

Oxydation des lubrifiants : étude approfondie du test TOST



Vincent BOUILLON

Eurofins BfB Oil Research S.A.; Les Isnes (Gembloux); BELGIQUE

vincent.bouillon@bfblab.com

Sommaire

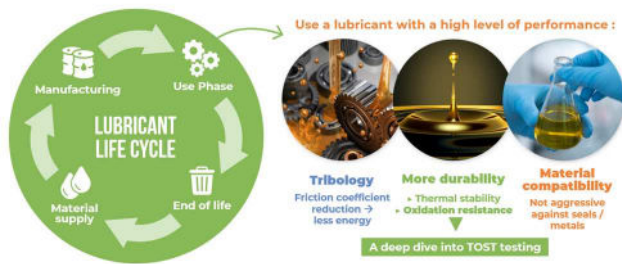
Le développement durable, la réduction de l'empreinte carbone et l'économie circulaire sont essentielles pour l'industrie des lubrifiants. Ces derniers contribuent au développement durable tout au long de leur cycle de vie, de l'approvisionnement en matières premières à leur fin de vie. La phase d'utilisation est particulièrement importante, la durée de vie du lubrifiant étant un critère clé. La résistance à l'oxydation est donc cruciale et peut être évaluée grâce à des tests réalisés dans des conditions sévères. En raison du coût élevé des tests sur le terrain, des essais sur banc sont souvent utilisés. Le test de stabilité à l'oxydation pour turbines (TOST) et ses variantes, comme le dry-TOST ou le sludge-TOST, sont couramment employés pour évaluer cette stabilité. Ces essais permettent d'anticiper les performances des lubrifiants et de détecter des problèmes comme la formation de vernis ou de boues, ou encore la corrosion. Le dry-TOST, développé par Mitsubishi Heavy Industries, permet d'analyser la formation de vernis et de boues à 120 °C sans présence d'eau. Le test de mélange 50/50 de MHI évalue l'effet des appoints d'huile neuve dans une huile oxydée. Le test TOPP, quant à lui, analyse les altérations physiques et chimiques des huiles de turbines. Les essais TOST avec ammoniac permettent de s'assurer que les lubrifiants ne réagissent pas avec l'ammoniac, évitant ainsi dépôts nocifs et pertes de performance. Enfin, pour un suivi efficace, il est recommandé d'évaluer des paramètres tels que la viscosité, l'acidité, les insolubles, le MPC, l'appauvrissement en additifs et le spectre FTIR.

1. Introduction

Le développement durable, la réduction de l'empreinte carbone (CFR = Carbon Footprint Reduction) et l'économie circulaire sont aujourd'hui des leviers majeurs pour la plupart des entreprises, y compris dans l'industrie des lubrifiants. Les lubrifiants contribuent à ces objectifs à différentes étapes de leur cycle de vie. Un cycle de vie simplifié d'un lubrifiant comprend au moins quatre étapes : l'approvisionnement en matières premières, la fabrication, le mélange, le transport, puis la phase d'utilisation, jusqu'à la gestion de fin de vie.

Les initiatives en matière de durabilité et de réduction de l'empreinte carbone incitent les fabricants de lubrifiants à passer d'une approche « du berceau à la porte » (cradle-to-gate) à une approche « du berceau à la tombe » (cradle-to-grave), voire « du berceau au berceau » (cradle-to-cradle) si des processus de régénération ou de re-raffinage sont intégrés. Le choix de matières premières biosourcées ou régénérées, biodégradables et non toxiques pour les organismes aquatiques, joue un rôle clé.

Dans le cycle de vie d'un lubrifiant, la phase d'utilisation est particulièrement importante pour réduire l'empreinte carbone, même si la mesure précise de cet impact reste complexe. Plusieurs actions peuvent être mises en place pour prolonger la durée de vie de l'huile, comme la surveillance de l'huile et des équipements ou la réalisation d'opérations de maintenance régulières. Pour maximiser les bénéfices en matière de CFR, l'utilisation de lubrifiants haute performance est essentielle. Améliorer la lubrification et réduire l'usure grâce à d'excellentes propriétés tribologiques permet de diminuer le coefficient de frottement et économiser l'énergie. Par ailleurs, renforcer la compatibilité avec les matériaux et limiter les effets néfastes sur les joints ou les métaux sont aussi des éléments à prendre en compte.



