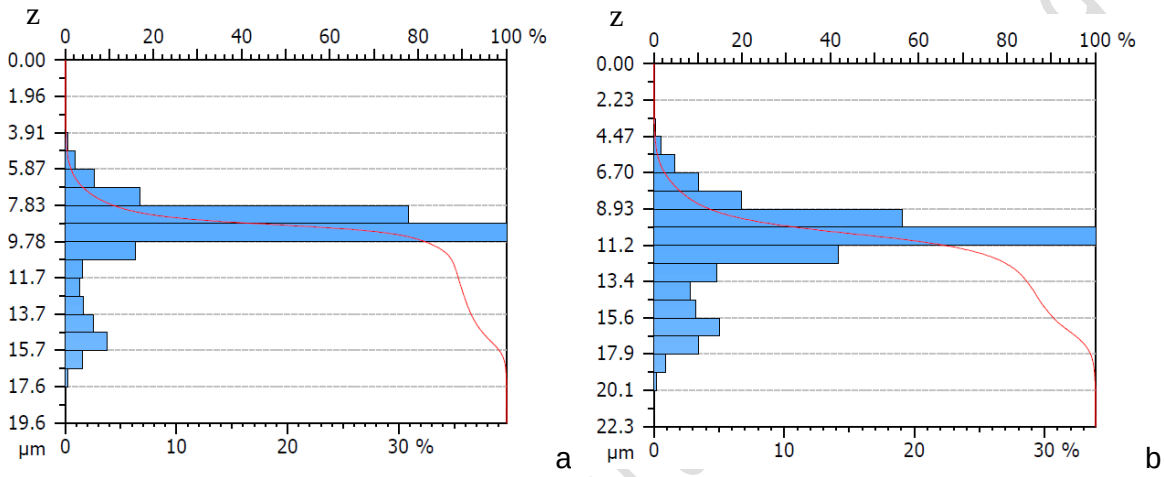


Figure 57 : Représentation de la profondeur des sillons par les courbes d'Abbott obtenues avec (a) une huile neuve (Quaker Cut) et (b) une huile régénèrée

Quelles que soient les conditions sclérométriques, l'analyse statistique de la morphologie des sillons à partir des courbes d'Abbott, présente une distribution bimodale de la topographie de surface (cf. figure 57). Le mode correspondant au fond du sillon se démarque particulièrement du reste de la courbe, traduisant une influence des lubrifiants sur la résolution des distributions de surface. Le lubrifiant permet donc d'optimiser la qualité de la morphologie résultante du matériau usiné, en augmentant le contrôle sur les distributions de surfaces portantes obtenues.

2.1.1.4. Analyse des morphologies de sillon.

L'influence des lubrifiants dans un contact entre 2 solides, en comparaison avec un contact à sec, est clairement mise en évidence par l'étude des morphologies des rayures obtenues (cf. figure 58) respectivement sans lubrifiant (a), avec une huile usagée (b), avec une huile régénérée (c) et avec une huile commerciale (d) pour une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min..

CONFIDENTIEL lubsol

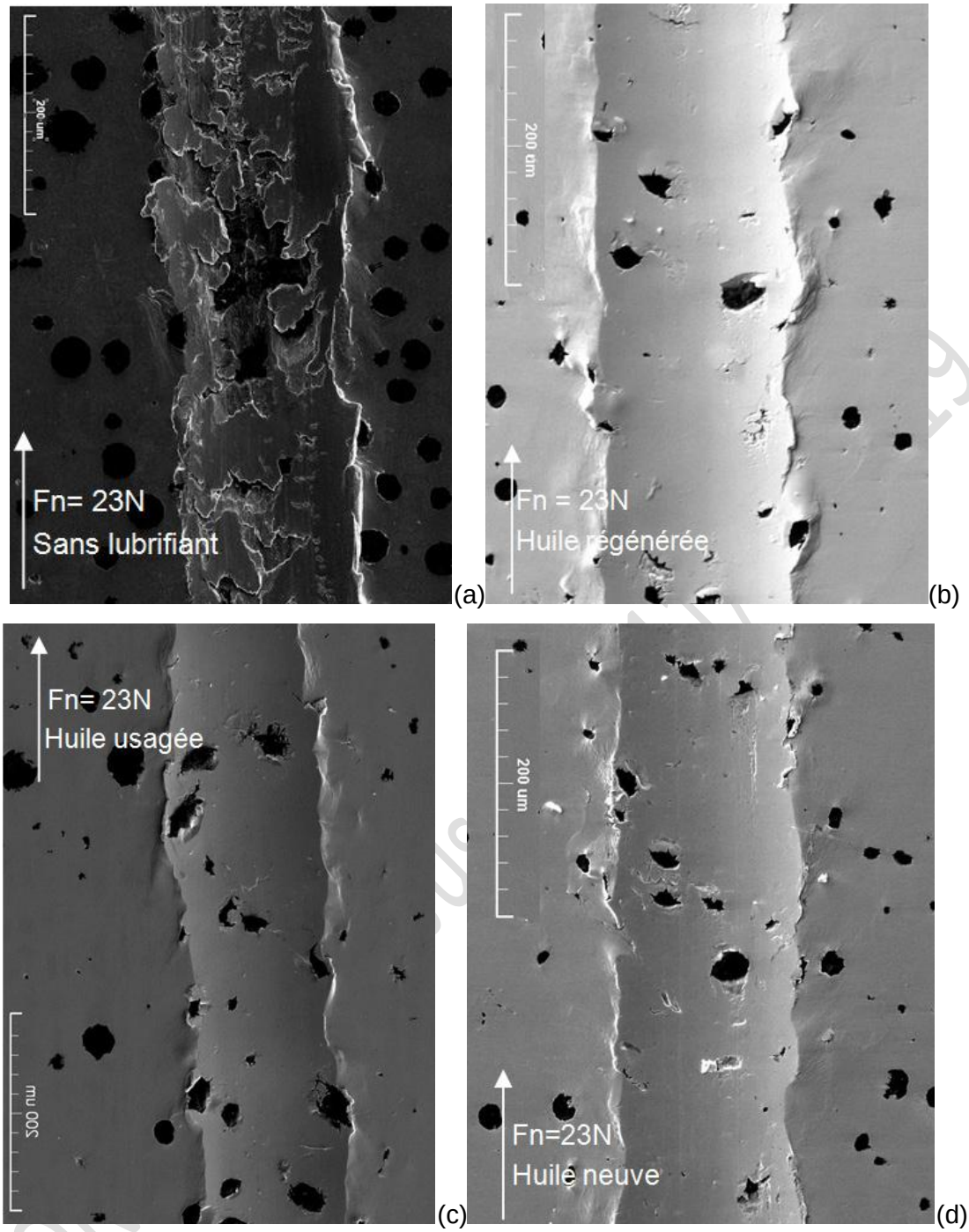


Figure 58: Vues morphologiques MEB de traces sclérométriques obtenues (a), avec une huile régénérée (b), avec une huile usagée (c) et avec une huile neuve (d) (F_N= 23N, V=10mm/min)

L'introduction de lubrifiants entre la fonte et l'indenteur influence fortement la morphologie en fond de sillon résultante, ce qui traduit une importante modification du comportement de la fonte sous sollicitations mécaniques en contact lubrifié. En présence de lubrifiants, le phénomène prépondérant observé est un phénomène de beurrage, traduisant un important écoulement plastique de la matière. Les fonds de sillons présentent une structure lisse, sans

fracturations des matrices caractéristiques du passage de l'indenteur. Ponctuellement de légers phénomènes de fracturation de matrice sont observés en fond de sillon. La déformation plastique de la matière est particulièrement identifiable au niveau de la formation des bourrelets latéraux et frontaux. Les nodules de graphites situés en bord de sillon sont partiellement ou intégralement recouverts par la formation de languettes de matrice ferritique.

L'étude détaillée des différences de morphologies de surfaces des rayures, met en évidence que les huiles, qu'elles soient neuves, usagées ou régénérées, réduisent les interactions interfaciales entre la fonte et la pointe diamant de l'indenteur, résultant en une morphologie de surface plus lisse que pour un contact à sec. La profondeur de pénétration de l'indenteur ainsi que la morphologie et la largeur des rayures obtenues indiquent donc des modes de déformation totalement différents des essais à sec. Le lubrifiant assure une protection totale de la surface de la pièce usinée d'une usure abrasive en favorisant la coupe nette de la pièce.

La simple observation qualitative de la morphologie des rayures obtenues ne permet cependant pas de constater de différences entre les interfaces lubrifiées. Afin de discriminer les actions des lubrifiants, une caractérisation quantitative des rayures sera développée ultérieurement.

2.1.2. Etude de la rhéologie de la fonte en contact lubrifié

Les volumes de matière indentée et déplacée sont déterminés et comparés à ceux obtenus lors des essais à sec. Quelle que soit la nature de l'huile testée, le volume de matière déformé plastiquement, sous forme de bourrelets latéraux, est inférieur de 15 à 35% par rapport au même volume dans le cadre d'essais à sec (cf. figure 59). Les volumes indentés sont inférieurs de 30 à 45% au volume correspondant à sec. Le lubrifiant réduit donc fortement la quantité de matière sollicitée mécaniquement lors d'un essai scléromètrique. Ceci traduit, à l'échelle de l'usinage, un rendement énergétique inférieur en contact lubrifié.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

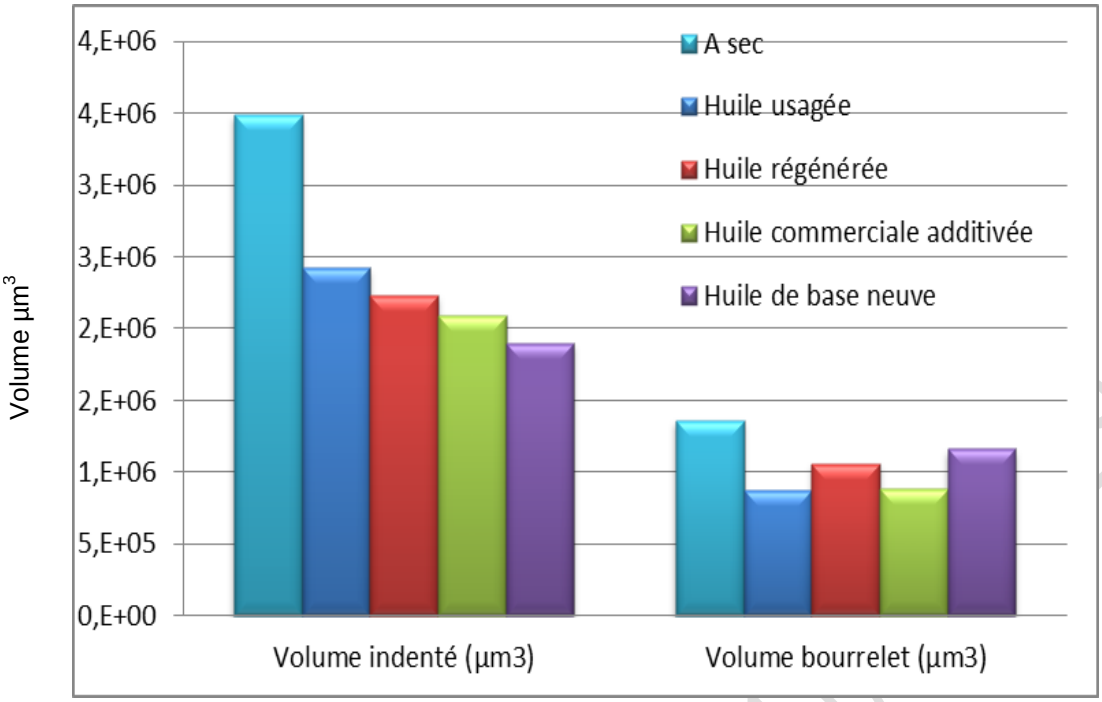


Figure 59 : Etude comparative des volumes indentés et déplacés lors d'essais sclérométriques avec et sans lubrifiants (F_N=23N, V= 10mm/min).

Les taux de déformation résultants sont en moyenne inférieurs à ceux obtenus pour des rayages à sec, et ce quelles que soient le lubrifiant testé :

Nature du lubrifiant	Taux de déformation
A sec	*0,66*
Huile usagée	0,64
Huile régénérée	0,52
Huile commerciale additivée	0,59
Huile de base neuve	0,41

Tableau 9 : Etude comparative des taux de déformation lors d'essais sclérométriques avec et sans lubrifiants (F_N=23N, V= 10mm/min).

Les écarts observés avec le taux de déformation à sec sont de 2% pour les huiles usagées, 10% pour une huile commerciale additivées, 21% pour les huiles régénérées et 38% pour une huile de base neuve. Les taux de déformation, résultant de la déformation de la fonte en contact lubrifié, sont plus faibles que pour des essais à sec mais restent caractéristiques d'une déformation selon le régime de l'usure abrasive et de la coupe. Une analyse critique des valeurs de ces taux sera réalisée dans la 2ème partie, qui portera sur l'étude de l'influence de la nature du lubrifiant sur le rayage de la fonte. Il est possible de corréler ces taux de

déformation aux taux de pénétration afin de caractériser le comportement rhéologique de la fonte lors d'un rayage lubrifié. Pour des forces normales de 23N, les degrés de pénétration sont tous en moyenne de l'ordre de 0,10; soit inférieurs à celui obtenu pour un rayage à sec qui est de 0,12. La figure 60 représente les taux de déformation en fonction des degrés de pénétration.

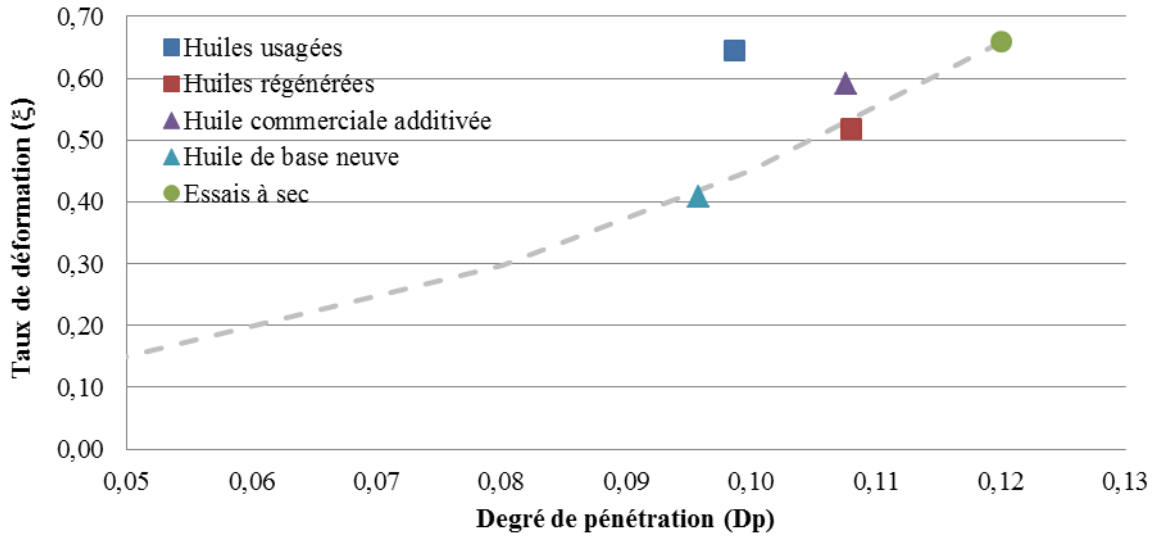


Figure 60 : Analyse des taux de déformation en fonction des taux de pénétration pour des rayages avec différents lubrifiants comparés aux essais à sec (ligne en pointillé)

L'analyse comparative montre que les degrés de pénétration obtenus avec les lubrifiants sont proches du modèle établi lors des essais à sec. Seuls les résultats des huiles usagées présentent un léger écart au modèle. L'introduction d'un lubrifiant à l'interface fonte/indenteur réduit donc légèrement les déformations plastiques subies par la fonte à graphite sphéroïdal. Pour compléter cette étude, une approche tribologique des rayages lubrifiés est réalisée.

2.1.3. Etude tribologique du contact lubrifié fonte/indenteur

Le principal rôle d'un lubrifiant dans le cadre de l'usinage des métaux est de réduire les frottements entre les pièces en contact et par conséquent l'usure des pièces usinées. Le mouvement de glissement de l'indenteur sur la fonte assure un approvisionnement en lubrifiant constant des 2 surfaces antagonistes. Le tableau suivant regroupe les résultats des coefficients de frottements ainsi que des duretés de rayages et tangentielles pour les différents essais sclérométriques mis en œuvre.

CONFIDENTIEL Jusqu'

Nature de l'huile	Taux de rayage (F_T/F_N)	Dureté de rayage (GPa)	Contrainte de cisaillement (Gpa)
Huiles usagées	0,26	4,47	1,62
Huiles régénérées	0,24	5,81	1,90
Huile commerciale additivée	0,21	5,51	1,78
Huile de base neuve	0,18	6,74	1,53
Essais à sec	*0,63*	*4,23*	*4,3*

Tableau 10 : Bilan des résultats tribologiques moyens des essais sclérométriques réalisés avec différents lubrifiants et à sec (F_N=23N, V=10mm/min)

L'ensemble des huiles testées réduisent le coefficient de frottement de 2,5 à 3,5 fois, ainsi que la contrainte de cisaillement de 2,5 fois en moyenne. Dans le cadre de son étude portant sur les contacts fonte/acier simulant les frottements des engrenages d'un tracteur, Beltowski [104] met en évidence que des taux d'usure pour des essais avec lubrifiants sont 4 fois moins élevés que sans. Lors d'un essai à sec, les aspérités des surfaces antagonistes peuvent entrer en contact direct produisant ainsi d'importantes contraintes de pression sur les zones antagonistes. La présence de lubrifiant réduit ces contacts en formant notamment un film tribologique mince entre les surfaces. La physico-chimie du lubrifiant intervient à l'échelle moléculaire par des phénomènes de physisorption et chimisorption.

Les contraintes interfaciales de frottement sont réduites avec les lubrifiants qui protègent la surface usinée, en séparant totalement ou localement les deux surfaces en contact. Afin de corréler ce point, il est nécessaire de déterminer le régime de lubrification des essais sclérométriques. Pour cela, les courbes résultants des essais avec et sans lubrifiants sont comparées dans la figure 61. On observe un décalage des courbes vers les faibles conditions cinématiques, ce qui traduit une augmentation de la charge normale supportée par la surface à travers le film de lubrifiant. Les essais réalisés sous une charge normale de 23N, correspondent au 1er point de la courbe. Ainsi dans le cas de conditions de frottements sévères, soit pour des charges normales supérieures ou égales à 23N, le régime établi sera celui de la lubrification limite. Lors des essais à sec, les conditions de pression sont plus sévères, avec des frottements 3 fois supérieurs à ceux atteint en régime de lubrification limite. Dans ces conditions il y a une accélération et une aggravation de la dégradation des surfaces antagonistes, en raison des interactions fortes entre les matériaux en contact.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2015

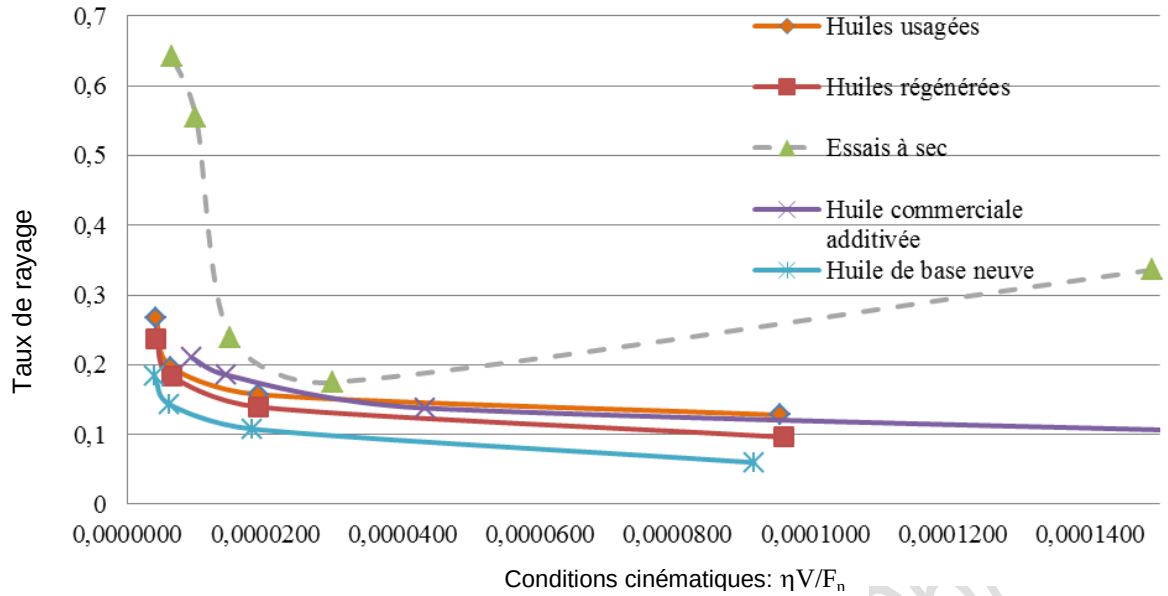


Figure 61 : Coefficients de rayage moyens pour des essais de rayage dans différentes conditions de lubrification.

En présence de lubrifiant, le contact est partagé entre 2 modes locaux de lubrification. L'interface se décompose en zones contiguës où règnent un film mince continu et en zones où l'épaisseur locale est suffisamment faible pour induire un mode de lubrification en film limite.

La lubrification en régime limite dépend de l'aptitude du fluide à établir une liaison avec la surface des pièces en contact. C'est en effet de l'intensité de cette liaison que dépendra la stabilité du film limite protecteur, sous l'action des sollicitations mécaniques de contact. En raison de la réactivité plus grande à l'extrémité des molécules d'hydrocarbures, comparées à celle du reste de la molécule (chaine saturé...) la morphologie du film d'huile mince continu correspond, en 1ère approche, à un réseau de molécules disposées normalement à la surface et solidaires des 2 surfaces antagonistes. Ce phénomène est déjà présent avec les hydrocarbures purs de par la présence d'impuretés. L'utilisation d'additifs, comme les extrêmes-pressions, ou les modificateurs de frottements permet de renforcer cette propriété. La figure 60 montre une différence de comportement des différents lubrifiants en fonction de leurs origines. Les courbes correspondant aux huiles de transformateurs usagées ou régénérées sont encadrées par les courbes des huiles neuves de base et additivées. Ceci traduit une aptitude relative à l'établissement de liaisons avec la surface de la fonte acceptable dans le cadre de l'usinage des métaux.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/0

Les investigations scléro-topométriques ont été réalisées dans des conditions de pressions extrêmes afin d'analyser le comportement des lubrifiants sous fortes sollicitations mécaniques. En effet, dans le cadre de l'usinage (perçage, taraudage, fraisage), les régimes établis sont intermédiaires entre la lubrification limite par film complet et le frottement sec. Malgré la présence de lubrifiant, les contacts métal/métal sont très souvent présents dans ce type de mécanismes. L'un des rôles du lubrifiant est alors de protéger les surfaces en contact. Les analyses comparatives des morphologies de surfaces avec et sans lubrifiant révèlent un effet de beurrage en fond de sillon en présence de tous les lubrifiants testés, justifiant d'une protection de la surface usinée. De plus, l'étude des coefficients de frottements, ainsi que des paramètres tribologiques classiques, montrent une très bonne répétabilité des rayages avec lubrifiants. La présence de lubrifiant génère une légère diminution des taux d'usure et par conséquent de l'efficacité nette de la coupe. Cependant, l'usinage des métaux requiert un juste équilibre entre la qualité de coupe et le rendement de l'usinage.

Il est à noter que les huiles revalorisées présentent en moyenne un comportement proche de celui d'une huile commerciale additivée. L'objectif de la seconde partie sera donc d'analyser plus complètement leur comportement, en comparant des huiles revalorisées de différentes qualités. L'étude sera complétée par l'analyse des facteurs influençant la déformation de la fonte, comme la nature de l'huile ou la teneur en contaminants.

2.2. Etude du comportement des lubrifiants lors d'essais sclérométriques.

2.2.1. Etude discriminatoire des essais sclérométriques

La sclérométrie est une technique largement utilisée pour simuler le phénomène de coupe. Selon Nogueira and De Mello [177], malgré la simplification du phénomène de coupe, les essais de rayage peuvent permettre d'évaluer l'efficacité d'un lubrifiant et ainsi de discriminer leur comportement. Dans le cadre de cette étude, cette méthode est utilisée pour caractériser, hiérarchiser et discriminer le comportement des différentes huiles sélectionnées. La figure 62 présente l'ensemble des taux d'usure déterminés pour les essais de rayage lubrifiés.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/09/2019

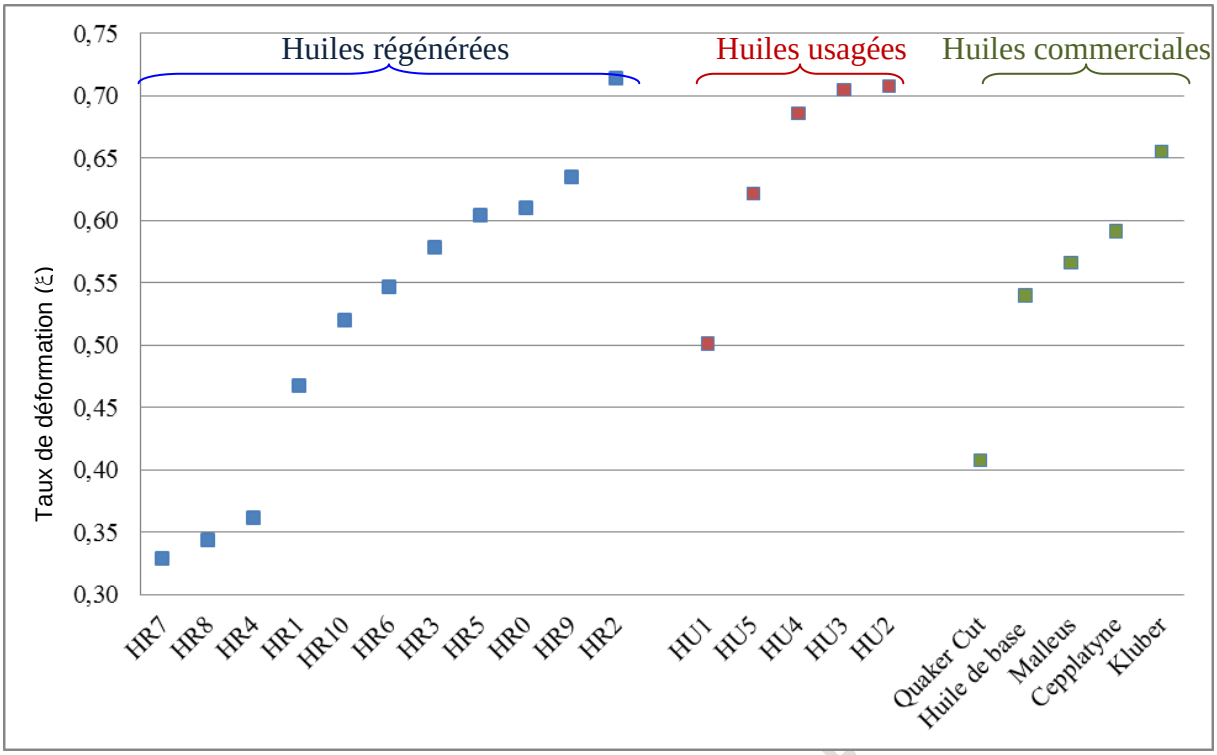


Figure 62 : Etude discriminatoire des taux de déformation des huiles régénérées, usagées et commerciales pour des essais sclérométriques (F_N=23N, V=10mm/min)

On observe pour les différentes catégories d'hydrocarbures des écarts de comportements sous sollicitation mécaniques extrêmes. Les taux de déformation varient de 0,33 à 0,71 pour les huiles régénérées, de 0,50 à 0,71 pour les huiles usagées et de 0,41 à 0,66 pour les huiles commerciales. L'étendue des taux d'usure obtenus pour les huiles revalorisée est très grande. Il est donc nécessaire d'identifier les paramètres de classification et d'influence du comportement des lubrifiants. A partir des taux de déformation, il est possible d'établir une classification des huiles selon leurs performances en 2 catégories : les huiles lubrifiantes qui présentent un faible taux de déformation et les huiles de coupe dont le taux est proche de 0,80.

2.2.2. Etude comparative des performances des huiles diélectriques

Une analyse comparative des paramètres tribologiques et rhéologiques, dans le cas de rayage en régime de lubrification limite avec des huiles régénérées, est détaillée dans le tableau n°11. Dans le cadre de cette étude, les pressions de travail sont toutes supérieures à 5GPa. Dans ces conditions de frottement, c'est-à-dire pour des températures faibles (inférieures à 150°C) et des pressions fortes (supérieures à 1GPa), le mode de lubrification est bien celui du régime limite, également appelé lubrification d'adsorption. Le postulat de départ est donc le suivant : le mécanisme de lubrification présent, lors des essais

CONFIDENTIEL jusqu'au

scléromètriques sous fortes sollicitations mécaniques en contact lubrifié, est caractérisé par la formation d'un film mono-moléculaire entre les surfaces en contact. Les mécanismes en jeu sont localement les mêmes que pour les contacts à sec, les surfaces antagonistes étant en contact localement au niveau des aspérités.

Référence	Pression de travail (GPa)	Contrainte de cisaillement (GPa)	Taux de rayage (F_T/F_N)	Taux de déformation (ξ)
HR0	6,2	1,5	0,19	0,61
HR1	6,0	2,2	0,28	0,47
HR2	4,6	1,8	0,24	0,71
HR3	4,7	1,6	0,22	0,58
HR4	5,6	1,9	0,25	0,36
HR5	5,8	2,1	0,25	0,60
HR6	6,7	2,1	0,23	0,55
HR7	6,0	2,1	0,27	0,33
HR8	6,1	1,88	0,23	0,34
HR9	6,3	2,2	0,22	0,63
HR10	6,0	1,8	0,23	0,52
Huile de base	6,7	1,5	0,18	0,41
Huile de base additivée	5,5	1,8	0,21	0,59

Tableau 11 : Comparatif des paramètres rhéologiques et tribologiques des essais scléromètriques avec les huiles régénérées (F_N=23N, V=10mm/min)

Les pressions de travail varient de 4,7 à 6,7GPa, ce qui traduit des conditions énergétiques de frottement très élevées, avec des puissances de l'ordre de 0,8 à 1,1MW. Les coefficients de frottements varient de 0,19 à 0,28, avec une moyenne de 0,23. Ils sont supérieurs à ceux obtenus avec des huiles commerciales, mais réduisent efficacement (en moyenne de 62%) les frottements en comparaison avec des essais à sec (0,63). Les courbes de Striebeck correspondantes sont présentées dans la figure 63.

La dispersion des courbes de Striebeck illustre la dispersion des coefficients de frottement. L'analyse des taux de déformation montre que 70% des huiles régénérées testées présentent un taux supérieur à celui d'une huile neuve de base, et plus de la moitié de celles-ci possèdent un taux supérieur à celui d'une huile de base additivée. Les huiles de transformateur régénérées présentent donc des performances intéressantes en tant que lubrifiant et en tant que fluide de coupe. On observe cependant une dispersion des résultats

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2015

des différents paramètres tribologiques et rhéologiques sur les 10 huiles régénérées testées. La qualité des huiles régénérées est actuellement principalement conditionnée par le cahier des charges clients.

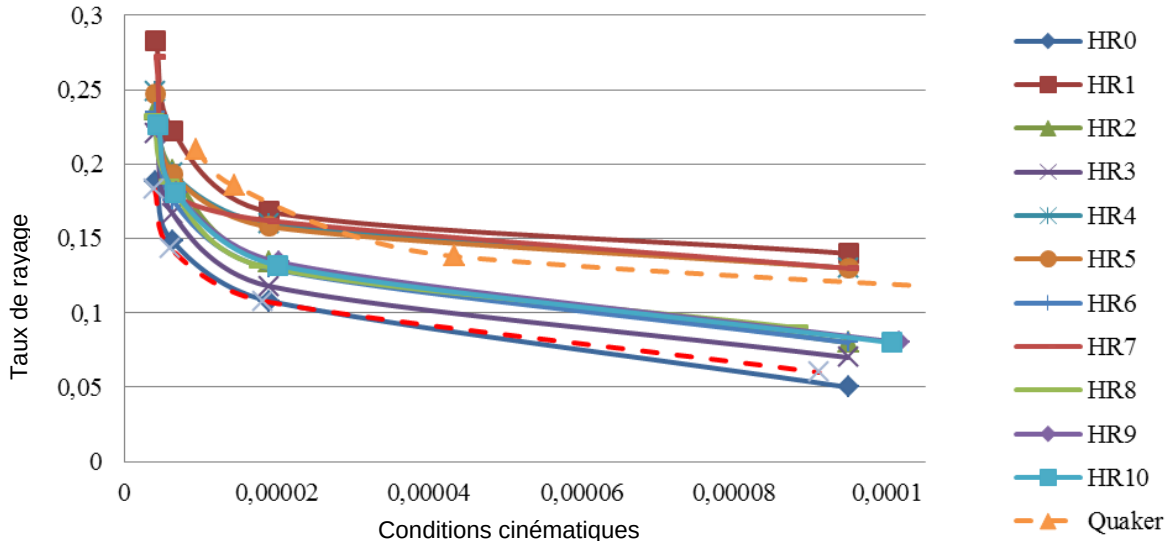


Figure 63 : Dispersion des courbes de coefficients de frottement pour des essais de rayage avec différentes huiles de transformateur régénérées.

Les caractéristiques physico-chimiques connues de ces huiles, à savoir les teneurs en PCB, en eau ainsi que l'acidité, ne permettent pas de corréler les dispersions observées avec les valeurs des paramètres tribologiques. Dans la partie Matériels et Méthodes, nous avons noté que les spectres IRTF des huiles régénérées ne présentaient pas de différences significatives. Les chaines hydrocarbonées sont toutes de natures naphténiques, les variations en contaminants et produits de dégradation et d'oxydation ne sont pas quantifiables car inférieurs aux limites de détection. Les origines possibles des dispersions seront discutées par la suite. Le tableau N°12 présente les résultats obtenus pour les huiles usagées. Les pressions de travail varient de 3,1 à 5,8GPa, les conditions énergétiques de frottement sont donc moins élevées que pour les huiles régénérées. Les taux de rayage varient de 0,12 à 0,35. L'étendue de la plage est très grande, de l'ordre de 0,23. Un taux de rayage de 0,35 est mesuré pour une huile usagée possédant la teneur en PCB la plus forte (963ppm). Le taux de rayage le plus faible est obtenu pour l'huile ayant des teneurs en eau et en PCB équivalentes.

CONFIDENTIEL jusqu'au

Référence	Pression de travail (GPa)	Contrainte de cisaillement (GPa)	Taux de rayage (F_T/F_N)	Taux de déformation (ξ)
HU1	5,8	1,9	0,22	0,50
HU2	4,4	0,9	0,12	0,71
HU3	4,7	1,5	0,20	0,70
HU4	4,4	2,5	0,35	0,69
HU5	3,1	1,4	0,29	0,62
Huile de base	6,7	1,5	0,18	0,41
Huile de base additivée	5,5	1,8	0,21	0,59

Tableau 12 : Comparatif des paramètres rhéologiques et tribologiques des essais sclérométriques avec les huiles usagées (F_N=23N, V=10mm/min)

Les taux de déformation sont tous supérieur à 0,50 et majoritairement supérieurs à ceux des huiles neuves. Deux huiles usagées présentent des propriétés remarquables. Le taux de rayage de l'huile référencée HU2 est le plus faible des huiles testées, toutes origines confondues, pour un excellent taux d'usure de 0,71. Inversement l'huile HU4 possède un taux de rayage très élevé de 0,35. Les huiles diélectriques usagées présentent donc d'excellentes performances en tant que lubrifiant et en tant que fluide de coupe.

La principale différence entre les huiles usagées et régénérées résulte dans la présence de contaminants et produits de dégradations qui influencent fortement les conditions de frottements. Pour rappel, les huiles usagées sont collectées sur l'ensemble du territoire et mélangées avant d'être revalorisées. L'obligation de traçabilité des huiles usagées s'arrêtant lorsque ces huiles prennent le statut de déchet, aucune information sur leurs compositions ainsi que sur leurs conditions de fonctionnement n'est collectée et transmise le long de la chaîne de revalorisation. L'identification des fractions d'huiles ne peut se faire que lors de la distillation du pétrole. Donc seuls les mélanges d'huiles neuves possèdent une identification précise des différentes fractions présentes. A la complexité du mélange de fraction d'huile de base s'ajoute la variabilité des produits de dégradation et de contamination. La règlementation REACH classe notamment les huiles comme des UVCB, des substances à compositions inconnues ou variables. Une investigation est réalisée sur l'influence des 3 principales différences identifiables entre les huiles: la nature de la chaine hydrocarbonée, la teneur en eau et la teneur en PCB.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/09/2015

2.2.3. Etude des paramètres influençant les performances des huiles de coupe

Lorsque 2 surfaces en frottement sont séparées par un film de lubrifiant dont la taille est comparable à l'échelle moléculaire (soit le nanomètre) on parle de lubrification moléculaire. Bien que la majorité des rugosités de surface soient supérieures au nanomètre, ce procédé de lubrification intervient localement à l'échelle sub-nanométrique. Dans ces régions d'étude, les molécules confinées dans un film de lubrifiant entre les aspérités en contact présentent un comportement particulier. Dans ce cas de régime de lubrification limite, on considère qu'un film monocouche de lubrifiant adsorber physiquement ou chimiquement sur les surfaces joue un rôle tribologique important dans le cadre de ces conditions de confinement sévère. La nature même du lubrifiant est connue pour influencer les conditions de frottements.

2.2.3.1. Influence de la nature de la chaine hydrocarbonée

Selon les travaux de Barro [178], la longueur de la chaine d'hydrocarbure a une influence sur le comportement du lubrifiant lors de frottements entre 2 surfaces en contact. Dans le cas de chaines longues, l'alignement des molécules se fait préférentiellement parallèlement à la direction de cisaillement sous forme de film multicouche. Dans cette configuration moléculaire de film adsorbé, le pourcentage de molécules appartenant à 1 ou plusieurs couches est élevé, formant ainsi des ponts entre couches de molécules ce qui est représentatif de la cohésion interne du fluide. Ceci traduit macroscopiquement une résistance à l'écoulement, c'est-à-dire une forte viscosité. Lorsque la cohésion interne est faible, comme c'est le cas pour des chaines hydrocarbonées courtes des huiles de transformateur, le film de lubrifiant suivra préférentiellement le mouvement des surfaces antagonistes. Pour les huiles constituées de mélanges de chaines courtes et longues, on observe un phénomène de séparation moléculaire dans le film : les chaines longues migrent à la surface alors que les plus courtes se concentrent au milieu du film. L'influence de la viscosité est illustrée dans la figure 64 avec la comparaison des courbes de Striebeck obtenues avec des huiles commerciales ayant des viscosités variant de 10 à 16500 cSt. Il est prouvé que les chaines linéaires d'hydrocarbures, c'est-à-dire les bases paraffiniques, sont plus efficaces que les autres hydrocarbures pour prévenir les contacts solides. Les molécules cycliques, des huiles naphténiques, perturbent l'alignement moléculaire dans le film de lubrifiant, qui possède donc une efficacité plus faible pour protéger les surfaces antagonistes.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2015

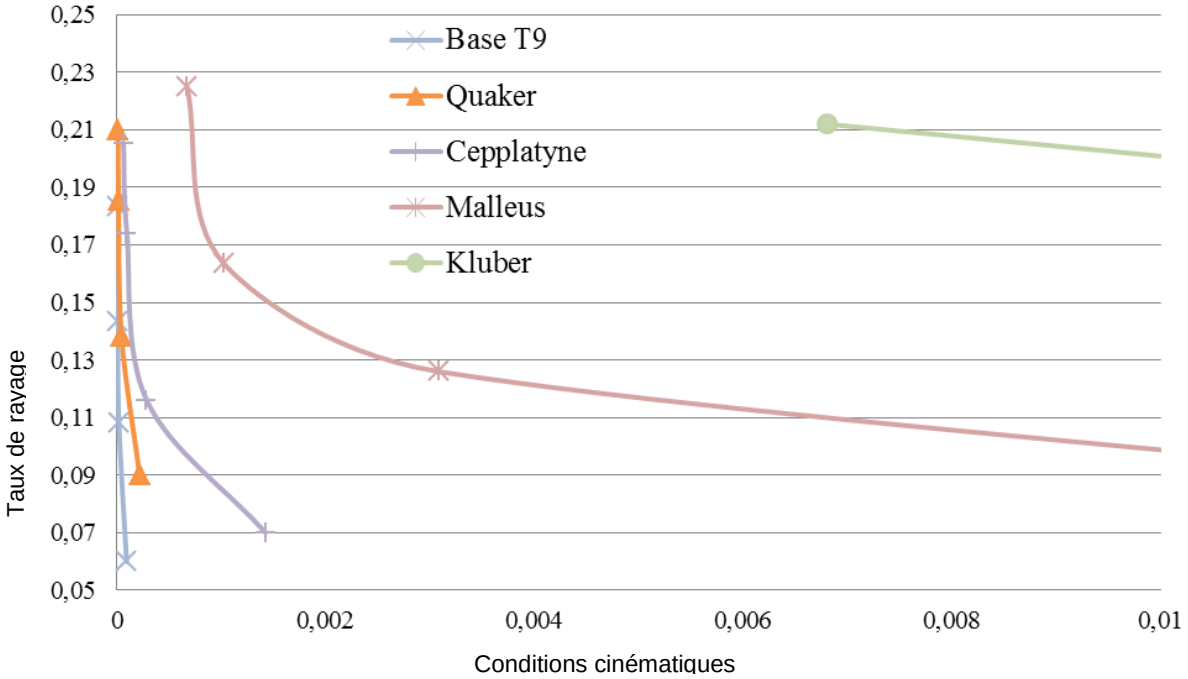


Figure 64 : Illustration de l'influence de la nature des chaines hydrocarbonées sur les courbes des huiles commerciales.