Développer des formulations de lubrifiants avec une haute stabilité thermique et une excellente résistance à l'oxydation est essentiel pour accroître la durée de vie des huiles. C'est pourquoi les tests de résistance à l'oxydation sont si importants. Parmi les nombreux tests disponibles pour évaluer la résistance à l'oxydation des huiles industrielles, le test de stabilité à l'oxydation des turbines (TOST – *Turbine Oxidation Stability Test*) est l'un des plus couramment utilisés. Cet article, intitulé «Oxydation des lubrifiants : étude approfondie du test TOST», passe en revue le test TOST classique ainsi que ses différentes adaptations, en fonction des types de lubrifiants et des conditions d'utilisation.

2. Principe général des tests d'oxydation

Différentes méthodes sont utilisées pour évaluer la stabilité thermique et les propriétés antioxydantes des lubrifiants, certaines étant spécifiquement adaptées à des types de lubrifiants particuliers. Ces méthodes visent à simuler les phénomènes d'oxydation dans diverses conditions de fonctionnement et au sein de différents composants mécaniques, selon des principes similaires. Le vieillissement d'une huile est influencé par plusieurs facteurs :

- Le stress thermique : variations de température
- L'exposition aux gaz : principalement à l'air ou à l'oxygène, avec des débits ou pressions variables
- La présence de catalyseurs métalliques : soit sous forme de métaux solides, soit sous forme de composés métalliques comme les naphthénates de Fe et Cu ajoutés au lubrifiant
- La présence d'eau

La stabilité à l'oxydation est évaluée en suivant plusieurs paramètres :

- L'évolution des caractéristiques du fluide (viscosité, acidité, appauvrissement en additifs,

concentration en métaux issus des catalyseurs, augmentation de la zone de pics carbonyles par spectrométrie IR, résidus de carbone, propriétés électriques)

- La quantification et l'apparition de matériaux insolubles issus de l'oxydation (dépôts, boues, vernis)
- L'évaluation de la corrosion sur des éprouvettes métalliques, notamment la perte de masse
- La chute de pression indiquant le temps d'induction

Il est important de noter que, lorsqu'un lubrifiant commence à se dégrader, ce processus peut s'accélérer rapidement en raison d'effets exponentiels associés. Les matériaux insolubles issus de l'oxydation peuvent provoquer de l'usure et des frottements, entraînant une augmentation de la quantité d'insolubles et de la température, ce qui réduit l'épaisseur du film lubrifiant, aggravant encore l'usure et l'élévation de température. L'acidité croissante peut avoir des effets corrosifs sur les pièces métalliques, augmentant la concentration en métaux qui catalysent l'oxydation. La polarité croissante due à l'oxydation peut dégrader les propriétés de surface, avec des effets tels qu'une plus grande stabilité à la formation de mousse et un temps de désaération plus long. De plus, la solubilité de l'eau augmente et les propriétés électriques se détériorent.

D'importants efforts ont été entrepris pour améliorer les méthodes d'évaluation de la résistance à l'oxydation des lubrifiants. Le test TOST (Turbine Oxidation Stability Test) est largement utilisé pour les lubrifiants industriels, et de nombreuses variantes de cette méthode ont été développées.

3. Tests TOST et variantes

3.1. TOST Classique

La méthode ASTM D943, connue sous le nom de TOST (*Turbine Oxidation Stability Test*), a été développée en 1943 et reste largement utilisée pour prédire la durée de vie à l'oxydation de divers types d'huiles, notamment les huiles hydrauliques anti-usure, les huiles R&O (*Rust and Oxidation*) et les huiles pour turbines. Le test consiste à chauffer l'huile en présence de catalyseurs métalliques (cuivre et fer), à ajouter de l'eau pour simuler la présence de condensats de vapeur, et à introduire de l'oxygène afin d'accélérer le processus d'oxydation. L'oxydation est évaluée par l'augmentation de l'indice d'acidité de l'huile.