Les évolutions illustrées par l'analyse des courbes des huiles commerciales peuvent être retranscrites à une plus petite échelle pour les huiles revalorisées. Ces huiles possèdent des viscosités variables autour de 10cSt. L'incertitude de la méthode normée de mesure est de 1,5% soit pour une huile de 10cSt, une incertitude de ±0,15cSt. Les écarts observés sont de l'ordre de 10%. Ils sont significatifs et peuvent expliquer en partie les écarts observés sur les courbes de Striebeck de ces huiles revalorisées. Les huiles revalorisées possèdent des viscosités 2 fois plus faibles que l'huile commerciale Quaker Cut, cependant les performances en termes de taux de déformation ou de réduction du taux de rayage sont du même ordre de grandeur. La seule variable de la nature de la chaine carbonée ne justifie donc pas de tous les écarts observés. En essais de mouillage statique, les angles de contact mesurés sont de l'ordre de 29° pour les huiles usagées, 25° pour les huiles revalorisées et 20° pour l'huile commerciale Quaker Cut. L'importance de la morphologie des surfaces sur la mouillabilité des liquides a été démontrée dans de récentes études [179-180], cependant ce paramètre d'influence est intégré dans l'étude via la répétabilité des angles de contact moyens sur différents échantillons de fonte et avec des hydrocarbures de natures différentes. En raison de la très grande mouillabilité des huiles régénérées avec la surface de fonte à graphite sphéroïdal, les molécules polaires dans l'huile sont facilement absorbées sur la surface de fer et peuvent contribuer fortement à la qualité de la lubrification.

CONFIDENTIEL jusqu'au

2.2.3.2. *Influence de la teneur en eau*

Lors de leur revalorisation, les huiles de transformateur subissent une étape de déshydratation afin de limiter la quantité d'eau résiduelle à une teneur inférieure à 100ppm. Cependant dans la cadre des essais sclérométriques, le système tribologique n'est pas placé sous vide, l'interface est alors exposée simultanément à l'eau et au dioxygène atmosphérique, qui peuvent interagir ensemble et conduire à l'oxydation du fer de la surface de la fonte. Cette oxydation peut générer rapidement la formation d'un film d'oxyde, qui constitue à son tour un substrat très réactif pour les molécules adsorbables, favorisant de ce fait la lubrification d'adsorption et l'efficacité du procédé de coupe. L'oxydation surfacique de la fonte, due à la présence simultanée d'eau et d'oxygène, favorise l'adsorption de molécules polaires sur le film d'oxyde. Par exemple un groupement polaire de type carboxyle '-COOH' résultant de l'oxydation de la chaine hydrocarbonée sera fortement attiré par la surface métallique oxydée, contrairement à un groupe alkyl, '-CH'. Sur la figure 65, on constate ainsi une tendance à l'augmentation du taux de déformation de la fonte avec l'augmentation de la teneur en eau.

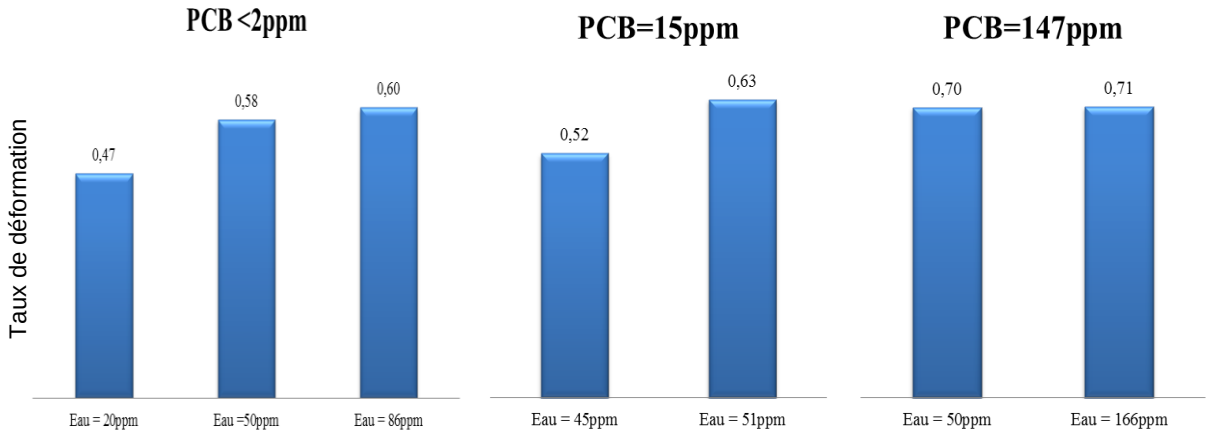


Figure 65 : Influence de la teneur en eau sur les taux de déformation pour les huiles revalorisées à différentes teneur en PCB (Fn=23N, V=10mm/min).

La détermination de la teneur en eau limite, à partir de laquelle l'augmentation de la teneur n'a plus d'effet sur la coupe, permettrai d'optimiser les procédés de revalorisation en réduisant la durée de l'étape de déshydratation. Cependant, le procédé actuel de décontamination des huiles diélectriques polluées par les PCB, requiert une teneur en eau faible afin de limiter la décomposition des molécules d'eau par le sodium et la formation de dihydrogène. Ainsi seules les huiles non contaminées pourraient subir une adaptation de l'étape de déshydratation. En plus de la teneur en eau, de nombreux paramètres contribuent à la qualité de l'usinage, et notamment les PCB et les produits résultants du vieillissement de l'huile.

2.2.3.3. Influence de la teneur en PCB

Afin de caractériser l'impact de la teneur en PCB lors de la coupe de la fonte à graphite sphéroïdal, il est nécessaire de comparer le comportement d'échantillons ayant des teneurs en eau proches afin de s'affranchir de la contribution de l'oxydation de la surface métallique. Dans le cas contraire il est difficile d'isoler l'effet de la teneur en PCB. Les comparaisons ne peuvent donc se faire que sur une sélection restreinte d'échantillons comme le montre la figure 66.

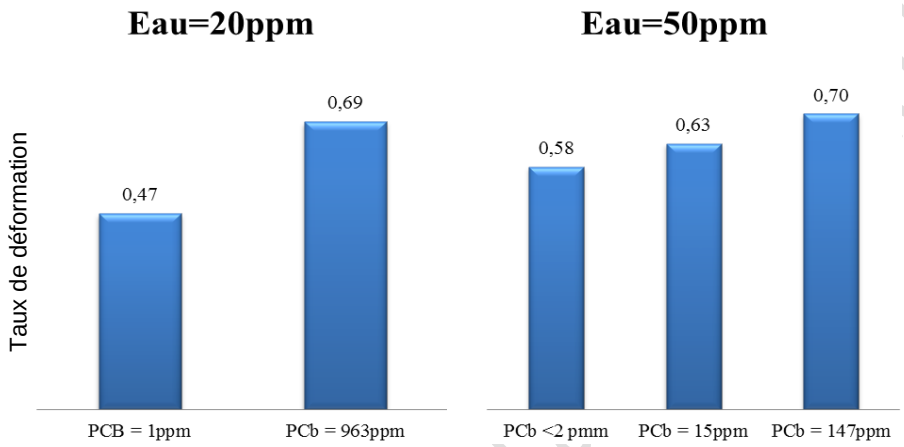


Figure 66 : Influence de la teneur en PCB sur les taux de déformation pour les huiles revalorisées à différentes teneur en eau (Fn=23N, V=10mm/min).

On observe une tendance générale caractérisée par une contribution positive de la présence de PCB au mécanisme de la coupe. Cependant une trop forte teneur en PCB semble inverser l'efficacité du chlore comme le montre le taux de rayage de l'huile HU4 de 0,35 pour une teneur en PCB très élevée de 963ppm. Les PCB sont des molécules contenant de 1 à 10 atomes de chlore, qui est un élément largement utilisé comme additif extrême-pression (EP) jusqu'à la régulation de sa mise sur le marché en raison de son caractère éco-toxicologique. Les hydrocarbures chlorés, tels que les huiles de paraffine, étaient couramment utilisés dans des applications de lubrifiants. Les additifs EP sont des composés moléculaires qui réagissent avec les surfaces métalliques dans des conditions extrêmes de friction, en produisant un film de protection qui prévient les dégâts voire le grippage des surfaces. Ils sont activés lorsque la pression et la température augmentent, lors des procédés d'usinage des métaux. Ils permettent d'améliorer les performances des fluides de coupe, en prolongeant leur durée de vie et d'améliorer les finitions de surface. Au point de contact entre les 2 surfaces où la température est élevée, les additifs préviennent la formation de pont d'adhésion entre les surfaces en réagissant prioritairement avec la surface métallique. La surface métallique peut également catalyser une réaction de polymérisation des additifs présents qui vont alors former un film protecteur ou encore catalyser une

CONFIDENTIEL jusqu'à 2019

réaction entre 2 additifs qui formeront un produit dérivé avec de bonne propriété lubrifiante. Les mécanismes d'actions ne peuvent être interprétés sans connaitre la nature des films formés, pour cela il serait nécessaire de réaliser des analyses XPS des traces de rayages.

2.2.3.4. Influence des molécules polaires

Au-delà de l'influence de l'eau et des PCB, les molécules polaires présentes dans les huiles de transformateur peuvent influencer les mécanismes de coupe. La polarité de certaines molécules, est à l'origine de leur migration vers les surfaces oxydées, comme le ZDDP (Dialkyldithiophosphate de zinc) dans les huiles commerciales additivées par exemple. La topographie de la surface, à travers sa rugosité, modifie les caractéristiques chimiques et physiques de la surface comme la distribution et la nature des défauts, l'activité de surface... Ceci peut donc affecter les interactions entre la surface traitée et les additifs du lubrifiant et par conséquent affecter le frottement et le comportement à l'usure du matériau traité. Les charges dans les molécules polaires résultent d'interactions électrostatiques de longues portées avec la surface oxydée. Les molécules saturées d'hydrocarbures ne présentent pas de telles interactions avec la surface. Le cisaillement joue également un rôle important en encourageant la migration des molécules d'additifs dans la mesure où il contribue à un alignement préférentiel des molécules du lubrifiant et à l'amincissement global du film.
Les interactions entre la surface métallique et les molécules du lubrifiant peuvent avoir différents natures : la physisorption pour laquelle les liaisons sont de type Van der Waals ou hydrogène, les liaisons sont moléculaires et faibles et il y a peu d'interactions d'origine électronique, la chimisorption, pour laquelle les liaisons sont fortes et résultent de la mise en commun ou du transfert d'électrons.

2.3. Conclusion Partielle

Cette étude scléro-topométrique a permis de discriminer le comportement d'huiles d'origines diverses dans des conditions de frottements extrêmes, à travers la comparaison des taux de déformation. Les huiles testées sont des huiles de transformateur neuves et usagées, des lubrifiants commerciaux classiquement utilisés dans l'usinage de métaux, ainsi qu'une huile de base utilisée majoritairement pour la lubrification.
Les différences de comportements des lubrifiants résultent de facteurs physico-chimiques, à savoir la longueur et la nature de la chaine hydrocarbonée, les teneurs en eau et en PCB ainsi que la présence de molécules polaires. La performance des huiles régénérées augmente avec la teneur en eau ainsi que la teneur en PCB. L'eau associée au dioxygène de l'air va oxyder la couche superficielle de la fonte et ainsi favoriser l'adsorption de

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/05/2019

molécules qui formeront un film mono-moléculaire. Le chlore contenu dans les PCB, contribue également à la diminution de l'usure de la fonte et peut être assimilé à un additif extrême-pression présent naturellement dans l'huile régénérée. Les huiles de transformateur présentent globalement d'excellentes performances en tant que fluide d'usinage de la fonte.
Cette étude a permis de caractériser la performance globale d'un lubrifiant par l'analyse du taux de déformation, dans le cadre d'un contact fonte-diamant. Les essais ont volontairement été réalisés dans des conditions extrêmes de frottement mais sans interactions possible entre les matériaux en contact. Dans ces conditions, les huiles régénérées ont présenté d'excellentes réponses aux sollicitations mécaniques. Afin de se rapprocher de la configuration classiquement rencontrée dans le cadre de l'usinage, la suite de l'étude va porter sur des essais de grippage dans le cadre d'un contact fonte-acier. Dans cette dernière partie nous nous attacherons donc à qualifier les lubrifiants en présence d'interactions fortes dans le système tribologique conduisant au grippage des matériaux.

3. De la lubrification limite à l'usure catastrophique - Evaluation de la performance des huiles régénérées

Dans ce dernier chapitre, l'objectif est de pousser les investigations au-delà de l'usure abrasive, dans le cas où la sollicitation mécanique conduit à la rupture du film de lubrifiant et l'initiation du phénomène de grippage. Seul des échantillons d'huiles régénérées ont été sélectionnés afin de déterminer spécifiquement les performances de ces huiles en conditions extrêmes.

3.1. Analyse statistique de la répétabilité des essais de grippage

La répétabilité des essais de grippage peut être impactée par de nombreux paramètres, comme une différence de finitions des surfaces du disque d'acier ou de la fonte, la quantité réelle de lubrifiant déposée, la représentativité du dépôt d'échantillon de l'intégralité de celui-ci ou encore la répartition non homogène du film de lubrifiant sur la surface du disque d'acier. De plus, il peut arriver, au cours d'une expérimentation qu'un des résultats semble s'écarter notablement des autres. Les valeurs aberrantes présentent des écarts par rapport à la moyenne ou au modèle réellement plus importants que les écarts dus à la variabilité naturelle des mesures. Afin de ne pas éliminer abusivement des valeurs considérées comme aberrantes, il est nécessaire de déterminer si l'écart observé est statistiquement cohérent. Pour cela, un test statistique de Dixon est mis en place, permettant de justifier l'élimination des valeurs aberrantes avec une probabilité, choisie à l'avance, de se tromper. Le test de

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Dixon consiste à comparer la distance entre les points les plus éloignés du modèle et les points immédiatement voisins à l'étendue totale des résidus. Afin de satisfaire aux exigences statistiques, les essais de grippage sont répétés 4 fois pour chaque échantillon d'huile. L'analyse statistique des résultats, réalisée selon le test de Dixon, n'a nécessité d'éliminer qu'un seul essai de l'étude. Les écart-types relatifs sont tous inférieurs à 10%. Cette faible proportion de points aberrants, traduit une très bonne répétabilité des essais de grippage, mais également de la performance des huiles régénérées.

3.2. Analyse comparative des performances des huiles régénérées

3.2.1. Analyse critique de l'initiation du grippage

La période d'activation du grippage est mesurée expérimentalement comme le temps nécessaire à la consommation du lubrifiant présent dans l'interface tribologique, conduisant ainsi localement à la rupture du tribofilm protecteur et à la formation de micro-soudures entre les surfaces en contact. La consommation du lubrifiant est due à la forte élévation de température au niveau de la zone de frottement, comme le montre la figure 67, qui conduit en priorité à la volatilisation des hydrocarbures légers de l'échantillon.

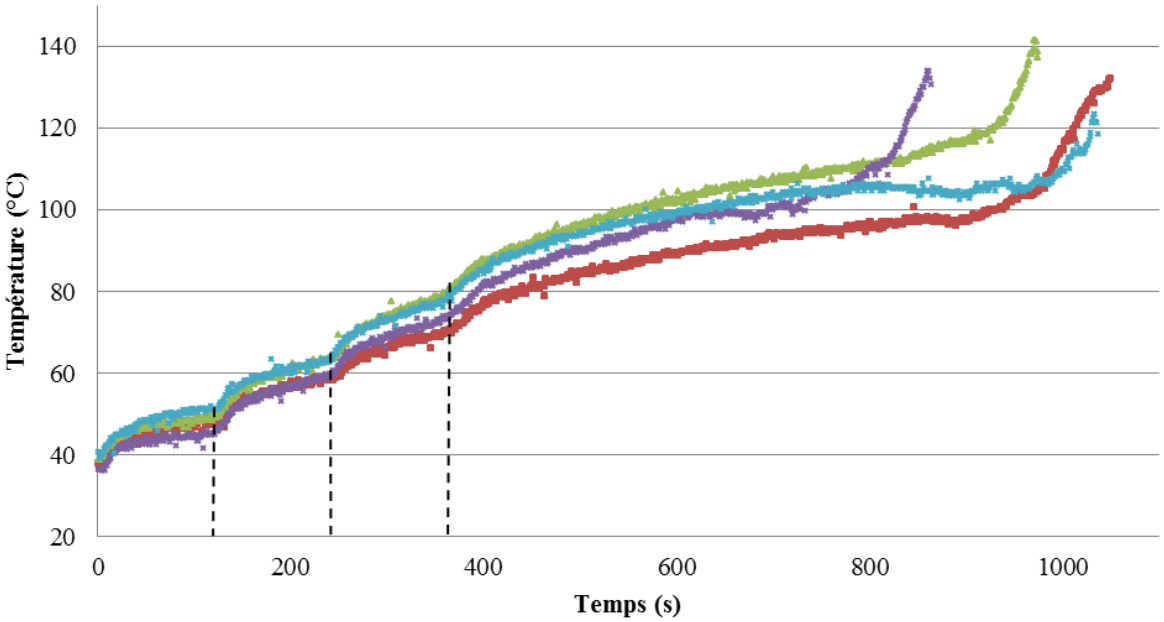
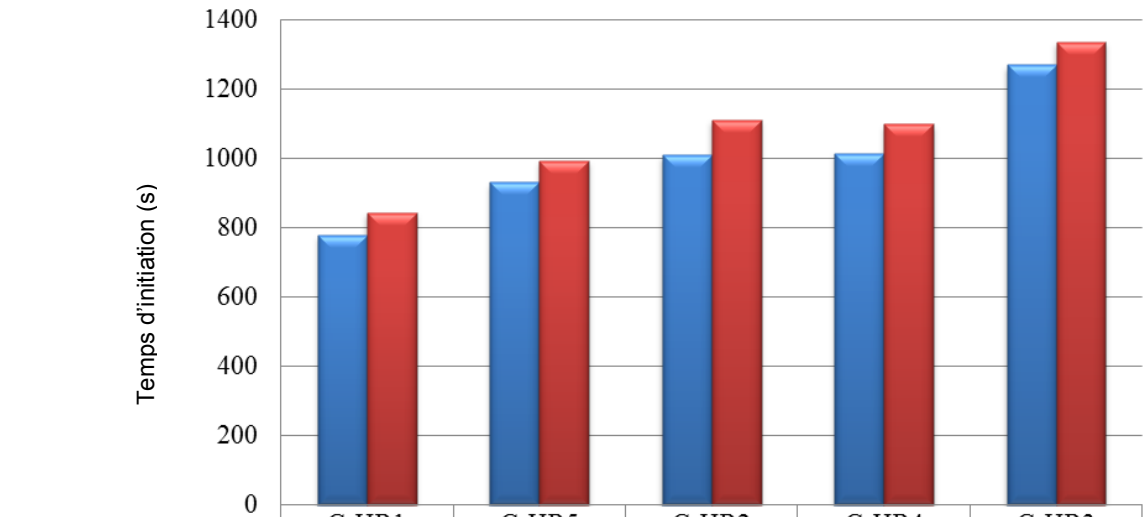


Figure 67 : Evolution de la température lors des essais de grippage de la fonte à graphite sphéroïdal sur l'acier en présence d'huiles régénérées.

La température en début de test est de 40°C. On observe une augmentation constante de celle-ci, avec des cinétique différentes lors des transitions de palier de charge. L'initatiation du grippage est caractérisé par une brusque augmentation de la température, à partir de

température comprises entre 100°C et 120°C. La dispersion observée sur les températures d'initiation du grippage témoigne de la variabilité des compositions chimiques des huiles régénérées testées. Les températures de contact ainsi déterminées au début du processus de grippage sont inférieures à celle définie par Bowman et Stachowiak, qui est de 150°C [111]. La différence de température d'initiation observée résulte en partie des caractéristiques rhéologiques particulières des huiles régénérées. En effet, la viscosité cinématique des huiles régénérées est proche de 10 cSt à 40°C, et diminue fortement avec l'augmentation de température pour atteindre 3cSt à 100°C. Il existe une multitude de théories portant sur les causes du phénomène de grippage, comme la décomposition du lubrifiant, la désorption des éléments polaires du lubrifiant des surfaces métalliques, la déformation plastique des aspérités ou encore la formation et la destruction de films protecteurs d'oxydes. De cette difficulté à établir un consensus sur les origines de ce phénomène de grippage résulte un problème pour identifier précisément l'instant t, correspondant à l'initiation du grippage. Cependant, une grande majorité de ces théories s'entendent sur le fait qu'une brusque évolution des conditions tribologiques constitue un indicateur fiable. Dans le cadre de cette étude, l'initiation du grippage est définie à partir d'une analyse croisée de l'évolution de la température de l'interface tribologique et du coefficient de frottement. Les temps d'initiation au grippage et à la rupture sont ainsi déterminés et retranscrit dans la figure 68.



	G-HR1	G-HR5	G-HR2	G-HR4	G-HR3
Initiation du grippage	782	933	1011	1017	1272
Initiation de la rupture	845	995	1114	1101	1338

Figure 68 : Détermination des temps d'initiation du grippage et de la rupture.

Les temps d'initiation du grippage ainsi déterminé varient de 782s à 1272s. Les échantillons référencés G-HR2 et G-HR4, qui présentent les mêmes caractéristiques physico-chimiques, possèdent des résistances au grippage équivalentes. Nous pouvons ainsi déterminer, que

les performances d'huiles régénérées de qualité équivalente sont répétables. Dans le cadre de ce travail, une étude comparative est développée à partir du travail du Pr Wojciechowski, sur l'influence de la nature des éléments constitutifs du système tribologique. Ces travaux portent notamment sur l'analyse de l'influence de l'état de surface, et particulièrement les contraintes résiduelles, sur l'initiation du grippage. Les expérimentations ont été réalisées avec les mêmes cylindres en acier AISI4130 que dans l'étude des performances des huiles de transformateur régénérées et différents blocs antagonistes en acier AISI1045, en fonte grise lamellaire EN GJL 300 et en laiton C37700. Les cylindres en aciers sont préparés, conformément à la procédure détaillée dans [50], par un procédé de galetage sous une pression de 4MPa, procédé d'usinage propre de cylindre, sans enlèvement de matière et consistant à lisser et à compacter la surface des matériaux à froid. Les temps d'initiation sont déterminés dans différentes conditions de lubrification, avec une huile paraffinique et une huile d'engrenage contenant des additifs extrême-pression et anti-usure (ZDDP), et sont illustrés dans la figure 69.

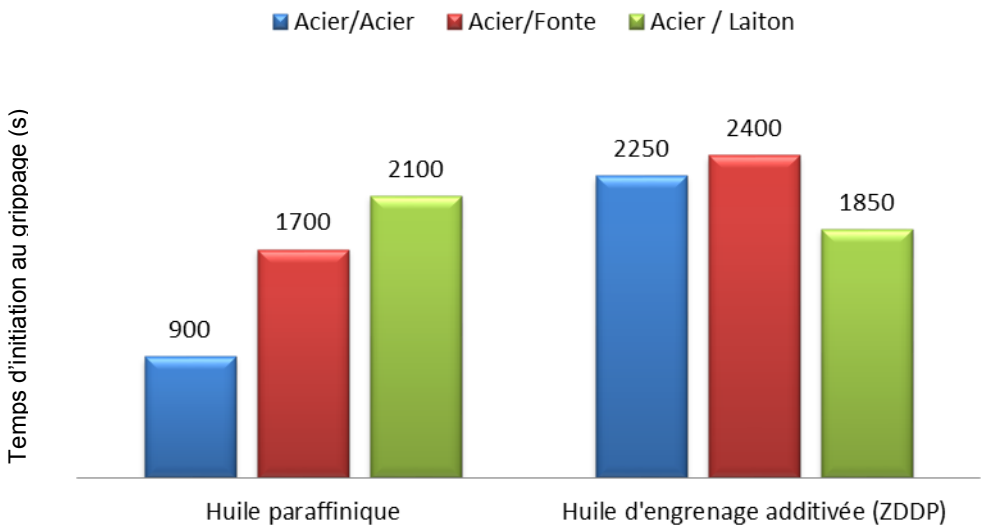


Figure 69 : Comparaison des temps de grippage avec différents lubrifiants et différentes conditions tribologiques

Les temps d'initiation ainsi déterminés varient de 900s à 2400s. La présence d'additifs anti-usure et extrême pression favorise la résistance au grippage des systèmes tribologiques acier/acier et acier/ fonte avec des temps d'initiation supérieurs d'un facteur 2,5 et 1,5. Inversement, dans le cas du laiton la présence d'additif réduit le temps d'initiation d'un facteur 0,9. Une comparaison directe avec ces résultats expérimentaux, permet de conclure que le comportement moyen des huiles régénérées, avec des temps d'initiation de l'ordre de 1000s, présente des performances intéressantes de résistance au grippage. Une additivation

de ces huiles permettrait d'accroitre cette résistance. L'étude est approfondie avec la détermination du travail de grippage.

3.2.2. Détermination du travail de grippage

La détermination du travail de grippage est stratégique dans l'étude de l'initiation du grippage, dans la mesure où il intègre des grandeurs tribologiques comme la force de frottement. Ce paramètre fournit donc des informations complexes sur les conditions de frottement, d'usure et de grippage. Il est donc pertinent d'appliquer le travail comme un facteur déterminant de l'activation du grippage. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 70.

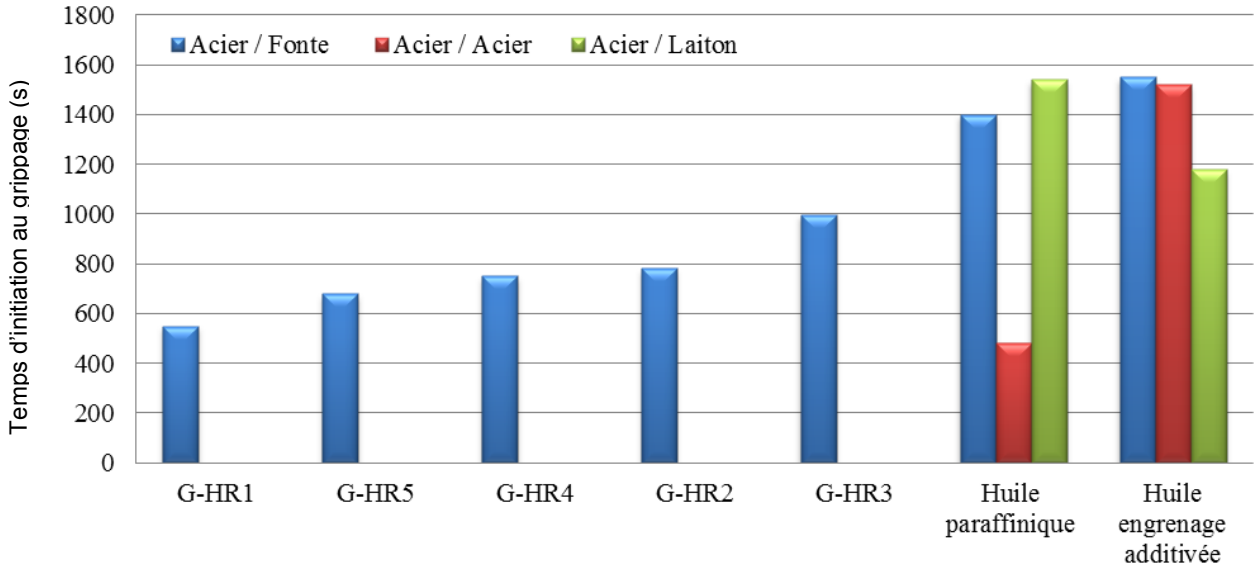


Figure 70 : Comparaison du travail de grippage déterminé pour différentes huiles régénérées.

Le classement ainsi obtenu est similaire à celui basé sur les temps d'activation, avec des énergies variant de 550J à 1000J avec des huiles revalorisées, et de 1400 à 1500J avec des huiles neuves pour des systèmes tribologiques acier/fonte. Dans la mesure où un important travail d'usure traduit une importante consommation d'énergie par le système tribologique pour casser les jonctions formées entre les deux surfaces en mouvement, il constitue un paramètre représentatif de la performance du lubrifiant. Le travail renseigne également spécifiquement sur la valeur de l'énergie nécessaire à l'activation de l'usure catastrophique.

L'analyse combinée des temps d'initiation et du travail de grippage permet de comparer les performances des échantillons testés et de conclure que l'échantillon référencé G-HR3 possède une résistance au grippage 1,7 fois supérieure à celle de l'échantillon G-HR1. Il est

intéressant de poursuivre les investigations afin de corréler les caractéristiques physico-chimiques des échantillons avec leurs performances de résistance au grippage. La très bonne résistance au grippage ainsi que le comportement particulier de l'échantillon G-HR3 sera analysé en détail ultérieurement.

3.2.3. Influence de la composition chimiques des huiles

La résistance au grippage d'un lubrifiant sous sollicitations mécaniques dépend principalement de sa composition chimique qui conditionne l'épaisseur du film de lubrifiant formé, c'est-à-dire de sa base hydrocarbonée et de la nature des additifs ajoutés. Dans le cas des huiles régénérées testées, aucun additif n'est ajouté afin de caractériser les performances de l'huile brute. De plus ces huiles peuvent contenir des traces de PCB et d'eau, qui influent sur les performances d'usinage comme démontré dans le chapitre précédent. La figure 71 illustre l'influence de la teneur en eau, pour des teneurs en PCB nulles.

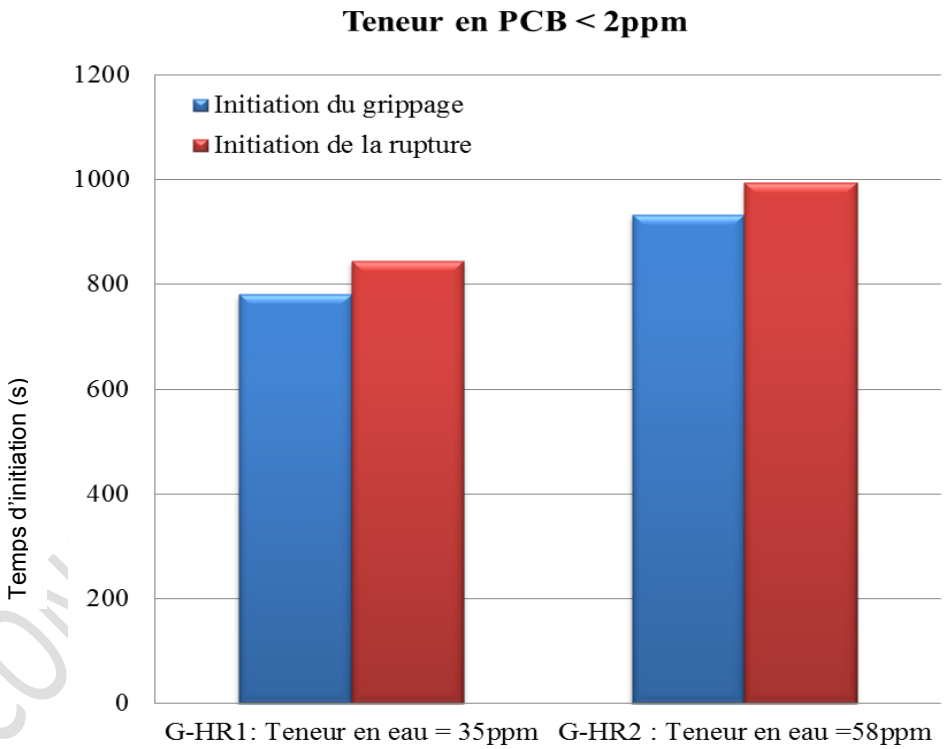


Figure 71 : Influence de la teneur en eau sur la résistance au grippage

La comparaison est réalisée sur 2 huiles régénérées dont le seul élément connu de divergence est la teneur en eau. Pour un écart des teneurs en eau de l'ordre de 40%, la différence entre les temps d'activation du grippage et de la rupture sont proche de 15%. On peut ainsi conclure à une influence positive d'une teneur en eau croissante sur la résistance à l'usure catastrophique de la fonte. Cette observation conforte les conclusions précédentes

qui font état d'une simplification possible des procédés de revalorisations des huiles de transformateurs, dont l'une des étapes clés est la déshydratation. Le principal intérêt de cette simplification du procédé de traitement, résulte en une réduction du coût global de traitement des huiles usagées. L'influence de la teneur en PCB n'est pas réalisée, car elle est non pertinente au vue des valeurs trop proches et trop faibles en PCB des huiles régénérées testées.

3.3. Analyse du comportement atypique d'une huile régénérée

Lors d'essai de caractérisation des performances d'un lubrifiant de résistance au grippage, l'évolution classique des paramètres tribologiques est caractérisée par une 1ère phase d'augmentation constante lente puis d'une 2nd phase d'augmentation rapide, qui caractérise le début du phénomène de grippage. Dans le cadre de cette étude, on observe un comportement tribologique particulier pour le couple fonte à graphite sphéroïdal / huile régénérée G-HR3. L'évolution atypique du coefficient de frottement est présentée dans la figure 72.

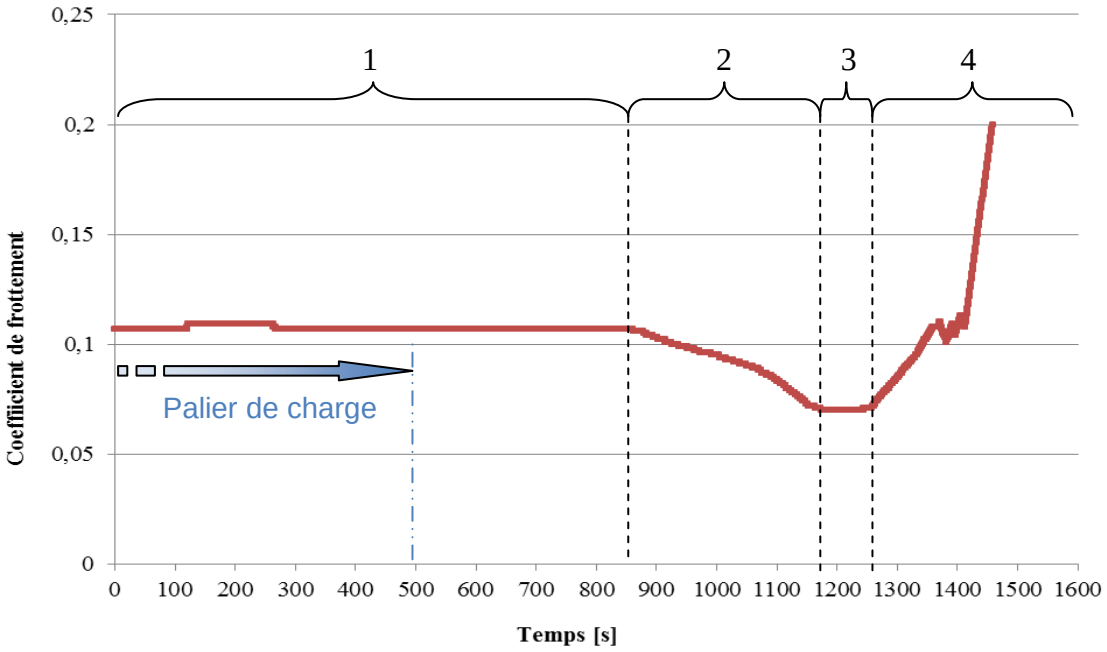


Figure 72 : Evolution du coefficient de frottement en cours d'essai de grippage.

L'analyse de la courbe permet d'identifier 4 phases :

- De 0 à 860s, le coefficient de frottement reste constant, à une valeur de 0,107±0,001. La 1ère moitié de cette phase correspond à la montée par palier de la charge normale, de 250N à 1000N. La charge normale est maintenue constante durant tout le reste du test.

- De 860s à 1170s, on observe une diminution atypique lente du coefficient de frottement selon un modèle linéaire, la valeur finale atteinte est de 0,07.
- De 1170s à 1245s, le coefficient de frottement atteint un palier.
- De 1245s à 1460s, on observe une importante augmentation du coefficient de frottement, qui correspond à l'initiation du phénomène de grippage.

Le comportement au grippage d'un matériau est habituellement caractérisé par une brusque augmentation constante du coefficient de frottement. L'évolution atypique dans le cadre de ces essais sur la fonte à graphite sphéroïdal est présentée dans la figure 73.

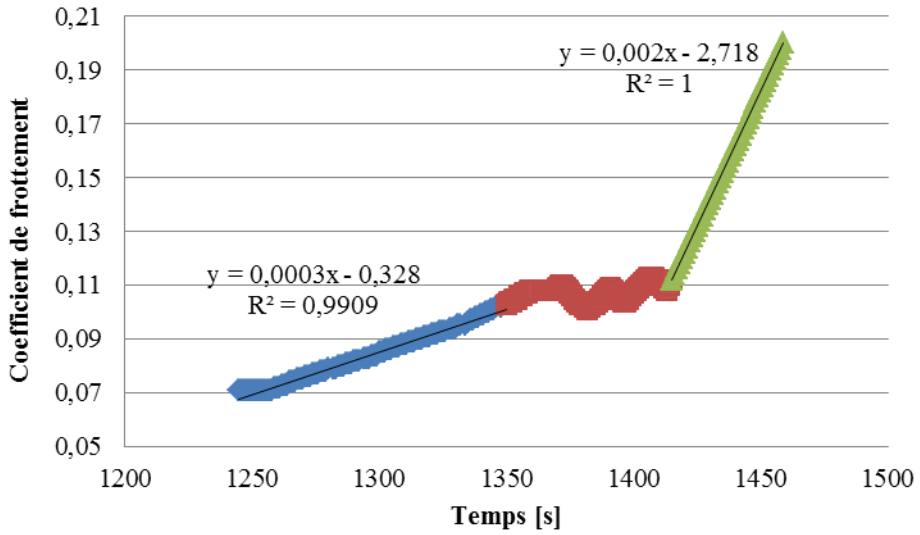


Figure 73 : Courbes de tendance de la 4ème phase d'évolution du coefficient de frottement

Cette dernière phase de test, qui correspond à l'augmentation du coefficient de frottement, peut elle-même être divisée en 3 étapes. Suite à une 1ère augmentation linéaire, de pente égale à 0,0003, on observe un palier, puis une dernière augmentation linéaire brutale, dont la pente est 10 fois supérieure à celle de la 1ère augmentation. L'évolution classique du coefficient de frottement lors d'essais de grippage, ne présente ni phase de diminution ni palier. En 1ère approche, seule la composition chimique du lubrifiant peut être incriminée dans ce comportement particulier. Cependant, les analyses réalisées ne permettent pas d'identifier le ou les composants responsables de ce comportement. Une 1ère hypothèse de l'évolution atypique de la température et du coefficient de frottement est basée sur la contribution spécifique de la texturation naturelle de surface de la fonte à graphite sphéroïdal polie. Les interactions entre le lubrifiant et le matériau constitutif de la cavité favoriseraient un apport continu de lubrifiant dans l'interface de frottement, et contribueraient à la diminution du coefficient de frottement (phase 2). La consommation totale des réserves de lubrifiant conduit ensuite à l'initiation du phénomène de grippage.

CONFIDENTIEL

Une 2nd hypothèse repose sur la composition spécifique de l'échantillon, qui favorise la contribution de la fonte à la résistance au grippage, notamment à travers l'intégration du graphite dans l'interface de frottement, qui est un excellent lubrifiant solide. Il est à noter que les additifs les plus couramment utilisés comme anti-grippage sont le graphite et le disulphide de molybdene. La résistance de la fonte au grippage est connue pour être supérieure à celle des aciers, cette différence de comportement à la fatigue résultant des teneurs et des distributions en graphite différentes. Les essais de micro-indentation réalisés initialement ont permis de révéler l'extrusion des nodules de graphites sous forme de paillettes. Lors de l'augmentation de la charge normale par palier, le film de lubrifiant transmet la sollicitation mécanique aux surfaces en frottement, ce qui favorise progressivement l'extrusion des nodules de graphite, qui sont intégrés à l'interface tribologique et contribuent ainsi à la diminution du coefficient de frottement (phase 2). Cependant, la distribution statistique des nodules sur la surface justifie d'une limite de sollicitation mécanique au-delà de laquelle, le graphite, tout comme le lubrifiant, constituent des facteurs limitants et sont évacués de la zone de frottement. Cette phase correspondrait au palier observé en phase 3 suivis du retour au coefficient de frottement initial. La dernière phase, correspondant à une phase classique d'initiation du grippage avec rupture du film de lubrifiant. Ainsi, la quantité, la distribution ainsi que la taille des nodules de graphite favorise la résistance au grippage. La composition chimique de l'huile revalorisée G-HR3 favoriserai donc l'émergence du graphite au niveau de la surface de contact, favorisant ainsi la formation d'un film solide de graphite, qui contribue à réduire efficacement les frottements.

Il est à noter que seule l'interface triphasique acier/huile régénérée G-HR3/fonte à graphite sphéroïdal présente ce comportement tribologique particulier, illustré par des évolutions atypiques du coefficient de frottement et de la température. Des investigations supplémentaires sont nécessaires afin d'identifier les paramètres clés qui justifient de l'influence de cette interface particulière sur l'initiation du phénomène de grippage. L'étude devra porter sur la caractérisation et l'identification complète des propriétés physico-chimiques, rhéologiques et mécaniques des huiles régénérées qui favorisent la contribution de la texturation de surface et du graphite à la résistance au phénomène de grippage.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/09/2019

3.4. Conclusion partielle

Les performances des huiles revalorisées ont été testées dans le cadre de conditions extrêmes, afin d'étudier leur résistance au phénomène de grippage. L'objectif principal était de se rapprocher de la configuration classiquement rencontrée dans le cadre de l'usinage. Les essais ont été réalisés avec un acier AISI 4130 et une fonte à graphite sphéroïdal, qui possèdent des compositions métallographiques proches, autorisant une usure adhésive. Les huiles revalorisées présentent d'excellentes résistances à l'initiation du phénomène de grippage, traduis pas des temps d'initiation supérieurs à 780s. Un comportement atypique est observé avec l'un des échantillons testés, qui révèle la contribution de la texturation de surface et de la formation d'un film solide de graphite qui contribuent à réduire efficacement l'usure catastrophique des pièces en frottement.

4. Conclusion

Dans cette dernière partie, une analyse critique des performances de différents lubrifiants, et plus particulièrement des huiles revalorisées est développée. L'usure des matériaux dans le cadre de la lubrification limite et au-delà, est un domaine d'étude complexe combinant la mécanique, la physique du solide, la chimie ainsi que la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Les investigations expérimentales ont été menées sur le principe de l'expérimentation en aveugle, afin d'assurer l'impartialité des résultats et d'éviter des erreurs résultants de biais ou d'une interprétation dirigée. Dans un 1er temps, des investigations scléro-topométriques ont été réalisées dans des conditions de pressions extrêmes afin d'analyser le comportement des lubrifiants sous fortes sollicitations mécaniques.

Cette étude a permis de discriminer le comportement d'huiles d'origines diverses dans des conditions de frottements extrêmes, à travers la comparaison des taux de déformation. Les huiles testées sont des huiles diélectriques neuves et usagées, des lubrifiants commerciaux classiquement utilisés dans l'usinage de métaux, ainsi qu'une huile de base utilisée majoritairement pour la lubrification. L'étude des coefficients de frottements, ainsi que des paramètres tribologiques classiques, montrent une très bonne répétabilité des rayages avec lubrifiants. Les analyses comparatives des morphologies de surfaces révèlent des effets de beurrage en fond de sillon équivalents, quel que soit le lubrifiant testé, justifiant d'une bonne protection de la surface usinée. Par comparaison à des essais à sec, la présence de lubrifiant génère une légère diminution des taux d'usure et par conséquent de l'efficacité nette de la coupe. Cependant, l'usinage des métaux requiert un juste équilibre entre la qualité de coupe et le rendement de l'usinage.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Les huiles revalorisées présentent en moyenne un comportement proche de celui d'une huile commerciale additivée. Les différences de comportements des lubrifiants résultent de différents facteurs, à savoir la longueur et la nature de la chaine hydrocarbonée, les teneurs en eau et en PCB ainsi que la présence de molécules polaires. La performance des huiles régénérées augmente avec la teneur en eau ainsi que la teneur en PCB. Les huiles diélectriques présentent globalement d'excellente performance en tant que fluide d'usinage de la fonte. Cette étude a permis de caractériser la performance globale d'un lubrifiant par l'analyse du taux de déformation, dans le cadre d'un contact fonte-diamant. Les essais ont volontairement été réalisés dans des conditions extrêmes de frottement mais sans interactions possible entre les matériaux en contact. Dans ces conditions, les huiles régénérées ont présenté d'excellentes réponses aux sollicitations mécaniques.

Afin de se rapprocher de la configuration classiquement rencontrée dans le cadre de l'usinage, la suite de l'étude a porté sur des essais de grippage dans le cadre d'un contact fonte-acier, permettant de qualifier les lubrifiants en présence d'interactions fortes dans un système tribologique conduisant au grippage des matériaux. Les huiles revalorisées présentent d'excellentes résistances à l'initiation du phénomène de grippage, traduis pas des temps d'initiation supérieurs proches de 1000s dans plus de 50% des essais. Un comportement atypique est cependant observé avec l'une des huiles revalorisée testée, qui révèle la contribution de la texturation de surface et de la formation d'un film solide de graphite qui contribuent à réduire efficacement l'usure catastrophique des pièces en frottement.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

CONCLUSIONS

&

PERSPECTIVES

CON 06/2019

CONCLUSIONS

Les prévisions d'épuisement à court terme des ressources pétrolières ont provoqué une prise de conscience à l'échelle mondiale de l'enjeu du recyclage. Une transition énergétique est ainsi fortement encouragée par les Etats pour préserver les générations futures. Elle est basée sur le développement de la valorisation produit en lieu et place de la valorisation énergétique voire de l'élimination des déchets. Les huiles de transformateurs, en tant que dérivés issus du raffinage du pétrole, sont directement impactées par cette problématique complexe. Le principal frein à leur valorisation est aujourd'hui la présence récurrente de PCB dans ces huiles, dont la toxicité et l'écotoxicité ne sont plus à démontrer, et qui justifient des procédés de revalorisation lourds et complexes. L'analyse croisée de la nature naphténique de ces huiles, du contexte concurrentiel, des segments de marché potentiels, ainsi que des propriétés des huiles permet de déterminer de nouvelles voies de valorisation. L'objectif de cette étude est donc de démontrer l'adéquation des performances et caractéristiques des huiles de transformateur régénérées aux exigences propres d'un nouveau marché : celui de l'usinage et de la mise en forme des métaux.

La 1ère partie de cette étude constitue une synthèse bibliographie qui permet de mettre en évidence le contexte tribologique de l'étude prospective de nouvelles voies d'applications des huiles de transformateur régénérées. L'usinage est une problématique scientifique et technique complexe, à ce jour largement traitée dans la littérature, qui nécessite une approche multi-échelle et multidisciplinaires des mécanismes en jeu au niveau de l'interface triphasique, constituée du lubrifiant et des surfaces antagonistes en frottement. La présence et la quantité de lubrifiant conditionnent la nature du mode d'usure en jeu, à savoir une usure abrasive ou une usure catastrophique. Cependant à ce jour, de nombreux aspects de cette étude ne sont pas ou très peu abordés dans la littérature existante, à savoir l'étude des performances d'huiles basée sur l'analyse des taux de déformation des matériaux ou encore l'influence des compositions chimiques sur ces performances.

La 2ème partie, dédiée au descriptif des matériaux et techniques de l'étude met en évidence la complémentarité de 2 approches différentes : la sclérométrie qui permet de simuler l'usure abrasive et d'analyser le comportement des huiles en régime de lubrification limite, et la tribométrie qui permet de simuler le phénomène de grippage et ainsi d'étudier la résistance des huiles à l'initiation de l'usure catastrophique.
Enfin dans une dernière partie, l'analyse critique du comportement des huiles revalorisées sous sollicitations mécaniques extrêmes révèle des performances proches de celles d'huiles

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

commerciales additivées et d'huiles de bases neuves. Cette problématique est complexe et nécessité de mettre en place une approche multidisciplinaires et multi-échelles. Les investigations expérimentales ont été menées sur le principe de l'expérimentation en aveugle, afin d'assurer l'impartialité des résultats et d'éviter des erreurs résultants de biais ou d'une interprétation dirigée. Cette étude a permis de caractériser la performance globale des huiles revalorisées en se basant sur l'analyse comparative des paramètres tribologiques classiques, comme les taux de déformation, les coefficients de frottement ou encore les résistances au grippage. La composition finale de l'huile régénérée, à savoir la longueur et la nature des chaines hydrocarbonées, les teneurs en eau et en PCB ainsi que la présence de molécules polaires, conditionne son comportement tribologique. Ainsi, l'étude a montré que la performance des huiles régénérées augmente avec la teneur en eau ainsi que la teneur en PCB.

Suite à ce bilan positif portant sur les performances des huiles de transformateur régénérées en usure abrasive et catastrophique, la mise en forme des métaux peut être identifiée comme une nouvelle voie de valorisation matière de ces huiles. De plus, les observations portant sur l'influence de la teneur en eau, permettent de proposer des solutions d'optimisation des procédés de traitement. Des teneurs en eau plus importante constituant un facteur favorisant l'usinage, il est possible de réduire le traitement thermique appliqué, permettant de ce fait, de réduire les dépenses énergétiques associées, et donc le coût final de traitement.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

PERSPECTIVES

La mise en évidence d'un nouveau marché potentiel pour les huiles de transformateurs régénérées a été établie sur l'analyse critique de paramètres tribologiques, dont notamment le taux de déformation. Afin de poursuivre cette étude, une analyse XPS des tribofilms formés dans le cadre des essais sclérométriques permettra d'identifier précisément la nature des molécules influençant les taux de déformation. Afin de caractériser et d'identifier les causes des performances variables des huiles régénérées, une analyse par résonnance magnétique nucléaire (RMN) peut contribuer à identifier les chaines hydrocarbonées. L'apport de la RMN permet en effet la détermination absolue du pourcentage de carbones aromatiques, paraffinique et naphténique. Une identification complète des facteurs influençant les performances des huiles sous sollicitations mécaniques permettra d'adapter les procédés de revalorisation.

Le développement des procédés résultera également de l'étude des gains de performances des huiles revalorisées après additivation, avec des additifs extrême-pression et anti-usure comme le ZDDP par exemple. En parallèle de l'étude sur les huiles revalorisée, il serait également intéressant d'approfondir la compréhension de l'influence du graphite dans les phénomènes de grippage. Afin de proposer une alternative durable à l'achat d'huiles industrielles neuves, l'optimisation des procédés de traitement des huiles usagées constitue un levier majeur pour le marché de la revalorisation. En corrélation avec les résultats sur l'influence de la teneur en eau de cette étude, des investigations ont notamment été menées sur un nouveau mode de déshydratation, basé sur un traitement micro-ondes.

En soutiens à la caractérisation des mécanismes d'usures, une nouvelle plateforme Manutech Sise multi-échelle et multi-capteurs est en cours de développement, elle permettra de caractériser simultanément les propriétés physico-chimiques, rhéologiques et morphologiques des surfaces.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

LISTE DES FIGURES

TABLEAUX

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

Figure 1 : Forme d'un circuit magnétique d'un transformateur immergé triphasé (D'après une représentation de la société TSV)..... 9
Figure 2 : Enroulements bobinés avant installation sur le circuit magnétique d'un transformateur (D'après une photographie de la société TSV). 9
Figure 3 : Structures moléculaires des PCB 21
Figure 4 : Evolution du prix du pétrole et de produits dérivés sur 8 ans [32]. 26
Figure 5 : Configuration de la coupe.....37
Figure 6 : Courbe de Striebeck illustrant les régimes de lubrification et l'évolution du coefficient de frottement en fonction des conditions cinématiques de frottement 43
Figure 7 : Schématisation de l'interface de contact en lubrification limite.....47
Figure 8 : Comparaison des topographies corrélées aux analyses des motifs d'une surface texturée par LASER femtoseconde (a) et d'une surface de fonte à graphite sphéroïdal polie (b) (D'après Ninove 2009 [61]). 50
Figure 9 : Configuration des essais de scratch 52
Figure 10 : Schéma d'indentation élastique avec les distributions de pressions correspondantes pour un indenteur sphérique, conique et plat......54
Figure 11 : Courbe [contrainte-déformation] type d'un matériau élastique plastique avec et sans écrouissage. 54
Figure 12 : Vue schématique des sillons parallèlement à la direction de rayage montrant le bourrelet frontal et vue orthogonal en coupe de l'indenteur avec les bourrelets latéraux. 56
Figure 13 : Schématisation des modes déformations de labourage(a) et de coupe (b)......60
Figure 14 : Caractérisation par MEB de l'influence de l'angle attaque sur les modes d'usures d'une fonte à graphite sphéroïdal (D'après [102]) 66
Figure 15 : Schéma des mécanismes de rayage avec extrusion des nodules de graphite en fonction de la charge normale appliquée. 67
Figure 16 : Evolution du coefficient de frottement lors des phénomènes de grippage......69
Figure 17 : Schémas multicouches des déformations surfaciques des métaux - Échelles non respectées (D'après Wojciechowski 2013 [50]) 70
Figure 18 : Mécanismes de contacts des aspérités des surfaces en frottement 71
Figure 19 : Schémas des configurations de contact permettant de simuler le grippage [123] 72
Figure 20 : Evolution de la charge normale appliquée lors des essais de grippage 74
Figure 21 : Classement des limites pv pour différents matériaux de roulements.....77
Figure 22 : Caractérisation par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier d'une huile de transformateur usagée. 84
Figure 23 : Principe du procédé de revalorisation des huiles de transformateur usagées.....87
Figure 24 : Caractérisation par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des hydrocarbures commerciaux. 90
Figure 25 : Analyse de la microstructure de la fonte après micro-oxydation 94
Figure 26 : Analyse de la forme des nodules de graphite. 94
Figure 27 : Corrélation d'une image MEB d'une surface polie de FGS et du traitement de l'image associé à l'aide du logiciel ImageJ pour la quantification du nombre de nodules de graphite. 95
Figure 28 : Analyse de la distribution moyenne des diamètres des nodules de graphite......96
Figure 29 : Analyse topographique de la distribution des nodules de graphite......96
Figure 30 : Image par microscope optique de l'extrusion du graphite lors d'un essai d'indentation......97

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

Figure 31 : Suivi par microscopie optique de l'évolution de la rugosité de surface en cours de polissage : échantillon brut (a), après polissage avec un papier mesh 240 (b), un papier mesh 600 (c), un papier mesh 1200 (d), une solution diamant à 3µm (e) et une solution diamant à 0,5 µm (f). 99

Figure 32 : Schéma de principe du scléromètre......100

Figure 33 : Observation par MEB environnemental de la pointe diamant de l'indenteur sphérique à différents grossissements 101

Figure 34 : Détermination du rayon de courbure de la pointe de l'indenteur à partir de l'étude d'une image obtenue par microscope numérique. 102

Figure 35 : Topographie de la pointe de l'indenteur par microscopie numérique 103

Figure 36 : Plateforme tribométrique de type Amsler......105

Figure 37 : Spécifications techniques des échantillons des essais de grippage pour le disque d'acier (a) et le plan de fonte (b)......106

Figure 38 : Reconstitution par microscopie numérique des essais de rayage à sec, pour des forces croissantes de 1N, 5N, 10N, 15N et 23N, pour une vitesse de déplacement constante de 10mm/min. 117

Figure 39: Essais de répétabilité à sec avec une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10 mm/min. 118

Figure 40 : Image par microscopie numérique des variations à l'échelle microscopique de la largeur d'une rayure d'un essai à sec sous une charge de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min. 119

Figure 41 : Fluctuations des profondeurs en fond de sillon représenté par un profil longitudinal d'un essai de rayage (Fn=23N et V=10mm/min)......120

Figure 42 : Représentations de la distribution des hauteurs de surface par les courbes D'Abbott-Firestone d'un essai à sec (Fn=23N, V=10 mm/min). 121

Figure 43 : Observation au microscope numérique de la morphologie en fond de sillon pour un essai à sec sous des charges normales de 1N (a), 5N (b) et 10N (c) et une vitesse de déplacement de 10mm/min. 122

Figure 44 : Observation au microscope numérique de la morphologie et de la topographie en fond de sillon pour un essai à sec sous une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min. 123

Figure 45 : Observation au microscope numérique de la morphologie et de la topographie du bourrelet frontal pour un essai à sec sous une charge normale de 23N et une vitesse de déplacement de 10mm/min. 125

Figure 46 : Observation par profilométrie optique de la topographie des bourrelets latéraux pour un essai à sec (F_n=23N, V=10mm/min). 125

Figure 47 : Profil orthogonal moyen réel des sections avec les aires de déformations correspondantes (B_1, B_2 et S) pour un essai à sec (F_n=23N, V=10mm/min). 126

Figure 48 : Enveloppes des profils des sections obtenues lors d'un essai à sec (F_n=23N, V=10mm/min)......127

Figure 49 : Définition des modèles de calculs des volumes de matières déplacés : modèle des plans des moindres carrés (a) et des lignes horizontales (b). 128

Figure 50 : Taux de déformation ($\xi = \left[V_S - \left(V_{B1} + V_{B2}\right)\right]/V_S$) de la fonte à graphite sphéroïdal pour des charges normales croissantes à une vitesse de déplacement constante de 10 mm/min. 129

Figure 51 : Comparaison des courbes de taux de déformation en fonction du degré de pénétration selon le modèle de Hokkirigawa pour un acier (HV =2,5GPa) et d'après des essais à sec sur la fonte à graphite sphéroïdal......131

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

Figure 52 : Analyse des fluctuations de Ft associée à la vue par microscopie numérique de la trace résultante correspondante, de la topographie de surface et du profil longitudinal médian en fond de sillon. 132

Figure 53 : Transfert de matière lors d'un phénomène de grippage sur la pointe diamant de l'indenteur......134

Figure 54 : Evolution du taux de rayage en fonction des conditions cinématiques pour un essai à sec sous une charge normale de 23N. 135

Figure 55 : Influence de la vitesse de déformation sur l'évolution des taux de rayage en fonction des conditions cinématiques (Fn=23N) comparés à la courbe obtenue pour les essais à charge variable (V=10mm/min)......136

Figure 56 : Répétabilité des essais sclérométriques sur la fonte nodulaire avec une huile régénérée......139

Figure 57 : Représentation de la profondeur des sillons par les courbes d'Abbott obtenues avec (a) une huile neuve (Quaker Cut) et (b) une huile régénèrée 140

Figure 58: Vues morphologiques MEB de traces sclérométriques obtenues (a), avec une huile régénérée (b), avec une huile usagée (c) et avec une huile neuve (d) (F_N= 23N, V=10mm/min).....141

Figure 59 : Etude comparative des volumes indentés et déplacés lors d'essais sclérométriques avec et sans lubrifiants (F_N=23N, V= 10mm/min)......143

Figure 60 : Analyse des taux de déformation en fonction des taux de pénétration pour des rayages avec différents lubrifiants comparés aux essais à sec (ligne en pointillé) 144

Figure 61 : Coefficients de rayage moyens pour des essais de rayage dans différentes conditions de lubrification. 146

Figure 62 : Etude discriminatoire des taux de déformation des huiles régénérées, usagées et commerciales pour des essais sclérométriques (F_N=23N, V=10mm/min) 148

Figure 63 : Dispersion des courbes de coefficients de frottement pour des essais de rayage avec différentes huiles de transformateur régénérées. 150

Figure 64 : Illustration de l'influence de la nature des chaines hydrocarbonées sur les courbes des huiles commerciales......153

Figure 65 : Influence de la teneur en eau sur les taux de déformation pour les huiles revalorisées à différentes teneur en PCB (Fn=23N, V=10mm/min)......154

Figure 66 : Influence de la teneur en PCB sur les taux de déformation pour les huiles revalorisées à différentes teneur en eau (Fn=23N, V=10mm/min)......155

Figure 67 : Evolution de la température lors des essais de grippage de la fonte à graphite sphéroïdal sur l'acier en présence d'huiles régénérées. 158

Figure 68 : Détermination des temps d'initiation du grippage et de la rupture......159

Figure 69 : Comparaison des temps de grippage avec différents lubrifiants et différentes conditions tribologiques 160

Figure 70 : Comparaison du travail de grippage déterminé pour différentes huiles régénérées......161

Figure 71 : Influence de la teneur en eau sur la résistance au grippage 162

Figure 72 : Evolution du coefficient de frottement en cours d'essai de grippage......163

*Figure 73 : Courbes de tendance de la 4ème phase d'évolution du coefficient de frottement*164

Figure 74 : Structures moléculaires des PCB 191

Figure 75 : Etape de chloration du biphényle.....192

Figure 76 : Caractérisation par MEB et analyse EDX des particules, après filtration d'une huile de transformateur usagée 203

Figure 77 : Schéma du processus de charge-décharge lors d'un essai de nano-indentation 207

CONFIDENTIEL JURY au 1/06/2019

Figure 78 : Effet de la matrice sur la dureté de la fonte à graphite sphéroïdal [155]. 209
Figure 79 : Courbe de charge-décharge des essais de nano-indentation sur la phase ferritique (a) et perlitique (b) et images par microscopie optique des empruntes résultantes. 210
Figure 80 : Courbe de dureté en fonction du déplacement plastique pour les différentes phases de la fonte. 210
Figure 81 : Caractérisation par microscopie optique de la variabilité de la matrice perlitique avec les traces résultantes des essais de nano-indentation N°3, 4 et 6. 211
Figure 82 : Courbe donnant le module de Young en fonction de l'enfoncement plastique pour la ferrite et la perlite. 211
Figure 83 : Résultats des essais de nano-dureté sur les nodules de graphite avec la courbe d'indentation, la courbe de dureté, la courbe du module de Young et l'image par microscopie optique de la trace d'indentation résultante. 213

Tableau 1 : Comportement au rayage d'un matériau selon différents angles d'attaque. 51
Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'huiles de transformateur usagées.....85
Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'huiles de transformateurs régénérées testées en compression. 87
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'huiles de transformateur régénérées testées en cisaillement. 88
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles neuves commerciales.....89
Tableau 6 : Composition chimique de la fonte à graphite sphéroïdale avec les % des constituants prépondérants autre que le fer (Fe) (Informations Ferry Capitain). 92
Tableau 7 : Composition chimiques en % massique de l'acier AISI 4130 105
Tableau 8 : Effet de la matrice sur la dureté de la fonte à graphite sphéroïdal [155]. 114
Tableau 9 : Etude comparative des taux d'usure lors d'essais sclérométriques avec et sans lubrifiants (F_N=23N, V= 10mm/min). 143
Tableau 10 : Bilan des résultats tribologiques moyens des essais sclérométriques réalisés avec différents lubrifiants et à sec (F_N=23N, V=10mm/min) 145
Tableau 11 : Comparatif des paramètres rhéologiques et tribologiques des essais sclérométriques avec les huiles régénérées (F_N=23N, V=10mm/min).....149
Tableau 12 : Comparatif des paramètres rhéologiques et tribologiques des essais sclérométriques avec les huiles usagées (F_N=23N, V=10mm/min) 151

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

BIBLIOGRAPHIE

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

[1] ABB, Transformer Handbook (2004)
[2] Schneider Electric, Use and maintenance of oil-immersed Distribution transformers
[3] B.Garcia, Winding deformations detection in power transformers by tank vibrations monitoring, Electric Power Systems Research 74 (2005) 129-138.
[4] M.Nafar, Transformer Monitoring by using Vibration Analysis, Australian journal of basic and applied sciences, 5 (11) (2011) 984-990.
[5] V.Sokolov, Experience with detection and identification of winding buckling in power transformers, ZTZ – Service Company (2001).
[6] G.Stachowiak, Lubricants and their composition, Enhineering Tribology, Third Edition (2006) 51-101
[7] N.Berger, Liquides isolants en électrotechnique, présentation générale, Techniques de l'ingénieur, D2470.
[8] J.Ayel, Lubrifiants – constitution, Techniques de l'ingénieur, BM 5341 (1998).
[9] C.Perrier, Etude des huiles et des mélanges à base d'huile minérale pour transformateurs de puissance – recherche d'un mélange optimal – Thèse Ecole Centrale de Lyon – Génie Electrique, Thèse en ligne (2005)
[10] A.A. Abdelmalik, Synthesis of a base-stock for electrical insulating fluid based on palm kernel oil, Industrial Crops and Products 33 (2011) 532-536.
[11] L.Kaanagbara, Aromatic and aliphatic hydrocarbon balance in electric transformer oils, Fuel 89 (2010) 3114-3118.
[12] M.Sh. El-Gayar, Transformer oils prepared from the vacuum distillates of Egyptian crude paraffinic petroleum, Fuel processing technology 89 (2008) 254-261.
[13] Nynas, Guide des huiles isolantes, Rapport technique.
[14] R.Tobazeon, Conduction électrique dans les liquides, Techniques de l'ingénieur, D 2430v2
[15] R.Fournié, Diélectriques – bases théoriques, Techniques de l'ingénieur, D 2300
[16] N.Berger, Liquide isolant en électrotechnique-Caractéristiques des produits, Techniques de l'ingénieur, D 2471
[17] AFNOR, Huiles minérales isolantes dans les matériels électriques – lignes directrices pour la maintenance et la surveillance, NF EN 60422 (2006)
[18] J.Denis, Physico-chimie des lubrifiants –analyses et essais, Edition Technip, Institut français du pétrole (1997)
[19] Conseil de l'Union Européenne, Directive du 16 Septembre 1996 concernant l'élimination des polychlorobiphényles et des polychloroterphényles. Journal Officiel des Communautés Européennes, n° 243 (1996) 31-36.
[20] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, ADEME, Plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et PCT, approuvé par arrêté du 26 Février 2003.
[21] P.DeFur, The history of PCBs. When were health problems detected ? [en ligne]. Disponible sur <http://www.foxriverwatch.com/monsanto2a_pcb_pcbs.html>
[22] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Décret n°2001-63 du 18 Janvier 2001 modifiant le décret n°87-59 du 2 février 1987 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination des polychlorobiphényles et polychloroterphényles. Journal Officiel, n°21 (2001) 1286-1288

CONFIDENTIEL jusqu'au 17/06/2019

[23] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Décret n°2013-301 du 12 Avril 2013 portant diverses dispositions relatives aux déchets. Journal Officiel, n° 86 (2013) 6019-6024.
[24] Ministère de l'écologie et du développement durable, Plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et PCT, approuvé par arrêté du 26 février 2003 (2003)
[25] Institut national de Recherche et de Sécurité, Fiche toxicologique – Biphényles chlorés, FT 194, (2007).
[26] M.Erickson, Applications of polychlorinated biphenyls, Environ Sci Pollut Res 18 (2011) 135-151
[27] L. Ritter, Les polluants organiques persistants – rapport d'évaluation, Programme international sur la sécurité des substances chimiques (1996)
[28] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Plan national d'actions sur les polychlorobiphényles (PCB) (2008)
[29] Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP) UNEP (2008)
[30] ADEME, Etat des lieux de la gestion des huiles usagées claires en France et dans les pays de l'Union Européenne, Note de Synthèse – Cellule Huiles usagées (2003)
[31] BP, Statistical review of world energy full report (2012)
[32] INSEE, Informations rapides – Prix du pétrole et des matières premières importées, INSEE N°190 (2013)
[33] R.Vially, Les réserves de pétrole, Entretiens disponible sur IFP Energies nouvelles, (2013).
[34] Centre d'Information sur l'Energie, Le pétrole et ses nombreux dérivés (2009)
[35] E.Toqué, Christine Travers, Pétrole, Techniques de l'ingénieur, BE 8 520 (2009)
[36] Parlement Européen, Directive cadre relative aux déchets et abrogeant certaines directives, 2008/98/CE, Journal officiel de l'Union européenne, L312/3 (2008)
[37] Ministry for the environment Wellington, Assessment of the effects of combustion of waste oil, and health effects associated with the use of waste oil as a dust suppressant, Final report (2000).
[38] European Commission, Critical review of existing cycle analysis on the regeneration of waste oil, Final report of DG Environment - Sustainable resources consumption and waste (2001).
[39] US Department of health and human service, Polychlorobiphenyls toxicity, Environmental Alert (2000)
[40] Y.Vanhove, C.Djelal, I.Dubois, Influence de la formulation du béton sur le comportement tribologique d'une huile de démoulage, XXVIème Rencontres Universitaires de Génie Civil, Forum des associations AUGC France (2008).
[41] C.Laszlo, Naphthenic oils for greater efficiency in the automotive industry, Nynas (2012)
[42] E.Trent, P.Wright, Metal cutting, Fourth edition, Butterworth-Heinemann Edition (2000)
[43] F.Klocke, Manufacturing Processes 1: cutting, RWTH Edition (2011)
[44] E.Felder, Modélisation de la coupe, Techniques de l'ingénieur, BM 7041
[45] Y.Ohbuchi, T.Obikawa, Finite element modelling of chip formation in the domain of negative rake angle cutting, J. Eng. Mater. Technolo. 125 (2003) 324-332.

CONFIDENTIEL jusqu'au 1/06/2019

[46] M.Gunay, U.Seker, G.Sur, Design and construction of a dynamometer to evaluate the influence of cutting tool rake angle on cutting forces, Materials & Design 27 (2006) 1097-1101.
[47] M.E. Merchant, Mechanics of the metal cutting process. Orthogonal cutting and a type 2 chip, Journal of Applied Physics 16 (1945) 267-275.
[48] M.E. Merchant, Mechanics of the metal cutting process. Plasticity conditions in orthogonal cutting, Journal of Applied Physics 16 (1945) 318-324.
[49] E.H. Lee; B.W Shaffer, The theory of plasticity apploied to the problem of machining, Journal of applied Mechanics 18 (1951) 405-413.
[50] T.Wojciechowski, T.G. Mathia, Conjecture et paradigme des limites en lubrification limite, Proceeding JIFT (2013)
[51] A. Molinari, M. Nouari, Modeling of tool wear by diffusion in metal cutting, Wear 252 (2002) 135-149.
[52] M. Sokovic, K. Mijanovic, Ecological aspects of the cutting fluids and its influence on quantifiable parameters of the cutting processes, Journal of Materials Processing Technology, 109 (2001) 181-189.
[53] Somkiat Tangjitsitcharoen, In-process monitoring and detection of chip formation and chatter for CNC turning, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 4682-4688.
[54] G. Cohen, Etude des effets thermiques et mécaniques en usinage à sec, Thèse de doctorat, Paul Sabatier Toulouse (2009).
[55] Y.JLin, Wear progressions and tool life enhancement with AlCrN coated inserts in high-speed dry and wet steel lathing, Wear 264 (2008) 226-234.
[56] B.Broquerie, Fluides de coupe – rôle en usinage et classification, Techniques de l'ingénieur, BM7064 (2005)
[57] E.Felder, Lubrification en mise en forme – principes généraux et choix, Techniques de l'ingénieur, M 3015.
[58] H.Kim, Friction and lubrication, Shett metal forming – Fundamental Ch 7, Altan & Tekkaya (2012) 89-103
[59] J.Frene, Introduction à la tribology, techniques de l'ingénieur, TRI100
[60] J.M.Georges, J.M.Martin, T.G.Mathia, P.Kapsa, G.Meille, H.Montes, Mechanism of boundary lubrication with zinc dithiophosphate, Wear, 53(1) (1979) 9-34.
[61] F.P.Ninove, D.Mazuyer, T. Mathia, Contacts microtexturés en ElastoHydroDynamique - Application au contact segment-chemise, Proceedings of Congrès Français de Mécanique - CFM'09 (2009).
[62] L.Mourier, D.Mazuyer, F.P.Ninove, A.Lubrecht, Lubrication mechanims with laser-surface textured surfaces in elastohydrodynamic regime. Proceedings of the Institution of mechanical Engineers, Part J : Journal of Engineering Tribology 224, J8 (2010) 697-711
[63] H.Spikes, The History and Mechanisms of ZDDP, Tribology Letters,17(3) (2004) 469-489.
[64] N.J.Mosey, M.H. Müser, T.K. Woo, Molecular Mechanisms for the functionality of Lubricant Additives. Science, (2005) 307.
[65] N.Saka, H. Tian, N.P. Suh, Boundary Lubrification of Undulated Metal Surfaces at Elevated Temperatures. Tribol. Trans., 32(3) (1989) 389-395.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

[66] L.Mourier, D. Mazuyer, A.A. Lubrecht, C. Donnet, Transient increase of film thickness in micro-textured EHL contacts. Tribology International, 39 (2006) 1745-1756.
[67] B.J. Briscoe, Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology, Tribology International, Vol 31, N°1-3 (1998) 121-126
[68] W. Grzesik, Z. Zalisz, P. Nieslony, Friction and wear testing of multilayer coatings on carbide substrates for dry machining applications. Surface and Coatings Technology, 155(1) 2002) 37-45.
[69] H.Zaidi, A. Djamai, T.G. Mathia, Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing, Tribology International, 39 (2006) 124-128.
[70] T.G.Mathia, E.Encrenaz, Hysteresis in abrasive wear of brittle solids, Wear 73 (1981) 77-81.
[71] V.Jardret, Apport des techniques sclérométriques à la characterisation des comportements mécaniques des surfaces, Thèse de l'Ecole Centrale de lyon (1996)
[72] M.Ouadou, T.G Mathia, La sclérométrie informatisée – les avantages techniques – les difficulties scientifiques – perspectives d'une normalisation, Le vide – les couches minces, supplement n°243 (1988) 21-27
[73] C.A. Brookes, P. Green, P.H. Harrison, Some observations on scratch and indentation hardness measurements, Journal of Physics D: Applied Physics, vol 5, n°7 (1972)
[74] B. Chiaia, Fracture mechanisms induced in a brittle material by a hard cutting indenter, International Journal of Solids and Structures 38 (2001) 7747-7768.
[75] Hervé Pelletier,Christian Gauthier, Robert Schirrer, Influence of the friction coefficient on the contact geometry during scratch onto amorphous polylers, Wear 268 (2010) 1157-1169.
[76] D. Tabor, The hardness of metal, Clarendon Press (1951)
[77] K.L. Johnson, Contact mechanics, Cambridge University Press (1985)
[78] B.J. Briscoe, The scratch hardness and friction of a soft rigid-plastic solid, Tribology International 26 (1993) 183-193
[79] J.L Bucaille, E. Felder, G. Hochstetter, Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modelling, Wear 249 (2001) 422-432.
[80] K.L. Johnson, K. Kendall, Surface energy and the contact of elastic solids, Proc Roy Soc A 324 (1971) 301-313
[81] T. Tsukizoe, T. Sakamoto, Friction in scratching without metal transfer, Bull JSME 18 (1975) 65-72.
[82] M.Reiner, The Deborah Number, Physics today, (1964)
[83] R J Poole, The Deborah and Weissenberg numbers. The British Society of Rheology, Rheology Bulletin. 53(2) (2012) 32-39
[84] M.B.Tkaya, S.Mezlini, M.E.Mansori, H.Zahouani, On some tribological effects of graphite nodules in wear mechanisms of SG cast iron: Finite element and experimental analysis, Wear 267 (2009) 535-539
[85] E. Felder, J.L.Bucaille, Mechanicals analysis of the scratching of metals and polymers with conical indenters at moderate and large strains, Tribology International 39 (2005) 70-87.
[86] K.Kato, Abrasive wear of metals, Tribol. Int. 30 (1997) 333-338.
[87] V. Jardret, H. Zahouani, J-L Loubet, T.G. Mathia, Understanding and Quantification of Elastic and Plastic Deformation During a Scratch Tests, Wear, 218 (1998) 8-14

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

[88] M.A.Masen, M.B. de Rooij, Single asperity abrasion of coated nodular cast iron, Tribology International, 40 (2007) 170-179.
[89] J.L. Bucaille, Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des verres organiques, Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2001)
[90] O.Desa The effect of lubricants in single point scratching and abrasive machining of alumina and silicon nitride, wear 251 (2001) 1085-1093.
[91] B. Briscoe, Isolated contact stress deformation of polymers: the basis for interpreting polymer tribology, Tribology International vol31 (1998) 121-126
[92] J.L.Bucaille, Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the 3D finite element modeling, Wear 249 (2001) 422-432.
[93] Y.Xia, W.Liu, Q.Xue, Friction and wear behavior of nodular cast irn modified by a laser micro-precision treatment sliding against steel under the lubrification of liquid paraffin containing various additives, Wear 253 (2002) 752-758
[94] T.G. Mathia, P.Pawlus, M. Wieczorowski, Recent trends in surface metrology, Wear 271 (2011) 494-508.
[95] R.L.Kobrick; D.M.Klaus, K.W.Street, Standardization of a volumetric displacement for two-body abrasion scratch test data analysis, Wear 270 (2011) 650-657.
[96] F. Blateyron, 3D parameters and new filtration techniques, Digital Surf (2008)
[97] M.BenTkaya, S.Mezlini, M.E.mansori, H.Zahouani, On some tribological effects of graphite nodules in wear mechanism of SG cast iron: Finite element and experimental analysis, Wear 267 (2009) 535-539
[98] Commission internationale, Résistance à la fatigue des fontes à graphites sphéroidal, Rapport final, Comité International des associations techniques de fonderie (1975)
[99] R.A.Gonzaga, Influence of ferrite and pearlite content on mechanical properties of ductile cast irons, Materials Science & Engineering A 567 (2013) 1-8
[100] H.H.Abedi et al. Sliding wear behavior of a ferritic-pearlitic ductile cast iron with different nodule count, Wear 268 (2010) 622-628
[101] Y.Murakami, Metal fatigue – nodular cast iron, Chapitre 2, Elsevier (2002) 205-216.
[102] S.Mezlini, M.BenTkaya, M.E.Mansori, H.Zahouani, P.Kapsa, Correlation between tribological parameters and wear mechanisms of homogeneous and heterogeneous material, Tribo Lett 33 (2009) 153-159
[103] L.Fang, Y.Gao, S.Si, Q.Zhou, Effect of lubricants on the friction and wear of Al_2O_3 against gray cast iron, Wear 120 (1997) 145-150.
[104] M.Beltowski, P.Blau, J.Qu, Wear of spheroidal graphite cast irons for tractor drive train components, Wear 267 (2009) 1752-1756
[105] B.Prasad, Sliding wear response of cast iron as influenced by microstructural features and test condition, Materials Science and Engineering A 456 (2007) 373-385.
[106] K.Ludema, A review of scuffing and running-in of lubricated surfaces with asperities and oxides in perspectives, Wear 100 (1981) 315-331
[107] ASTM G40-13, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion
[108] Wear Control Handbook, Peterson, and Winer editors, Glossary of terms and definitions in the field of friction, Wear and Lubrication, 1182.
[109] G.Salomon, Failure criteria in thin film lubrication-the IRG program, Wear 36, (1976) 1-6
[110] G.Bolliani, Failure criteria in thin film lubrication film with EP additives, Wear, 36, (1976) 19-23.