La procédure consiste à placer 300 mL d'huile à tester et les spires de catalyseurs dans un bain chauffé à 95 °C, à ajouter 60 mL d'eau distillée, et à utiliser un condenseur refroidi à l'eau pour éviter les pertes de vapeur. De l'oxygène est injecté dans l'huile à un débit de 3 L/h, et des échantillons sont prélevés périodiquement pour mesurer l'indice d'acidité. Le test est considéré comme terminé lorsque le **TAN** (*Total Acid Number*) atteint ou augmente de 2,0 mg KOH/g, ce qui définit la « durée de vie à l'oxydation » de l'huile.

Cette méthode est largement utilisée dans les cahiers des charges tels que : ISO 8068, DIN 51515 partie 1 L-TD, Siemens TLV 901304, Mitsubishi MS4-MA-CL 001 002 003, et General Electric GEK 107395A. Les huiles sans inhibiteur échouent généralement en moins de 200 heures, tandis que les huiles de haute qualité peuvent dépasser 5 000 à 10 000 heures. Cependant, la corrélation entre ce test et la performance réelle sur le terrain peut varier.

Le test ASTM D943 a une limite supérieure de 10 000 heures, les résultats au-delà étant considérés comme des extensions non standard. Une alternative au TOST classique, appelée **dry-TOST**, est réalisée sans ajout d'eau et convient aux lubrifiants peu sensibles à la contamination par l'eau. La norme ISO 4263-3 propose une procédure anhydre applicable aux fluides hydrauliques synthétiques des catégories **HFDU**, **HEES**, **HEPG** et **HETG**.

3.2. TOST sludge (boues)

L'une des limites de la méthode TOST d'origine est qu'elle se concentre uniquement sur l'indice d'acidité, en négligeant la possibilité que certaines huiles se détériorent en produisant des composés insolubles et des boues. Le

test ASTM D4310, intitulé *Détermination de la tendance à la formation de boues et à la corrosion des huiles minérales avec inhibiteurs*, est une version modifiée de l'ASTM D943. Il permet d'évaluer la propension des huiles minérales inhibées à former des boues lors de l'oxydation.



Le test suit les mêmes conditions que celles définies dans la méthode ASTM D943. Après 1 000 heures, le test est arrêté, les phases huile et eau sont séparées puis filtrées. La masse de matière insoluble est mesurée par gravimétrie à l'aide d'un filtre d'une porosité de 5 microns. La teneur en cuivre dans les phases huile, eau et boues peut également être déterminée par des méthodes adaptées.

Principalement utilisé à des fins de spécification, ce test donne une indication du potentiel de l'huile à former des composés insolubles ou à corroder les métaux en conditions réelles. Cependant, une corrélation directe avec les performances sur le terrain n'a pas été démontrée.

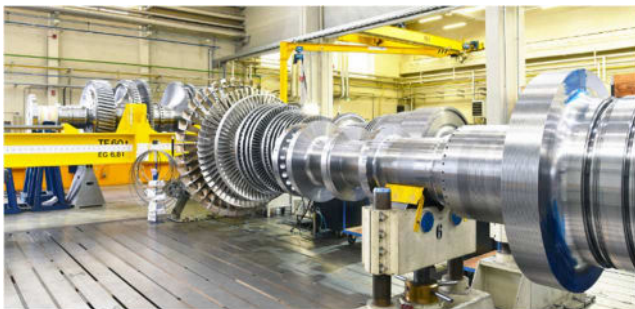
3.3. Dry TOST / TOST à sec

Bien que les huiles de base de groupe II et de groupe III présentent une meilleure résistance à l'oxydation et une stabilité thermique supérieure, elles peuvent néanmoins être sujettes à des problèmes de formation de vernis, en grande partie à cause de leur faible teneur en composés aromatiques, ce qui réduit leur pouvoir solvant et leur capacité à maintenir les composés insolubles en suspension. Pour limiter ces problèmes, plusieurs précautions peuvent être prises :

- Optimiser la formulation des antioxydants (AO), en équilibrant antioxydants phénoliques et aminés.
- Envisager l'utilisation d'une huile de base complémentaire pour améliorer les performances.
- Éviter les conditions favorisant la formation de radicaux libres, comme les points chauds ou les décharges électrostatiques.