CONFIDENTIEL jusqu'au 1/06/2019

[111] W. Bowman, G.W.Stachowiak, A review of scuffing models, Tribology Letters, 2, (1996) 113-131.
[112] E.Kwashniak, J.Pasierski, J.Stupnicki, Some remarks concerning scuffing of ceramics slid against steel, Wear 209 (1997) 219-228.
[113] H. Blok, Theoretical study of the temperature rise at surfaces of actual contact under oiliness conditions, Inst. Mech. Eng. General discussion on lubrication, 2 (1937) 222-235.
[114] H.Abdel-Aal, A remark on the flash temperature theory, Int. Comm. Heat Mass Transfer, 24, (1997) 241-250.
[115] S.Reddy, Wear and seizure of binary Al-Si Alloys, Wear 171 (1994) 115-127.
[116] H.K.Yoon, T.Sheiretov, C.Cusano, Scuffing under dry sliding conditions. Part II: Theoretical studies, Tribology Transactions 41 (1998) 447-458.
[117] O.Ajayi, J.Hersberger, J.Zhang, H.Yoon, G.Fenske., Microstructural evolution during scuffing of hardened 4340 steel—implication for scuffing mechanism, Tribology International, 38, 3 (2005) 277–282.
[118] E.C.Cutiongco, Y.W.Chung, Prediction of scuffing failure based on competitive kinetics of oxide formation and removal: Application to lubricated sliding of AISI 52100 steel on steel, Tribology Transactions, 37 (1994) 622-628.
[119] T.Sheiretov, H.Yoon, C.Cusano, Scuffing Under Dry Sliding Conditions - Part I: Experimental Studies, Tribology Transactions, 41, 4 (1998) 435-446.
[120] S.Pergande, A.Polycarpou, T.Conry, Nanomechanical properties of Aluminum 390-T6 rough surfaces undergoing tribological testing, Journal of Tribology, 126 (2004) 573-582.
[121] A.Riahi, A.Alpas, The role of tribo-layers on the sliding wear behavior of graphitic aluminum matrix composites, Wear, 251 (2001) 1396-1407.
[122] A.Suh, J.Patel, A. Polycarpou, T.Conry, Scuffing of Cast Iron and Al390-T6 Materials used in Compressors Applications, Wear 260 (2006) 735-744.
[123] B.R.Hoehn, P.Oster, T.Tobie, K.Michaellis, Test method for gear lubricants, GOMABN 47, 2 (2008) 129-152.
[124] J.M.Han, Scuffing behavior of gray iron and 1080 steel in reciprocating and rotational sliding, Wear 271 (2011) 1854-1861.
[125] B.Bushan, Modern tribology handbook, vol I: principles of tribology, 1st ed., CRC Press
[126] J Sugishita, S Fujiyoshi, The effect of cast iron graphites on friction and wear performance I: Graphite film formation on grey cast iron surfaces, Wear (1981)
[127] Parlement européen et conseil, Directive cadre du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives 2008/98/CE, Journal officiel de l'Union européenne, L 312/3 (2008)
[128] ASTM, Standard Practice for condition monitoring of in-service lubricants by trend analysis using fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry (2010), E2412-10
[129] B.Smith, Infrared spectral interpretation – a systematic approach, CRC Press (1999)
[130] J.Denis, J.Briant, J-C.Hipeaux, Physico-chimie des lubrifiants – Analyses et essais, Publication de l'institut français du pétrole, Edition Technip (1997)
[131] AFNOR, Isolants liquides – cartons et papiers imprégnés d'huile – détermination de la teneur en eau par titrage coulométrique de Karl Fisher automatique, NF EN 60814, (1998)

[132] AFNOR, Isolants liquides – Contamination par les polychlorobiphényles (PCB) méthode de détermination par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire, NF EN 61619 (1997)
[133] AFNOR, Produits pétroliers – liquides opaques et transparents – détermination de la viscosité cinématique et calcul de la viscosité dynamique, NF EN ISO 3104 (1996)
[134] AFNOR, Liquides isolants – détermination de l'acidité – Partie 2 : titrage colorimétrique, NF EN 62021-2 (2007)
[135] AFNOR, Produits pétroliers – Détermination de la couleur (échelle ASTM), NF ISO 2049 (1998)
[136] J-AField, R.Sierra-Alvarez, Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls, Environmental Pollution 155 (2008) 1-12.
[137] J.Borja, D-M.Taleon, J.Auresenia, S.Gallardo, Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, Process Biochemistry 40 (2005) 1999-2013
[138] I-H.Jung, M-J.Lee, Y-J.Mah, Decomposition of PCBs in transformer oil using an electron beam accelerator, Radiation Physics and chemistry, Vol 81, Issue 7 (2012) 899-905.
[139] M.Chaychian, C.Jones, D.Poster, Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil and in marine sediment, Radiation physics and chemistry 65 (2002) 473-478.
[140] M.A. Manzano, J.A. Perales, D. Sales, J.M. Quiroga, Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oil, Chemosphere 57 (2004) 645-654.
[141] X.Liu, W.Zhao, K.Sun, G.Zhang, Y.Zhao, Dechlorination of PCBs in the simulative transformer oil by micro-wave-hydrothermal reaction with zero-valent iron involved, Chemosphere 82 (2011) 773-777.
[142] H.Huang, N.Kobayashi, M.Hasatani, Reaction kinetics of the dechlorination process of PCBs by sodium dispersion process, Chemical Engineering Science 62 (2007) 5144-5149.
[143] S-A.Marieta, M.Hideaki, K.Mitsunori, Direct and complete cleansing of transformer oil contaminated by PCBs, Separation and Purification Technology Vol 103 (2013) 267-272
[144] AFNOR, Isolants liquides – Détermination de la tension de claquage à fréquence industrielle méthode d'essai (1995), NF EN 60156.
[145] AFNOR, Huiles minérales isolantes dans les matériels électriques – Lignes directrices pour la maintenance et la surveillance (2006), NF EN 60422.
[146] D.M. Stefanescu, Solidification and modeling of cast iron – a short history of the defining moments, Materials Science and Engineering A 413-414 (2005) 322-333
[147] R.Konecna, M.Kokavec, G.Nicoletto. Surface conditions and the fatigue behavior of nodular cast iron. Procedia Engineering 10 (2011) 2538-2543
[148] J.Jault, Fontes à graphite sphéroïdal : Propriétés d'utilisation, Techniques de l'ingénieur, M4610 (2001-1)
[149] S.Parent-Simonin, J-C.Margerie, Traitement thermique des fontes, Techniques de l'ingénieur, M 1 145
[150] Z.Ignasazk, Nodular graphite degeneration in the post-inoculated ductile iron, International Journal of cast metals research, Vol 16 (2003) 1-3

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

[151] F.Iacoviello, O.DiBartolomeo, V. DiCocco, V. Piacente ; Damaging micromechanisms in ferritic-pearlitic ductile cast irons. Materials Science and Engineering A 478 (2008) 181-186
[152] E.Weidmann, A.Guesnier, Metallographic preparation of cast iron, Struers A/S – application notes (2006)
[153] NF EN 1563-2012, Fonderie – fonte à graphite sphéroïdal, A32-201.
[154] NF EN 945, Microstructure des fontes – Partie 1 : classification du graphite par analyse visuelle, A32-100-1.
[155] J.R. Davis, Cast Irons, ASM Specialty Handbook (1996).
[156] P.Bastid, Comportement thermomecanique de fontes à graphite spheroidal pour collecteurs d'échappement [en ligne], Thèse en génie des matériaux, Paris : Mines Paritech (1995) 141p.
[157] R.A. Gonzaga, Influence of ferrite et pearlite content on mechanical properties of ductile cast irons, Materials Science et Engineering A 567 (2013) 1-8
[158] J.M. Radzikowska, Metallography and microstructures of cast iron, The foundry research institut. ASM handbook Vol9 (2004)
[159] G.F. Vander Voort, Metallography: Principles and Practice, McGraw-Hill, NY, 1984, ASM International, Materials Park, OH, (1999).
[160] G.Ostberg, Perspectives on research on the formation of nodular graphite in cast iron, Materials and Design 27 (2006) 1007-1015.
[161] N.Llorca-Isern, Internal features of graphite in cast irons – Confocal microscopy : useful tool for graphite growth imaging, Micron 33 (2002) 357-364.
[162] Jacques Jault, Fonte à graphite sphéroïdal – Données numériques, Techniques de l'ingénieur M4614 (2001-2)
[163] Y.Murakami, Metal Fatigue : effect of small defects and nonmetallic inclusions, Chapitre 11 : Nodular cast iron Elsevier (2002), 205-216.
[164] F.P.Ninove, C.Rapiejko, T.G.Mathia, 3D natural surface features of nodular spheroidal cast iron and its morphological behaviour in abrasive manufacturing, 10th Internatinonal symposium on measurement and quality control (2010) 5-9.
[165] D.François, Essais mécaniques des métaux – essais de dureté, Technique de l'ingénieur M4160 (2005)
[166] M. Ouadou, T.G.Mathia, Sclerométrie appliquée à la caractérisation des propriétés rhéologiques de surface, Les cahiers de rhéologie, Paris (1991).
[167] P.Bertrand-Lamotte, Sur les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile, Ecole centrale de Lyon, Mécanique, thèse en ligne (2001)
[168] M.BenTkaya, Etude numérique et expérimentale de l'essai de rayure, Ecole Centrale de Lyon, Matériaux, Thèse en ligne (2007).
[169] E. Rutherford, Proc. Solvay Conference, Paris (1934) 177.
[170] J.G.Heinrich, Benefits of blind analysis techniques, CDF 6576 (2003)
[171] P. Dierickx, C. Verdu, A.Reynaud, R.Fougeres, A study of physico-chemical mechanisms responsible for damage of heattreated and as-cast ferritic spheroidal graphite cast irons, Scripta Materialia 34 (1996).
[172] K.Hokkirigawa, K.Kato, L.ZZ, The effect of hardness on the transistion of the abrasive wear mechanisms of steel, Wear 123 (1988) 241-251.

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

[173] R.C.Dommarco, M.E.Sousa, J.A.Sikora, Abrasion resistance of high nodule count ductile iron with different matrix microstructure, Wear 257 (2004) 1185-1192.

[174] K.Kato, K.Hokkirigawa, Abrasive wear diagram, Proceedings eurotrib 85 (1985)

[175] S.Benayoun, Rayage et adhérence, HDR (2008)

[176] R.Waudby, P.Anderson, K.Holmberg, Low-speed sliding tests with nodular cast iron in contact with steel wire and a diamond tip, Tribology International, 65 (2013).

[177] R.Nogueira, J. De Mello, Esclerometria aplicada ao estudo do desgaste abrasivo, Anais do XLIII Congresso Anual da Associac¸a˜o Brasileira de Metais (1988) 281–300.

[178] H.Barro, A molecular dynamics approach to nano-scale lubrication, Thèse Institut national des sciences appliquées de Lyon – MEGA, Thèse en ligne (2010)

[179] K.J.Kubiak, T.G.Mathia, Anisotropic wetting of hydrophobic and hydrophilic surfaces – modelling by Lattice Boltzmann method, Procedia Engineering (2013)

[180] K.J.Kubiak, M.Wilson, T.G.Mathia, S.Carras, Dynamics of contact line motion during the wetting of rough surfaces and correlation with topographical surface parameters, Scanning Vol 33 (2011) 1-8

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

ANNEXES

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

ANNEXE 1 – Les PolyChloroBiphényles (PCB)

7. Que sont les PCB ?

Par abréviation, on appelle PCB, les (PCB), ainsi que les produits assimilés comme les polychloroterphényles (PCT), le monométhyl-tétrachloro-diphényl méthane, le monométhyl-dichloro-diphényl méthane, le monométhyl-dibromo-diphényl méthane ainsi que tout mélange dont la teneur cumulée en masse en ces substances est supérieure à 50 ppm. Les PCB sont également appelés Diphényles chlorés, Polychlorobiphényles ou Dérivés chlorés du 1,1'-biphényle. Ce sont une classe de produits organiques chlorés de synthèse qui figurent parmi les polluants environnementaux les plus répandus dans l'air, l'eau, le sol et la nourriture.

Les PCB sont des substances chimiques synthétisées par l'homme et qui n'étaient pas présentes dans la nature avant les années 1930. Ils ont été découverts en 1865 en tant que sous-produit du goudron de houille, synthétisés pour la 1ère fois en 1881 et produit industriellement en 1927 par la société américaine Anniston Ordnance Company. L'émergence à travers le monde se fera à partir de 1935 avec de nombreux producteurs comme Caffaro en Italie, Protolec en France, Kanegafuchi Chemical CO au Japon ou encore Bayer en Allemagne. Cependant dès 1979, la France interdit l'utilisation de PCB dans des applications ouvertes (encres, adhésifs, additifs, certaines huiles). En 1987, la France interdit la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché d'appareils contenant des PCB. En 2003 est établit le Plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et des PCT, suivi en 2013 du décret français 2013-301 stipulant que tous les appareils contenant entre 50 et 500 ppm de PCB doivent être décontaminés et éliminés selon leur date de fabrication. D'ici 2028, tous les équipements ayant contenu des PCB devront être détruits.

8. Caractéristiques des PCB

- Formule chimique

La structure de base des PCB consiste en un noyau biphényle sur lequel peut être greffé de 1 à 10 atomes de chlore (Cl) qui se substituent aux atomes d'hydrogènes (cf. figure 3). La formule brute des PCB est $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. Les PCB peuvent ainsi être caractérisé par le degré de chloration et la localisation des atomes de chlore. La structure moléculaire générale des PCB est schématisée dans la figure 3, n allant de 1 à 10 (du monochlorobiphenyle au décachlorobiphényle).

CONFIDENTIEL JUSQU'AU 11/06/2019

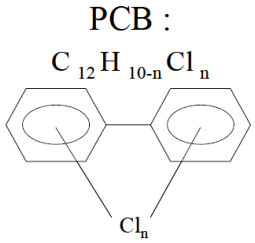


Figure 74 : Structures moléculaires des PCB

En fonction de l'encombrement stérique de la molécule et de la répulsion électrostatique, résultant du nombre et de l'emplacement des atomes de chlore très électronégatifs, les noyaux peuvent se placer dans des plans parallèles ou perpendiculaires. Seuls les congénères ortho-substitués sur 1 ou 2 des noyaux phényle peuvent être des molécules polaires, pouvant former des liaisons hydrogènes, les rendant ainsi plus solubles dans l'eau. Les congénères méta- et para-substitués seront moins polaires et par conséquent plus liposolubles. En se basant sur une analyse combinatoire des effets des différents congénères sur la santé, les PCB considérés comme les plus toxiques sont ceux ayant des noyaux phényles coplanaires. Douze congénères de PCB présentent des propriétés toxicologiques analogues à celles des dioxines et sont qualifiés de 'PCB dioxin-like'.

Il existe 10 familles d'isomères pour les PCB, soit un nombre total de 209 molécules différentes, appelées congénères, obtenus en fonction des combinaisons "nombre de chlore - emplacements des atomes de chlore". Seulement 130 de ceux-ci environ ont des chances d'apparaître dans les produits commerciaux par chloration du biphényle. En fonction de l'emplacement et du nombre d'atomes de chlore substitués sur la structure, la molécule peut avoir des propriétés chimiques différentes.

- Les produits commerciaux

Les produits commerciaux correspondent à des mélanges complexes de certaines catégories d'isomères. Le pourcentage pondéral de chlore peut varier de 21% à 68%, les qualités les plus répandues contenant approximativement:42% de chlore (en moyenne 3 Cl /molécule), 54% de chlore (en moyenne 5 Cl/ molécule) et 60% de chlore (en moyenne 6 Cl / molécule). Les principales impuretés présentes sont des polychloronaphtalènes, les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et, à l'état de traces, des polychlorodibenzofuranes (PCDF). Ces mélanges techniques se présentent sous la forme de liquides plus ou moins visqueux ou de produits résineux. Selon les pays, les formulations commerciales portent des noms et des degrés de chloration différents : Arochlor (Monsanto, Etats-Unis), Askarel ou Pyralene (Prodelec, France).

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

- Fabrication

On estime à 1 million de tonnes la quantité de PCB produits aux Etats-Unis, en Europe de l'ouest et au Japon de 1930 à 1980. Leur fabrication se déroulait en trois étapes: synthèse du biphényle, chloration du biphényle à l'aide de chlore gazeux en présence de chlorure ferrique comme catalyseur et finition.

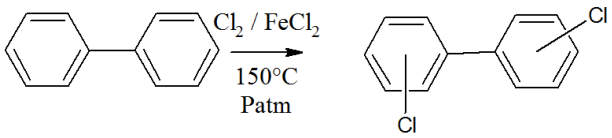


Figure 75 : Etape de chloration du biphényle

Le degré moyen de chloration est contrôlé par les conditions de réaction, de façon à obtenir les propriétés chimiques et physiques désirées. En théorie, 209 congénères distincts peuvent être produits selon le nombre et la position des atomes de chlore sur le biphényle. Cependant les contraintes thermodynamiques, le caractère orienté de la chloration (position ortho et para privilégiées) et les contraintes stériques empêchent la formation de tous les congénères. Dans les faits seulement 130 à 150 congénères sont réellement synthétisés, dont le degré moyen de chloration dépend de la durée de la réaction. Ils peuvent également être produits résiduellement sous forme d'impuretés ou de sous-produits dans plusieurs procédés chimiques, tels la synthèse du chlorobenzène, des solvants chlorés (ex : le chloroforme), des alcanes chlorés, de certains pigments...Ils peuvent également se former lors de la dégradation thermique de composés organiques chlorés, comme dans les incinérateurs municipaux.

9. Propriétés physico-chimiques

Les 209 PCB, de par leurs structures chimiques semblables, présentent des propriétés physico-chimiques communes, cependant elles varient en fonction de leur teneur en chlore. Elles peuvent être résumées ainsi :

- Une très grande stabilité thermique jusqu'à 1300°C. Leur thermo-dégradation ne commence qu'à partir de 300°C pour les moins chlorés, en présence de flammes, de surfaces chaudes ou d'arcs électriques, et plus de 1000°C pour les plus chlorés. Leur décomposition donne principalement du chlorure d'hydrogène corrosif (HCl), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau. A des températures comprises entre 300 et 1000°C (l'optimum étant à 650°C), la pyrolyse des PCB en présence d'oxygène conduit à la formation de produits potentiellement toxiques comme les furanes ou les dioxines.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/06/2019

- Une faible inflammabilité : La résistance au feu est l'une des principales propriétés des PCB. En effet, le 1er produit de dégradation de PCB dans un feu est de l'acide chlorhydrique (HCl), produit ininflammable, qui contribue à éteindre le feu.
- Une très grande stabilité chimique : ils ne réagissent pas avec les acides, les bases et les oxydants. Ils sont non-hydrolysables. L'expérience montre qu'il faut fournir, en général, 347 kJ/mol pour casser une liaison simple C-C et 610 kJ / mol pour casser une double liaison C=C. Dans les noyaux benzéniques des groupements phényles, l'énergie de résonnance est de l'ordre de 150 KJ/mol, ce qui traduit une très grande stabilité chimique. Ils sont inerte avec les métaux courants, mais dissolvent ou ramollissent certains caoutchouc ou matières plastiques. La liaison C-Cl est très stable est résiste à l'hydrolyse, de plus un chlore fixé sur un noyau aromatique est plus difficilement hydrolysable qu'un chlore sur une chaine aliphatique. Les groupements attracteurs d'électron, appelés également groupe désactivant, tels les atomes de chlore dont l'électronégativité est de 3,16 environ, appauvrissent le cycle aromatique en électrons. Cette diminution de la densité électronique du noyau aromatique rend difficile les réactions de substitutions électrophiles aromatiques. Dans ce cas l'effet inductif attracteur prédomine sur l'effet mésomère donneur. De plus l'énergie de conjugaison ou énergie de résonnance pour un groupe biphényle est de l'ordre de 295 kJ/mol. Dans le biphényle, la conjugaison est grande quand les 2 noyaux benzéniques sont coplainaires. En solution, l'angle entre les deux cycles est d'environ 45°. L'introduction d'un groupe encombrant, comme le chlore, particulièrement en position ortho de la molécules biphényle, sert à augmenter l'angle entre les phényles et par conséquent la conjugaison effective est diminuée.
- Une constante diélectrique élevée.
- Un caractère hydrophobe, leur solubilité dans l'eau diminuant lorsque le nombre d'atomes de chlore sur la molécule augmente, elle passe de 0,007 à 5,9mg/L en fonction du nombre d'atome de chlore.
- Une solubilité dans tous les solvants organiques et les huiles, leur coefficient de partition octanol-eau varie de 4 pour les molécules peu chlorées à plus de 9 pour les molécules plus fortement chlorées.
- Une semi-volatilités : La tension de vapeur diminue avec le nombre d'atomes de chlore sur la molécule. Cette propriété explique en partie la rétention de ces composés lorsqu'ils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Toutes ces propriétés physiques et chimiques rendent les PCB lipophiles, persistants avec une durée de demie-vie de 94 jours à 2700 ans suivant les molécules et les conduisent à se bioaccumuler. La teneur en chlore impacte directement leurs propriétés : lorsque le nombre de chlore augmente, la densité, le point d'ébullition et la viscosité augmentent, alors que la

CONFIDENTIEL jusqu'au 17/06/2019

solubilité dans l'eau et la pression de vapeur diminuent. La masse volumique des PCB varie également et peut aller de 1200 kg/m^3 (dichlorés) à 1600 kg/m^3 (hexachlorés). Paradoxalement, les propriétés qui ont rendu par le passé les PCB intéressants pour de nombreuses applications industrielles, sont celles qui, aujourd'hui, rendent les congénères les plus chlorés persistants dans l'environnement. En effet la résistance à la dégradation thermique et à la dégradation chimique, leur confèrent parallèlement une résistance à la biodégradation.

10. Emplois

La très grande stabilité chimique et thermique des huiles de transformateur ont justifié leurs diverses et intensives utilisations dans le milieu industriel. Leurs principales utilisations sont les suivantes :

- En applications fermées, en tant que fluides diélectriques notamment dans les transformateurs, condensateurs, fluides caloporteurs, fluides hydrauliques.
- En applications ouvertes, en tant qu'additifs lubrifiants haute pression dans les huiles de lubrification et de coupe, plastifiants dans les peintures, vernis, laques, encres, caoutchouc et matières plastiques.

Leur stabilité chimique et leur ininflammabilité ont conduit à utiliser ces produits principalement comme fluides diélectriques principalement dans les transformateurs et les condensateurs, mais également dans certains radiateurs ou autres équipements électriques. Ils ont été largement utilisés comme lubrifiants dans les turbines et les pompes, dans la formation des huiles de coupe pour le traitement du métal, les adhésifs, les peintures et les papiers autocopiants sans carbone. Des produits de remplacement moins toxiques sont en cours de développement.

11. Toxicité et écotoxicité

- Environnement

Les PCB sont considérés comme l'un des 10 polluants organiques les plus persistants (POP) par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement. En raison de leur stabilité chimique, due à une grande stabilité de la liaison carbone–chlore et de sa résistance à l'hydrolyse, les PCB sont des substances très peu biodégradables et lipophiles qui, après rejet dans l'environnement, s'accumulent dans la chaine alimentaire. Ces composés se retrouvent ainsi dans tous les milieux de l'environnement où ils s'absorbent fortement: air, sol, eau, sédiments, mais aussi après transfert, dans les plantes, les animaux et chez les

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/08/2019

hommes. Par exemple, la contamination d'huile de riz par les PCB au Japon (1968) et à Taïwan (1979) s'est traduite par l'exposition d'un grand nombre de personnes.

En dépit de leur faible pression de vapeur, les PCB se volatilisent à partir de la surface de l'eau en partie à cause de leur hydrophobicité, le transport atmosphérique peut donc constituer un mécanisme important de distribution des PCB dans l'environnement. La dégradation des PCB dans l'environnement varie beaucoup en fonction du degré de chloration du biphényle, la persistance augmente avec le degré de chloration. La demi-vie des PCB soumis à la photo-dégradation varie d'environ 10 jours pour les biphényles monochlorés à 1,5 an pour les biphényles heptachlorés. La persistance des PCB, alliées aux coefficients de partage élevés des divers isomères (log K_{ow} compris entre 4,3 et 8,26) confèrent aux PCB les propriétés nécessaires pour être bioaccumulés dans les organismes. De plus, la combustion des PCB peut se traduire par le dégagement de composés à forte toxicité, les « furannes » et « dioxines », qui sont surtout connues pour leurs effets cancérigènes. Les phrases de risques des PCB sont R33 (danger d'effets accumulatifs) et R50/53 (très toxiques pour les organismes aquatiques, peut entrainer des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique).

- Humain

Les êtres humains sont principalement exposés aux PCB par le biais de la nourriture contaminée qui représente près de 90% de l'exposition totale, de l'air et de l'eau potable. Les aliments les plus riches en PCB sont les aliments d'origine animale riches en graisses tels que les poissons, les fruits de mer, les crustacés, puis la viande, les produits laitiers et enfin les œufs et les végétaux. En effet, en raison de leur faible biodégradabilité, les PCB s'accumulent et leur concentration augmente au fur et à mesure que l'on remonte dans la chaine alimentaire. Les êtres humains peuvent donc absorber des PCB en mangeant ou en buvant des aliments contaminés et, dans une moindre mesure, en respirant de l'air contaminé ou à travers la peau. L'exposition professionnelle se fait principalement par inhalation et par voie cutanée : en raison de leur caractère hautement lipophile, ils sont absorbés par la peau suite à un contact avec un équipement, de l'eau ou des sols contaminés. Une fois absorbés, les PCB traversent les membranes cellulaires et passent dans les vaisseaux sanguins et le système lymphatique. C'est généralement dans le foie, les tissus adipeux, le cerveau et la peau que l'on trouve les plus fortes concentrations de PCB.

En toxicité aigüe, ce sont généralement des affections de la peau et des effets cutanés (chloracnée, éruptions, pigmentation des ongles et de la peau), des troubles oculaires (hypersécrétion) et hépatique (altération transitoire de l'activité d'enzyme hépatiques) qui sont observés. En toxicité chronique, les manifestations les plus

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

préoccupantes sont des effets neurocomportementaux, endocriniens, des ictères et des dérèglements hépatiques, mais également des effets sur la reproduction et la croissance.

Les propriétés toxicologiques des PCB peuvent varier d'un congénère à l'autre. D'un côté les PCB sont facilement absorbés dans le corps, mais d'un autre côté ils sont lentement métabolisés et excrétés. En général, les isomères moins chlorés sont plus facilement métabolisé que les autres. Concernant les effets cancérigènes des PCB, dès 1987 le Centre International de recherche sur le cancer (CIRC) considère que ce sont des cancérogènes possibles (groupe 2B) pour l'humain. En 1997 l'agence de protection de l'environnement (EPA) confirme le caractère de cancérogène probable (groupe 2A).

12. La réglementation

Aux Etats-Unis, les PCB sont règlementés selon le Toxic Substance Control Act (1976) qui interdit la fabrication, la transformation, l'utilisation et la distribution dans le commerce de PCB. En Europe, la directive 96/59/CE remplace celle de 1976 interdisant l'usage des PCBs en tant que matière première ou en tant qu'intermédiaire chimique. Cette directive établit des règles visant à rapprocher les législations des États membres sur l'élimination contrôlée des PCB, la décontamination ou l'élimination des appareils contenant des PCB et / ou l'élimination des PCB usagés en vue de les éliminer complètement.

Au niveau national, la vente et l'acquisition de PCB ou d'appareils contenant des PCB ainsi que la mise sur le marché de tels appareils neufs sont interdites depuis le décret du 2 février 1987. Le décret du 18 Janvier 2001, correspond aux articles R. 543-17 et suivants du Code de l'Environnement, transcrit en droit français la directive européenne et prévoit la réalisation d'un plan d'élimination des PCB, à partir d'inventaires constitués sur la base des déclarations des détenteurs d'appareils contenant des PCB. Lors de la convention de Stockholm en 2001, les PCB sont classés comme polluants organiques persistants, en raison de leurs propriétés toxiques et de leur grande stabilité chimique. Un plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB, approuvé par arrêté le 26 février 2003, imposait que tout appareil contenant plus de 500 ppm en masse de PCB soit éliminé avant fin 2010. Les transformateurs ayant entre 50 et 500 ppm de PCB ne devaient être éliminés qu'au terme de leur utilisation. Un récent décret (n° 2013-301 du 10 avril 2013) abaisse la limite supérieure à 50 ppm et la date limite d'élimination des PCB à 2022.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 21/06/2019

Annexe 2 – Caractérisation physico-chimique des hydrocarbures.

De nombreuses techniques analytiques existent pour caractériser les hydrocarbures. Dans cette annexe seront présentées les techniques les plus pertinentes pour la caractérisation physico-chimique des huiles et particulièrement les huiles de transformateur.

1. Teneur en PCB

Cette mesure permet de déterminer la valeur exacte de la pollution éventuelle dans l'huile en PCB et de répondre aux différentes exigences réglementaires.

La technique consiste à mesurer les 209 congénères par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire et détecteur de type ECD (détecteur à capture d'électron). L'échantillon est traité préalablement pour éliminer les impuretés susceptibles d'interférer avec la détermination. L'échantillon résultant est alors injecté dans le chromatographe qui permet de séparer les composants chlorés. Un intégrateur quantifie les concentrations de chacun des congénères. Les analyses sont réalisées conformément à la norme NF EN 61619, qui décrit une méthode valable pour des liquides isolants neuf, régénérés et en service.

2. Viscosité

La viscosité cinématique (υ) correspond à la résistance à l'écoulement d'un liquide soumis à la pesanteur, des produits pétroliers liquides, opaques et transparents. La viscosité dynamique (η) est obtenue en multipliant la viscosité cinématique mesurée par la masse volumique (ρ) du liquide. La méthode de mesure est basée sur la mesure du temps d'écoulement d'un volume de produit sous l'action de son propre poids à travers un viscosimètre capillaire en verre étalonné. L'échantillon à mesuré est introduit dans le viscosimètre, lui-même placé dans un bain thermostaté. La température et le temps d'écoulement sont mesurés avec la précision décrite dans la norme NF EN ISO 3104. La mesure est effectuée par lecture du temps d'écoulement. La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré par la constante du viscosimètre, qui s'exprime en mm^2/s. La viscosité est un facteur essentiel pour définir la qualité d'une huile. Les sous-produits d'acide carboxylique de l'oxydation dimérisent, d'où une augmentation de la densité médiane des molécules et une augmentation de la viscosité. La viscosité peut être mesurée selon une méthode cinématique ou absolue. Une augmentation de viscosité est directement liée à l'oxydation et à la contamination du lubrifiant. Une diminution de viscosité est

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

directement liée à la contamination par un matériel moins visqueux, par l'ajout d'additifs de viscosité ou lors d'un craquage thermique de l'huile de basse.

3. Teneur en eau

Cette mesure permet de connaitre la quantité d'eau (mg d'eau par kg d'huile) dans le liquide et par extrapolation, d'estimer la quantité présente dans les isolants cellulosique des transformateurs selon la norme NF EN 60814. Pour des teneurs en eau faibles, l'aspect de l'huile n'est pas modifié et nécessite une mesure par méthode chimique. Le titrage est basé sur la réaction de l'eau avec de l'iode en présence de dioxyde de soufre, d'une base organique et d'un alcool. Se fondant sur les relations stoechiométriques des réactions chimiques, un intégrateur de courant mesure la quantité d'eau en fonction de la quantité d'électricité consommée par l'électrolyse. La dégradation de l'huile minérale en service est liée aux conditions d'exploitation du transformateur. La formation d'eau est liée à plusieurs paramètres distincts mais également à l'association de plusieurs d'entre eux :

- le contact avec l'air atmosphérique
- une température excessive de l'huile
- une mauvaise tenue mécanique des isolants cellulosiques
- la présence de catalyseurs oxydo-métalliques

La quantité d'eau totale présente dans le transformateur est égale à la quantité dissoute dans l'huile plus la quantité imprégnée dans les isolants cellulosiques (bois, papiers et cartons). La teneur en eau mesurée par cette méthode correspond à la fraction présente dans l'huile. Celle-ci varie de façon significative avec la température de l'huile, plus la température de l'huile est élevée, plus la fraction d'eau présente dans l'huile est élevée.

4. Tension de claquage

La méthode permet de déterminer la mesure de la tension de claquage diélectrique des isolants liquides à fréquence industrielle à l'aide d'un spintermètre, selon la norme NF EN 60156. La méthode est applicable à tous les types d'isolants liquide de viscosité nominale allant de 350 mm^2s^{-1} à 40°C. Le liquide en essai est soumis à un champ électrique alternatif croissant, obtenu par augmentation constante de la tension, jusqu'à obtention du claquage. La valeur de la tension où se produit l'amorçage entre les 2 électrodes est appelée tension de claquage. L'échantillon est versé dans la cellule d'essai où se trouvent deux électrodes (la taille et l'espacement sont normalisés). La batterie de test est effectuée ensuite, chaque montée en tension étant précédée d'un temps de repos. La tension de claquage de l'échantillon est la moyenne de six essais consécutifs espacés de 5 minutes. La tension de

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

claquage est importante en tant que mesure de l'aptitude d'une huile à résister aux contraintes électriques. Une valeur basse signifie la présence d'éléments conducteurs de différentes natures : présence de bulles d'air, présence de particules solides (éléments cellulosiques, métaux provenant de la dégradation d'un des constituants internes de l'appareil), présence significative d'eau dissoute (l'eau fait partiellement chuter la rigidité à partir de 50-80 ppm). La rigidité diélectrique limite minimale pour des appareils est de :

- 50 kV pour les appareils dont la tension de réseau maximale est supérieure à 170 kV
- 30 kV pour les appareils dont la tension de réseau maximale est inférieure à 170 kV

Une huile traitée a une rigidité diélectrique supérieure à 80 kV.

5. Acidité

La méthode permet de déterminer les constituants à caractère acide contenus dans les hydrocarbures liquides. Cette technique est basée sur la détermination de la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour titrer les constituants acides présents dans l'huile, selon la norme NF EN 62021-2. Le point de virage est déterminé avec un indicateur coloré (bleu alcalin 6B). Les huiles isolantes présentent des valeurs d'un indice d'acidité faibles (0,01 – 0,50), la mesure de l'indice d'acidité ne nécessite pas la préparation préalable des échantillons. L'indice d'acidité mesure donc la quantité de KOH en mg nécessaire pour neutraliser 1 g d'huile.

L'indice d'acidité est important en tant que détermination des qualités chimiques de l'huile. Une valeur élevée signifie que l'huile a subit une oxydation à cause des éléments suivants :

- la présence d'oxygène pour les appareils respirant
- une température élevée du fluide qui accélère les réactions de dégradation
- la présence de particules métalliques jouant le rôle de catalyseur
- une détérioration prématurée des isolants cellulosiques
- la consommation de l'ensemble des antioxydants naturels contenus dans l'huile neuve

6. Analyse IRTF

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les composés chimiques constitutifs d'un échantillon. Cette méthode est notamment applicable aux produits pétroliers et huiles industrielles suivant la norme ASTM E 2412. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est constitué d'une source, d'un séparateur de faisceaux et d'un détecteur couvrant la gamme mi- infrarouge de 4000cm^{-1} à 550cm^{-1}. Le support utilisé est un support horizontal à réflexion atténuée, la surface horizontale de

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

l'échantillon permettant de collecter un spectre infrarouge facilement, avec l'utilisation d'une quantité minimale d'échantillon. Cette technique est également utilisée pour analyser des échantillons qui absorbent trop fortement en mesure de transmittance conventionnelle.

Le principe des dispositifs HATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique transparent en infrarouge mais d'indice de réfraction élevé (ZnSe, TiBr, AgCl, diamant…) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n1=1,5 pour les huiles). On appelle I_0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau initial traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie (I_R) est mesurée par un détecteur de réflexion. La réflectance R est donnée par le rapport suivant $R=I_R/I_0$, le pourcentage de réflexion %R est égal = (IR/I0)*100. Les spectres obtenus seront données en réflectance en fonction de la longueur d'onde en cm^{-1}. Aucune préparation d'échantillon n'est exigée, ils doivent seulement être agités pour assurer une bonne homogénéité de l'échantillon prélevé.

7. Colorimétrie

La méthode permet de déterminer la couleur d'une huile isolante en lumière transmise selon la norme NF EN ISO 2049. Le résultat est exprimé par un nombre obtenu par comparaison avec une série de couleurs normalisées. L'échantillon est versé dans un tube spécifique au matériel de mesure puis comparé aux couleurs de référence. Un indice de couleur élevé peut indiquer une dégradation ou une contamination de l'huile.

L'ensemble de ces techniques analytiques classiquement utilisées, peuvent être complétées par des techniques complémentaires comme l'analyse des particules, la détermination du point éclair ou encore la détermination des métaux dissous.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/05/2019

ANNEXE 3 – Caractérisation des particules dans les huiles usagées

1. Origines et risques associées à la présence de particules

Les huiles de transformateur usagées doivent être traitées pour éliminer tout contaminant solide, à savoir des sédiments, des dépôts et des particules issues de dégradations des matériaux des transformateurs (principalement des isolants cellulosiques ou des enroulements), dues aux frottements entre les différentes pièces. Les sédiments sont des matériaux insolubles dans l'huile. Ils comprennent les produits d'oxydation insoluble et de dégradation des matériaux isolants solides ou liquides, les produits solides provenant des conditions de service de l'appareil (carbone, métal, oxydes métalliques...) notamment de l'usure et des endommagements des papiers générées par les vibrations, et les fibres et autres matières étrangères, d'origines diverses. Le dépôt est un produit de dégradation polymérisé de matériau isolant solide et liquide. Il est soluble en huile jusqu'à une certaine limite, en fonction des caractéristiques de solubilité en huile et de la température. Le dépôt est entrainé, contribuant ainsi comme un composant supplémentaire au sédiment. La présence de sédiments, dépots et /ou particules peut diminuer les propriétés électriques (diminution de la tension de claquage) de l'huile et favoriser une dégradation accrue de l'isolation. La présence d'une pollution particulaire dans un liquide entrave son aptitude à assurer ses fonctions, que ce soit la lubrification ou encore l'isolation électrique, et peut entraîner une usure prématurée des différents composants présents dans le système.

En raison de son impact direct sur les performances et la fiabilité des systèmes, il convient donc de maintenir le niveau de pollution dans le liquide à un degré approprié au système considéré. La détermination quantitative de la pollution particulaire est conditionnée par la fidélité du prélèvement d'échantillon qui doit être représentatif du liquide et de la détermination du niveau de pollution.

2. Méthodes de caractérisation des particules

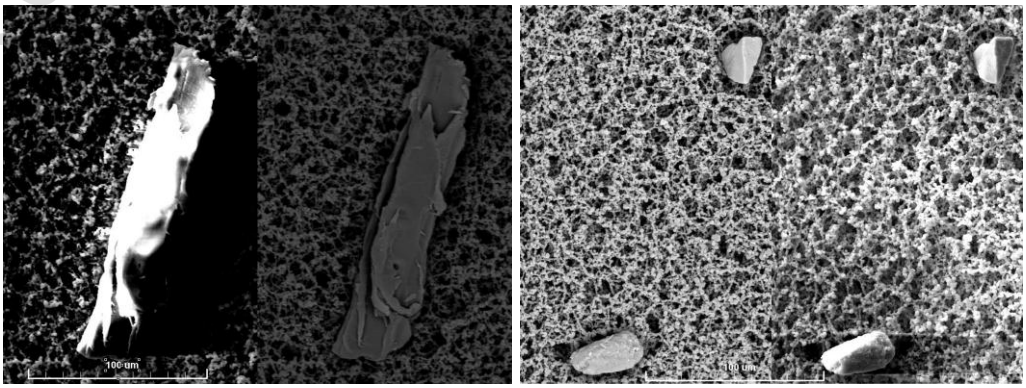
L'exactitude de la détermination quantitative des résultats du comptage des particules peut être influencée par les techniques utilisées. La méthode la plus courante est basée sur la norme NF EN 60970 'Isolants liquides – Méthodes de détermination du nombre et de la taille des particules', basée sur l'utilisation d'un analyseur automatique de particules équipé d'un capteur fonctionnant sur le principe d'interruption de la lumière. Cette technique est adaptée au comptage de particules dans la gamme de 2,0 µm à plus de 200µm. Le compteur détermine les quantités de particules par classe avec une précision de 10% du nombre total

CONFIDENTIEL jusqu'au 11/06/2019

de comptage. Cette méthode est préférée à la microscopie optique, qui présente une fiabilité inférieure. La norme ISO 4406, intitulée 'Méthode de codification du niveau de pollution particulaire solide' introduit un code à 3 chiffres qui correspond aux niveaux de pollution mesurés au moyen de compteurs automatiques de particules étalonnés conformément à l'ISO 11171. Le fait de définir ainsi des codes de tailles des compteurs automatiques de particules autorise une comparaison directe des mesurages effectués conformément à la norme. Ce code a donc pour but de de simplifier la notation des résultats de comptage de particules en transformant les nombres de particules en grandes classes ou codes, ou toute augmentation d'un code signifie généralement le doublement du niveau de pollution. La classification est faite selon 3 catégories de tailles de particules. Les tailles consignées sont ≥14µm, ≥6µm et ≥4µm, notée X/Y/Z. Lorsqu'une mesure n'est pas effectuée, le code est noté X/Y/-. La limite de cette méthode réside dans le fait que seule la taille de la particule est connue sans précisions sur sa nature (métallique, fibreuse...).

3. Résultats expérimentaux

Dans le cadre de cette étude, une campagne d'analyse a été menée sur un grand nombre d'échantillon d'huiles usagées de transformateur. La séquence analytique développée est basée sur une 1ère détermination des classes de particules à partir d'une analyse à l'aide d'un compteur automatique de particules. La répartition moyenne des particules des huiles usagées est ainsi déterminée dans une plage de 11/8/- à 17/14/-, qui correspondent à des pollutions habituelles des huiles de transformateur usagées. Afin de compléter cette étude, une caractérisation de la nature des particules est réalisée. Dans un 1er temps, les échantillons d'huiles usagées sont filtrés selon la norme NF EN 48652, qui définit la procédure de détermination de la pollution particulaire globale par une méthode gravimétrique. Cette méthode est basée sur une filtration sous vide de l'échantillon sur une membrane filtrante en ester de cellulose, de diamètre de pores de 0,8µm. Les filtres sont ensuite analysés par microscopie à balayage électronique.



CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

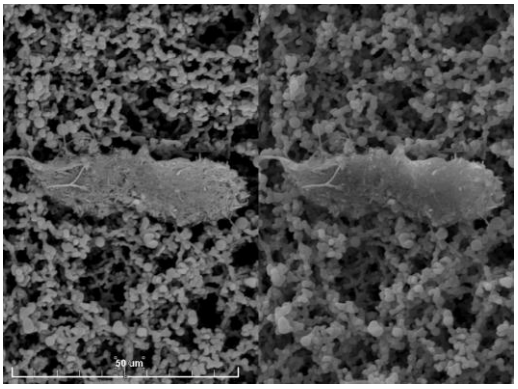


Figure 76 : Caractérisation par MEB et analyse EDX des particules, après filtration d'une huile de transformateur usagée

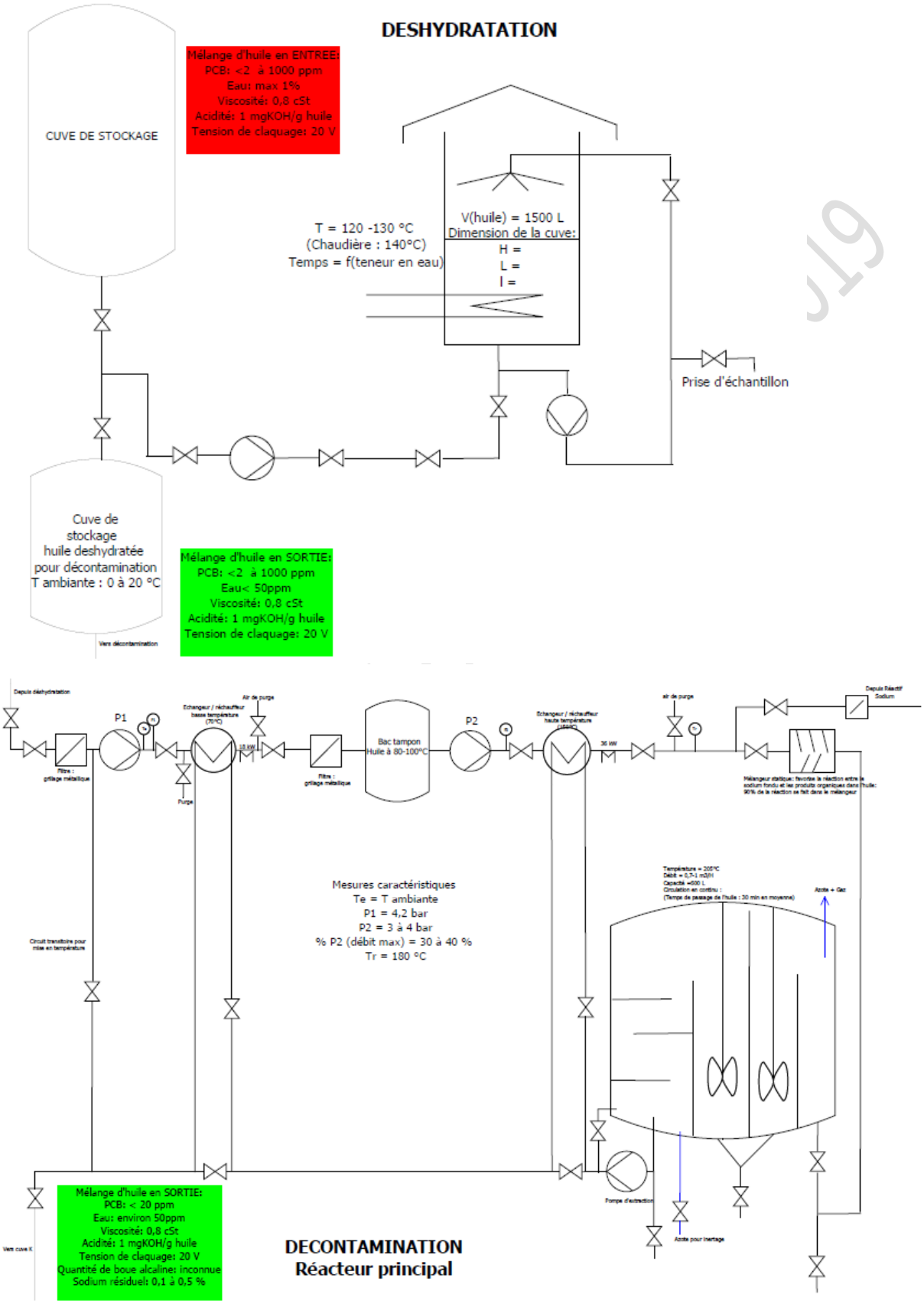
La caractérisation de différentes particules est présentée dans la figure 1 à partir d'une membrane filtrante analysée en BSE et en EDX. Cette analyse permet de révéler la morphologie et la nature chimique des particules. Les particules observées sont de natures différentes, à savoir métallique et cellulosique. L'identification de la composition chimique des particules métalliques révèlent des particules riches en silicium (50%), magnésium (40%), fer et aluminium. L'origine de ces particules ne peut être identifiée précisément, cependant la corrélation avec les différents composants d'un transformateur, permet de supposer que les particules métalliques proviennent du cœur magnétique, les autres particules provenant des isolants cellulosiques des enroulements.

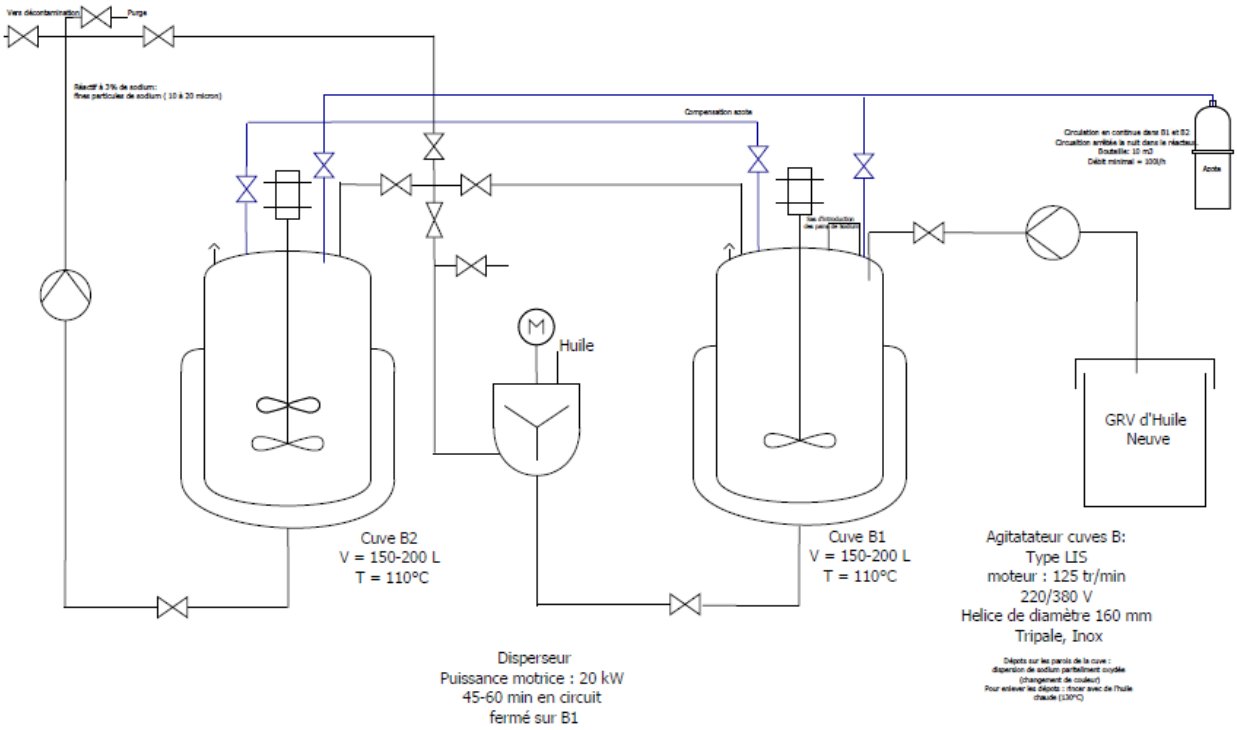
4. Comment s'affranchir de la présence de particules

La présence de particules, de dépôts et de sédiments dans une huile usagée peut altérer fortement ses performances en tant que fluide de coupe et d'usinage des métaux, et justifie du développement de traitement de revalorisation incluant une étape de séparation physique. Différents procédés existent permettant d'assurer une séparation physique efficace et efficiente. Une filtration peut être réalisée pour éliminer préférentiellement les agents contaminants en suspension. Les filtres sont généralement conçus sur le principe d'une circulation forcée de l'huile sous pression au travers de matériaux absorbants, comme le papier ou tout autre matériau filtrant. Ce procédé est particulièrement utilisé dans les unités mobiles de traitement. Les installations fixes sont préférentiellement équipées de centrifugeuses, qui permettent d'éliminer des quantités d'agents polluants beaucoup plus élevées que les filtres conventionnels. Elles sont majoritairement utilisées pour le nettoyage de grandes quantités d'huiles usagées. En règle générale, les séparateurs de centrifuge sont suffisants pour agir sur les impuretés solides finement divisées. Les traitements à froids sont privilégiés car les dépôts sont plus solubles dans l'huile chaude.

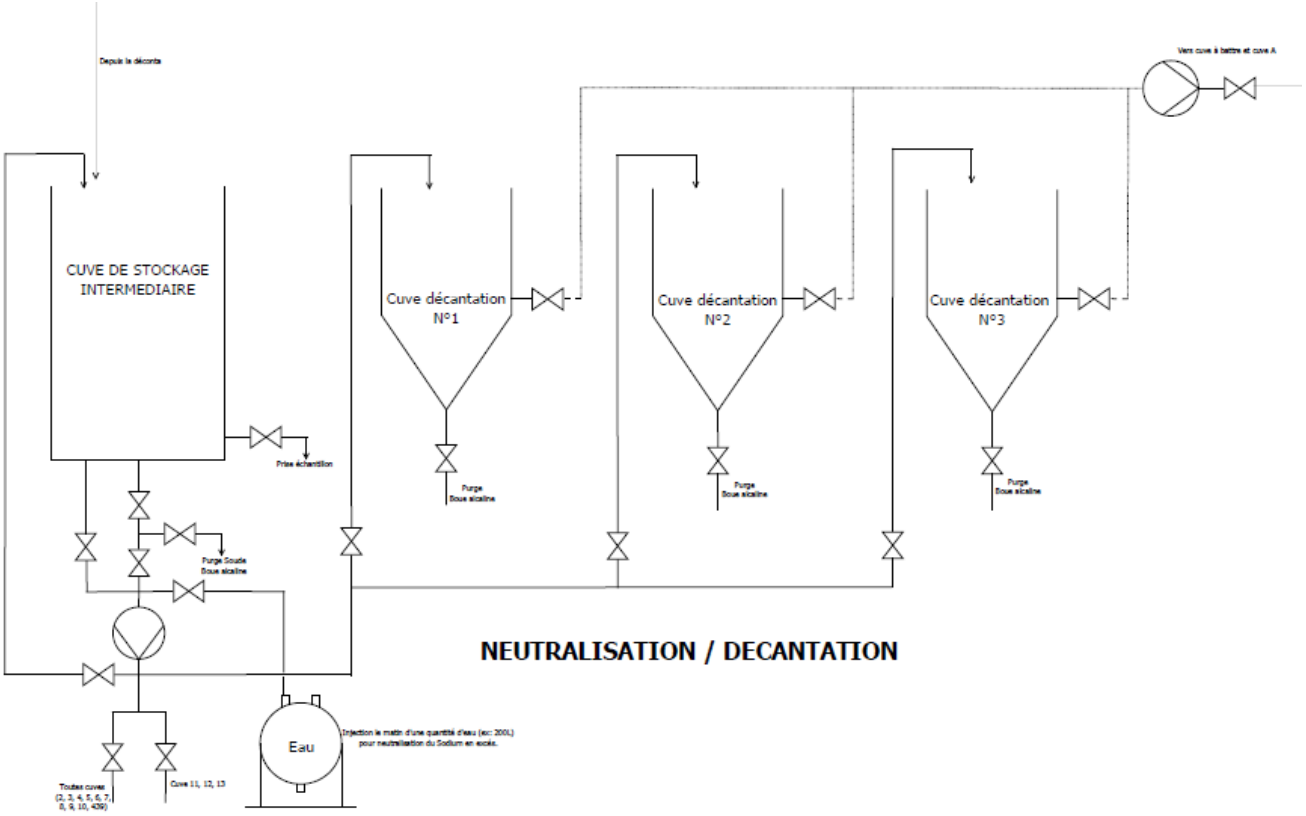
CONFIDENTIEL Jusqu'au 17/06/2019

ANNEXE 4 – Procédés de revalorisation Daffos et Baudasse



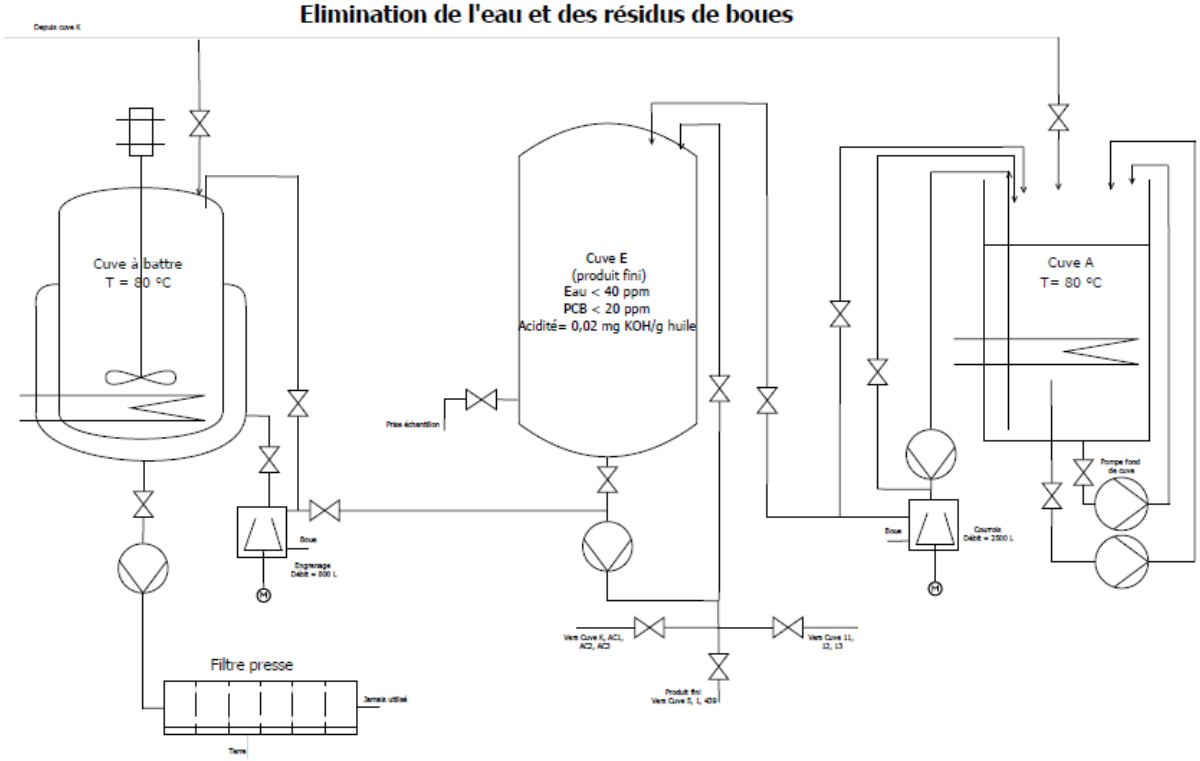


DECONTAMINATION
Unité de fabrication du réactif



NEUTRALISATION / DECANTATION

CENTRIFUGATION /PRODUIT FINI:
Elimination de l'eau et des résidus de boues



CONFIDENTIEL Jusqu'à

ANNEXE 5 - Etude du comportement de la fonte par essais de nano-indentation

1. Présentation de la nano-indentation

1.1. Principe de la nano-indentation

Afin d'identifier le comportement de la fonte, des essais de nano-indentation sont réalisés sur chaque phase métallographique (graphite, perlite et ferrite). Cette technique est beaucoup plus récente que les 1ers essais de dureté réalisés 200 ans av J-C. En effet, la nano-indentation n'existe que depuis 40 ans. L'essai de nano-indentation permet de caractériser les propriétés mécaniques de surface en déterminant le module de Young ainsi que la dureté de la phase testée. Le principe de la technique est représenté dans le schéma ci-dessous :

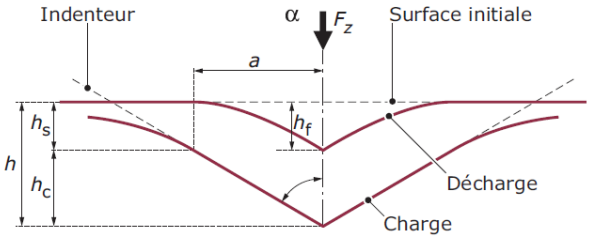


Figure 77 : Schéma du processus de charge-décharge lors d'un essai de nano-indentation

Avec h, la profondeur de pénétration totale et h_f la profondeur de pénétration après relâchement.

La différence principale avec la micro-indentation réside dans la charge appliquée qui est faible (de quelques micro-newtons à 1 Newton) et l'enfoncement résultant de la pointe (quelques centaines de nanomètre). Le principal intérêt de ce mode dynamique réside dans le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'enfoncement dans le matériau. De plus il est possible de réaliser des essais sur chaque constituant de la fonte, les traces résultantes étant suffisamment petites pour ne pas solliciter, à priori, l'environnement surfacique immédiat de la zone testée.

1.2. Conditions expérimentales

Pour réaliser des essais à l'échelle nanométrique, le nano-indenteur est isolé de l'extérieur pour limiter les interférences environnementales (vibrations, bruit, température). Pour cela l'appareil, entièrement programmable, repose sur une table à coussin d'air et l'ensemble est enfermé dans une enceinte thermique. Les essais de nano-indentation sont

CONFIDENTIEL Jusqu'à 10/6/2019

réalisés avec un indenteur Berkovitch, d'angle θ de 65,27° (angle entre la verticale et la hauteur d'une des faces). L'échantillon à caractériser est collé sur le porte échantillon, l'indenteur en diamant est fixé sur la colonne. La charge normale est appliquée par l'intermédiaire d'une bobine magnétique qui permet de connaitre la valeur de la force par la mesure du courant circulant dans la bobine. Le déplacement de l'indenteur est mesuré via un capteur capacitif. Les essais sont donc réalisés à force imposée. On obtient ainsi les données brutes en force et déplacement, qui permettront de déterminer les propriétés mécaniques de l'échantillon. Pour chaque phase, des essais sont réalisés sur différentes zones de la surface. Les charges normales appliquées sont sélectionnées, après essais, pour que les empruntes résultantes soient limitées aux zones d'intérêts.

2. Détermination des propriétés mécaniques par nano-indentation

La force verticale appliquée ainsi que le déplacement de l'indenteur sont mesurés en continu lors de l'essai. Le déplacement est ensuite utilisé pour calculer la surface de l'empreinte sous charge. La détermination de la surface de contact projetée (A_P) est complexe, car nous n'avons pas accès directement à l'aire mais à la profondeur de pénétration (h), qui ne tient pas compte de l'affaissement ou du bourrelet présent autour de l'indenteur. Dans le cas d'un indenteur Berkovitch, qui peut être assimilé à un cône, la formule est la suivante:

$$A_P = 35{,}37 * (h_n^{'} + h_0)^2$$

Suite à l'essai il est possible de tracer la courbe d'indentation donnant la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration, qui correspond à la courbe charge-décharge. La courbe de charge correspond à la pénétration de l'indenteur. La pénétration maximum caractérise le point le plus haut de la courbe avant la 2ème partie de la courbe qui correspond à la décharge, c'est-à-dire au retrait de l'indenteur. En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximum, et en considérant l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, nous pouvons obtenir l'enfoncement plastique ($h_n^{'}$).

Lors des essais de nano-indentation, la dureté (H en GPa) est mesurée sous charge. Elle est définie comme le rapport de la force appliquée (P, N) sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée (A_P). Elle est définie par l'équation suivante :

$$H = \frac{P}{A_P}$$

A partir des données issues de la courbe de décharge, il est possible de déterminer le module d'élasticité réduit de contact entre l'indenteur et l'échantillon. On suppose que le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau, le calcul du module d'élasticité réduit est donné, en fonction de la raideur de contact (S), par la relation suivante:

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

$$E'^{*}_{C} = \frac{S}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A_C}}$$

Le module d'élasticité réduit est déterminé à partir de la relation suivante :

$$E' = \frac{E}{1-\nu^2}$$

Avec (ν) le coefficient de poisson non mesurable par cette technique

2.1. Nano-dureté de la fonte à graphite sphéroïdal

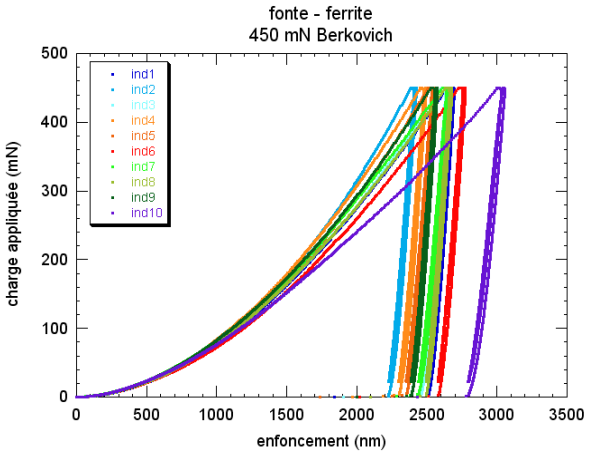
Pour une fonte à graphite sphéroïdal, la dureté est fonction de la structure matricielle selon le tableau suivant :

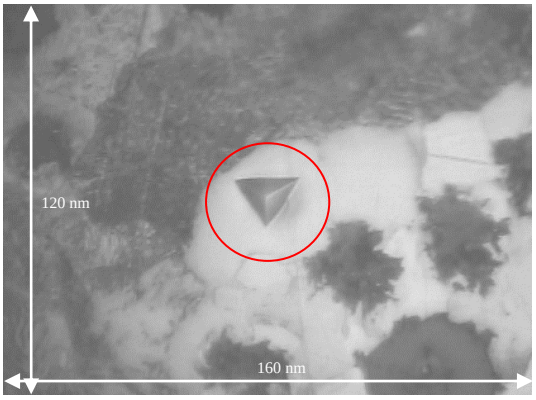
Structure de la matrice	Dureté (GPa)
100% ferrite	1,77
97% ferrite – 3% perlite	1,88
60% ferrite – 40% perlite	2,04
40% ferrite – 60% perlite	2,22
20% ferrite – 80% perlite	2,74

Figure 78 : Effet de la matrice sur la dureté de la fonte à graphite sphéroïdal [155].

2.2. Nano-dureté des matrices ausferritique et perlitique

Les essais de nano-indentation sont réalisés avec une charge maximale de 450 mN, sur 10 zones clairement identifiées pour chaque phase métallique. Les courbes de charge-décharge pour les phases ausferritiques et perlitiques sont données dans la figure suivante :





(a)

INTEL Jusqu'au 11/06/2019

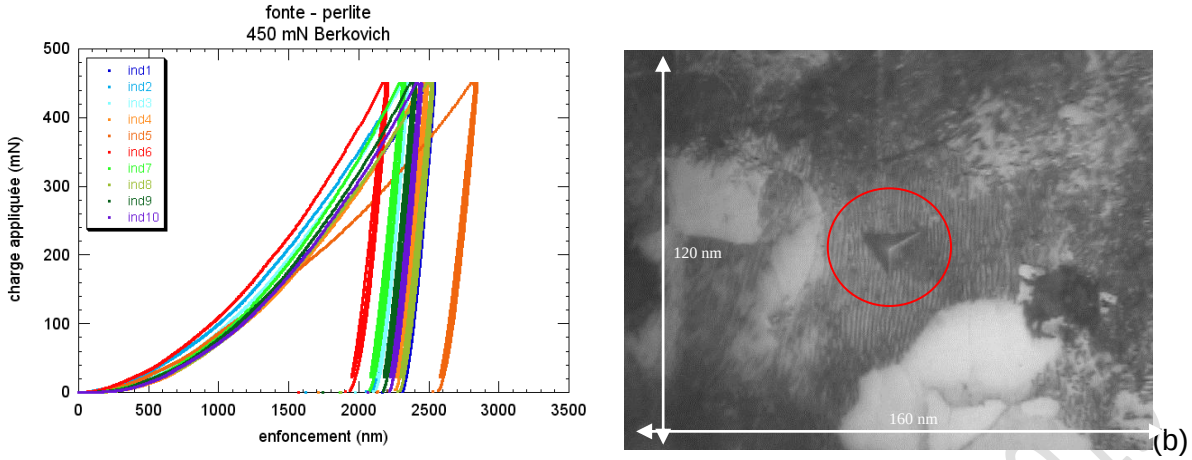


Figure 79 : Courbe de charge-décharge des essais de nano-indentation sur la phase ausferritique (a) et perlitique (b) et images par microscopie optique des empruntes résultantes.

Les profondeurs maximales pour les essais sur l'ausferrite et la perlite sont respectivement de 2,6±0,3 nm et 2,4±0,3nm soit des profondeurs d'indentation équivalentes, quelle que soit la matrice. Les petites dispersions observées sont notamment due à la difficulté d'indenter sur une zone parfaitement définie, sans interaction de l'environnement proche sur et sous la surface du matériau. Les essais isolés, présentant d'importante profondeur de pénétration, peuvent être due à la présence de nodule de graphite directement sous la couche matricielle surfacique nanométrique testée.

Les duretés moyennes ainsi obtenues pour la phase ausferritique et perlitique sont respectivement de 2,53±0,4GPa et 2,66±0,7GPa.

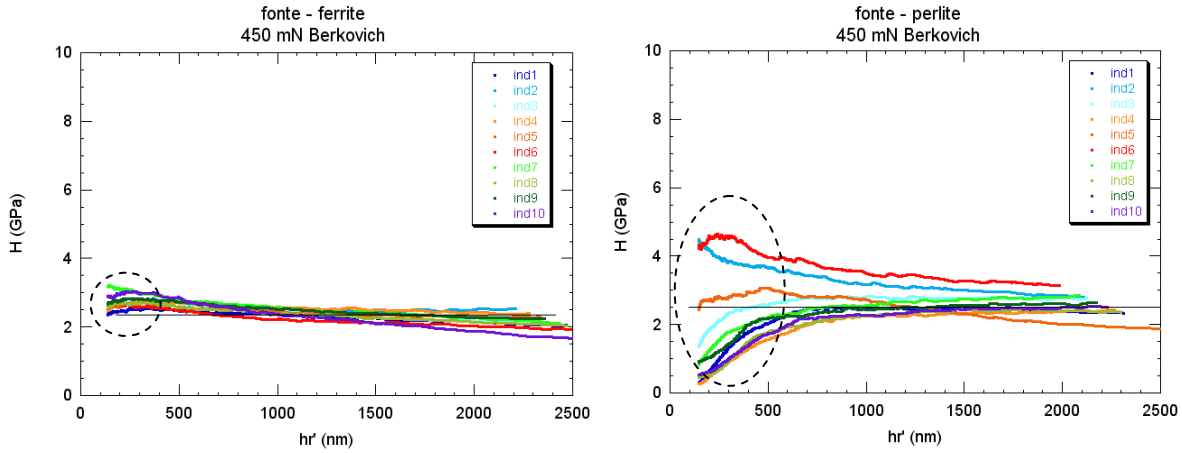


Figure 80 : Courbe de dureté en fonction du déplacement plastique pour les différentes phases de la fonte.

Les duretés des 2 phases ainsi calculées sont équivalentes, cependant on observe une très grande dispersion pour la dureté de la perlite (cf. Figure 4), due d'une part à la variabilité de la structure perlitique et d'autre part à l'hétérogénéité de l'extrême surface et donc de sa rugosité résultante.

Figure 81 : Caractérisation par microscopie optique de la variabilité de la matrice perlitique avec les traces résultantes des essais de nano-indentation N°3, 4 et 6.

La perlite est en effet un agrégat de ferrite et de cémentite, qui apparaissent sous forme de lamelles alternées, formant des 'colonies'. L'espace inter-lamellaire est déterminé par les conditions de préparation et de refroidissement de la fonte. De plus l'épaisseur apparente des lamelles peut varier de façon sensible selon la colonie considérée et son orientation par rapport au plan de coupe métallographique.

On observe une diminution de la nano-dureté avec la profondeur d'enfoncement plastique. Cette diminution peut être due à la présence de nodules de graphite en profondeur. A partir de la courbe d'indentation il est également possible de déterminer le module d'élasticité du matériau. Les courbes suivantes donnent le module de Young en fonction de la profondeur d'enfoncement plastique.

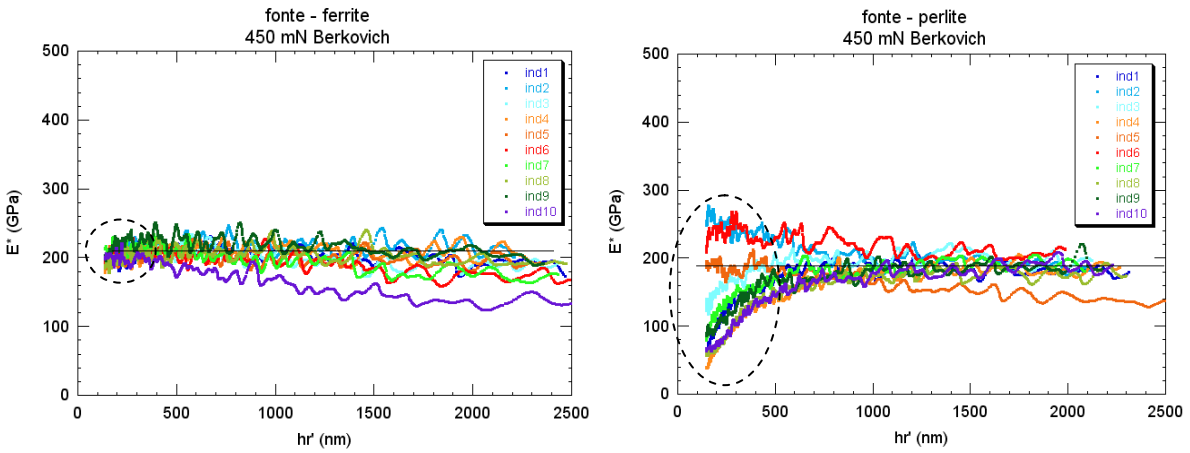
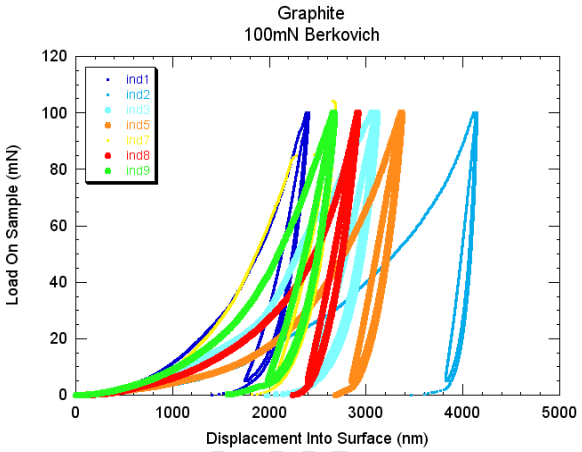


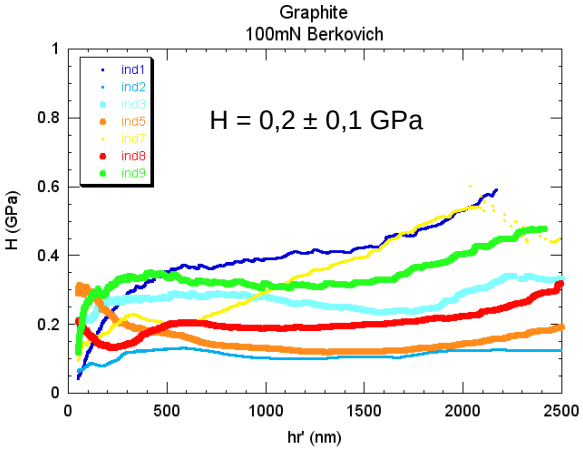
Figure 82 : Courbe donnant le module de Young en fonction de l'enfoncement plastique pour l'ausferrite et la perlite.

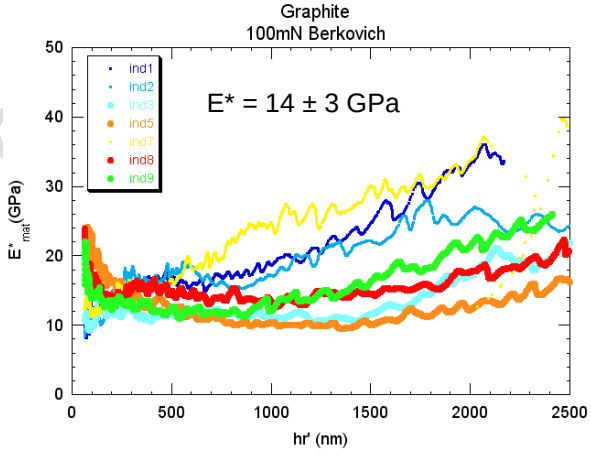
L'ausferrite possède un module de Young de 182±9GPa et la perlite de 188±33GPa. Les 2 modules d'élasticité calculés sont proches mais la perlite présente une plus grande dispersion, de par sa nature variable. Les propriétés mécaniques des 2 matrices constitutives de la fonte sont donc équivalentes, avec une plus grande dispersion de résultats pour la perlite.

2.3. Nano-dureté des nodules de graphite

Les essais sur le graphite ont été réalisés avec une charge plus faible, de 100 mN, pour limiter les interactions avec l'environnement matriciel surfacique proche. La dispersion des résultats obtenus est grande. Les nodules de graphite présentent une faible tenue mécanique avec un module de Young de l'ordre de 14±3GPa et une dureté moyenne de 0,22±0,2GPa. On observe une importante similarité du profil des courbes obtenues, qui présentent un palier puis une forte augmentation pour des profondeurs d'indentation plus élevées, ainsi qu'une très grande dispersion, lorsqu'on intègre lors de l'essai d'indentation ce qu'il y a en dessous de l'indenteur.







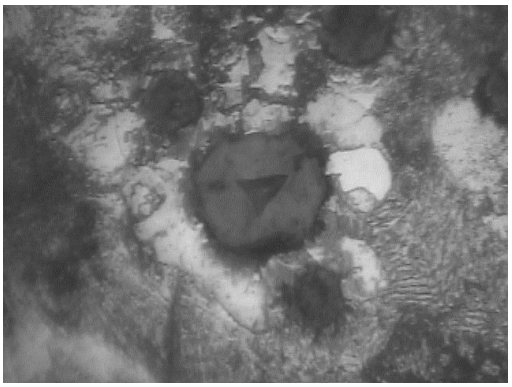


Figure 83 : Résultats des essais de nano-dureté sur les nodules de graphite avec la courbe d'indentation, la courbe de dureté, la courbe du module de Young et l'image par microscopie optique de la trace d'indentation résultante.

Cette augmentation ainsi que la dispersion des résultats résultent de différents facteurs :

- L'hétérogénéité de rugosité en extrême surface
- Pour des profondeurs importantes, la zone déformée sous et autour de l'indenteur intègre une déformation de la matrice ferreuse, on parle alors d'effets de bords.
- L'initiation de l'extrusion du graphite observée lors des essais de micro-indentation.
- Les différences de force atomique dans le graphite résultant de sa structure spécifique en feuillet: les forces en jeu dans le plan d'un feuillet sont des liaisons covalentes fortes ; les liaisons entre feuillets sont des liaisons faibles de type Van der Waals.

On peut observer un palier sur la courbe d'élasticité, pour des enfoncements plastiques de 200 à 1500 nm, représentatif de la réponse spécifique de la phase graphitique au sein de la fonte. Les interactions dues aux effets de pointe ou à la rugosité sont importantes pour des profondeurs d'indentation inférieures à 200 nm, elles peuvent donc être négligées. Les interactions résultant de la phase ferritique ne sont, elles, observables que pour de grandes profondeurs, elles ne sont donc pas significatives dans la zone caractéristique du comportement élastique des nodules de graphite. Ces faibles valeurs de module d'élasticité sont cohérentes avec celles trouvées par Dierickx et al. [171] et peuvent s'expliquer en tenant compte du fait que l'indentation est effectuée sur des nodules coupés, qui en raison de leur structure en forme d'oignon, offre une résistance faible au cisaillement généré par le passage de l'indenteur.

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

PUBLICATIONS

CONFIDENTIEL Jusqu'au 11/06/2019

ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING

ISSN (1897-3310)
Volume 13
Issue 4/2013

29 – 38

5/4

Published quarterly as the organ of the Foundry Commission of the Polish Academy of Sciences

Sclero-topometry Metrology in Valorisation of Waste Oil for Micro-machining of Ductile Cast Iron

S. Eymard [a, b, *], Z. Ignaszak [c], T.G. Mathia [a]

[a] Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, 36 ave Guy de Collonges, Ecole Centrale de Lyon, 69134 Ecully France

[b] Sté Daffos et Baudasse, 61 rue Decomberousse, 69100 Villeurbanne, 04 72 37 51 60, France

[c] Poznan University of Technology, 3 Piotrowoul. 60-965 Poznan, Poland and Metallurgical Group CIF Ferry-Capitain, France

*Corresponding author. E-mail address: Eymard.Stephanie@yahoo.fr, Stephanie.Eymard@ec-lyon.fr

Received 29.07.2013; accepted in revised form 02.09.2013

Abstract

During the time, the specific characteristics and the efficient lifetime of oil progressively decrease, due to complex pollution, ultimately making the oil unsuitable for the initial applications. The strategy to regenerate and to valorise waste oils is investigated using improved combinations of sclerometric and topometric tests on ductile nodular cast iron. Tribo-abrasive tests are performed in critical conditions, with base oil, waste oil and regenerated oil, of similar viscosities in order to discriminate their interfacial performances. The forms of the scratch traces indicate wear resistance and tendency to elasto-plastic deformation. The mechanisms of deformation and frictional behaviours were evaluated using optical and Scanning Electron Microscopy and measured for various tribological conditions with tactile and optical profilometry. The Energy Dispersive X ray Spectroscopy completes the chemical superficial distribution of pertinent elements. The surface topography metrology is used to characterize the scratch profiles and to determine the volume of the displaced and removed material, as well as maximum pit height. The originality of this paper is that it is a unique approach specifically devoted to transformer oil concerning tribological conditions.

Keywords: Sclero-topometry, Waste oil, Scratch test, Ductile cast iron, Oil revalorizationin machining

1. Introduction

Nowadays many foundry processes are focussed on the process of surfaces morphological functionalization which one of the fundamental descriptors is the roughness parameter (cf conclusion and perspectives). One of the aims of this study is a better understanding the phenomenon exiting on the interface between the mould characteristics and the casted and machined piece, in order to simplify the manufacturing process, including foundry, and makes them less time and cost consuming. A usual final stage of those foundry processes is the machining, with cutting as well as abrasive processes, which are offering a high added value to the final function of products. That is the reason of the study of the re-use of waste oils in the comprehension of the elementary interactions between an abrasive grain and a surface. Nowadays it is well known that the petroleum resources are decreasing, and according to the estimation they should be dry up until 40 years. That is why recycling is the major challenge of worldwide society today, specifically for petroleum resources,

and therefore, for derivatives like transformer oil.Most power transformers use a liquid to electrically insulate and remove heat from the core and windings. The contradictory characteristics from physical approach of that oil, requiring and insuring simultaneously a high thermal conductivity as well as an electrical resistivity, are specific for their application. Durability during the efficient lifetime is also one of fundamental performances. The characteristics are simultaneously influenced by electromagnetic and thermal fields [1] by complex mechanical constraint states and by dynamics interfacial conditions between different material categories (vegetal, organic as well as metallic compounds). Therefore the final performances are progressively decrease, due to complex wear processes.

There is a lack of global tribological approach and critical analysis of progressive transformer oil degradation due to its pollution. There are multiples pollution origins: defects of seal design [2], wear debris formation due to vibration and fretting of contacting bodies. On the one hand the insulating paper degradation results in the formation of particles, water and gazes [3], on the other hand the oil oxidation result in the formation on acid compounds and sludge. [4]. These are at the genesis of transformer oil performance reduction. At this stage the regeneration and revalorisation strategy should be elucidated and studied. That aspect is principal aim of that research.

In present paper via sclero-topometric investigations; waste and regenerated transformer oil and classical new naphthenic base oil are compared in term of its superficial action on microscopic scale on ductile cast iron surfaces and therefore boundary lubricants performances at very high stress conditions producing plastic deformations [5]. Motivations for selected materials are simultaneously ecological, economic and scientific developed below.