- Surveiller régulièrement l'huile, effectuer des appoints et utiliser des méthodes de filtration comme le nettoyage électrostatique.

Le test Dry-TOST, développé par Mitsubishi Heavy Industries (MHI), est une variante du test TOST standard conçue pour mieux évaluer les phénomènes de formation de vernis et de boues dans les huiles pour turbines.



Contrairement au test TOST classique, le test Dry-TOST est réalisé **sans ajout d'eau** et à une température plus élevée de **120 °C**. Cette approche vise à mieux simuler les conditions réelles favorisant la formation de vernis et de boues dans les turbines.

Lors de ce test, six à huit tubes contenant chacun 360 mL d'échantillon d'huile (sans eau) sont chauffés à 120 °C en présence d'oxygène et d'un catalyseur fer-cuivre. Au fil du temps, les tubes sont retirés un à un pour analyser l'échantillon selon la méthode D2272. La quantité de composés insolubles est mesurée jusqu'à ce que le rapport résiduel du test RPVOT (Rotating Pressure Vessel Oxidation Test) descende en dessous de 25 %.

Le critère de réussite est de maintenir **moins de 100 mg/kg de matière insoluble** lorsque la valeur RPVOT atteint 25 % de celle de l'huile neuve. Cette limite de 100 mg/kg a été déterminée par MHI sur la base de leur retour d'expérience terrain concernant les turbines et les systèmes de commande hydraulique.

Test 50/50 de MHI dans le cadre du Dry-TOST

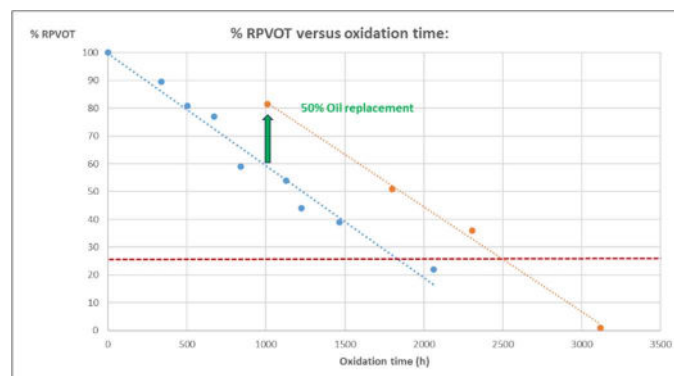
Mitsubishi Heavy Industries (MHI) cherche à mieux comprendre l'influence des appoints d'huile en appliquant les mêmes critères à un mélange 50/50 d'huile neuve et d'huile oxydée. Cette approche permet de simuler des conditions réelles dans lesquelles les huiles pour turbines sont régulièrement complétées par de l'huile fraîche.

La procédure consiste à produire une huile oxydée en la soumettant au test Dry-TOST jusqu'à ce qu'elle atteigne un certain niveau d'oxydation (rapport RPVOT compris entre 50 % et 30 %). Cette huile oxydée est ensuite mélangée avec de l'huile neuve à parts égales (50/50). Le mélange ainsi obtenu est de nouveau soumis au test Dry-TOST afin d'évaluer la stabilité à l'oxydation combinée et la tendance à la formation de boues.

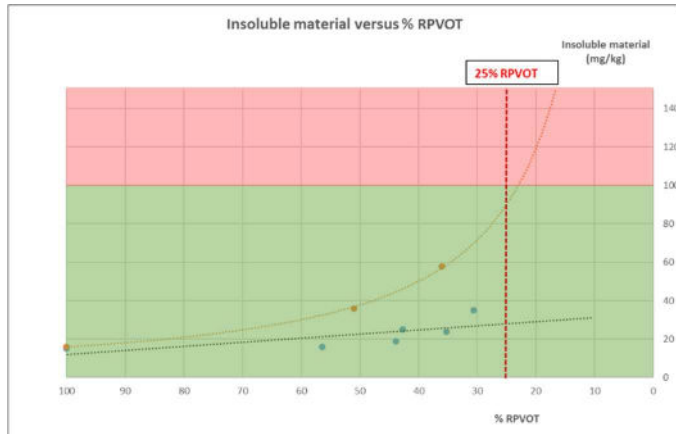
Cette méthode permet de mieux simuler les conditions de fonctionnement des systèmes de turbines où les appoints sont fréquents, offrant ainsi une **prédiction plus réaliste de la performance à long terme**. Elle permet également de mieux comprendre les interactions entre les additifs de l'huile neuve et l'huile oxydée, ce qui peut contribuer à l'**optimisation des formulations** pour limiter la formation de boues et de vernis. Le principal avantage de ce test est une **meilleure capacité prédictive** et la possibilité d'**ajuster les paquets d'additifs** pour améliorer la stabilité et la propreté des huiles pour turbines. Ce test constitue donc une évaluation plus réaliste des performances de l'huile dans le temps.

Exemple de résultats d'essai

Le graphique ci-dessous illustre la détermination de la durée de vie à l'oxydation sur la base d'un **rapport RPVOT de 25 %**, ainsi que **l'impact du remplacement de 50 % de l'huile**.



Le graphique suivant illustre l'impact des appoints (remplacements partiels) sur l'augmentation des matières insolubles :



D'après les informations fournies par ces graphiques, nous pouvons conclure que les appoints réguliers, combinés à une surveillance rigoureuse de l'huile, permettent de prolonger significativement la durée de vie de celle-ci. Toutefois, des précautions doivent être prises afin d'éviter l'accumulation de matières insolubles. En cas d'appoints fréquents, il est recommandé de les associer à une filtration efficace de l'huile.

TOPP (Turbine Oxidation Performance Prediction)

Développé par Fluitec, le test TOPP permet d'évaluer les altérations physiques et chimiques des huiles turbines. En tant qu'alternative au Dry-TOST, il analyse un ensemble élargi de paramètres à différents stades d'oxydation, incluant notamment les tests RULER, MPC, FTIR et ICP-OES.

TOPP utilise un procédé accéléré d'oxydation conforme à la norme ASTM D7873, combiné à des méthodes standardisées telles que FTIR, MPC, RULER, RPVOT, le dosage des matériaux insolubles, la mesure du TAN, la viscosité, l'analyse des métaux et l'évaluation des dépôts. Ces mesures permettent de mieux corrélérer les résultats de laboratoire avec la performance réelle en service.

3.4. Ammonia TOST / TOST ammoniac

L'ammoniac présente un Potentiel de Réchauffement Global (PRG) et un Potentiel d'Épuisement de la couche d'Ozone (PEO) nuls. Disponible à l'échelle mondiale, il peut être produit de manière écologique et possède une densité

énergétique acceptable, en faisant un choix respectueux de l'environnement.

Les tests d'oxydation utilisant un mélange d'ammoniac et d'air ont été développés principalement pour deux objectifs :

- **Vérifier l'inertie des huiles vis-à-vis de l'ammoniac**, en particulier pour les huiles utilisées dans les compresseurs d'ammoniac.
- **S'assurer que les lubrifiants ne réagissent pas chimiquement avec l'ammoniac**, évitant ainsi la formation de dépôts nuisibles et la perte d'efficacité des compresseurs.
- **Confirmer que les propriétés et performances des huiles sont maintenues en présence d'ammoniac.**

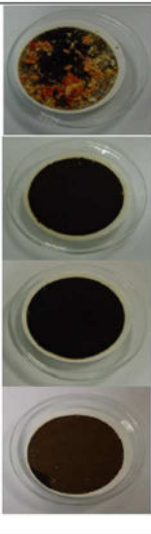
Le protocole du test consiste à faire passer un mélange d'air (8,6 L/h) et d'ammoniac (1,4 L/h) à travers 300 mL d'huile, en présence d'une bobine en cuivre. De l'eau est ajoutée en petite quantité (0,1 % soit 0,3 mL) au démarrage puis toutes les 24 heures. Le test se déroule sur 150 heures à 125 °C.