1.1. Ecological approach

Each year about 100 000 tons of industrial used oil are product [6], but only 5 000 to 10 000 tons are revalorized in France, including of transformer oils. The waste oils can be submitted to different treatments:

- Energetic valorisation via combustible (80%)
- Product Valorisation via regeneration (20%)

It is known that the first solution is not as safe as the second, insofar as combustion of waste oil leads to the formation of compounds like nitrogen oxides and oxides sulphur that contribute to acid rain formations or to the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs), whose carcinogenic potential is well known.

The second solution is a technologically and economically optimised valorisation [7], which is not an easy task, principally due to the following reason.

The required properties of electrical insulating fluids are high dielectric strength, low viscosity, high chemical stability and etc. Polychlorinated Biphenyls (PCB) fit those criteria, therefore they were widely used as dielectric fluid in transformers from 1930 [8]. PCBs ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$) are the family of chemicals formed by attaching one or more chlorine atoms to a pair of connected benzene rings. In 1977, the Environmental Protection Agency (EPA) began to impose bans on PCB manufacturing and sales and on most PCB uses, due to the fact that their ability to accumulate in the environment and to cause harmful effects became apparent [9, 10]. PCBs are probably carcinogenic in humans (group 2A classification, International Agency for Research on Cancer) and are classified as Persistent Organic Pollutant. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in 2001 recommends to remove the equipment polluted with PCBs by 2025 and to achieve disposal in an environmentally sound manner by 2028 [11].

Comparing with oxidative methods, reductive methods avoid the production of noxious chemicals and have potential application. Among them, photochemical, electrochemical, ultrasonic, supercritical, microbial, and radiolytic and thermal reductive methods have been reported [12].

1.2. Economical approach

Recently one can note the proliferation of specialized companies in waste oil collection, oil recycling and collection of hazardous waste fluids, but only few of them, due to lack of efficient market model and complexity of technological process, considers all aspects simultaneously from collection to valorisation. The regeneration and valorisation strategies increase the technological difficulties. It is one of the specificity of Daffos&Baudasse Co, which is specialized in the treatment of industrial oil.

One can state that concerning the production of ferrous and non-ferrous alloys, France is one of the worldwide leaders. About 40% of those parts belong to the category of ductile cast irons. That is a reason of the choice of the selected material for that study. Moreover the selected material for the experimental investigation (ductile cast iron) is widely cast and machinined by Ferry Capitain Co. The developed strategies promote collaborative scientific and technological efforts to satisfy the end users through optimised revalorisations of waste oils into functional products. It is one reason of the cooperation with Ferry Capitain Co. That is part of the objectives of the present paper.

2. Material and methods

2.1. Petroleum products

The tests were performed with three types of oils:

- New naphthenic base oil and commercial lubricants.
- Waste oil, resulting from the mixture of collected used transformer oil. This oil was deliberately selected for its high PCBs pollution (about 150 ppm).
- Regenerated oils. This oil has been treated in order to remove the degradation products (acids, particles, sludges…) and the pollutants (PCB, water…).

For tribological reasons selected oils have comparable rheological behaviours with similar viscosities (about 10^{-5} m^2/s at 313°K) in order to compare the physical chemical reactivity and influence more than the rheological role.

The oil samples were deposed on investigated surface in manner to fulfil totally interface composed of indenter and cast iron sample before the sclerometric test.

Experiments without lubricant have been carried out to reveal effect of lubricants.

2.2. Ductile cast iron

Ductile cast iron is a heterogeneous material [13, 14] , also known as nodular cast iron or spheroidal graphite cast iron, it was invented relatively recently in 1943. Nodular cast iron is a currently used as construction material with a wide range of applications in engineering practice and particularly; cylinder liners, gears for mining & cement industry transition power systems, offshore, windmills, material conversion from cast steel to ductile cast iron, maritime industry etc. Nodular cast iron is obtained by adding magnesium just before casting, this encourage the graphite to form spheres or nodules [15]. Tribological behaviour of nodular cast iron depends on the different individual constituent properties, solidification process and therefore metallurgical structure, on their interactions with lubricants and the tribological system parameters [16].

2.3. Surfaces preparations

Material for experimental investigations was supplied by Ferry Capitain Co due to its expertise in foundry of ductile cast iron, master of its solidification and manufacturing.
For taking into account structure gradient the selected samples from bloc 400x200x800mm were carefully sawed in the form of plates of 20x20x10 mm. The chemical analysis of selected material is 2,65%C, 1,94%Si, 0,37%Mn, 4,89%Ni, 0,43%Mo, 0,10%Cr, 0,019%P, 0,004%S (spheroidal graphite characteristics – according to standard EN ISO 945:1994: shape VII, size 6).
According to EN 1563:1997 grade of ductile iron is EN-GJS-450-10 by added Ni. .Average Hardness is 199HB.Then the of ductile cast iron samples was polished to remove minor surface imperfections, applying the expertise developed during study of morphological kinetics of abrasive process on different cast irons [17]. The metrological strategy based on polishing and morphological measurements is summarize in the cycle illustrated below in Figure 1.

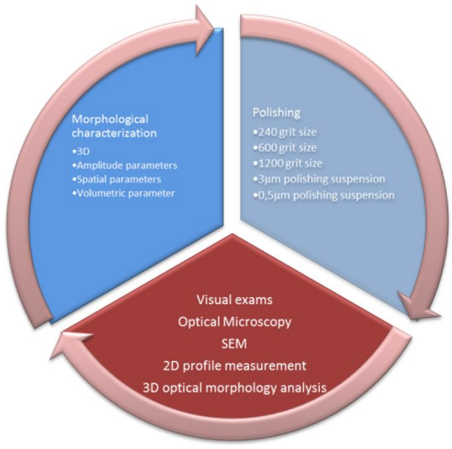


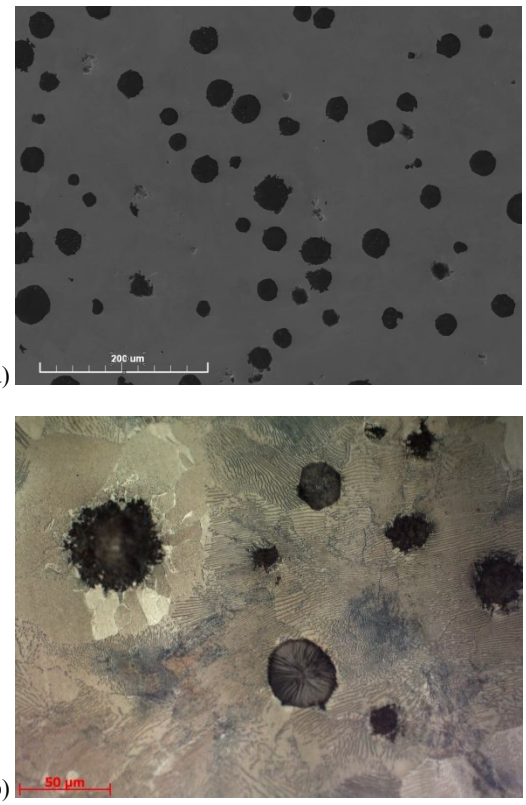
Fig. 1. Cycles of surface metrology of morphology characterisations during polishing process

The samples with homogeneous distribution of spheroidal graphite were carefully prepared as shown on Figure 2 (a). Size of graphite nodules of the selected nodular cast iron were predominantly ranging from 5 to 15 µm. The etched surface analyse with an optical microscope reveal the principal metallurgical structures, with the ferritic and pearlitic matrix (figure 2(b)).

2.4. Surface morphology measurements

The different surface metrology techniques, applied systematically to morphology characterizations of polished cast iron submitted to sclerometric investigations, are versatile:

- Light optical Microscope for observations performed on the selected material at different magnifications depending on different tasks. The examinations were conducted at 5, 10 and 20x magnifications to evaluate the first stages of surface preparations.
- Numerical microscope to do observations of the indenter tip with a numerical microscope Keyence. This technique allows the characterisation of the real tip radius of the indenter.



(a)

(b)

Fig. 2. SEM of large area showing homogeneity of spheroidal graphite of ductile cast iron (a) with 500x magnification (b) optical microscopic picture revealing principal metallurgical structures

- Scanning Electron Microscope: a standard SEM Vega-Tescan SEM (Czech) was used for all morphological

observations after polishing process as well as residual sclerometric traces. Energy Dispersive X ray Spectroscopy (EDX) offered chemical analysis of different elements in complementary characterisation of surface metrology. Back scattered electron (BSE) method offered chemical topography of the surface.

– 2D Tactile profilometry with a tactile topometerSurfascanSomicronic (French) was essentially devoted to profilometry investigations of the scratches from residual sclerometric measurements in frame of surface metrology of rheological behaviour of ductile cast irons. A diamond stylus of 2µm tip radius was traversed at a constant speed of 10µm/s across the sample with a force of 10-3 N. Profiles were measured every 5mm, from the first to the fourth mm along the scratch. The vertical resolution of the measurement was 6nm.
– Optical 3D topometer: with a 3D optical topometer, WYKO 9300NT Optical System, Veeco Instruments Inc., (US), was used to study the surface topography of the scratched samples. The vertical scanning interferometry (VSI) mode, based on interference fringe of the light reflected from a reference mirror and the light reflected from the sample surface, was used to determine the scratch surface topographies.

3. Sclerometric investigations

Sclerometry is one of the metrological techniques used to characterise the dynamic superficial rheological properties of solids in terms of its elastic, brittle and plastic deformation aptitude [18, 19, 20] of pure and coated materials [21, 22].
Acquired knowledge and experience with previous metrological device using fully computerized sclero - topometry described in details in [23] have oriented the authors to separate the techniques of sclerometry and topometry in order to increase the precisions of collected data.
Scratch tests were performed using a CSM instrument Tester (Swiss). A spherical micro-contact rounded Conical Rockwell diamond indenter, with 200 µm tip's radius (R) and 120° angle was used in continuous mode. During sclerometric investigations, the ductile cast iron sample is horizontally translated at a controlled speed while the stationary diamond tip stylus is applied vertically under a specified normal load (F_n). In present paper are analysed the results of sclerometric investigations under the normal load varied between 1N and 23N to observe the effect of contact pressure on scratch trace deformations modes at (10mm/min) scratching speed. During the test the normal (F_n), the tangential (F_t) loads and the vertical indenter displacement were measured and recorded. Each test was replicated at least four times respecting a distance between scratches in order to avoid mutual interactions. Consequently, the sclerometric results are pertinent and representative of the average response over larger surfaces and of tribological as well as kinematic conditions.
The material behaviour, during sclerometric experiments for heterogeneous material, involves complex dynamic contact phenomena, elastic and large plastic deformations, in some cases fractures which are very complicated to be scientifically interpreted. Measuring the post scratch orthogonal cross-section of residual groove in case of negligible residual stresses and visco – elastic relaxation, (B) represents a part of penetrated material by the indenter.

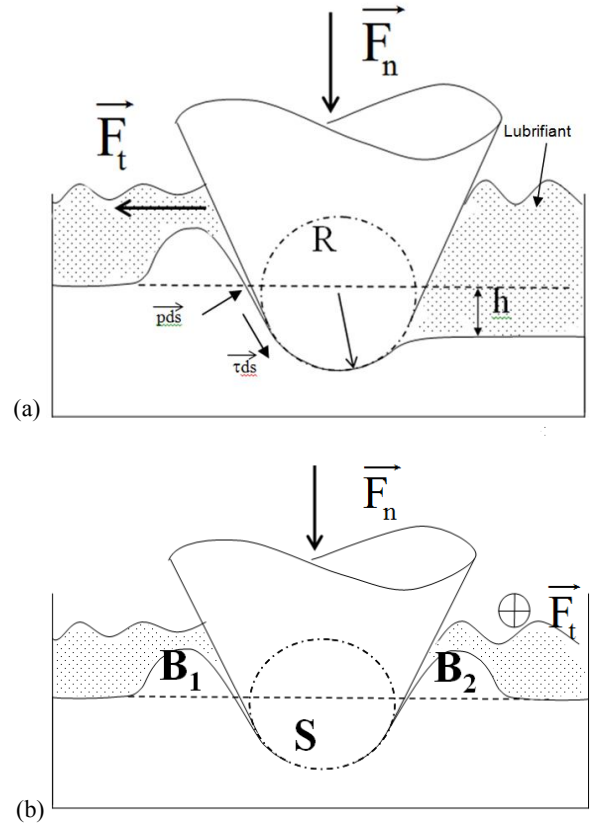


Fig. 3. Schematic view of scratch groove; (a) the indenter in direction of its displacement showing frontal prow of deformed material, (b) orthogonal cross-section view of the indenter with the laterally displaced material.

The prow of visco - elasto plastically deformed material pushed in front of indenter is contributing to combined effect of expulsed from orthogonally to the surface penetrating indenter and laterally displaced material to form on the side mater deformation sections (A1 and A2) illustrated in Figure 3b. This phenomenon is due to the complex deformation process of the ductile cast iron [24]. Therefore in some cases the part of the material can be transferred to the lateral ad frontal prow while the rest of the material is removed from the surface as cutting chips. The morphology of the scratch traces depends on different parameters: the frontal area of the indenter, the efficiency of the removal process, tribological and kinematics conditions, etc… [25]. Those mechanisms in case of ductile cast iron are also governed by the distribution of graphite nodules. In dry sclerometric contact conditions, with the increase of normal load, the deformation mode changes from ploughing to wedge formation until the cutting [26]. This phenomenon is not observed in conditions of presented investigations.

4. Results and discussion

4.1. Reproducibility of sclero - topometric investigations

In order to verify accuracy, errors, precision, reliability of sclerometric investigations as well as pertinence of selected area of ductile cast iron, the experiments have been reproduced 4 times for different kinematic and lubricant conditions.
The profile analysis in Figure 4 delivers some metrological information of the plastically deformed surface, through the measurement of the indented (or cut section) and the displaced parts of the sclerometric traces [27]. For selected heterogeneous material, the ratio of the penetrated surface to the part of ploughed section of material varies from 0 to 1.4 what is not completely astonished due to graphite cavities of very low hardness. The 3D analysis, which offering a global evaluation of the ratio of plastically penetrated volume to displaced volume to piles, varies from 1.2 to 2.5.

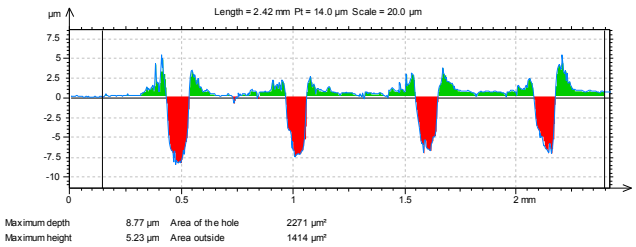


Fig. 4. Profiles of sclerometric traces obtained at 10mm/min under 23N and with waste oil show average ratios of ploughed peaks sections to penetrated section

The 3D topometer seems to be the more suitable analytical method for measuring the morphology of the scratch traces because it shows the surface distribution of the spheroidal graphite [28].

In present part presented results are concerning waste oil. The morphology obtained with the 2D tactile profilometer and the 3D optical topometer reveal a very good reproducibility of the scratch profiles. In order to confirm this first observation, a lot of parameters were measured for the four traces. One of them is the fluctuation of the tangential load (F_t), which was measured from the first to the fourth mm of the scratch (the begin and the end of the scratch have specificities that are not studied in that paper). In severe conditions, with a normal load of 20N and a speed of 10mm/min, the fluctuation of the tangential load is lower than 6%, what indicate very satisfying sclerometric reproducibility, insofar as tests were performed with a heterogeneous material. The Figure 5 shows morphological 3D views of sclerometric traces.

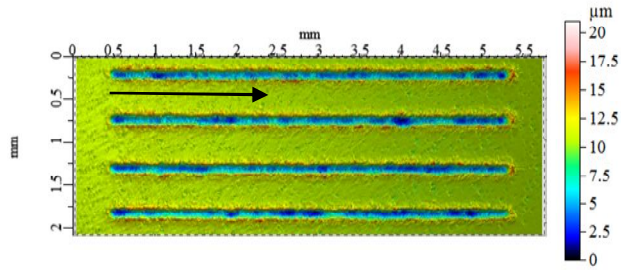
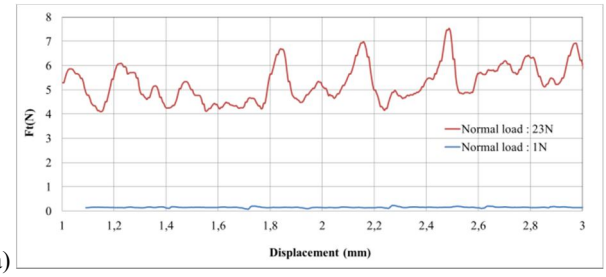


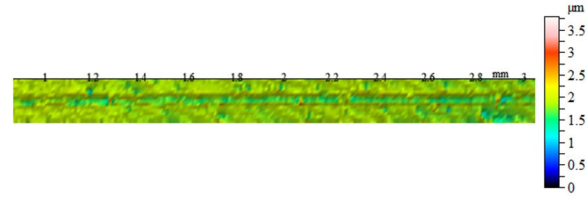
Fig. 5. An example of 3D top view of four sclerometric traces on ductile spheroidal cast iron showing satisfying experimental reproducibility. Conditions: spherical (R=200 µm) diamond indenter, normal load (F_n= 23N), displacement speed (V=10mm/min, arrow indicating direction), waste oil lubricant

4.2. Discrimination aspect of tribological conditions

In order to realize the dynamic and tribological characterization of the lubricants, the evolution of the tangential load is measured as a function of the displacement at various speeds and normal loads. In the present paper the results for a speed of 10mm/min and under a variable normal load from 1 to 23 N are discussed. The figure 6 presents an example of evolution and the corresponding 3D trace morphology obtained with the waste oil at 10mm/min and under a normal load of 1N and 23N showing discriminating effect of load. For a low normal load (1N), the indenter "slides" on the surface without producing any visible damage. In that case the friction coefficient is close to zero. For higher normal load, the amplitude of the F_t fluctuation revealed the metallurgical and rheological heterogeneity of the cast iron. Indeed the graphite cavities have a lower hardness than the cast iron matrix.

a)





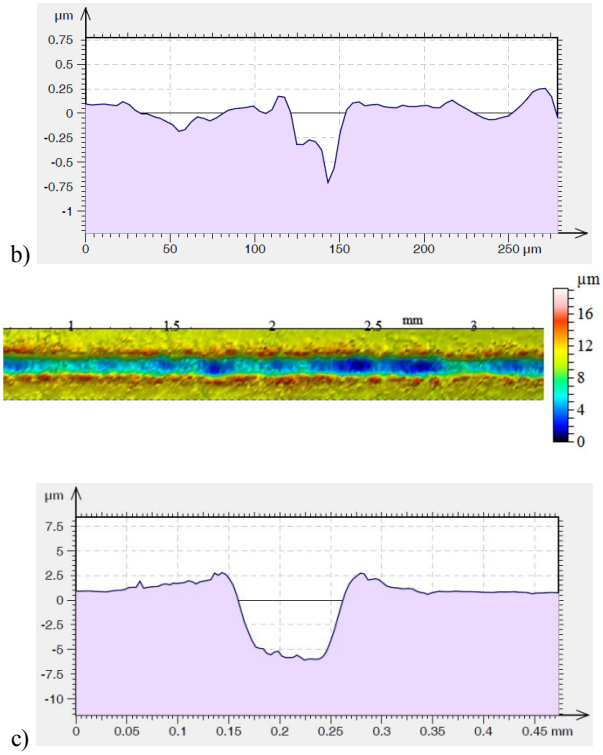


Fig. 6. Evolution of F_t - tangential force lubricated with waste oil as a function of displacement on 10mm/min under normal loads; a) F_n=1N. Morphological 3D top view of residual traces with corresponding extracted profile b) F_n=1N in and c).F_n=23N

4.3. Lubricants effect discrimination

In order to discriminate the performances of lubricants most pertinent surface metrology in term of morphology and rheology via sclerometric investigations results are presented.

- **Qualitative morphological analyses**

It is known that morphology of surfaces influences wettability of deposited liquid, that aspect is not deliberately presented and discussed in the present paper, however this aspect of surface metrology is systematically investigated and as far as possible modelled [29].

The influence of lubricants in relation to dry contacts [30,31] shows some evident morphological effects on sclerometric traces, cf. Figure 7 respectively without lubricant (a), with waste oil (b), and regenerated oil (c).The non-lubricated contact cf. Figure 7(a) shows larger width and deeper traces with visible lateral ploughed parts material.

One can easy state that regenerated oil reduces considerably damages and offers smoothest trace's morphologies than with waste oil. Therefore waste oil as well as regenerated oil reduced interfacial share between ductile cast iron and diamond spherical penetrator.

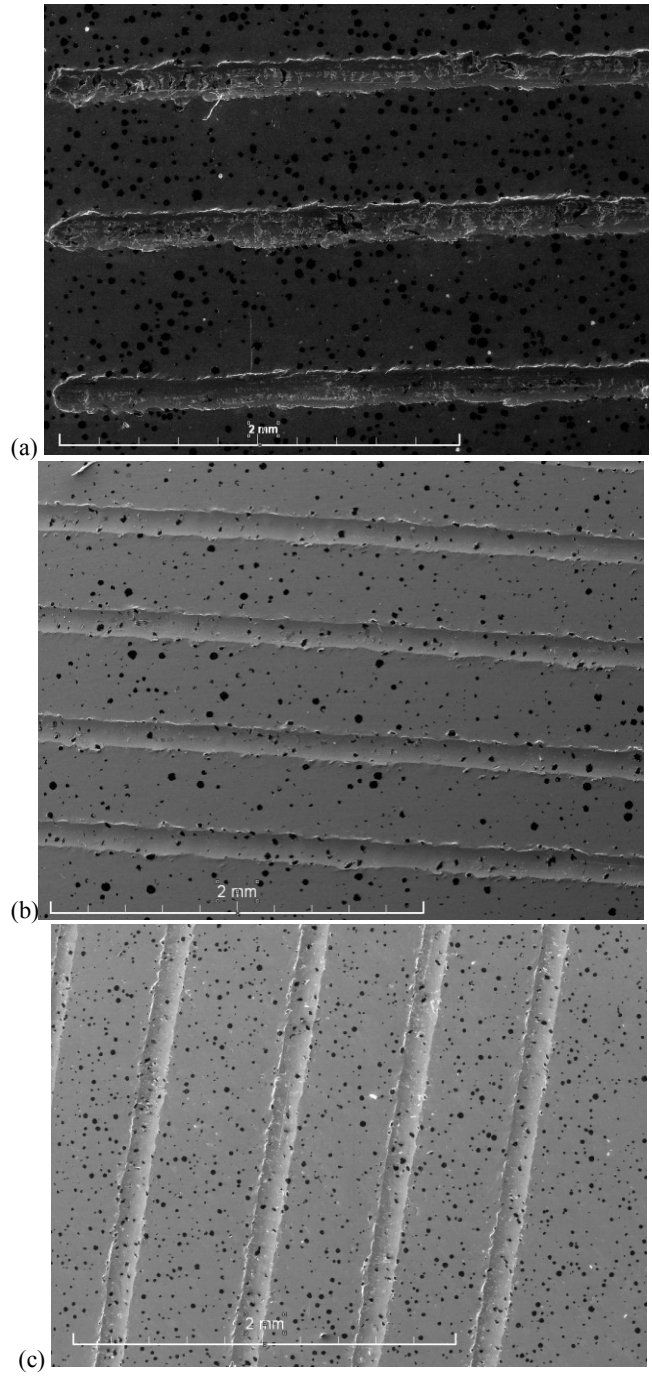


Fig. 7. SEM morphological views of sclerometric traces at 10mm/min and under 23N load; (a) without lubricant, (b) waste oil and (c) regenerated oil

Looking in details the discrimination effects on sclerometric trace's morphologies, influenced by interfacial conditions, it is straightforwardly revealed the differences between dry and lubricated contact. Cf. Figure 8 without lubricant (a), waste oil (b), and regenerated oil (c).

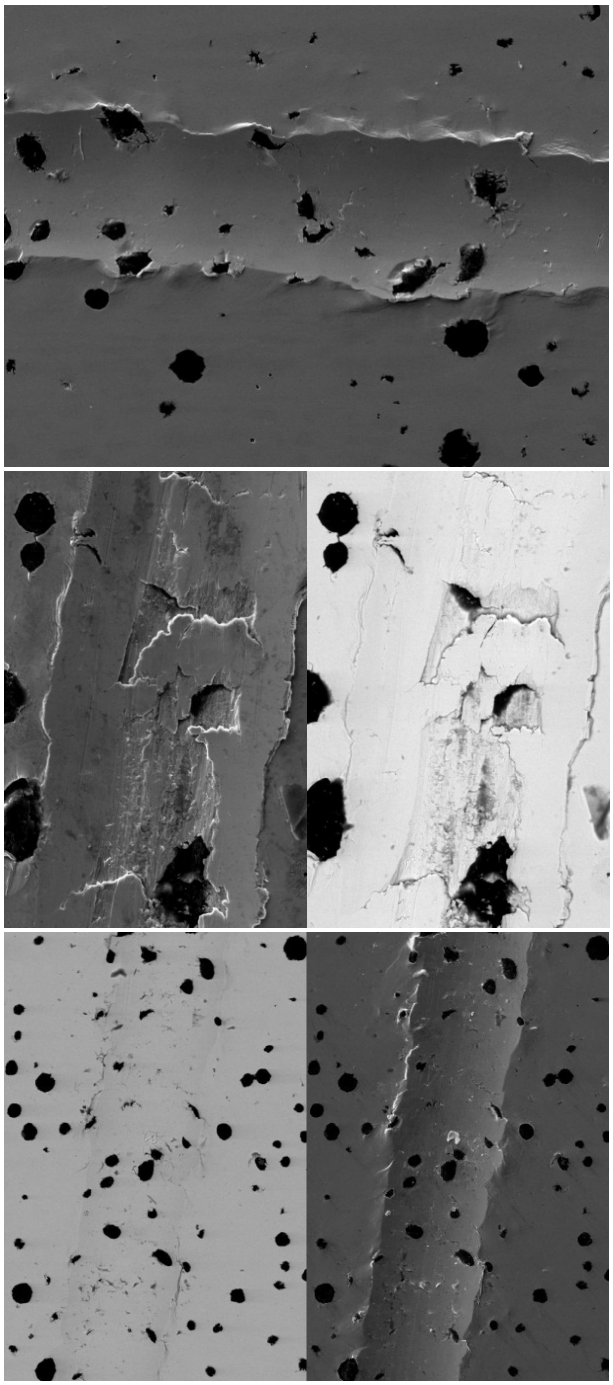


Fig. 8. SEM and BSE morphological views of sclerometric traces at 10mm/min and under 23N; (a) load without lubricant, (b) waste oil and (c) regenerated oil

The lack of lubricant (cf. Figure 8 a), increasing interfacial shear and internal adhesion of ductile iron (despite of diamond non reacting material), produces smear effect inside the trace. BSE image contributes to better understanding of different constituents influence in damage process confirming by smoothness of bottom of the furrow.

Comparing sclerometric traces lubricated with waste oil (cf. Figure 8 b) and traces lubricated with regenerated oil (cf. Figure 8 c) it is easy to observe that there is a thinner width in case of regenerated oil. Therefore depth of penetration as well as morphology indicates totally different modes of damage due to the scratch. Particularly the BSE images of lubricated contact showed a more homogeneous mode than in case on non-lubricated contact where adhesion phenomena are probably totally eliminate.

- **Quantitative surface metrology of sclerometric traces**

Systematic measurements of a great numbers of sclerometric traces at different kinematics, dynamics and tribological conditions allow reaching a great number of assumptions. Thanks to the Mountains map software, the section profile of the scratch in real sclerometric conditions are analysed (cf Figure 9). For the measurements, the volume of the scratch penetration and the volume of ploughed material are separated by the P plan which is the least square plane on all points outside of the contour defined outside of the deformed area.

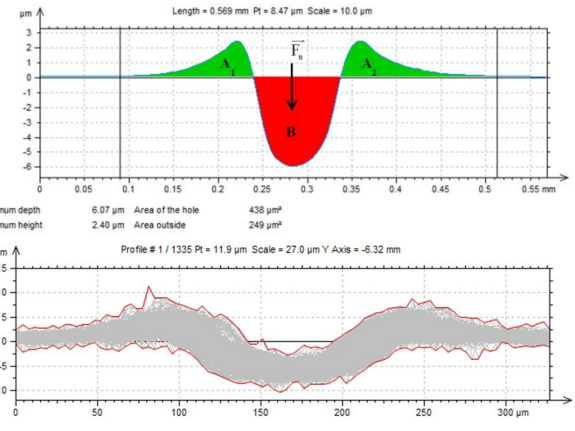


Fig. 9. Anamorphous profile's sections (a upper and cumulative lower with scale for real sclerometric conditions and corresponded deformed areas (A1, A2) for lateral pads and (B) for groove lubricated with waste oil under 23N normal load

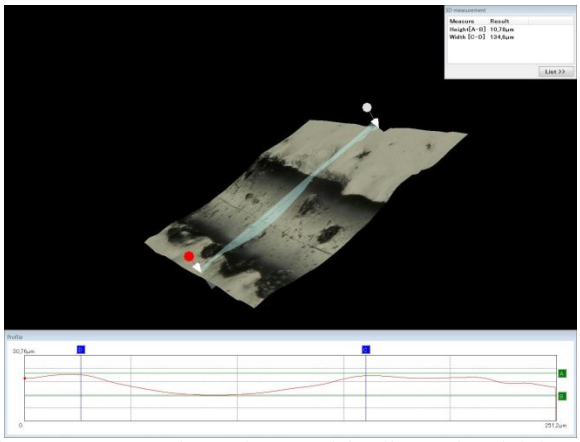


Fig. 10. Fragment of scratch trace of ductile cast iron lubricated with waste oil under 23N normal load

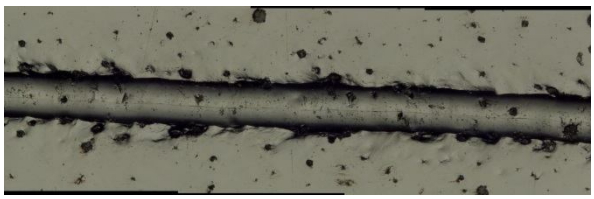


Fig. 11. Long range of scratch groove of 130 µm width, lubricated with waste oil under 23N normal load thanks to stiching showing plastic deformation of lateral pads

The discrimination methodology, thanks to sclero-topometric surface metrology, is first depicted on local level of spheroidal nodules in ductile iron, with the measuring of S_v parameter (which is the maximum pit height: depth between the mean plane and the deepest valley) for various oils. This local parameter is not sufficient to characterize completely the interactions between the lubricant and the graphite, that is why a further study on the material displaced volume is done.

If one is interested in influence of interfacial shear conditions on volume of generated trace from sclerometric test as a function of the applied load on the penetrator, it can be experimentally established that surface metrology of superficial rheology of ductile cast iron dominates the phenomenon. The volume of trace penetration (B in Figure 9) is measured over the entire trace. The evolution of the penetrated volume is presented as a function of the normal load (cf. Figure12). The measured volumes of traces penetrations are quite similar in those experimental conditions. For the low load the volume are identical for the three oils, however small differences appear between the lubricants from a normal load of 10 N. That traduce on the one hand, that the experimental conditions and specifically the choice of the lubricant do not influenced the volume of penetration.

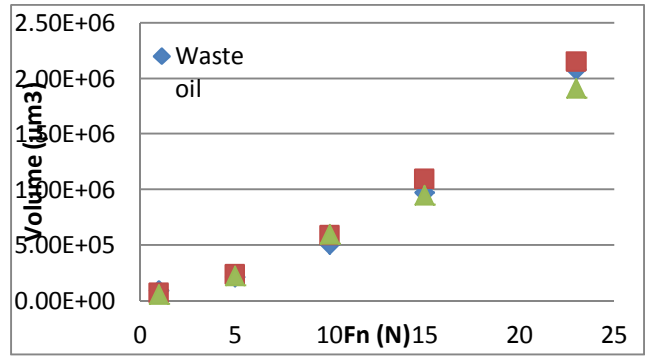


Fig. 12. Evolution of volume of traces penetration (B see Fig.9.) at 10mm/min and under different normal loads (1 to 23 N); with waste, new and regenerated oil

However,the observed differencesare notsignificant enough toallowestablishing discriminationbetweenthe tested lubricants.On the other hand the shear conditions due to different type of lubricants influenced the laterally displaced (ploughed) of material outside of the furrow expressed in volume of (A_1+A_2) as shown in Figure 13.

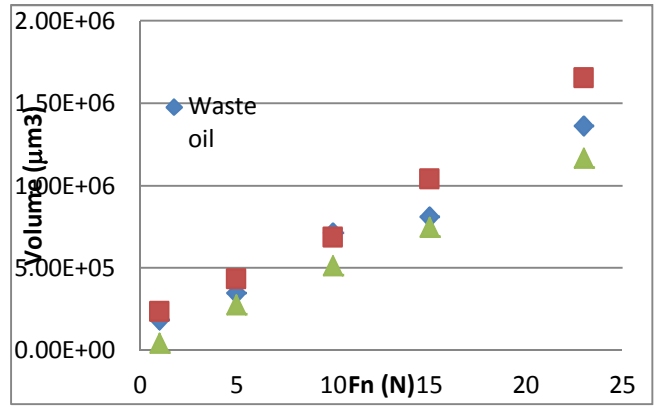


Fig. 13. Evolution of volume of ploughed material ((A_1+A_2) see Fig.9.) at 10mm/min and under different normal loads (1 to 23 N); with waste, new and regenerated oil

The deformation mode of the ductile cast iron depends on the type of used lubricants. What is really understandable is that new oil reduces more efficiently shear between diamond penetrator and ductile cast iron and throws out more of material than used or regenerated oils. What is astonished is that waste oil induces higher volumetric repels than regenerated one. All the measurements increase discrimination validity, feasibility and reliability of sclero-topometric tests.

5. Conclusions and perspectives

The study of the micr-machinability in case of lubricated polishing process with more or less waist and regenerated oils of functionalize surface [32] is done through sclero-topometric investigations. The developed strategy is well adapted to qualify

the oil influence in very severe conditions of strain and stress states. As it has been shown sclero–topometric characterisation in case of surface properties metrology can be helpful tool for selection and/or regeneration of oils predestined to manufacturing, treatment and lubrication. Indeed the measurements allow the characterization of the tested surface in terms of rheological behaviour.

The developed strategy of surface metrology can be used to determine the approach of regeneration and valorisation taking into account functional aspects of lubricants interacting with the contacting bodies in context of physicochemical, morphological and rheological characterisations with particular focus functionalize surface morphological parameters [32].

Nomenclature

A (1&2) Parts of lateral section of displaced material,
ADEME French Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ATSDR U.S. Agency for Toxic Substances & Disease Registry
B Part of the scratch penetration
BSE Back scattered electron
EDX Energy Dispersive X ray Spectroscopy
EPA U.S. Environmental Protection Agency
F_n Applied normal force [N]
F_t Resulting tangential force [N]
PAHs Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCB Polychlorinated Biphenyls
R Tip's radius of sclerometer penetrator [μm]
S_v Maximum pit height: depth between the mean plane and the deepest valley [μm]
SEM Scanning Electron Microscope
UNEP United Nation Environment Programme
V Displacement speed of indenter [mm/min]

Acknowledgments

The authors express their thanks to Gérard Meille for his assistance in SEM analysis investigations and interpretations from Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systems and extend to all colleagues, particularly Prof. StéphaneBenayoun and Assistant Professor Michelle Salvia who offered scientific and instrumental assistance in that research. The authors want to thank Dr RedaOurahmoune for his assistance in topometry analysis, Serge Bouvier and Jean Baptiste Prunier for their expertise respectively in transformer oils and in cast iron. Special thanks go to François Blateyron from Digital Surf Co. for his precious advices in extension of Mountains soft use and to Lionel Marmonnier from Condat Co. for oil supply and assistance in its chemical formulation.

References

[1] Smolka, J. (2009). Numerical simulation and experimental validation of coupled flow, heat transfer and electromagnetic problems in electrical transformers. *Arch Comput Methods Eng.* 16, 319-355.
[2] Kubiak, K.J., Mathia, T.G. & Bigerelle, M. (2010). Methodology for safety design in fretted joints manufacturing subjected to vibration. *Manufacturing.* 24-26.
[3] Saha, T.K. (2003). Review of modern diagnostics techniques for assessing insulation condition in aged transformers. IEEE *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* 10(5).
[4] Denis, J., Brian, J. & Hipeaux, J.C. (1997). Physico-chimie des lubrifiants – analyses et essais. Editions Technip.
[5] Ouadou, M. & Mathia, T.G. (1991). Scléromètrie appliquée à la caractérisation des propriétés rhéologiques de surface. *Les Cahiers de Rhéologie.* 9, 29-33.
[6] ADEME (2010). La filière huiles usages, bilan de l'année 2009.
[7] Kubiak, A., Mathia, T.G., Kubiak, K.J, Bouvier, S. (2009). Multi-site& Multi-sensing industrial process monitoring devoted to valorization strategy for various origins used oils", Proceedings of What, Where, When, Multi-dimensional Advances for Industrial Process Monitoring International Symposium, Leeds 53-61.
[8] Erickson, M.D. & Laley, R.G. (2011). Applications of polychlorinated biphenyls. *Environ SciPollut. Res. Int. 18.* 135-151.
[9] ATSDR (2000). Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. department of health and human services.
[10] ATSDR (2003). Polychlorinated biphenyls (PCBs) toxicity. U.S. department of health and human services.
[11] UNEP (2009). Measures to reduce or eliminate releases from intentional production and use: polychlorinated biphenyls. Stockolm Convention on Persistent Organic Pollutants, UNEP/POPS/COP.4/9/Rev.1.
[12] Wu, W. (2005). A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil. *Chemosphere.* 60, 944-950.
[13] Ignaszak, Z. (2003). Nodular graphite degeneration in the post-inoculated ductile. *Iron Internat. Jour. of Cast Metals Research.* 16(1-3), 93-97.
[14] Ostberg, G. (2006). Perspectives on research on the formation of nodular graphite in cast iron. *Materials and Design.* 27, 1007-1015.
[15] Ignaszak, Z., Popielarski, P., Hajkowski, J., Prunier, J.B. (2012). Problem of acceptability of internal porosity in semi-finished cast product as new trend – "tolerance of damage" present in modern design office, Proceedings of VII DSL Conference, Algarve, Portugal (2011).
[16] Konecna, R. (2011). Surface conditions and the fatigue behaviour of nodular cast iron. *Procedia Engineering.* 10, 2538-2543.
[17] Ninove, F.P., et al, (2010). 3D morphological behavior of heterogeneous model material in finishing abrasive process – case of nodular cast iron. *Advances in Coordinate Metrology.* 456-462.

[18] Mathia, T.G. & Encrenaz, E. (1981). Hysteresis in abrasive wear of brittle solids. *Wear*. 73(1), 77-80.
[19] Ouadou, M. & Mathia, T.G. (1988). La sclérométrie informatisée- Les Avantages Techniques - *Les Difficultés Scientifiques - Perspectives d'une Normalisation pp, Le vide, les couches minces*. 243, 21-27.
[20] Jardret, V.(1996). Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des comportements mécaniques des surfaces, Thèse de École Centrale de Lyon.
[21] Djamai, A., Zaidi, H., Chin, K.J. & Mathia, T.G. (2006). Damage identification of DLC coating by microscratch test. *Scratching of Materials & Applications*. 11, 223-231
[22] Zaidi, H., Djamai, A., Chin, K.J. & Mathia, T.G. (2006). Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing, *Tribology International*. 39, 124-128.
[23] Ouadou, M. & Mathia, T.G. (1991). Fully-ComputarizedSclero-Topometer for Simulations and Modelling of Abrasive Wear. *Surface and Coating Technology*. 45, 33-42.
[24] Bucaille, J.L, Felder, E. & Hochstetter, G. (2001). Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modelling. *Wear*. 249, 422-432.
[25] Masen, M.A., De Rooij, M.B., Schipper, D.J., Adachi, K. & Kato, K.(2007). Single asperity abrasion of coated nodular cast iron. *Tribology International*. 40, 170-179.
[26] Ben, M., Kaya, T., Mezlini, S., El Mansori, M. & Zahouani, H. (2009). On some tribological effects of graphite nodules in wear mechanisms of SG cast iron: finite element and experimental analysis. *Wear*. 267, 535-539.
[27] Jardret,V., Zahouani, H., Loubet, J.L. & Mathia, T.G. (1998). Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test. *Wear*. 218, 8-14
[28] Canabarro, A., Figueiredo, F., Paciornik, S. & De-Deus, G. (2009). Two and three dimensional profilometer assessments to determine titanium roughness. *Scanning*. 31, 174-179.
[29] Kubiak, K.J., Wilson, M.C.T., Mathia, T.G., & Carras S.(2011). Dynamics of contact line motion during the wetting of rough surface in correlation with topographical surface parameters. *Scanning*. 33, 370-377.
[30] Kubiak K.J. & Mathia T.G. (2009). Influence of roughness on contact interface in fretting under dry and boundary lubricated sliding regimes. *Wear*. 267, 315-321.
[31] Desa O. & Bahadur S.(1999). Material removal and subsurface damage studies in dry and lubricated single-point scratch tests on alumina and silicon nitride. *Wear*. 225-229, 1264-1275.
[32] Stout, J., Sullivan, P.J., Dong, W.P., Mainsah, E., Luo, N., Mathia, T.G., Zahouani, H. (1993). The development of methods for characterisation of roughness in three dimensions, Editors Commission of the European communities.