À l'issue de l'essai, l'huile est analysée selon plusieurs critères :

- Numéro d'Acide Total (TAN, mg KOH/g)
- Teneur en insolubles organiques (en % masse)
- Cuivre soluble (en ppm)

La contamination par l'ammoniac peut provoquer une oxydation accélérée de l'huile. En effet, l'ammoniac aqueux réagit avec les composants en alliage cuivreux, formant des complexes solubles de cuivre qui catalysent fortement l'oxydation. Les conséquences typiques sont la surchauffe, la formation de dépôts et des phénomènes d'adhérence.

Le tableau suivant illustre un cas d'huile non compatible avec l'ammoniac :

TAN before (mg KOH/g)	Tan after (mg KOH/g)	Total insoluble * (% W/W)	Copper content (PPM)	Catalyst aspect
0	0,03	0,16	23	dark brown, slightly tarnished
* total = filtration residues + material adhering on glass				
Sample after test:	Reactor after test:	Filter(s)		
				

Oxydation de l'huile moteur en présence d'ammoniac

L'ammoniac émerge comme l'une des options de carburant zéro carbone les plus prometteuses pour le transport maritime en haute mer. À ce jour, il n'existe pas de méthode officielle de test en banc pour évaluer l'interaction entre les lubrifiants moteurs et l'ammoniac.

D'après la littérature existante, les tests de stabilité à l'oxydation des huiles moteurs marines en présence d'ammoniac devraient surveiller des paramètres classiques tels que la viscosité cinématique, le nombre d'acide total (TAN), le nombre de base total (TBN), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la teneur en matières insolubles, ainsi que l'analyse des métaux par ICP-OES.

Il peut également être pertinent d'inclure des tests de performance portant sur la corrosion, la formation de dépôts, ainsi que des évaluations tribologiques, notamment des propriétés anti-usure et extrême pression.

4. Conclusion

Les tests TOST et leurs variantes sont des outils polyvalents, applicables à divers types d'huiles, notamment les huiles turbine, hydrauliques et pour

compresseurs. L'évaluation de l'oxydation est essentielle pour apprécier la performance à l'oxydation et thermique des lubrifiants dans des conditions sévères, dans le but de prédire leur comportement en conditions réelles.

Bien que les performances en conditions réelles soient idéalement évaluées via des essais moteurs ou des tests sur le terrain, ceux-ci sont très coûteux et limités en nombre sur des périodes courtes. Ainsi, les essais en laboratoire sont largement utilisés pour tester de nouveaux additifs et formulations de lubrifiants. Il est important de prendre en compte plusieurs paramètres comme la présence de matières insolubles, la viscosité, l'acidité, la consommation des additifs, ainsi que la tendance à la formation de vernis.

L'importance des appoints réguliers a été démontrée, montrant qu'ils permettent d'allonger la durée de vie à l'oxydation des huiles. Cependant, des précautions doivent être prises pour éviter l'accumulation de matières insolubles. Par ailleurs, il est crucial d'évaluer la performance résiduelle des huiles modifiées en termes de formation de dépôts, de propriétés d'usure et de compatibilité avec les matériaux, afin d'assurer une efficacité durable du lubrifiant.

5. Références

- [1] Gerald J. Cochran, Syed Q. A. Rizvi, 2003, Fuels and lubricants handbook – oxidation of lubricants and fuels, chapter 30, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [2] ASTM test methods
- [3] Ameye, J. (2023). TOPP: Turbine Oil Performance Prediction—Accelerated oxidation test designed to measure the failure modes of turbine oils. Fluitec.
- [4] Agocs, A., Rappo, M., Obrecht, N., Schneidhofer, C., Frauscher, M., & Besser, C. (2023). The Impact of Ammonia Fuel on Marine Engine Lubrication: An Artificial Lubricant Ageing Approach. Lubricants, 11(4), 165
- [5] Toby Stein, "Use of ammonia as shipping fuel edges closer", Infineum Insight
- [6] Bouillon V, "Overview of oxidation laboratory tests on industrial lubricants", Lube Magazine n°140, 141