Key Engineering Materials Vols. 554-557 (2013) pp 858-865
© (2013) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.554-557.858

Sclero-topometry in superficial wear and metal processing of ductile cast iron at boundary lubrication. Application to tribological valorization of waste oil.

S. Eymard[1,2,a], R. Ourahmoune[2,b], S. Bouvier[1,c], Z. Ignaszak[3,4,d], T.G. Mathia[2,e]

[1]Daffos et Baudasse, 69100 Villeurbanne, France
[2]Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, 69130 Ecully, France
[3]Poznan University of Technology, Poznan, Poland.
[4]Ferry Capitain S.A., Fonderies et Ateliers de Construction, 52300 Joinville, France
[a]Eymard.Stephanie@yahoo.fr, [b]Ourahmoune.r@gmail.com, [c]S.Bouvier@daffos-baudasse.fr, [d]Zenon.Ignaszak@put.poznan.pl, [e]Thomas.Mathia@ec-lyon.fr

Keywords: Sclero-topometry, waste oil, scratch, cast iron, oil revalorization, plastic deformation.

Abstract
During the time, the specific characteristics and the efficient lifetime of oil progressively decrease, due to complex pollution, ultimately making the oil unsuitable for the initial applications. Regenerated transformers oils are only used today for concrete formwork. The strategy to regenerate and to valorise waste transformer oils in metal forming is investigated using improved combinations of sclerometric and topometric tests on ductile cast iron. Tribo-abrasive tests are performed in critical conditions, with base oil, waste oil and regenerated oil, of similar viscosities in order to discriminate their interfacial performances. The forms of the scratch traces indicate wear resistance and tendency to elasto-plastic deformation. The mechanisms of deformation and frictional behaviours were evaluated using optical and Scanning Electron Microscopy and measured for various tribological conditions with tactile and optical profilometry. The surface topography metrology is used to characterize the scratch profiles and to determine the volume of the displaced and removed material, and therefore the degree of wear. The originality of this paper is that it is a unique approach specifically devoted to transformer oil regeneration.

Introduction

In metal forming, different lubrication mechanisms may be present: dry condition, boundary lubrication, mixed film lubrication and hydrodynamic lubrication [1, 2]. Boundary lubrication, the most widely encountered lubrication condition in metal forming, is defined as a condition where the solid surfaces are so close together that surface interaction between single and multimolecular films of lubricants and the solid asperities dominates the contact. Petroleum-based oils are widely used as lubricants for shearing, bending, deep drawing, stretch forming and blanking operations, insofar as the use of oil increase the production rate. However, according to recent estimates, resources in oils could be dry within 40 years. That is why recycling of waste oil is the major challenges of worldwide society today, specifically for derivatives like transformer oil.

The contradictory characteristics from physical approach of transformer oil, requiring and insuring simultaneously a high thermal conductivity as well as an electrical resistivity, are specific for their application. Durability during the efficient lifetime is also one of fundamental performances. The progressive transformer oil degradation is due to complex wear processes and could have multiples origins: defects of seal design, wear debris formation due to vibration and fretting of contacting bodies, particles, water and gazes due to the insulating paper degradation, acid compounds and sludge due to the oil oxidation. These are at the genesis of transformer oil performance reduction. At this stage the regeneration and revalorisation strategy should be

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of TTP, www.ttp.net. (ID: 156.18.66.139-11/04/13,14:51:21)

elucidated and studied in order to offer a second life to regenerated oil. That aspect is principal aim of that research, based on the study of non-exploited properties of transformer oils: lubricating properties.

The strategy to upgrade the waste oil is investigated in the present work using improved sclerometric and topometric characterisations on a deliberately selected heterogeneous material in boundary lubrication (Fig.1) in order to simulate the contact between the material and the process machine and characterise the plastic deformation of the cast iron [3].

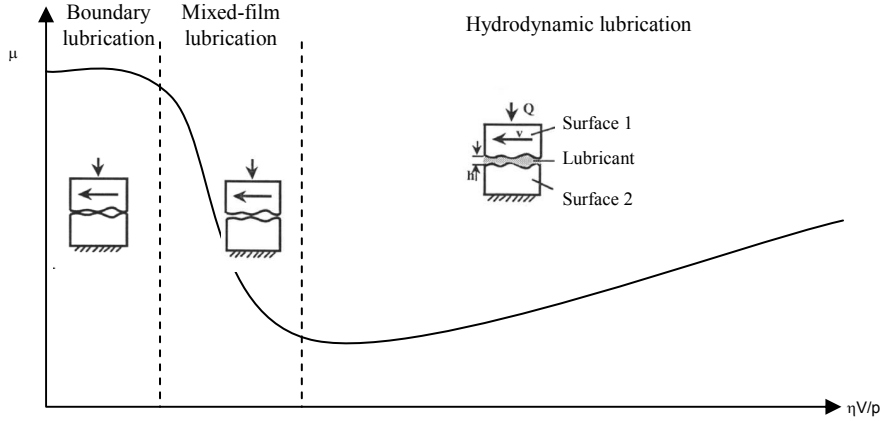


Figure 1: Stribeck curve showing onset of various lubrication mechanisms versus Hersey number (η–lubricant viscosity, ν–sliding velocity, p-normal pressure); μ coefficient of friction.

Ecological and economical approaches

Each year about 100 000 T of industrial used oils are product, but only 10% are revalorized in France, including of transformer oils. The waste oils can be submitted to different treatments:

- Energetic valorisation via combustible (80%): this process is not safe, insofar as combustion of waste oil leads to the formation of compounds like nitrogen oxides and oxides sulphur that contribute to acid rain formations or to the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), whose carcinogenic potential is well known.
- The Valorisation via regeneration (20%): it is a technologically and economically optimised valorisation [4], which is not an easy task, principally due to presence of Polychlorinated Biphenyl (PCB), which is classified, by the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutant (POP) since 2001. PCB reduction is drastically imposed via three distinct categories: physical, microbial, and chemical destruction, which are particularly complex and hazardous process.

The regeneration and valorisation strategies increase the technological difficulties. Daffos and Baudasse is a company specialized in collection of hazardous waste fluids and in oil recycling, through complex technological process based on separation and regeneration. Moreover, those strategies promote collaborative scientific and technological efforts to satisfy the end users through optimised revalorisations of waste oils into functional products. It is one reason of the cooperation with Ferry Capitain Co, specialized in cast iron manufacturing.

Materials study's approach

Petroleum products

The tests were performed with three types of naphthenic oils:

- New naphthenic base oil.
- Waste oil, resulting from the mixture of collected used transformer oil. This oil was deliberately selected for its pollution amount of PolyChloroBiphenyl (PCB) (about 150 ppm).
- Regenerated oil, the sample pollutant content is less than 2ppm.

For tribological reasons selected oils have comparable rheological behaviours with similar viscosities (about 10cSt at 40°C) in order to compare the physical chemical reactivity and influence more than the rheological role.
Experiments without lubricant have been carried out to reveal effect of lubricants.

Ductile cast iron

Ductile cast iron is an heterogeneous material [5] also known as nodular cast iron or spheroidal graphite iron, which was invented relatively recently in 1943. While most varieties of cast iron are mostly brittle, ductile iron is much more "flexible" and elastic, due to its nodular graphite inclusions [6]. Nodular cast iron is a currently used construction material with a wide range of applications in engineering practice and particularly in earth's transport, maritime industry (cylinder liners, etc) and power gear transition systems [7]. One can state that concerning the production of ferrous and non-ferrous alloys, France is one of the worldwide leaders. About 40% of those parts belong to the category of ductile cast irons. That is a reason of the choice of the selected material for that article.

The selected samples of ductile cast iron were carefully sawed and polished, applying the expertise developed during study of morphological kinetics of abrasive process on different cast irons [8]. For experimental investigations, thanks of Ferry Capitain Co expertise, samples with homogeneous spheroidal graphite distributions were very carefully prepared as shown on Fig.2. Size of graphite nodules were predominantly ranging from 20 to 35 μm.

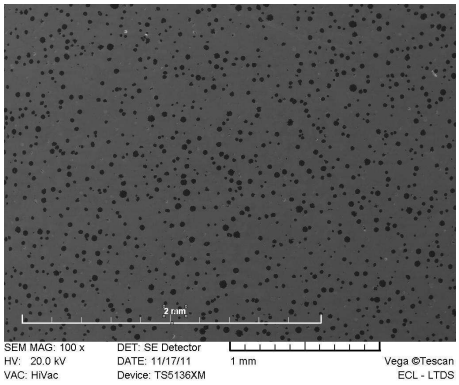


Figure 2: SEM of large area showing homogeneity of spheroidal graphite.

Tribological behaviour of nodular cast iron depends on the different individual constituent properties, solidification process and therefore metallurgical structure, on their interactions with lubricants and the tribological system parameters.

The different surface metrology techniques [9], applied to morphology characterizations of polished cast iron submitted to sclerometric investigations, are summarized below. A light optical microscope is used during the sample preparation to characterize the step of the polishing cycle. A numerical microscope is used to characterize the indenter tip before and after the scratch. A standard SEM Vega-Tescan SEM (Czech) was currently used for all morphological observations during polishing process as well as residual sclerometric traces. Energy Dispersive X ray Spectroscopy (EDX) offered chemical analysis of different elements in complementary characterisation of surface metrology. A tactile topometer Surfascan Somicronic, (French) was essentially devoted to the first rapid profilometry investigations of the scratches from residual sclerometric measurements in frame of surface metrology of rheological behaviour of ductile cast irons. An optical topometer, Wyko 9300NT Optical System, Veeco Instruments Inc., US, was used to study the entire surface topography of the scratched samples. The vertical scanning profilometry mode, based on interference fringe of the light reflected from a reference mirror and the light reflected from the sample surface, was used to determine the scratch surface topography.

Reproducibility of sclera-topetric investigations

Conditions of sclerometric investigations

Sclerometry is a metrological technique used to characterize the rheological properties and dynamics of solid surfaces in terms of deformation mode as brittle, elastic and/or plastic [10,11,12]. Scratch tests were performed using a CSM instrument Tester (Swiss). A spherical micro-contact rounded Conical Rockwell diamond indenter, with 200 µm tip's radius and 120° angle was used in continuous mode. During sclerometric investigations, the ductile cast iron sample is horizontally translated at a controlled speed (10mm/min) while the stationary diamond tip stylus is applied vertically under a specified normal load. Normal load varied between 1N and 23N to observe the effect of contact pressure on scratch trace deformations modes. Each test was replicated several times respecting a distance between scratches in order to avoid mutual interactions. Consequently, the sclerometric results were pertinent and representative of the average response over larger surfaces and tribological as well as kinematic conditions.

Morphological characterisations

In order to verify accuracy, errors, precision, reliability of sclerometric investigations as well as pertinence of selected area of ductile cast iron, the experiments have been reproduced for different lubricants and different kinematic conditions. In present part presented results are concerning waste oil. The Fig.3 shows morphological 3D views of sclerometric traces.

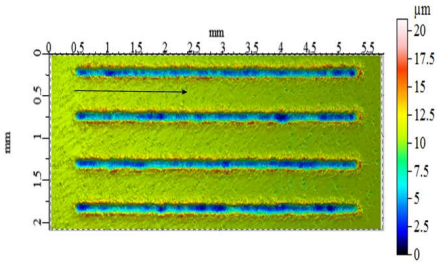


Figure 3: Four sclerometric traces with conical Rockwell diamond indenter, with 200 µm radius tip's on ductile spheroidal cast iron under load of Fn= 23N and speed of V=10mm/min showing satisfying reproducibility

The reproducibility of the tests was controlled on many parameters. One of them is the statistical distribution of deep scratches which has standard deviation less than 1µm. The second one is the amplitude of the fluctuation of the tangential load, F_t, which is less than 10%. All studied parameters reflect a high reproducibility of the tests.

The behavior of the heterogeneous material tested for scratch involves complex phenomena of abrasion [13], dynamic contact of elastic-plastic deformation [14], and in some cases fractures. These mechanisms, in the case of ductile iron are also governed by the distribution of graphite nodules.

Lubricants effect discrimination

Morphological analysis in dry conditions

A dry condition means that no lubrication is present at the mating surfaces, thus friction is high [15, 16]. The lack of lubricant increases interfacial shear and internal adhesion of ductile iron (despite of diamond non reacting material), and produces smear effect inside the trace. BSE image contributes to better understanding of different constituents influence in damage process, and more particularly the extrusion of graphite nodules under high normal loads, which generate F_t fluctuation (Fig.4).

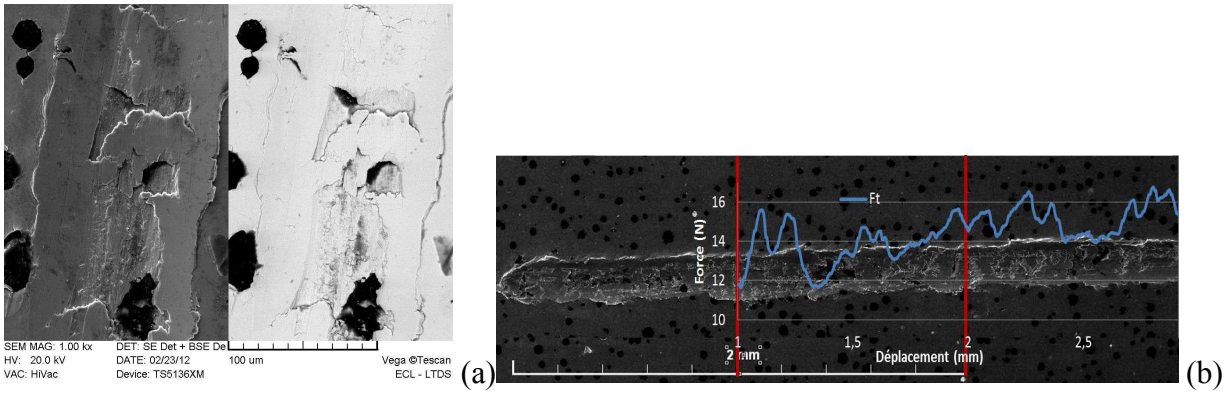


Figure 4: SEM et BSE image of morphological views of sclerometric traces at 10mm/min and under 23N load without lubricant (a), correlation with Ft fluctuations (b).

The non-lubricated contact shows large width and deep traces with visible lateral ploughed parts material. Under dry lubrication, with the increase of the normal load, the deformation mode changes from a ploughed mode to a mode of abrasive wear and then a cutting mode [17, 18]. The morphology of scratch furrow depends on the real contact area between the indentor and the cast iron, the effectiveness of the method of material removal and the kinematic and tribological conditions [19].

Qualitative morphological analyses in lubricated conditions

It is known that morphology of surfaces influences wettability of deposited liquid, that aspect is not deliberately presented and discussed in the present paper, however this aspect of surface metrology is systematically investigated and as far as possible modelled [20]. In order to discriminate the performances of tested lubricants in metal forming, most pertinent surface metrology results are presented. Looking in details the discrimination effects on sclerometric trace's morphologies, influenced by interfacial conditions; it is straightforwardly revealed the differences between dry and lubricated contact cf Fig. 5 respectively with waste oil (a), and regenerated oil (b). The profile analysis delivers some metrological information's of the plastically deformed surface, through the measurement of the indented (or cut section) and the displaced parts of the sclerometric traces. One can easy state that waste and regenerated oil reduce considerably damage and offer trace's morphologies with a similar smoothness than with new oil. Therefore waste oils as well as regenerated oils reduced effectively interfacial share between ductile cast iron and diamond spherical penetrator.

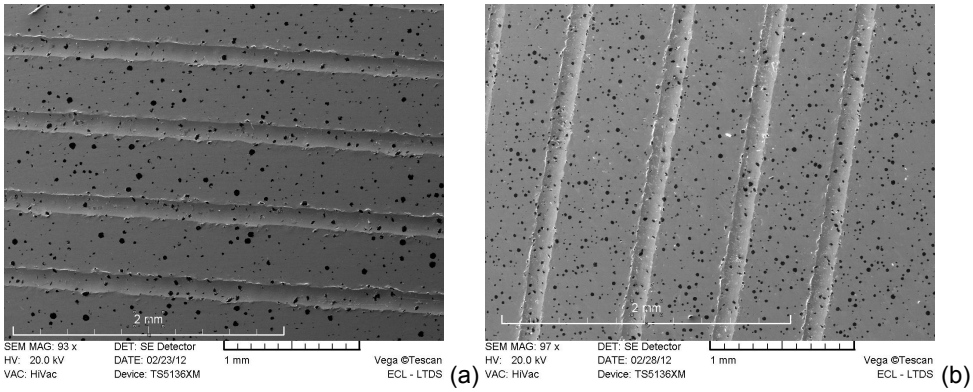


Figure 5: SEM morphological views of sclerometric traces at 10mm/min and under 23N load without lubricant (a), waste oil (b).

Comparing sclerometric traces lubricated without oil and traces lubricated with waste or regenerated oil (Fig. 5 a-b) it is easy to observe that there is a thinner width in case of lubricated contact. Therefore depth of penetration as well as morphology indicates totally different modes of damage due to the scratch. Particularly the BSE images of lubricated contact showed a more homogeneous mode than in case on non-lubricated contact, due the fact that adhesion phenomena are probably totally eliminated. We can pointed out that the observation of the indenter revealed a material transfer process between the cast iron and the indenter, which reflect the extreme condition of the sclerometric test in order to simulate the boundary lubrication.

Quantitative morphological analyses in lubricated conditions

The study of all profiles obtained from a scratch, and the corresponding envelope shows some fluctuations due to the heterogeneous nature of the selected material (Fig.6). To overcome these variations, quantitative study was conducted on the full volume of the scratch from 3D morphological trace characterization.

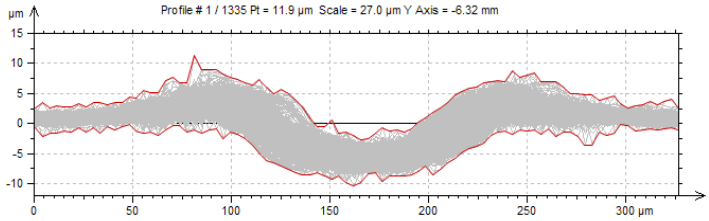


Figure 6: Cumulative series of cross-section profiles (and their lower and upper envelopes) recorded for a sclerometric traces at 10mm/min and under 23N load with regenerated oil.

Systematic measurements of a large number of sclerometric traces at different kinematic, dynamic and tribological conditions are used to develop a number of hypotheses and select the relevant discriminatory parameters in this study. The classical characterization parameters (width and depth) are studied [21], but their relevance discriminatory is not established. It is necessary to develop the analysis by determining the volumes of moved material. Topometry 3D is the most suitable method of analysis of the morphology of the scratch; it shows especially the surface distribution of graphite nodules [22].

The study of the morphologies obtained by sclerometry is usually based on three parameters: the nature of the tested material, the dimensions of the indenter and the penetration depth. It is also possible to define the degree of wear (ξ) from the volume of material displaced (V_{B1} and V_{B2}) and penetrated (V_S) (Eq.1).

$$\xi = \left(V_S - V_{B1+B2}\right)/V_S \quad (1)$$

Many studies define three modes of deformation of the material [23]:

- The ploughed mode, ($\xi = 0$): the volume of material removed from the scratch is equal to the total volume of the ploughed one; the material is fully extended in front and side of the indenter.
- The mode of abrasive wear ($\xi = 0.20$ to 0.80).
- The cutting mode, ($\xi = 0.80$ to 0.95): the degree of wear is close to 1 indicating a removal of material in chip form, without the formation of ploughed material.

Despite the model proposed by Kato [19, 23] giving map modes deformation processes clearly defined in relation to each other, recent studies show that different processes may occur simultaneously. Analyses by profilometry provide metrological information of the surface which has been plastically deformed, through the measurement of volume penetrated (V_S) and ploughed

from the scratch (V_{B1} and V_{B2}), separated by a median plane P, corresponding to the plane root mean square points located on a perimeter defined outside of the deformed area. Investigations on the ploughed material show non-uniformity along the furrow, involving changes in the rate of local deformation; this confirms that it is not only preferable but in many cases obvious to analyze 3D morphology traces surveying to overcome its fluctuations (Fig.7).

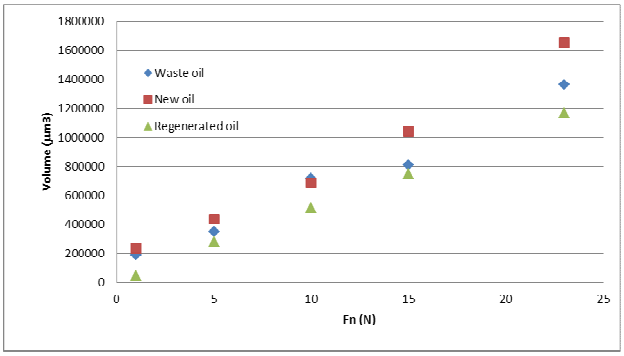


Figure 7: Volume of laterally displaced material at 10mm/min and under 23N waste, new and regenerated oil.

The analysis of degree of wear can discriminate the three oils tested according to the following classification $\xi_{new} < \xi_{used} < \xi_{regenerated}$. The refined oil promotes cutting regime. Furthermore the properties of the coolant transformer oil are very useful in context of cutting material to remove the heat generated between the workpiece and the machine.

Partial conclusions and perspectives

In this paper only a minor part of systematic investigations have been presented, to demonstrate sclero-topometric discriminatory strategies applied to qualify the oil influence in very severe conditions of strain and stress states during metal forming. To characterize the effect of oil in boundary lubrication regime during sclerometric tests, the strategy developed in this paper combines a qualitative analysis of the scratch by SEM imaging, to determine the transitional morphologies, and a quantitative analysis by 3D profilometry to determine the volumes of material penetrated and displaced during different modes of deformation (plowing, cutting and abrasive wear).

The study of the properties of regenerated oils through sclero-topometric investigations reveal a new way of applying these oils, which are only used today in concrete formwork. Indeed, the well-known coolant properties can be coupled to the lubricant properties of regenerated transformer oils highlighted in this work. The refined oil presents in boundary lubrication regime, good lubrication characteristics by reducing the interfacial shear between the opposing surfaces. Thus, new applications in the machining of metals can be considered.

The treatment process optimization of oils is a key point of the revalorization, which is essential to eliminate toxic and harmful contaminants. This study will now focus on understanding the influence of presence of different elements (additives, water, degradation products) in regenerated oil and its validation for metal forming (cutting, drawing, extrusion, abrasion etc).

Acknowledgments

The authors express their thanks to Gérard Meille for his assistance in SEM and EDX analysis investigations and interpretations. Special thanks go to François Blateyron from Digital Surf for his precious advices in extension of Mountains soft use. We extend our sincere thanks to all colleagues from Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systems, particularly PhD Stéphane Benayoun and PhD Michelle Salvia who contributed in that research.

References

[1] H. Kim, Friction and Lubrication, Sheet metal forming – Fundamentals, T Altan and A.E. Tekkaya, Chapt 7.

[2] H.R. Le, Measurement of friction in strip drawing under thin film lubrication, *Tribology international*, V35 (2002) 123-128

[3] M. Ouadou, T.G. Mathia, Sclérométrie appliquée à la caractérisation des propriétés rhéologiques de surface, *Les Cahiers de Rhéologie* **Vol. IX** (1991) 29-33

[4] A. Kubiak, T.G Mathia, K.J. Kubiak, S. Bouvier, Multi-site and Multi-sensing industrial process monitoring devoted to valorization strategy for various origins used oils", Proceedings of What, Where, When, Multi-dimensional Advances for Industrial Process Monitoring International Symposium, Leeds, (2009).

[5] Z. Ignaszak, Nodular graphite degeneration in the post-inoculated ductile, *Iron Internat. Jour. of Cast Metals Research*, **16** (2003) 93-97

[6] D. Stefanescu, Solidification and modelling of cast iron – a short history of the defining moments, *Materials Science and Engineering* **A**, (2005) 322-333.

[7] T.G. Mathia, 1991, La rhéologie des interfaces dans les phénomènes de frottement, *Les Cahiers de Rhéologie*, **IX** (1991) 57-61

[8] F.P. Ninove, C. Rapiejko, T.G. Mathia, 3D natural surface features of nodular spheroidal cast iron and its morphological behaviors in abrasive manufacturing, 10th International Symposium on Measurement and quality control (2010)

[9] T.G.Mathia, P.Pawlus, M.Wieczorowski, Recent trends in surface metrology. *Wear* **271** (2011) 494-508.

[10] T.G. Mathia, E. Encrenaz, Hysteresis in abrasive wear of brittle solids. *Wear* **73** (1981) 77-78.

[11] M. Ouadou, T.G. Mathia, La sclérométrie informatisée, *Le vide, les couches minces* **243** (1988) 21-27

[12] V. Jardret, Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des comportements mécaniques des surfaces, Thèse de École Centrale de Lyon, France (1996).

[13] J. De Mello, M. Durand-Charre, T.G. Mathia, Abrasion mechanisms of white cast iron I : influence of the metallurgical structure of molybdenum white cast iron (1985).

[14] O.Bartier, H. Hernot, Etude des régimes de déformation de matériaux élastiques parfaitement plastiques au cours de l'indentation parabolique ou sphérique, *Matériaux & Techniques* **96** (2008) 19-30

[15] K.J. Kubiak, T.G. Mathia, Influence of roughness on contact interface in fretting under dry and boundary lubricated sliding regimes, *Wear* **267** (2009) 315-321.

[16] O. Desa, S. Bahadur. Material removal and subsurface damage studies in dry and lubricated single-point scratch tests on alumina and silicon nitride, *Wear* **225-229** (1999) 1264-1275.

[17] M. Ben TKaya, S. Mezlini, M. El Mansori, H. Zahouani, On some tribological effects of graphite nodules in wear mechanisms of SG cast iron: finite element and experimental analysis, *Wear* **267** (2009) 535-539.

[18] J.L. Bucaille, E. Felder, G. Hochstetter, Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modeling, *Wear* **249** (2001) 422-432.

[19] M.A. Masen, M.B. De Rooij, D.J. Schipper, K. Adachi, K. Kato, Single asperity abrasion of coated nodular cast iron, *Tribology International* **40** (2007) 170-179.

[20] K.J. Kubiak, M.C.T Wilson, T.G. Mathia, S. Carras, Dynamics of contact line motion during the wetting of rough surface in correlation with topographical surface parameters, *Scanning* **33** (2011) 370-377.

[21] R.L. Kobrick, D.M. Klaus, K.W. Street Jr, Validation of proposed metrics for two body abrasion scratch test analysis standards, *Wear* **270** (2011) 815-822

[22] A. Canabarro, F. Figueiredo, S. Paciornik, G. De-Deus, Two and three dimensional profilometer assessments to determine titanium roughness. *Scanning* **31** (2009) 174-179.

[23] K. Kato, Abrasive wear of metals, *Tribology International* **30** (1996)

Matériaux & Techniques
© EDP Sciences, 2013
DOI: 10.1051/mattech/2013078
www.mattech-journal.org

Matériaux & Techniques

Scléro-topométrie sur fonte sphéroïdale en régime de lubrification limite appliquée à l'étude de la valorisation des huiles usagées

S. Eymard[1,2], R. Ourahmoune[1], S. Bouvier[2], J.-B. Prunier[3], Z. Ignaszak[4] et T.G. Mathia[5]

Reçu le 11 décembre 2012, accepté le 27 août 2013

Résumé – La scléro-topométrie permet de mieux cerner les mécanismes de la déformation plastique en régime de lubrification limite, et par conséquent mieux cerner l'abrasion des matériaux, sous l'angle de la déformation et de l'usinage. Cette combinaison métrologique associe les efforts s'exerçant sur une particule abrasive modèle, à la morphologie de la trace générée en présence d'un fluide. L'interface tri-phasique ainsi réalisée permet la métrologie des interactions abrasives, qui sont fonction des propriétés physico-chimiques, rhéologiques et morphologiques de la surface dans des conditions cinématiques définies. Dans cette étude des hydrocarbures neufs, usagés (pollué par les Polychlorobiphényls) et régénérés, ayant des propriétés physico-chimiques et rhéologiques proches, sont comparés sur une fonte à graphite sphéroïdal, matériau de frottement largement employé dans l'industrie du transport. Nous montrons que les paramètres classiquement pris en compte (largeur et profondeur du sillon) ne permettent pas d'approfondir la connaissance des mécanismes d'abrasion. Une séquence de techniques d'analyse de surface (Microscopie électronique à balayage, microscopie optique et numérique, interférométrie 3D) est développée et combinée aux mesures des forces tangentielles et normales des essais. Cette séquence analytique permet la détermination du taux de déformation de la fonte, par la mesure des volumes de matière déplacée. Cette étude a mis en évidence une potentielle nouvelle voie de quantification de l'action des fluides lubrifiants, et par conséquent une revalorisation des huiles usagées dans l'usinage des métaux.

Mots clés : Scléro-topométrie / revalorisation d'huile / fonte sphéroïdale / lubrification limite / déformation plastique

Abstract – New approach for surface metrology via sclero-topometric discrimination strategy applied to valorisation of waste oil – study of ductile cast iron. Sclero-topometry allows a better understanding of plastic deformation regime in boundary lubrication and therefore the abrasion mechanisms of materials, in terms of wear and machining. This combination mixes the metrological effort exerted on an abrasive model particle and the morphology of the trace generated in the presence of a fluid. The resulted tri-phasic interface allows metrology abrasive interactions, which are based on physico-chemical, rheological and morphological surface under defined kinematic conditions. In this study new, used (polluted by Polychlorobiphenyls) and regenerated oils, having similar physico-chemical and rheological properties, are compared on a spheroidal graphite cast iron, which is a friction material widely used in the transportation industry. We show that the parameters conventionally considered (width and depth of the groove) do not allow a deeper understanding of the mechanisms of abrasion. A sequence of surface analytical techniques (scanning electron microscopy, optical and digital microscopy, interferometry 3D) is developed and combined with measurements of normal and tangential forces tests. This sequence allows the analytical determination of the degree of wear of cast iron by measuring the volumes of removed material. This study has highlighted a potential new way of revaluation of waste oils in metalworking.

Key words: Sclero-topometty

[1] École Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, 36 ave Guy de Collonges, 69134 Ecully, France `Eymard.Stephanie@yahoo.fr`
[2] Sté Daffos et Baudasse, 61 rue Decomberousse, 69100 Villeurbanne, 04 72 37 51 60, France
[3] Sté Ferry Capitain S.A., Fonderies et Ateliers de Construction, Joinville, France
[4] Poznan University of Technology, Poznan, Pologne
[5] Emérite au CNRS, École Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, Ecully, France

Nomenclature

PCB	PolyChloro Biphényles
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
R	rayon de courbure (μm)
Θ	Demi Angle au sommet (°)
F_n	force normale
F_t	force tangentielle
μ	Coefficients de frottement
S_v	hauteur maximale des sillons (μm)
Vs	volume de matière indentée
$V_{(B1,\ B2)}$	volume de matière refoulée latéralement
ξ	taux de déformation

1 Introduction

Les ressources naturelles concernées par l'étude sont sur le point de connaitre un seuil critique. Selon de récentes estimations les ressources pétrolières pourraient être taries d'ici 40 ans. C'est pourquoi le recyclage est un défi majeur de la société, en particulier pour les produits dérivés du pétrole, dont les huiles de transformateur. Les caractéristiques des huiles de transformateurs, associant simultanément une conductivité thermique élevée et une grande résistivité électrique, sont spécifiques à leur application. Elles sont influencées par les champs électromagnétiques et thermiques, par la complexité des états de contraintes mécaniques et par les conditions de dynamique interfaciale entre les différents matériaux présents dans les transformateurs. En raison de ces multiples processus complexes d'usure mis en jeu, les performances des huiles de transformateur sont progressivement diminuées. Le principal objectif de ce travail est de comprendre les procédés de dégradation et de pollution des huiles transformateurs, afin de mieux appréhender les solutions de régénération et de revalorisation qui peuvent être développées. Cette étude porte sur les investigations scléro-topométriques [1], basées sur l'étude comparative de différentes huiles, de leurs actions à l'échelle microscopique sur des surfaces de fonte ductile, dans des conditions de lubrification limite générant des déformations plastiques.

- **Approche écologique** : Près de 100 000 T d'huiles claires usagées sont produites chaque année en France, mais moins de 10 000 T sont revalorisées, suivant 2 procédés [2] :
- Valorisation énergétique en tant que combustible (80 %) générant des produits dangereux (ex : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques – HAP).
- Régénération (20 %) : l'étude de Kubiak et al. [3], a permis de développer une solution optimisée économiquement et technologiquement, difficile à mettre en œuvre pour de nombreuses raisons (pollution des huiles par des contaminants, dégradation de l'huile due à son vieillissement, grande variabilité des compositions des huiles collectées).
- **Approche tribologique** : Les huiles des transformateurs sont connues pour leurs propriétés de fluide caloporteur et de diélectrique, cependant peu de littérature existe sur les contraintes mécaniques et tribologiques auxquelles elles sont soumises dans le transformateur. Les huiles de transformateur usagées sont traitées pour, enlever les produits toxiques (PolyChoroBiphényle – PCB, HAP), et/ou néfastes en vue d'une réutilisation (acides, eau) et pour éliminer les particules issues de dégradation des matériaux des transformateurs dues aux frottements entre les différentes pièces. Une fois régénérée, elles sont réutilisées pour des applications de lubrification dans le démoulage béton. Cependant, les huiles naphténiques peuvent avoir de nombreuses applications, notamment dans l'usinage de matériaux.

Des essais scléro-métriques ont été menés avec 3 objectifs :

- Contribuer à mieux comprendre les aspects tribologiques des huiles naphténiques dans un transformateur, et particulièrement identifier leurs comportements en régime de lubrification limite.
- Étudier des voies de revalorisation des huiles usagées.
- Discriminer le comportement des huiles à partir d'essais scléro-topométriques.

2 Materiel et méthodes

2.1 Huiles minérales naphténiques

Dans le cadre de cette étude, 3 types d'huiles naphténiques ont été sélectionnés :

- Huiles neuves commerciales (huile de base naphténique, huile de coupe).
- Huiles usagées, résultant de la collecte d'huiles de transformateur usagées, délibérément choisies pour leur teneur en PCB (supérieure à 100 ppm), produit toxique et écotoxique interdit à la vente comme à la production, et devant être totalement éliminés d'ici 2028 [4]. Il est à noter que les PCB, considérés aujourd'hui comme des polluants dangereux pour l'homme et l'environnement, avaient été initialement plébiscités pour leurs propriétés de retardateurs de flamme et de diélectriques. En raison de la grande stabilité de leurs noyaux benzéniques, les PCB sont également très stables chimiquement, ce qui est à l'origine de leur faible biodégradabilité. Ils avaient été largement utilisés dans les transformateurs, mais également en tant qu'additifs dans les lubrifiants et les huiles de coupe. La société Daffos et Baudasse, spécialisée depuis sa création en 1950, dans le retraitement des huiles industrielles, a fourni les échantillons d'huiles usagées et revalorisées.
- Huiles régénérées contenant moins de 2 ppm à 50 ppm de PCB. Ces huiles résultent d'un mélange d'huiles usagées collectées et traitées au sein de la société Daffos et Baudasse afin d'éliminer les produits de dégradation et les polluants.

Pour des raisons tribologiques, les 3 types d'huiles ont des viscosités cinématiques proches pour comparer leurs

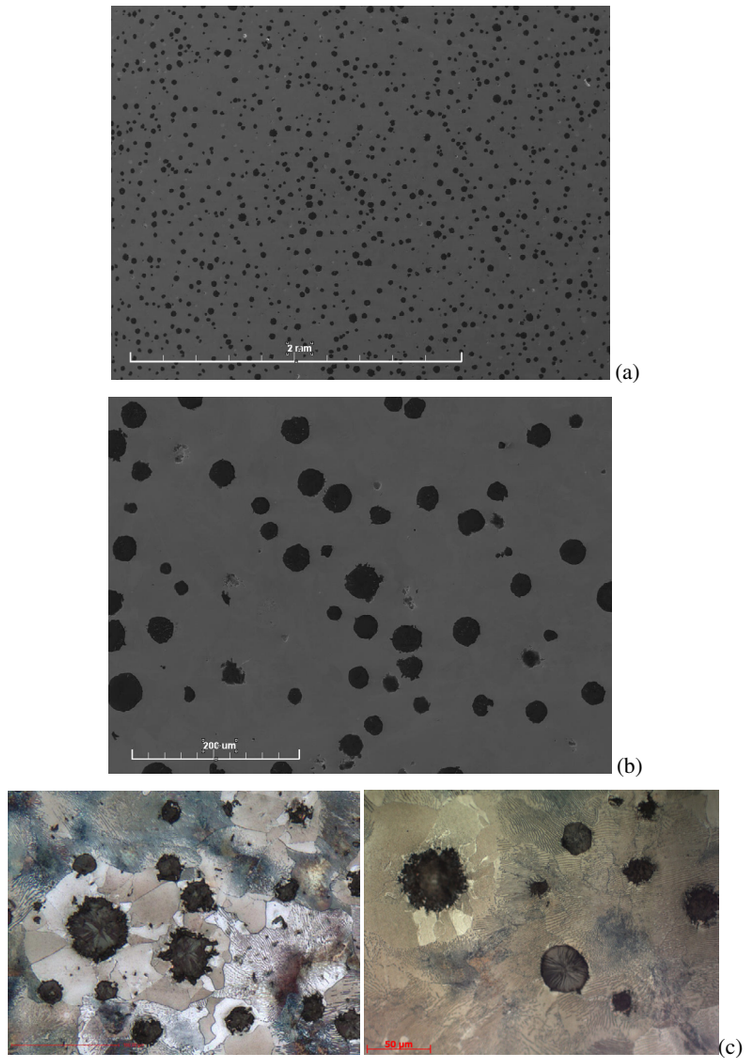


Fig. 1. Image MEB de la surface polie de la fonte mettant en évidence la taille et la forme des nodules de graphites ×100 (a), ×500 (b), et de la structure métallographique (c).

Fig. 1. SEM of a polished large area showing homogeneity of spheroidal graphite of ductile cast iron ×100 (a), ×500 (b), and optical microscopic picture revealing principal metallurgical structures (c).

réactivités physico-chimiques sans interférences de leurs caractéristiques rhéologiques. Des essais à sec sont réalisés pour mettre en évidence les effets des lubrifiants.

2.2 Fonte à graphite sphéroïdal

La fonte ductile à graphite sphéroïdal est un matériau hétérogène [5], couramment utilisée en régime de frottement [6] dans les matériaux de construction et possède une large palette d'applications dans l'ingénierie (chemise de cylindre, engrenage). La fonte nodulaire est obtenue par addition de magnésium avant l'opération de moulage, permettant la formation de nodules de graphite [5], ce qui confère à la fonte une texturation naturelle. Le comportement tribologique de cette fonte dépend des propriétés de ses différents constituants, du procédé de solidification utilisé et par conséquent de la structure métallurgique obtenue [7], mais également des interactions avec les lubrifiants ainsi que des paramètres du système tribologique. Dans la figure 1, on distingue des zones à dominance de matrice perlitique et des zones à dominance de matrice ferrite-perlitique.

2.3 Préparation des surfaces

Les échantillons de fonte utilisés dans le cadre de cette étude ont été préparés par la société Ferry Capitain, sélectionnée pour son expertise dans la maitrise des procédés de solidification de la fonte. Les échantillons ont été polis (Fig. 1) conformément à la procédure

développée dans l'étude de la cinétique morphologique des procédés d'abrasion sur des fontes ductiles [8]. Une analyse de l'image de la surface polie de la fonte permet de déterminer une répartition gaussienne des tailles des nodules de graphite centrée sur des diamètres de 20 à 35 μm.

2.4 Caractérisation de la morphologie de surface

Différentes techniques qualitatives et quantitatives de métrologie de surface ont été utilisées pour caractériser les morphologies. Des observations au microscope optique ont été réalisées à différents grossissements afin de valider la préparation des échantillons avant les tests sclérométriques. Les observations au microscope numérique Keyence permettent d'étudier la surface de l'indenteur, qui ne peut être observé à l'aide d'autres techniques d'imagerie (trop faible profondeur de champ du microscope optique, interférence au microscope électronique à balayage dues à la pointe diamant de l'indenteur). Un microscope à balayage électronique Vega-Tescan SEM a été utilisé pour toutes les observations qualitatives des morphologies de surfaces ainsi que des traces résiduelles des rayures. Un profilomètre tactile Surfascan Somicronic, a été dédié à l'analyse rapide des morphologies des rayures. Un profilomètre optique, Veeco Wyko 9300 NT, basé sur une analyse interférométrique 3D, permet l'étude quantitative de la morphologie des rayures. Les données obtenues ont été traités à l'aide du logiciel Moutains Map (Digital Surf, Version Premium 6,2, 16 rue Lavoisier 2500 Besançon France).

2.5 Investigations sclérométriques

La sclérométrie est une technique métrologique utilisée pour caractériser les propriétés rhéologiques et dynamiques des surfaces solides de matériaux purs [9] en termes d'aptitude à la déformation élastique et/ou plastique [10–12]. Dans l'étude de Ouadou [13], un dispositif métrologique entièrement informatisé est développé, combinant la sclérométrie à la topométrie. Les essais de rayage ont été réalisés à l'aide d'un équipement CSM, avec un indenteur à pointe sphérique en diamant, de rayon de courbure 200 μm (R) et d'angle au sommet (2θ) de 120°. Lors des essais sclérométriques, l'échantillon en fonte ductile est déplacé horizontalement à une vitesse contrôlée de 0,01 à 6 mm.s^{-1} la vitesse restant constante pendant toute la durée d'une rayure, pendant que la pointe de l'indenteur reste stationnaire et applique verticalement une charge normale constante, variant de 1 à 23 N (Fig. 2). Durant les expérimentations la force normale (F_n) et la force tangentielle (F_t) sont mesurées et enregistrées. Le régime de lubrification établie est un régime limite, les aspérités des surfaces antagonistes entrant en contact direct, malgré la présence de lubrifiant, en raison des fortes pressions exercées. Deux types de lubrifiants interviennent dans le cas de ces essais sclérométriques : les lubrifiants liquides et les nodules de graphite en tant que lubrifiant solide, qui sous la pression de l'indenteur se dispersent sous formes de paillettes et contribuent à la lubrification – également lors des essais à sec – et ainsi à la diminution du coefficient de rayage. Le comportement du matériau hétérogène testé, pendant les essais de rayage, implique des phénomènes complexes d'abrasion [14], de dynamique de contact, de déformations élasto-plastiques [15, 16], et dans certains cas de fractures. Ces mécanismes, dans le cas de la fonte ductile sont également gouvernés par la distribution des nodules de graphite. Dans des conditions de lubrification à sec, avec l'augmentation de la charge normale, le mode de déformation passe d'un mode de labourage sans enlèvement de matière à un mode d'usure abrasive puis de coupe [17, 18]. La morphologie des traces de rayures dépend de l'aire réelle de contact indenteur/fonte, de

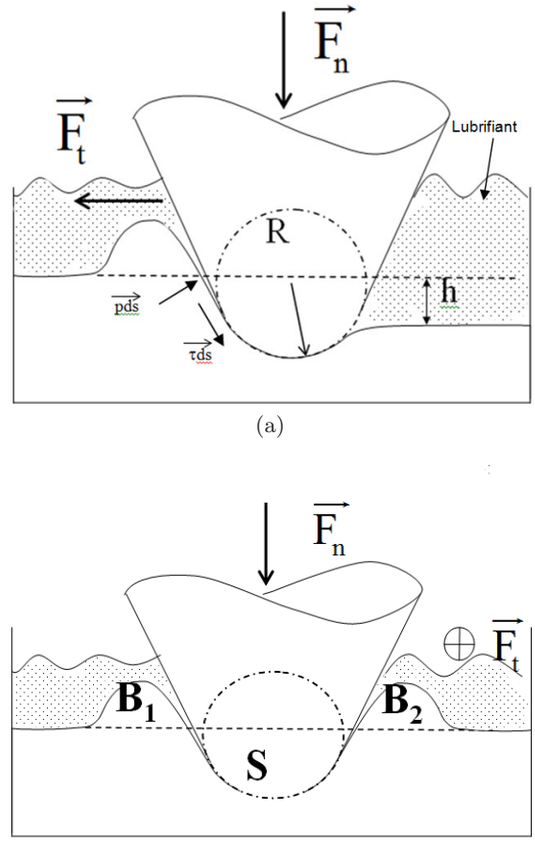


Fig. 2. Vue schématique des sillons avec lubrifiant ; (a) parallèlement à la direction du scratch montrant le bourrelet frontal de la fonte déformée, (b) vue orthogonal en coupe de l'indenteur avec les bourrelets latéraux.

Fig. 2. Schematic view of a scratch groove; (a) the indenter in direction of its displacement showing frontal prow of deformed material, (b) orthogonal cross-section view of the indenter with the laterally displaced material.

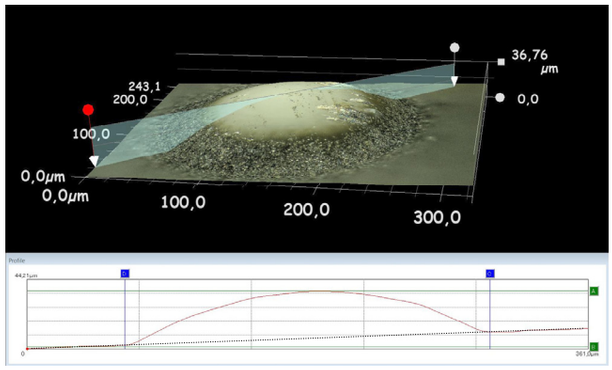


Fig. 3. Présentation isométrique de la pointe de l'indenteur par microscopie numérique – mesure de la hauteur et du rayon de courbure de l'extrémité sphérique de l'indenteur.

Fig. 3. Isometric presentation of the tip of the indenter by optical microscopy – measuring the height and the radius of curvature of the indenter.

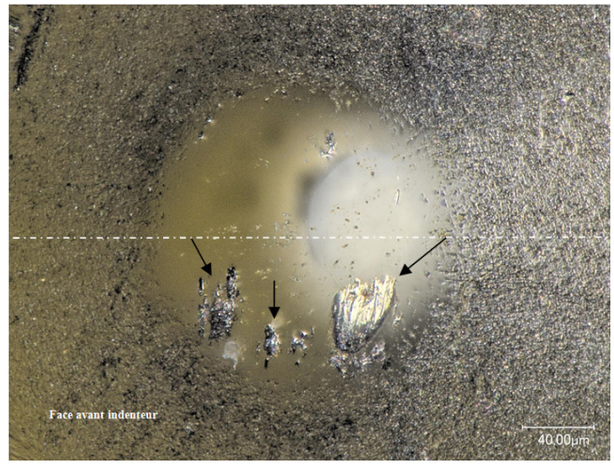


Fig. 4. Analyse par microscopie numérique d'impuretés sur la pointe diamant de l'indenteur.

Fig. 4. Optical view of impurities on the diamond tip of the indenter.

l'efficacité du procédé d'enlèvement de matière, des conditions cinématiques et tribologiques [19].

3 Résultats et discussion

3.1 Caractérisations scléro-topométriques

3.1.1 Détermination des géométries de contacts

L'évaluation de la surface apparente de contact de l'indenteur avec la fonte est déterminée à partir du rayon de courbure de l'indenteur, ainsi que la profondeur des sillons en comparaison à la hauteur de la pointe sphérique en diamant. Les résultats obtenus sont corrélés avec les observations faites au microscope numérique et permettent de déterminer que seule la partie diamant de l'indenteur entre en contact avec la fonte (Fig. 3) [20]. De plus, les rayons de contact résultants des sillons obtenus, sont comparés au rayon mesuré de l'indenteur de 200 μm +/−8 μm. Les rayons expérimentaux varient de 180 à 220 μm, avec des incertitudes de +/−12 μm. La corrélation des rayons de courbures expérimentaux et mesurés permettent de considérer comme négligeable la part de la déformation élastique devant la déformation plastique. Les fluctuations le long de la rayure de la forme des bourrelets traduisent une fluctuation de la surface apparente de contact, qui est ainsi difficile à déterminer. L'observation de la surface de l'indenteur au microscope numérique a mis en évidence une adhésion de matière, non caractérisée, lors des essais en lubrification limite, sur la pointe diamant (Fig. 4), connu pour être inerte chimiquement, permettant ainsi d'éviter une usure catastrophique via par exemple un grippage avec la fonte [21]. Ces observations ont uniquement été réalisées après des essais à 15 N à sec, ainsi qu'avec certaines graisses commerciales utilisées dans l'usinage de métaux mais non traitées ici. À partir des considérations géométriques et mécaniques de contact, il est possible de déterminer les pressions apparentes [14], allant jusqu'à 6 GPa pour des essais à 23 N. La question fondamentale de la surface réelle de contact entre les corps reste posée.

3.1.2 Reproductibilité des mesures scléro-topométriques

Pour vérifier la justesse, la fidélité et la précision des caractérisations sclérométriques, ainsi que la pertinence des investigations, les expériences ont été reproduites 3 fois dans chaque condition cinématique et avec chaque lubrifiant (Fig. 5). La répétition des essais permet de s'affranchir du comportement rhéologique variable de la fonte à graphite sphéroïdal, qui est fonction de son hétérogénéité structurelle. De plus l'étude porte uniquement sur une section des traces obtenues, excluant les extrémités, afin de n'étudier que le régime établie. La formation des bourrelets frontaux n'est pas considérée dans le cadre de cette étude. La distribution statistique de la morphologie d'un sillon fait ressortir une distribution bimodale de la topographie. Le mode dominant permet de distinguer le plateau et les bourrelets latéraux, le 2ème mode quasi aléatoire correspond au fond du sillon généré par l'indenteur. Cette approche permet de quantifier les différentes contributions liées à la déformation due au passage de l'indenteur. Une parfaite répétabilité des distributions dans les différentes conditions cinématiques et tribologiques est observée, avec des écarts-type inférieures à 1 μm, validant la reproductibilité des essais sclérométriques.

3.1.3 Aspect discriminatoire des conditions tribologiques

Pour caractériser dynamiquement et tribologiquement les lubrifiants, l'évolution de F_t est mesurée en fonction

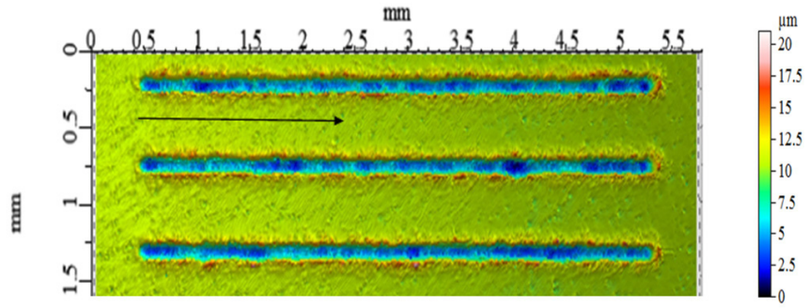


Fig. 5. Vue morphologique 3D des traces sclérométriques, obtenues à une vitesse de 0,16 mm.s^{-1}, sous une force normale de 23 N avec une huile usagée.

Fig. 5. An example of 3D top view of sclerometric traces on ductile spheroidal cast iron obtained with waste oil, under a normal load of 23 N and a displacement speed of 10 mm/min.

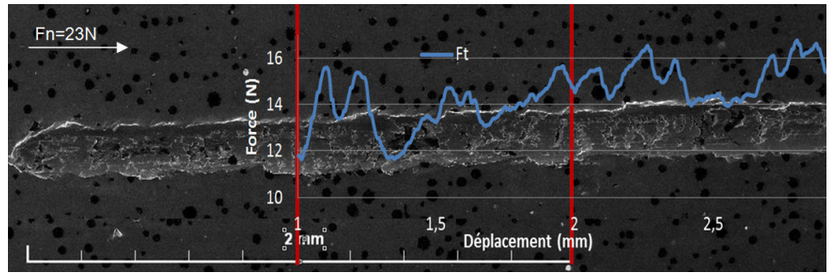


Fig. 6. Superposition des fluctuations de la force tangentielle lors d'un essai scléro-topométrique à 23 N sans lubrifiant avec l'image MEB de la surface de la rayure résultante.

Fig. 6. Superposition of the fluctuations of the tangential force during a sclerometric test under a normal load of 23 N without lubricant with the SEM image of the surface of the resulting scratch.

du déplacement de l'indenteur. Pour une charge normale faible (1 N), l'indenteur « glisse » sur la surface sans produire aucun dommage visible, le coefficient de rayage est faible. Pour de plus grandes charges normales, l'amplitude des fluctuations de F_t augmente révélant l'hétérogénéité métallurgique et tribologique de la fonte. Une superposition de la mesure de F_t sur les images topométriques MEB est réalisée (Fig. 6). On observe en fond de sillon un phénomène d'étalement : pour de fortes charges le graphite est extrudé de sa cavité et étalé. Malgré la contribution des nodules de graphite à la lubrification, la corrélation entre les fluctuations de F_t et celles de la composition locale de la fonte est complexe. Dans les contacts lubrifiés, des interactions avec des éléments présents dans les huiles pourraient expliquer ce phénomène, notamment à travers la formation de tribo-film, renforcé par la nature hétérogène de la fonte. Ce point reste à être étudié par l'analyse de l'influence de la présence de polluants, additifs ou contaminants dans les huiles testées.

3.1.4 Aspect discriminatoire des coefficients de rayage

Dans le cadre de la coupe, le lubrifiant a pour rôle de diminuer le coefficient de rayage pour permettre notamment aux copeaux de s'écouler plus facilement sans adhérer à la face de coupe. Les coefficients de rayage utilisés, sont calculés à partir de la mesure de la force tangentielle pendant les essais sclérométriques. Il est égal à la somme du coefficient d'adhésion et du coefficient de déformation de la surface [22]. Pour les huiles neuves, les coefficients de rayage varient de 0,18 à 0,21, pour les huiles usagées de 0,20 à 0,35 et pour les huiles régénérées de 0,19 à 0,28. Les incertitudes sur les coefficients de rayage calculés sont de l'ordre de 0,05. Exceptés pour les cas particulier, les valeurs sont proches entre les différentes huiles. À noter cependant, qu'une teneur en PCB forte favorise l'augmentation du coefficient de rayage (soit 0,35 pour une teneur de 963 ppm de PCB). L'impact des polluants (PCB, eau, produits acides) reste cependant difficile à quantifier. Des études complémentaires sont nécessaires.

3.2 Discrimination des effets des lubrifiants

Dans le but de discriminer les performances des lubrifiants, seuls les résultats des essais sclérométriques les plus pertinentes en termes de morphologie et de rhéologie, sont présentés. L'importance de la morphologie des surfaces sur la mouillabilité des liquides a été démontré dans de récentes études [23], cependant cet aspect de métrologie de surface est délibérément non traité dans cet article, mais est étudié dans la cadre de ce travail.

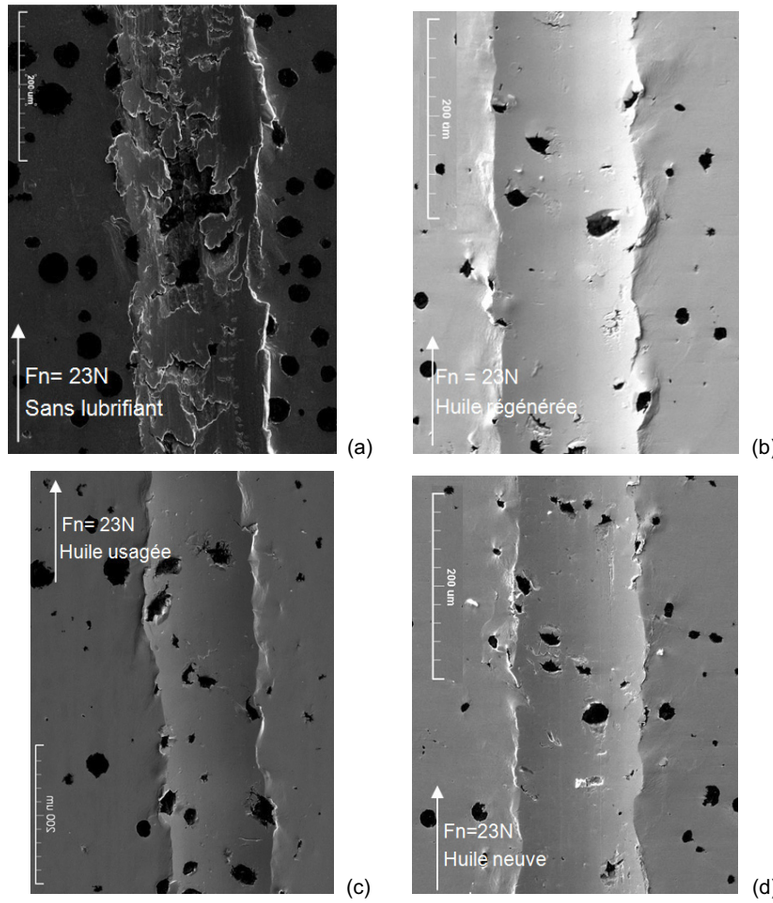


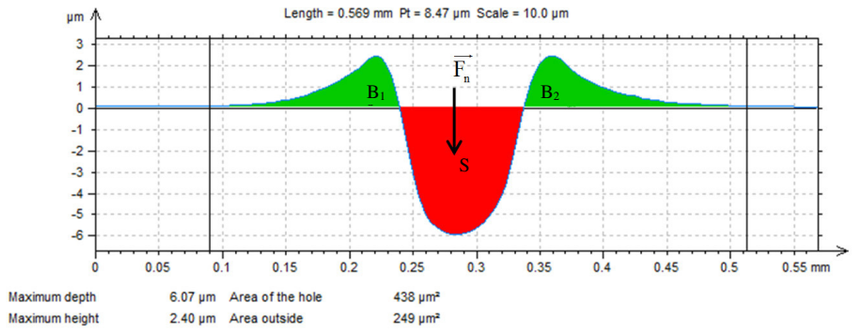
Fig. 7. Vues morphologiques MEB de traces sclérométriques obtenues à 0,16 mm.s^{-1} et 23 N (a) à sec, (b) avec une huile régénérée (c) avec une huile usagée et (d) avec une huile neuve.
Fig. 7. SEM morphological views of sclerometric traces at 10 mm/min and under 23 N, (a) without lubricant, (b) with a regenerated oil, (c) with a used oil and (d) with a new base oil.

3.2.1 Analyse morphologique qualitative

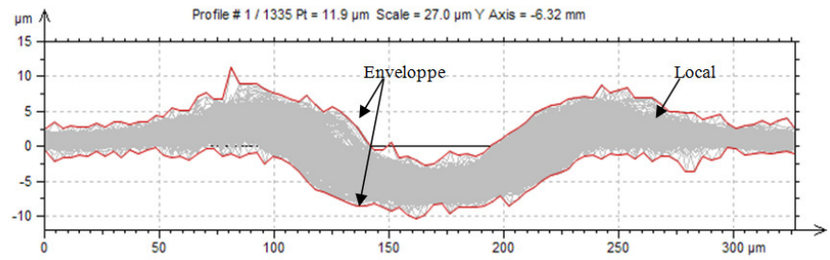
L'influence des lubrifiants dans un contact entre 2 solides, en comparaison avec un contact à sec [24, 25] est clairement mise en évidence par l'étude des morphologies des rayures obtenues (Fig. 7) respectivement sans lubrifiant (a), avec une huile usagée (b), une huile régénérée (c) et une huile commerciale neuve (d). Les sillons observés présentent des largeurs régulières macroscopiquement, et ce malgré l'hétérogénéité structurale de la fonte. Ceci est dû à un phénomène d'intégration par l'indenteur. En contact non lubrifié (Fig. 7a), les largeurs de traces obtenues sont plus larges, les bourrelets latéraux clairement visibles, dus à la déformation plastique de la matière. L'absence de lubrifiant accroît les contraintes de cisaillement interfaciales, qui sont de l'ordre de 1,22 GPa pour les huiles neuves, 1,25 GPa pour les huiles usagées et 1,4 GPa pour les huiles régénérées. Elle accroit également l'adhésion de la fonte ductile sur l'indenteur, malgré l'inertie chimique du diamant, qui est due à la grande cohésion de son réseau cristallin et à l'énergie de liaison entre atomes de carbone très élevée (345 kJ/mol). L'étude détaillée des différences de morphologies de surfaces des rayures, met en évidence que les huiles, qu'elles soient neuves, usagées ou régénérées, réduisent les interactions interfaciales entre la fonte et la pointe diamant de l'indenteur, résultant en une morphologie de surface plus lisse que pour un contact à sec. La profondeur de pénétration de l'indenteur ainsi que la morphologie et la largeur des rayures obtenues indiquent donc des modes de déformation totalement différents des essais à sec. La simple observation qualitative de la morphologie des rayures obtenues ne permet cependant pas de constater de différences entre les interfaces lubrifiées. Afin de discriminer les actions des lubrifiants, une caractérisation quantitative des rayures doit être développée.

3.2.2 Analyse morphologique quantitative

Des mesures systématiques d'un grand nombre de traces sclérométriques à différentes conditions cinématiques, dynamiques et tribologiques permettent



(a)



(b)

Fig. 8. Profil local moyen réel des sections avec les aires de déformations correspondantes (B_1, B_2 et S) (a) et enveloppe de profils locaux réels (b) obtenue avec une huile usagée, (0,16 mm.s^{-1}, 23 N).

Fig. 8. Anamorphous profile's section (a upper and cumulative) with scale for real sclerometric conditions (a) and corresponded deformed areas (B_1; B_2) for lateral pads and (S) for groove lubricated with waste oil under 23 N normal load (b).

d'élaborer un grand nombre d'hypothèses et de sélectionner les paramètres discriminatoires pertinents dans le cadre de cette étude. Les paramètres de caractérisation classiques sont étudiés afin de valider leur pertinence discriminatoire.

3.2.2.1 Analyse des largeurs et profondeurs moyennes de rayures

L'étude des largeurs et des profondeurs de rayures est réalisée à partir des essais de profilométrie optique et tactile. Ces 2 paramètres sont des fonctions croissantes de la force normale appliquée conformément aux résultats de Kobrick et al. [26]. Ces paramètres traditionnellement utilisés pour caractériser les rayures ne sont pas suffisants pour discriminer les huiles testées. Cette simple constatation montre qu'il est nécessaire de pousser l'étude plus loin. Les paramètres classiquement utilisés pour caractériser une rayure ne sont donc pas pertinents dans le cadre de cette étude. Il est nécessaire de développer l'analyse en déterminant les volumes de matière déplacés. La topométrie 3D est la méthode d'analyse de la morphologie des rayures la plus adaptée, elle montre notamment la distribution surfacique des nodules de graphite [27].

3.2.2.2 Analyse des profondeurs maximales des rayures

La méthode discriminatoire, se porte sur l'étude localisée au niveau des nodules de graphite, avec la mesure du paramètre S_v (hauteur maximale des sillons), permettant d'étudier l'influence de l'huile sur le comportement à la déformation des nodules. Une différence de 50 % pour une charge normale élevée (23 N) est observée entre l'huile régénérée et les autres huiles. Des investigations complémentaires permettront de mieux comprendre cette tendance.

3.2.2.3 Analyse des modes de déformation

L'étude des morphologies des rayures obtenues par sclérométrie est habituellement basée sur 3 paramètres : la nature du matériau testé, les dimensions de l'indenteur et la profondeur de pénétration. il est également possible de définir le taux de déformation à partir des volumes de matière pénétré (V_S) et déplacé (V_{B1+B2}) :

$$\xi = (V_S - V_{B1+B2})/V_S$$

De nombreuses études définissent 3 modes de déformation de la fonte [28] :

- Le mode de labourage, ($\xi = 0$) ; la matière est entièrement repoussée dans les bourrelets latéraux et frontaux.
- Le mode d'usure abrasive, ($\xi = 0{,}20$ à $0{,}80$).
- Le mode de coupe, ($\xi = 0,80$ à $0{,}95$) ; le taux de déformation est proche de 1 traduisant un enlèvement

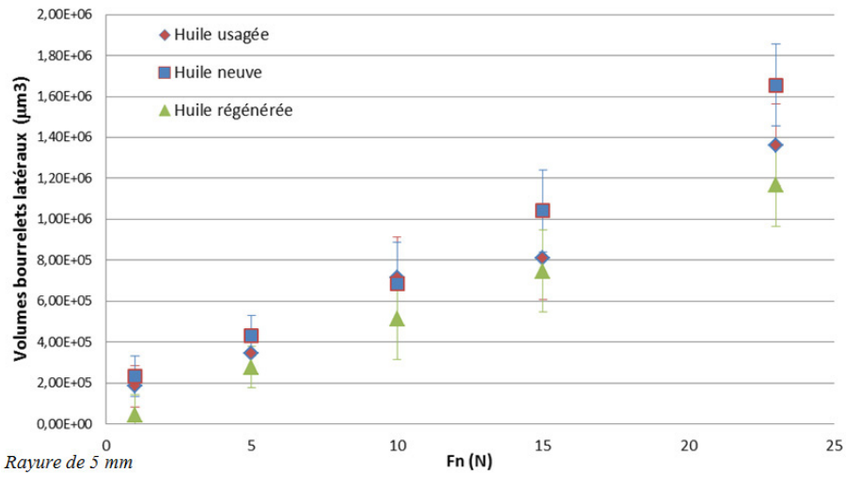


Fig. 9. Évolution du volume des bourrelets latéraux à 0,16 mm.s^{-1} et pour des charges normales allant de 1 à 23 N, avec des huiles neuves, usagées et régénérées.

Fig. 9. Evolution of lateral pads volumes (B_1, B_2 see Fig. 8) at 10 mm/min and under different normal loads (1 to 23 N), with waste, new and regenerated oils.

de matière sous forme de copeaux, sans formation de bourrelets.

Malgré le modèle établi par Kato donnant une carte des modes de procédés de déformation clairement défini les uns par rapport aux autres, des études récentes montrent que les différents procédés peuvent intervenir simultanément [19].

Les analyses par profilométrie donnent des informations métrologiques de la surface qui a été déformée plastiquement, à travers la mesure des volumes pénétrées et déplacées de la rayure, séparés par un plan moyen P, correspondant au plan quadratique moyen de points situé sur un périmètre défini à l'extérieur de la zone déformée (Fig. 8a).

Les incertitudes de mesures des volumes sont directement liées aux incertitudes liées à la détermination de ce plan moyen, qui est fonction de la morphologie du périmètre extérieur du sillon (Fig. 8b).

Les investigations sur la fonte montrent des bourrelets non uniformes et constants le long du sillon (Fig. 8b), impliquant des fluctuations du taux de déformation locale, il est donc préférable de travailler en topométrie 3D pour s'affranchir de ses fluctuations. Ces fluctuations se retrouvent pour tous les échantillons testés, quelle que soit la nature de l'huile (usagée, neuve ou régénérée). Des écarts dans l'estimation du taux de déformation peuvent être dus à l'adhérence d'écailles de fontes à la matrice ferritique, non expulsé hors de la zone.

Pour une force normale de 23 N, les taux de déformation obtenus sont de 0,3, correspondant à un mode de déformation d'usure abrasive, confirmé par la présence de bourrelets latéraux et de particules. Pour des forces de 5 N, les taux de déformation obtenus traduisent un mode de labourage. Une différence notable de comportement de la matière refoulée dans les différentes conditions de lubrification est visible sur la figure 9, où chaque point correspond à la moyenne des volumes des bourrelets latéraux obtenus avec chaque lubrifiant et pour chaque force normale testée. L'analyse des taux de déformation permet d'établir une discrimination des 3 huiles testées selon la classification suivante : $\xi_{\text{neuve}} < \xi_{\text{régénérée}} < \xi_{\text{usagée}}$, l'huile régénérée favorisant le régime de coupe par rapport à une huile commerciale neuve. Des investigations plus poussées permettront de caractériser l'influence de la composition chimique des huiles sur les modes de déformation de la fonte.

3.2.2.4 Analyse sclérométrique globale

Une première analyse globale permet de valider le comportement tribologique d'une huile revalorisée par rapport à une huile commerciale neuve. En effet les principaux paramètres tribologiques des huiles régénérées, comme les coefficients de rayage ainsi que les taux de déformation sont similaires à ceux des huiles neuves commerciales. De plus on observe une corrélation dans l'évolution des taux de déformation et des coefficients de rayage. Ainsi, l'hypothèse de départ portant l'utilisation potentielle des huiles diélectriques pour l'usinage des métaux par enlèvement de copeaux est confirmée. La principale différence de comportement est notable au niveau de la formation de bourrelets latéraux, générant des écarts dans les taux d'usure. L'écrouissage d'un matériau est sensible à la microstructure du matériau, donc notamment à la répartition des nodules de graphites dans le cas d'une fonte à graphite sphéroïdal. Il intervient également dans le processus de formation des bourrelets. L'étude complète de l'effet de l'écrouissage ainsi que l'étude des transitions de régime (labourage-abrasif), ne sont délibérément pas détaillée dans cette étude.

4 Conclusions et perspectives

Afin de caractériser l'effet des huiles en régime de lubrification limite lors d'essais scléro-topométriques, la stratégie développée dans cette étude combine différentes étapes :

- Une analyse qualitative de la rayure par imagerie MEB, afin de déterminer les morphologies transitoires.
- Une analyse quantitative par profilométrie 2D et 3D permettant de déterminer les volumes de matières pénétrées et déplacées durant les différents modes de déformation (labourage, usure abrasive et coupe).
- Une analyse combinée, permettant l'étude des fluctuations des forces tangentielles en fonction des conditions tribologiques, de la morphologie de la surface et des lubrifiants en vue de déterminer les taux de déformations et leurs transitions.

Une nouvelle plateforme multi-échelle et multi-sensors est en cours de développement, elle permettra de caractériser simultanément les propriétés physico-chimiques, rhéologiques et morphologiques des surfaces.

La stratégie développée est parfaitement adaptée à la qualification de l'influence de l'huile dans des conditions sévères de contrainte et de stress. La caractérisation scléro-topométrique dans le cadre de la métrologie des propriétés de surface peut être un outil utile pour la sélection et/ou la régénération d'huiles, mettant en évidence de potentielles voies de revalorisation dans des applications tribologiques (usinage par coupe et abrasion, décoffrage...) et dans les transformateurs (usure adhésive, fretting, lubrification dans les zones de frottements). L'optimisation des procédés de retraitement des huiles est un point clé de la revalorisation, qui reste indispensable, pour éliminer les produits toxiques et nuisibles de l'huile. La suite de cette étude portera notamment sur la compréhension de l'influence de l'additivation des huiles usagées et sa validation pour l'usinage (coupe, abrasion), pour le décoffrage et pour un réemploi dans les transformateurs.

Remerciements. Les auteurs expriment leurs sincères remerciements à Gérard Meille pour son assistance dans l'analyse et l'interprétation des images MEB, au LTDS et tous ses collaborateurs et particulièrement Prof. Stéphane Benayoun et le Prof. Michelle Salvia qui ont offert une aide scientifique et matériel à ces recherches. Nous remercions également François Blateyron, de la société Digital Surf pour ses précieux conseils dans l'analyse des images topographique à l'aide du logiciel Mountains Map, ainsi que Lionel Marmonnier de la société Condat pour son assistance et les échantillons de lubrifiants fournis.

Références

[1] M. Ouadou, T.G. Mathia, *Les Cahiers de Rhéologie* **IX** (1991) 29-33

[2] S. Eymard, R. Ourahmoune, S. Bouvier, J. Prunier, Z. Ignaszak, T.G. Mathia, *Key Ingineering materias* **554-557** (2013) 868-865

[3] A. Kubiak, T.G. Mathia, K.J. Kubiak, S. Bouvier, Multi-site and Multi-sensing industrial process monitoring devoted to valorization strategy for various origins used oils, Proceedings of What, Where, When, Multi-dimensional Advances for Industrial Process Monitoring International Symposium, *Leeds* (2009) 53-61

[4] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Décret No. 2013-301 du 12 Avril 2013 portant diverses dispositions relatives aux déchets

[5] Z. Ignaszak, *Iron Int. J. Cast Metals Res.* **16** (2003) 93-97

[6] T.G. Mathia, *Les Cahiers de Rhéologie* **IX** (1991) 57-61

[7] D. Stefanescu, *Mater. Sci. Eng.* **A** (2005) 322-333

[8] F.P. Ninove, C. Rapiejko, T.G. Mathia, *Adv. Coordinate Metrol.* (2010) 456-462

[9] H. Zaidi, A. Djamai, Chin, T.G. Mathia, *Tribol. Int.* **39** (2006)

[10] T.G. Mathia, E. Encrenaz, *Wear* **73** (1981) 77-78

[11] M. Ouadou, T.G. Mathia, *Le vide, les couches minces* **243** (1988) 21-27

[12] V. Jardret, Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des comportements mécaniques des surfaces, Thèse de École Centrale de Lyon, France, 1996

[13] M. Ouadou, T.G. Mathia, *Wear* **45** (1991) 33-42

[14] J. De Mello, M. Durand-Charre, T.G. Mathia, Abrasion mechanisms of white cast iron I: influence of the metallurgical structure of molybdenium white cast iron, 1985

[15] H. Hernot, *Matériaux & Techniques* **99** (2011) 197-209

[16] O. Bartier, H. Hernot, *Matériaux & Techniques* **96** (2008) 19-30

[17] M. Ben TKaya, S. Mezlini, M. El Mansori, H. Zahouani, *Wear* **267** (2009) 535-539

[18] J.L. Bucaille, E. Felder, G. Hochstetter, *Wear* **249** (2001) 422-432

[19] M.A. Masen, M.B. De Rooij, D.J. Schipper, K. Adachi, K. Kato, *Tribol. Int.* **40** (2007) 170-179

[20] A. Germak, C. Origlia, *Measurement* **44** (2011) 351-358

[21] T. Wojciechowski, T.G. Mathia, Conjecture et paradigme des limites en lubrification limite, Proceeding JIFT, 2013

[22] S. Lafaye, C. Gauthier, R. Schirrer, *Tribol. Int.* **38** (2005) 113-127

[23] K.J. Kubiak, M.C.T. Wilson, T.G. Mathia, S. Carras, *Scanning* **33** (2011) 370-377

[24] K.J. Kubiak, T.G. Mathia, *Wear* **267** (2009) 315-321

[25] O. Desa, S. Bahadur, *Wear* **225-229** (1999) 1264-1275

[26] R.L. Kobrick, D.M. Klaus, K.W. Street Jr, *Wear* **270** (2011) 815-822

[27] A. Canabarro, F. Figueiredo, S. Paciornik, G. De-Deus, *Scanning* **31** (2009) 174-179

[28] K. Kato, *Tribol. Int.* **30** (1996)

Direction de la recherche

Liste des personnes habilitées à Diriger des Recherche en poste à l'Ecole Centrale de Lyon au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS)

Nom-Prénom	Corps grade	Etablissement
BENAYOUN Stéphane	Professeur	ECL
CAMBOU Bernard	Professeur	ECL
COQUILLET Bernard	Maître de conférences	ECL
DANESCU Alexandre	Maître de conférences	ECL
FOUVRY Siegfried	Chargé de recherche	ECL/CNRS
GEORGES Jean-Marie	Professeur émérite	ECL
GUERRET Chrystelle	Chargé de recherche	ECL/CNRS
ICHCHOU Mohamed	Professeur	ECL
JEZEQUEL Louis	Professeur	ECL
JUVE Denyse	Ingénieur de recherche	ECL
KAPSA Philippe	Directeur de recherche	ECL/CNRS
LE BOT Alain	Directeur de recherche	ECL/CNRS
LOUBET Jean-Luc	Directeur de recherche	ECL/CNRS
MARTIN Jean-Michel	Professeur	ECL
MATHIA Thomas	Directeur de recherche émérite	ECL/CNRS
MAZUYER Denis	Professeur	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	Maitre de conférences	ECL
SALVIA Michelle	Maitre de conférences	ECL
SIDOROFF François	Professeur	ECL
SINOU Jean-Jacques	Professeur	ECL
STREMSDOERFER Guy	Professeur	ECL
THOUVEREZ Fabrice	Professeur	ECL
TREHEUX Daniel	Professeur	ECL
VALETTE Stéphane	Professeur	ECL
VINCENT Eric	Professeur	ECL

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur T. MATHIA

et les rapports de

Monsieur P. LANTERI
Professeur - Université Claude Bernard Lyon 1 - 5 rue de la Doua - 69100 Villeurbanne

Monsieur Y. VANHOVE
Professeur - Université d'Artois - IUT de Béthune - Département Génie Civil
1230 rue de l'Université CS 20819 - 62408 Béthune

Monsieur K. KUBIAK
Docteur HDR - School of Engineering - University of Liverpool The Quadrangle
Brownlow Hill L69 3GH - Royaume-Uni

Madame EYMARD-SANDJEU Stéphanie

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MECANIQUE , ENERGETIQUE, GENIE CIVIL ET ACOUSTIQUE

Fait à Ecully, le 10 juin 2014

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes

ECOLE CENTRALE DE LYON
Service Scolarité
ECULLY

M-A. GALLAND

Résumé

Les prévisions alarmistes en ressources naturelles encouragent la recherche de solutions alternatives au niveau mondial. Le recyclage devient alors un défi majeur pour la société, en particulier pour les produits dérivés du pétrole comme les huiles de transformateur. Cette étude est basée sur la recherche de nouvelles voies de revalorisation de ces huiles, par l'analyse critique du contexte concurrentiel, des segments de marché potentiels, ainsi que des propriétés physico-chimiques de ces huiles. Nous nous sommes attachés à déterminer l'adéquation des performances et caractéristiques des huiles de transformateur régénérées aux exigences propres au marché de l'usinage et de la mise en forme des métaux. L'usure des matériaux dans le cadre de la lubrification limite et au-delà, est un domaine d'étude complexe combinant la mécanique, la physique du solide, la chimie ainsi que la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Dans le cadre de cette étude les performances d'hydrocarbures neufs, usagés (pollué par les Polychlorobiphényls) et régénérés, ayant des propriétés physico-chimiques et rhéologiques proches, sont comparés dans le cadre d'essais sclérométriques et tribométriques sur une fonte à graphite sphéroïdal, matériau de frottement largement employé dans l'industrie du transport. Une séquence de techniques d'analyse de surface est développée afin de caractériser les morphologies des surfaces et quantifier les déformations de matières résultantes du frottement. La complémentarité des essais sclérométriques et tribométriques, qui permettent d'étudier les performances des hydrocarbures dans différents états de contraintes, respectivement de compression et de cisaillement, révèlent les bonnes performances des huiles de transformateurs régénérées. En quantifiant spécifiquement les performances des huiles revalorisée à travers la détermination de paramètres tribologiques classiques, comme les taux de déformations, les coefficients de frottements ou encore les temps d'initiation au grippage. La composition finale de l'huile régénérée, à savoir la longueur des chaines hydrocarbonées, les teneurs en eau et en PCB, conditionne son comportement tribologique. Suite à ce bilan positif portant sur les performances des huiles de transformateur régénérées en usure abrasive et catastrophique, la mise en forme des métaux peut être identifiée comme une nouvelle voie de valorisation matière de ces huiles.

Mots clés: Tribologie, Huiles transformateur, Valorisation, Fontes ductiles.

Abstract

The alarming forecasts of natural resources encourage worldwide the search for alternative solutions. Hence recycling becomes a major challenge for society, especially for petroleum products such as transformer oils. This study is based on finding new ways of valorizing these oils, which is a complex problem that must meet the economic, political, regulatory, environmental and scientific constraints and challenges. A critical analysis of the competitive environment, of the potential market segments, as well as physic-chemical properties of these oils is the basis to determine new ways of revalorization. In this study, we attempted to determine the suitability and performance characteristics of transformer oil regenerated to the specific requirements of the machining and shaping of metals.
The wear of materials under boundary lubrication and beyond this regime, is a complex area of study combining mechanics, solid state physics, chemistry and thermodynamics of irreversible processes. In this study the performance of new, used (polluted by polychlorinated biphenyls) and regenerated oils with close physic-chemical and rheological properties are compared in scratch test and tribometric with a ductile cast iron, which is friction material widely used in the transportation industry. A sequence of surface analysis techniques is developed to characterize the morphologies of the surfaces and quantify the resulting deformation of the friction material. The complementarity of scratch an tribometric tests for the study of the performance of hydrocarbons in different stress states, respectively compression and shear, reveals the good performances of regenerated transformer oils. This study has allowed discriminating the behavior of various origins oils under conditions of extreme friction, and specifically quantifying the performance of the regenerated oils through the determination of classical tribological parameters such as rate of deformation, friction coefficients or time to seizure. The final composition of the regenerated oils, ie the length and nature of the hydrocarbon chains, the water and PCBs content and the presence of polar molecules, determines its tribological behavior. Thus, the study showed that the performance of regenerated oils increases with the water and PCB content. Following this positive assessment on the regenerated oil performances in case of abrasive and catastrophic wear, machining and shaping of metals can be identified as a new way for regenerated transformers oils.

Keywords: Tribology, Transformer oils, Regeneration, Ductile cast iron.